UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

APROVEITAMENTO DO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM MANAUS

VANUZA OLIVEIRA DOS SANTOS

Manaus-Amazonas
Agosto-2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

VANUZA OLIVEIRA DOS SANTOS

APROVEITAMENTO DO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM MANAUS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Prof.ª Drª Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

Manaus-Amazonas
Agosto-2011

Ficha Catalográfica
(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

Santos, Vanuza Oliveira dos
S237a Aproveitamento do óleo de fritura residual para produção de biodiesel em Manaus / Vanuza Oliveira dos Santos. - Manaus: UFAM, 2011.
118 f.; il. color.
Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal do Amazonas, 2011.
Orientadora: Profª. Dra. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros
1. Biodiesel 2. Energia - Fontes alternativas - Amazonas 3. Óleo de fritura residual I. Barros, Ivoneide de Carvalho Lopes (Orient.) II. Universidade Federal do Amazonas III. Título
CDU 662.756(043.3)

VANUZA OLIVEIRA DOS SANTOS

"APROVEITAMENTO DO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM MANAUS"

BANCA EXAMINADORA

.....

Profª. Drª. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros – Orientador
Universidade Federal do Amazonas - UFAM

.....

Prof. Dr. Jamal da Silva Chaar – Membro
Universidade Federal do Amazonas - UFAM

.....

Prof. Dr. José de Castro Correa – Membro
Universidade Federal do Amazonas - UFAM

Manaus-AM, 09 de agosto de 2011.

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela sabedoria;

Aos meus pais, Luiz e Maria, que sempre me apoiaram na minha busca pelo conhecimento e aperfeiçoamento profissional;

Ao Douglas e a sua família, meu muito obrigada;

A minha orientadora e amiga professora Ivoneide Barros que sempre acreditou em mim, incentivou e me ensinou a persistir e acreditar nas pessoas;

Aos meus grandes amigos Luana e Manoel que sempre me apoiaram em todos os momentos da minha vida;

Aos meus amigos Richardson e Tânia pela força no início do mestrado;

Ao meu grupo de pesquisa: Thaisa, Cristiane, Orivaldo, Rayanne, Joice, Francisco, Wanison e Rodrigo pela contribuição no meu trabalho;

Ao grupo do LAPEC: Relem, Rilza, Rosinaldo, Bianca, Victor, Raquel, Sara e Elson pelo apoio;

Aos alunos do Ecoleta: Adalton, Bruna, Karen e Fernanda;

A todos os amigos que fiz no decorrer do mestrado;

E ao CNPq pela bolsa concedida.

Reconcilia-te com todas as coisas do céu e da terra. Quando se efetivar a reconciliação com todas as coisas do céu e da terra, tudo será teu amigo. Quando todo o universo se tornar teu amigo, coisa alguma do poderá causar-te dano.

(Masaharu Taniguchi)

RESUMO

O processo de fritura é um procedimento rápido e bastante apreciado pela população, em vista dos alimentos adquirirem características sensoriais agradáveis. São inúmeras as substâncias que alteram a qualidade do óleo e dos alimentos fritos obtidas por meio de reações hidrolíticas, oxidativas e termoxidativas. A ingestão destas substâncias é nociva à saúde e o descarte em local inapropriado, tais como, pias/ralos, igarapés e esgotos podem agravar problemas ambientais, pois além de promover a poluição dos rios, leva ao encarecimento do tratamento de água e de esgoto e a proliferação de insetos. Este trabalho foi conduzido para avaliar o nível de degradação dos óleos de fritura residual (OFR) e seu aproveitamento como matéria-prima para produção de biodiesel, proporcionando um conhecimento/domínio da tecnologia de transformação do óleo de fritura residual na nossa região, e, consequentemente, agregar valor econômico a este resíduo e minimizar os problemas ambientais causados pelo seu descarte. Diferentes amostras de óleo de fritura residual: de restaurante, de residência e de pastelaria foram coletadas e caracterizadas pelos métodos analíticos de acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Lutz, os resultados de ácidos graxos livres foi abaixo de 1%, o índice de acidez em média de 1,25 mg KOH/g óleo, índice de peróxido abaixo de 10 meq de O_2/Kg óleo, índice de saponificação variou de 110,13 a 228,6 mg KOH/g óleo e índice de iodo na faixa de 85,96 a 106,17g $I_2.100g^{-1}$. A composição em ácidos graxos desses óleos foi análoga ao do óleo de soja refinado, com predominância de ácido palmítico (C16:0), ácido oléico (C18:1) e ácido linoléico (C18:2). A viscosidade foi em média de 43,65 $mm^2.s^{-1}$ e a densidade média foi de 0,9210 $g.cm^{-3}$. As amostras de pastelaria tiveram valores superiores nestes parâmetros, decorrente da polimerização do óleo. No teste Rancimat as amostras de fritura de residência em relação às de restaurante e de pastelaria apresentaram maior resistência à oxidação. As reações de transesterificação via catálise alcalina foram realizadas em sistema de refluxo e no reator PARR (modelo 5500), nas condições otimizadas, razão molar 1:6 (óleo: metanol), 1% de NaOH, tempo reacional de 60 minutos e temperatura de 65^{o}C e 70^{o}C. Obtiveram rendimentos em biodiesel em média de 90% e de 87%, respectivamente. As amostras de biodiesel de OFR foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho, com espectro característico de ésteres metílicos. O biodiesel de OFR apresentou valores de estabilidade oxidativa inferior ao valor recomendado (6 h), devido aos processos de degradação advindos do processo de fritura. Com os resultados da TG/DTG em atmosfera inerte, foi possível analisar a volatilidade desse biodiesel e a estabilidade térmica. Os parâmetros do biodiesel de OFR apresentaram-se de acordo com a resolução da ANP, a saber, índice de acidez, índice de iodo, viscosidade e densidade. Este estudo indicou que Manaus possui uma oferta potencial de 296.100 litros mensais de óleo residual nas residências, sendo oportuna a implantação de uma usina de 10.659 L/dia de biodiesel. Os custos, bem como investimento da produção também foram analisados.

Palavras-Chave: óleo de fritura residual, biodiesel, viabilidade econômica

ABSTRACTS

The frying process is a rapid procedure and appreciated by the population, in order to acquire the sensory enjoyable characteristics food. There are numerous substances that alter the oil and fried foods obtained by hydrolytic reactions, oxidative and thermoxidative. The intake of these substances are harmful to health and disposal in local inappropriate, such as, sinks / drains, creeks, drainage can aggravate environmental problems, as well as promoting the pollution of rivers, leading to increased cost of water treatment and sewage and the proliferation of insects. This work was conducted to assess the level of degradation of waste frying oils (OFR) and their use as feedstock for biodiesel production, providing a knowledge/technology field of transformation of residual oil for frying in our region and therefore add economic value to this waste and minimize environmental problems caused by their disposal. Different samples of frying oil waste restaurant, residence and pastry were collected and characterized by analytical methods according to Instituto Adolfo Lutz, the results of free fatty acids was below 1%, the average acid value of 1.25 mg KOH / g oil, peroxide index of less than 10 meq O_2/kg oil, saponification index ranged from 110.13 to 228.6 mg KOH / g oil and iodine in the range 85.96 to 106.17 g I2.100g^{-1}. The fatty acid composition of these oils was similar to that of refined soybean oil, with a predominance of palmitic acid (C16:0), oleic acid (C18:1) and linoleic acid (C18:2), representing over 80% of the composition these oils. The viscosity averaged 43.65 $mm^2.s^{-1}$ and the average density was 0.9210 $g.cm^{-3}$, values similar to soybean oil. The pastry samples had values above these parameters, resulting from the polymerization of the oil. Samples of frying of residence in relation to restaurant and pastry showed greater resistance to oxidation in the Rancimat test. The transesterification reactions were carried out via basic catalysis in reflux system and PARR reactor (model 5500), the optimized conditions, molar ratio of 1:6 (oil: methanol), 1% NaOH, 60 minutes reaction time and temperature of 65^oC and 70^oC. Biodiesel yields were obtained on average 90% and 87% respectively. Samples of biodiesel OFR were characterized by infrared spectroscopy, with characteristic spectrum of methyl esters. The biodiesel the (OFR) had lower oxidative stability to values recommended (6 h) due to degradation processes arising in the process of frying. The results of TG / DTG in an inert atmosphere, it was possible to analyze these volatility and thermal stability of biodiesel. The parameters determined for biodiesel OFR presented in accordance with the resolution of the ANP, namely, acid value, iodine value, viscosity and density. It was found that in Manaus-AM there is no registration about the production of biodiesel in industrial scale, justified by the isolation of the region, which entails in high cost of inputs for the biodiesel industry. This study indicated that Manaus has a potential supply of 296,100 liters per month of residual oil in the home, and timely deployment of a plant of 10,659 L / day of biodiesel. The costs of production and investment were also analyzed.

Keywords: waste frying oil, biodiesel, economic viability

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Alterações físico-químicas que ocorrem durante a fritura: hidrólise, oxidação e polimerização e os respectivos composto de degradação. 30

Figura 2. Principais análises realizadas para determinar a qualidade do óleo de fritura residual (Anos 1994-2010). 32

Figura 3. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil, junho de 2011. FONTE: ANP, 2011. 35

Figura 4. Fluxograma do processo de produção de biodiesel. Fonte: GONZALEZ, 2008. 40

Figura 5. Reação de transesterificação do triacilglicerol com metanol, onde R_1, R_2 e R_3 são cadeias carbônicas de ácidos graxos. FONTE: VASUDEVAN, 2010. 41

Figura 6. Mecanismo de reação de transesterificação com catalisador básico, onde B é a base. 43

Figura 7. Reação de saponificação dos triacilgliceróis. 43

Figura 8. Mapa das zonas urbanas do município de Manaus.FONTE: BARROS *et al.*, 2009. 47

Figura 9. Destino dos resíduos de óleo de fritura na cidade de Manaus, 2009. 48

Figura 10. Filtração de OFR no laboratório com papel filtro sob vácuo. 50

Figura 11.Viscosímetro capilar e banho termostatizado. 55

Figura 12. Densímetro digital portátil utilizado. 56

Figura 13. Sistema reacional para realização da reação de transesterificação. 58

Figura 14. Reator PARR utilizado na reação de transesterificação. 59

Figura 15. (a) Separação das fases por decantação do biodiesel de OFR (b) Lavagem do biodiesel. 60

Figura 16. Aparelho Rancimat 873 utilizado para determinação da estabilidade oxidativa. ... 62

Figura 17. Aspecto visual dos óleos de fritura residuais coletados (ORP1, ORP2, ORP3,ORP4,ORP5,ORR1,ORR2,ORR3,ORR4,ORR5 e ORPast1 e ORPast2) comparado ao óleo de soja refinado (OSR). 67

Figura 18. Índice de acidez do óleo de soja refinado (OSR) e das amostras de óleo de fritura residual de: restaurante (ORP1-ORP5); residência (ORR1-ORR5) e pastelaria (ORPast1 e ORPast2). 70

Figura 19. Percentagem em ácidos graxos livres do óleo de soja refinado (OSR) e das amostras de óleo de fritura residual de: restaurante (ORP1-ORP5); residência (ORR1-ORR5) e pastelaria (ORPast1 e ORPast2). 71

Figura 20. Índice de saponificação das amostras de soja refinado (OSR)e das amostras de óleo de fritura residual de: restaurante (ORP1-ORP5); residência (ORR1-ORR5) e pastelaria (ORPast1 e ORPast2). 72

Figura 21. Índice de peróxido do óleo de soja refinado (OSR)e das amostras de óleo de fritura residual de: restaurante (ORP1-ORP5); residência (ORR1-ORR5) e pastelaria (ORPast1-2). 73

Figura 22. Índice de iodo do óleo de soja refinado (OSR)e das amostras de óleo de fritura residual de: restaurante (ORP1-ORP5); residência (ORR1-ORR5) e pastelaria (ORPast1-ORPast2)..... 74

Figura 23. Viscosidade cinemática do óleo de soja refinado (OSR) e das amostras de óleo de fritura residual de: restaurante (ORP1-ORP5); residência (ORR1-ORR5) e pastelaria (ORPast1-ORPast2)..... 76

Figura 24. Densidade do óleo de soja refinado (OSR) e das amostras de óleo de fritura residual de: restaurante (ORP1-ORP5); residência (ORR1-ORR5) e pastelaria (ORPast1-ORPast2)..... 77

Figura 25. Estabilidade oxidativa (h) das amostras de OFR com variação da temperatura (100 ^{o}C a 110 ^{o}C) de aquecimento do aparelho Rancimat (fluxo de ar: 20 L/h). 79

Figura 26. Conversão das amostras de óleo: OSR, ORR4, ORP1 e ORPast1 em biodiesel: BOSR, BORR4, BORP1 e BORPast1, respectivamente. 82

Figura 27. Análise de cromatografia em camada delgada (CCD) das amostras de biodiesel obtidas no reator PAAR: 1-OFR, 2-BORP1, 3-BOSR, 4-BORPast1 e 5-BORR4..... 83

Figura 28. Rendimento em ésteres metílicos por RMN-^{1}H das amostras BOSR, BORP1, BORR4 e BORPast1 (1% NaOH, 1:6 (óleo: metanol), 70 ^{o}C e 60 minutos). 85

Figura 29. Conversão das amostras de óleo: OSR, ORR4, ORP1 e ORPast1 em biodiesel: BOSR, BORR4, BORP1 e BORPast1, respectivamente. (0,5% e 1% de $NaOCH_3$, 1:6 (óleo: metanol), 70 ^{o}C e 1 hora). 86

Figura 30. Espectro de infravermelho representativo para amostras de OFR. 87

Figura 31. Espectro de infravermelho representativo dos ésteres metílicos das amostras de OFR. 87

Figura 32. Curva TG/DTG do biodiesel BOSR em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10 ^{o}C.min^{-1}. 90

Figura 33. Curva TG/DTG do biodiesel BORP1em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10 ^{o}C.min^{-1}. 91

Figura 34. Curva TG/DTG do biodiesel BORR4 em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10 ^{o}C.min^{-1}. 92

Figura 35. Curva TG/DTG do biodiesel BORPast1 em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10 ^{o}C.min^{-1}. 93

Figura 36. Sobreposição das curvas termogravimétricas das amostras de biodiesel de OFR e OSR. 94

Figura 37. Sobreposição das curvas TG das amostras de óleo, OSR, ORR4, ORP1 e ORPast1. 95

Figura 38. Amostras de óleo após o reuso: 1ª fritura; 2ª fritura; 3ª fritura e 4ª fritura. 97

Figura 39. Análise de CCD das amostras de biodiesel. 98

Figura 40. Análise de sensibilidade do Valor Presente Líquido. 107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alterações dos óleos vegetais por agentes deteriorantes e os produtos de degradação 24

Tabela 2. Valores recomendados para o descarte de óleos de fritura pelos países Alemanha, Áustria, Bélgica, Finlândia, Holanda, Estados Unidos, Espanha, Japão e Chile. 33

Tabela 3. Comparação entre as emissões de biodiesel puro (B100) e mistura (B30) com óleo diesel puro 34

Tabela 4. Condições de operação do cromatógrafo 56

Tabela 5. Condições reacionais de transesterificação via catálise alcalina no reator PARR ... 60

Tabela 6. Média da composição (%) em ácidos graxos das amostras OSR, ORP1, ORR4 e ORPast1 68

Tabela 7. Caracterização química das amostras de óleo residual e OSR 69

Tabela 8. Viscosidade cinemática e densidade das amostras de óleo de fritura e óleo de soja refinado 75

Tabela 9. Estabilidade oxidativa (h) dos óleos de fritura residual a temperatura de 100 ^{o}C e 120 ^{o}C e fluxo de ar 20L/h 78

Tabela 10. Estudo do processo de transesterificação via catálise alcalina com NaOH e KOH da amostra de OFR = ORR4 (0,72% de acidez, 1:6 óleo: metanol, 65 ^{o}C). 80

Tabela 11. Análise das amostras de óleo e ésteres metílicos por CCD. 81

Tabela 12. Conversão das amostras de óleo: OSR, ORR4, ORP1 e ORPast1 em biodiesel: BOSR, BORR4, BORP1 e BORPast1, respectivamente. (1% NaOH, 1:6 (óleo: álcool), 70 ^{o}C e 60 minutos) 84

Tabela 13. Conversão das amostras de óleo: OSR, ORR4, ORP1 e ORPast1 em biodiesel: BOSR, BORR4, BORP1 e BORPast1, respectivamente. (0,5% e 1% de NaOCH3, 1:6 (óleo: metanol), 70^{o}C e 1 hora) 85

Tabela 14. Estabilidade oxidativa do biodiesel pelo método Rancimat 88

Tabela 15. Caracterização físico-química do biodiesel: BOSR, BORP1, BORR4 e BORPast$_{1.}$ 95

Tabela 16. Análise físico-química das amostras de reuso do óleo, índices de acidez, ácidos graxos livres, índice de peróxido e característica física, densidade. 97

Tabela 17. Estimativa da oferta potencial de OFR (L/mês) nos domicílios da cidade de Manaus. 99

Tabela 18. Custos Fixos Anuais (período mensal de 25 dias)..... 103

Tabela 19. Custos Variáveis Operacionais (período mensal de 25 dias)..... 104

Tabela 20. Receita, Custo Total e Renda Líquida anual presumida para uma planta operando com eficiência de 90%..... 105

Tabela 21. Investimento Inicial, Receita e Custos – R$ 1,00..... 106

LISTA DE ABREVIATURAS

a.C	Antes de Cristo
AGL	Ácidos Graxos Livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CG-DIC	Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama
DTG	Termogravimetria Derivada
IV-TF	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
$NaOCH_3$	Metoxilato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
OFR	Óleo de Fritura Residual
ORP	Óleo de Fritura de Peixe
ORPast	Óleo de Fritura de Pastelaria
ORR	Óleo de Fritura de Residência
OSR	Óleo de Soja Refinado
PN	Ponto de Nivelamento
Rancimat	Teste de Estabilidade Oxidativa
RMN ^1H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
T	*Payback*
TG	Termogravimetria
TIR	Taxa Interna de Retorno
VPL	Valor Presente Líquido
α	Alfa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 18

2. OBJETIVOS 20

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 21

3.1. Processo de Fritura 21

3.2. Degradação dos óleos vegetais no processo de fritura 23

3.2.1. Hidrólise 25

3.2.2. Oxidação 26

3.2.3. Termoxidação 29

3.3. Qualidade do óleo de fritura (para consumo humano) 30

3.4. Reaproveitamento de óleo de fritura residual (OFR) para produção de biodiesel 34

3.5. Experiências no país com a produção de biodiesel a partir de OFR 38

3.6. Processos de Produção de Biodiesel: Transesterificação 39

3.7. Disponibilidade de óleo de fritura residual para produção de biodiesel na cidade de Manaus 44

3.8. Indicadores de Viabilidade econômica para produção de biodiesel a partir de OFR 48

4. METODOLOGIA 50

4.1. Coleta das amostras 50

4.2. Tratamento das Amostras 50

4.3. Análises físico-químicas dos óleos residuais de fritura 50

4.3.1. Índice de Acidez 51

4.3.2. Índice de Peróxido 52

4.3.3.Índice de Saponificação 53

4.3.4. Índice de iodo 53

4.3.5. Viscosidade cinemática 54

4.3.6. Densidade 55

4.4. Determinação da composição em ácidos graxos 56

4.5. Reação de transesterificação dos óleos de fritura residuais 58

4.5.1 Transesterificação em sistema de refluxo 58

4.5.2. Transesterificação em Reator PARR 58

4.5.3. Processo de purificação do biodiesel 60

4.6. Análise qualitativa da conversão do OFR em biodiesel 61

4.6.1. Análise por Cromatografia em Camada Delgada (CCD) 61

4.6.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF) 61

4.7. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ($RMN^{1}H$) 61

4.8. Medida da Estabilidade Oxidativa 62

4.9. Análise Térmogravimétrica (TG/DTG) 63

4.10. Viabilidade econômica da produção de biodiesel mediante a coleta de OFR por residências 63

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 66

5.1. Coleta das amostras de óleo de fritura 66

5.2. Composição química do óleo de fritura por cromatografia gasosa 67

5.3. Caracterização fisico-química dos óleos residuais de fritura 68

5.4. Caracterização física dos óleos: viscosidade e densidade 75

5.5. Estabilidade oxidativa do óleo de fritura residual 77

5.6. Viabilidade técnica da transformação de OFR em biodiesel 80

5.6.1. Reação de transesterificação dos óleos de fritura residuais 80

5.6.2. Reação de transesterificação em sistema de refluxo 80

5.6.3. Reação de Transesterificação em Reator PARR 83

5.7. Caracterização do biodiesel de óleo de fritura residual coletado na cidade de Manaus 86

5.7.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho 87

5.7.2. Medida da estabilidade oxidativa do biodiesel 88

5.7.3. Curva termogravimétrica do óleo e do biodiesel de OFR 89

5.8. Caracterização físico-química do biodiesel 95

5.9. Estudo do reuso do óleo de fritura na reação de transesterificação 97

5.10. Viabilidade econômica da produção de biodiesel mediante a coleta de OFR por residências 99

5.10.1. Disponibilidade de OFR por residências na cidade de Manaus 99

5.10.2. Custos de produção de biodiesel a partir de OFR 100

5.10.3. Custo de Produção 101

6. CONCLUSÃO 108

7. REFERÊNCIAS 111

1. INTRODUÇÃO

As indústrias alimentícias, restaurantes comerciais, residências, lanchonetes, *fast food* e outros segmentos utilizam o processo de fritura por imersão para preparo dos alimentos e com isso geram um grande volume de óleo de fritura residual (OFR) (JORGE *et al.*, 2005; SEDREZ *et al.*, 2009). Quando estes óleos são descartados inadequadamente apresentam-se como um agente poluidor em potencial ao meio ambiente (BERTI *et al.*, 2009), sendo que o reuso intensivo desse óleo no processo de fritura promove a formação de inúmeros compostos que podem colocar em risco a saúde do consumidor (MALACRIDA e JORGE, 2003). A presença de OFR nos rios cria uma barreira que dificulta a entrada de luz e a oxigenação da água, comprometendo assim, a base da cadeia alimentar aquática e contribuindo, especialmente, para a ocorrência de enchentes (CHRISTOFF, 2006). Ademais, o processo para eliminar esse material e desobstruir os encanamentos requer o uso de produtos químicos tóxicos, o que acaba criando uma cadeia perniciosa, de modo que encarece em quase 50% os serviços de tratamento de água e esgoto de uma cidade (NETO *et al.*, 2000).

Na cidade de Manaus não é diferente, pois até o momento, ano 2011, esse resíduo ainda não foi incluído na coleta seletiva do município. Além disso, a cidade possui inúmeros igarapés que entrelaçam os bairros originando uma rede urbana complexa e diferenciada, e esses igarapés acabam virando pontos de descarte de resíduos industriais e urbanos, incluindo os óleos comestíveis de fritura, que deságuam nas bacias do rio Amazonas, São Raimundo e Educandos-Quarenta. Estas bacias compõem as principais redes hídricas do município que sustentam vários ecossistemas e biodiversidades. Sem contar que o rejeito de OFR nos esgotos, pia/ralo e igarapés influenciam de maneira efetiva no desequilíbrio ecológico em uma das regiões mais ricas em biodiversidade do mundo (MELO, 2005). A fim de minimizar os problemas ambientais decorrentes do rejeito de OFR, algumas cidades brasileiras vêm

desenvolvendo pesquisas no sentido de aproveitar esse resíduo na produção de biodiesel, especialmente com fins em transporte coletivo (NETO *et al.*, 2000).

As experiências melhores sucedidas no país mostram que o método mais usado para conversão de OFR em biodiesel é o processo de transesterificação, onde o resíduo é processado por meio de catálise homogênea alcalina. Porém, existem alguns detalhes técnicos relacionados ao processo de produção via catálise homogênea alcalina, principalmente no que se refere à produtividade, uma vez que o processo homogêneo demanda maiores preocupações com a qualidade do biocombustível, em termos de pureza e enquadramento nos padrões de qualidade exigidos internacionalmente, além de necessitar de uma matéria-prima com baixo teor de acidez (BAIL *et al.*, 2007). No ano de 2009, o município de Manaus foi apontado por um estudo de viabilidade técnica e econômica para implementação da produção de biodiesel através de óleo vegetal usado, como forte candidato para a instalação de uma usina de transformação de óleo e gordura residuais (OGR) em biodiesel (BARROS *et al.*, 2009).

Em vista disso, o presente estudo visa o aproveitamento de OFR como matéria-prima para produção de biodiesel, proporcionando um conhecimento/domínio da tecnologia de transformação do óleo de fritura residual na nossa região, e consequentemente agregar valor econômico a este resíduo e minimizar os problemas ambientais causados pelo seu descarte inadequado.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Estudar e analisar os óleos vegetais após processo de fritura visando obtenção de biodiesel.

2.2. ESPECÍFICOS

- Analisar as características químicas e físico-químicas das amostras de óleo de fritura residual;
- Caracterizar os óleos quanto à composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa (CG-DIC) e por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF);
- Determinar a estabilidade térmica dos óleos de fritura residual e do biodiesel pela Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG);
- Determinar a estabilidade oxidativa dos óleos de fritura residuais e do biodiesel pelo método Rancimat;
- Realizar a reação de transesterificação utilizando OFR como matéria-prima na obtenção de biodiesel em reator PARR;
- Avaliar o produto de conversão e as principais propriedades físico-químicas do biodiesel de OFR;
- Avaliar a viabilidade econômica da produção de biodiesel mediante a coleta de OFR por residências.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Processo de fritura

A utilização do método de fritura para o preparo de alimentos é bastante antigo e popular, datado de aproximadamente 600 anos a.C. Nesse período já se distinguia entre o pão feito no forno ou na prancha de ferro, fato referenciado no terceiro livro do Antigo Testamento. Os romanos no século I a.C. denominaram a fritura como processo de fervura de ovos em óleo e os escritores da Idade Média descreveram o uso do azeite de oliva na cozinha, bem como, os utensílios primitivos para o preparo dos alimentos, frigideira de ferro e suas formas de uso. A primeira conferência sobre fritura de alimentos ocorreu em Madrid no ano de 1986. Neste evento ficou exposto um quadro intitulado como “veja o ovo frito” (MORTON, 1998). Mesmo sendo um processo antigo, somente após 50 anos foi que a comunidade científica voltou-se para o estudo da química do óleo de fritura, e recentemente é considerada uma ciência que estuda a interação do óleo com alimento a ser frito, bem como os utensílios empregados no processo de fritura (STIER, 2004).

A fritura é um processo de imersão do alimento no óleo quente sob elevadas temperaturas, em torno de 170 a 190ºC, na presença de ar e umidade do alimento. Apresenta maior rapidez no preparo dos alimentos que o cozimento por ar quente em forno e o cozimento em água, visto que o óleo alcança temperaturas superiores ao ponto de ebulição da água que favorece o preparo do alimento em menor tempo (LIMA e GONÇALVES, 1994; JORGE e JANIERI, 2004).

O alimento, ao entrar em contato com óleo é desidratado, uma vez que a água presente no alimento migra da porção central para porção mais externa para repor a água perdida durante a fritura. Além disso, capta a energia térmica do óleo que rodeia o alimento, permitindo a redistribuição do calor para o interior do alimento com a finalidade de cozinhar e

não tostar (CHOE e MIN, 2007). Embora o processo seja de fácil manipulação, envolve inúmeros fatores, desde o tipo de alimento a ser frito, tipo de óleo utilizado, composição química, tempo de fritura e temperatura empregada, pois tudo isso afeta a qualidade do óleo e do alimento, e por essas razões, mostra-se como um método complexo (CHOE e MIN, 2007; SHARMA *et al.*, 1996).

O consumo de alimentos congelados, pré-fritos, fritos, *snacks* (petiscos) extrusados, massas fritas, fritura de batatas entre outros cresceram nas últimas décadas, permitindo o desenvolvimento de novas indústrias alimentícias, bem como a ampliação de restaurantes, *fast-food*, serviços de fornecimento de comida e ainda o desenvolvimento de tecnologias para aperfeiçoar equipamentos como fritadeiras industriais e semi-industriais, empacotadoras e extrusoras (EL-SAYED e ALLAM, 2003; GOBURDHUN *et al.*, 2000).

As grandes indústrias alimentícias usam o processo contínuo de fritura caracterizado pelo aquecimento ininterrupto do óleo por um longo período de tempo. O segundo tipo de processo é o descontínuo ou intermitente. É utilizado, principalmente, pelas residências, redes comerciais de lanches, restaurantes e pastelarias e corresponde ao aquecimento do óleo por determinados períodos com intervalos durante o processo (ACHIR *et al.*, 2006; SANIBAL e FILHO, 2000). A economia das indústrias de fritura nos Estados Unidos foi estimada em torno de 83 bilhões de dólares, representa um dos maiores produtores de alimentos fritos do mundo (CHOE e MIN, 2007). No ano de 2004, a produção mundial excedeu 4500 milhões de Kg de batatas fritas (STIER, 2004).

Os principais tipos de óleos vegetais empregados no preparo de alimentos são de girassol, milho, algodão e, principalmente, óleo de soja (CHOE e MIN, 2007). REDA e CARNEIRO (2007) apontam que cerca de dois terço (2/3) dos óleos vegetais extraídos das oleaginosas são direcionados à indústria alimentícia. No país a produção de óleos vegetais

está vinculada ao óleo de soja, que corresponde, atualmente a 90% da produção de óleos no Brasil (SUAREZ *et al.*, 2009).

Deve-se destacar neste ponto a qualidade inicial do óleo empregado na fritura e o seu grau de insaturação, pois essas características afetam a estabilidade dos alimentos durante o armazenamento e são fundamentais no desenvolvimento da deterioração do óleo que é irreversível, decorrente, também, de fatores peculiares do processo, pois o alimento ao ser introduzido no óleo a temperaturas elevadas libera parte de sua umidade para o óleo favorecendo a deterioração hidrolíticas. O contato do oxigênio do ar com a superfície do óleo do meio de fritura catalisa processos oxidativos e as altas temperaturas levam à deterioração térmica do óleo (CHOE e MIN, 2007; KOCHHAR e GERTZ, 2004).

3.2. Degradação dos óleos vegetais no processo de fritura

Os óleos vegetais são constituídos de lipídios encontrados nos tecidos vegetais. Estes são insolúveis em água e solúveis na maioria dos solventes orgânicos, contendo uma concentração maior que 95% de triacilgliceróis (ésteres do glicerol) e em menor proporção os componentes como ácidos carboxílicos livres, monoacilglicerol, diacilglicerol, ácidos graxos livres, antioxidantes naturais, vitamina E, tocoferol, proteínas e esteróis (VISENTAINER e FRANCO, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Durante o processo de fritura os óleos vegetais ficam expostos à ação de agentes que diminuem sua qualidade, tanto sensorial quanto nutricional, e alterações físico-químicas, devido às inúmeras reações químicas que favorecem a deterioração irreversível formando uma mistura complexa de compostos (HOUHOULA *et al.*, 2002). Os agentes deteriorantes são, principalmente, a umidade presente no alimento, o oxigênio atmosférico e as elevadas temperaturas do processo de fritura (OSAWA *et al.*, 2007; JORGE *et al.*, 2005). Sob estas

condições, resulta a formação de um número considerável de substâncias advindas destas três reações: hidrolíticas, oxidativas e térmicas (RUIZ *et al.*, 2008; MACHADO, 2008; XU, 2000; MANCINI *et al.*, 1986). A Tabela 1 resume alguns compostos de degradação das reações hidrolíticas, oxidativas e termoxidativas nos óleos vegetais expostos ao processo de fritura.

Tabela 1. Alterações dos óleos vegetais por agentes deteriorantes e os produtos de degradação

Temperatura	Tipo de alteração	Mecanismo	Agente	Produtos de alteração
100°C	Hidrolítica	Hidrólise	Água (umidade)	Di-glicerídeo Mono-glicerídeo Glicerol Ácidos graxos livres
140°C	Oxidativa	Via radical	Oxigênio do ar e íons metálicos	Compostos voláteis: aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos. Ácidos graxos livres Ácidos graxos oxidados Monômeros oxidados Dímeros oxidados Polímeros oxidados Trímeros Epoxídos
200°C	Polimerização	Eliminação (produtos de *Diel-Alders*) Substituição nucleofílica	Cátions (H+), umidade	Monômeros cíclicos Dímeros Polímeros Oligômeros Ácidos graxos cíclicos

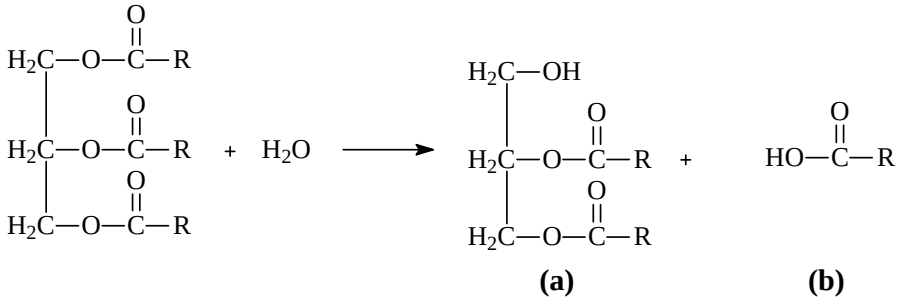
FONTE: PAUL e MITTAL, 1996; GERTZ, KLOSTERMANN e KOCHHAR, 2000.

A mistura complexa dessas substâncias de degradação formada durante o processo de fritura possui elevada massa molecular e são reconhecidas como polares em relação à composição do óleo vegetal, sendo denominadas de compostos polares totais que atuam negativamente na qualidade do óleo de fritura, bem como nos alimentos fritos (GIL *et al.*, 2004; PAUL e MITTAL, 1996).

Quando os óleos atingem um nível elevado desses compostos é facilmente observada a formação de rancidez hidrolítica, a qual altera o odor e o sabor do óleo, o seu escurecimento, formação de espuma e de fumaça, e também aumento da viscosidade, entre outras alterações (MANCINI *et al.*, 1986; CHOE e MIN, 2007). Essas substâncias diminuem, do mesmo modo, a transferência de calor na interface óleo e alimento e reduz a tensão superficial entre os dois compostos imiscíveis, água e óleo, agindo no sistema (processo) de fritura como surfactantes. Entre os compostos que agem como surfactantes incluem os monoacilglicerol, diacilglicerol, polímeros, dímeros, trímeros, fosfolipídios e sais inorgânicos (CHOE e MIN, 2007; STIER, 2004). Para STIER (2004) é necessário para entender o processo de fritura, a relação entre o nível de surfactantes presentes no óleo e o processo de fritura, bem como, conhecer a degradação que ocorre no óleo para melhorar a qualidade dos alimentos fritos.

3.2.1. Hidrólise

As reações hidrolíticas ocorrem nos triacilgliceróis e dependem da quantidade de umidade presente nos alimentos. Quando submersos ao óleo quente, uma parte da umidade é retirada na forma de vapor e outra é transferida para o óleo. A água atua como um agente nucleofílico clivando as ligações dos ésteres do triacilglicerol, formando diacilglicerol, monoacilglicerol, glicerol e ácidos graxos livres (CHOE e MIN, 2007), conforme o Esquema 1.



Esquema1. Hidrólise do triacilglicerol: (a) diacilglicerol e (b) ácido graxo.

Por outro lado, a presença desses compostos acelera a reação de hidrólise que aumenta com a quantidade de fritura e com o contato do óleo com água do alimento. Os ácidos graxos livres produzem um desagradável sabor e diminuem o tempo de uso do óleo para fritura. O glicerol formado no processo de fritura evapora a 150ºC e o remanescente promove a formação de ácidos graxos livres. Além da hidrólise, algumas enzimas, como as lipases, junto com a ação do calor, atuam também como agentes deteriorantes. Há, também, a formação de compostos voláteis que diminuem o ponto de fumaça do óleo, decorrente do contato prolongado do óleo e a fase aquosa do alimento que aumenta o processo hidrolítico. Porém a formação de vapor reduz o contato do óleo com o oxigênio, amenizando a oxidação do óleo (CHOE e MIN, 2007).

A hidrólise acontece mais facilmente em óleos insaturados e de cadeia curta do que em óleos com cadeias longas e saturadas. Isto se deve à sua solubilidade em água; a ação de reposição contínua de óleo fresco no óleo de fritura minimiza a reação de hidrólise do óleo (DOBARGANES *et al.*, 2000a). Ademais, é a composição dos óleos vegetais em ácido graxos quem determina sua resistência à hidrólise, visto que as insaturações presentes na cadeia carbônica são facilmente atacadas pelos agentes deteriorantes (MACHADO *et al.*, 2008).

3.2.2. Oxidação

As reações oxidativas ocorrem na presença de oxigênio atmosférico que em contato com o óleo, forma inúmeros compostos responsáveis pelo desenvolvimento de sabores e odores desagradáveis, tornando os alimentos inadequados ao consumo e reduzindo o tempo de prateleira, ou seja, o tempo que a composição do óleo permanece estável. Este tipo de reação acelera com a concentração de radicais livres nos óleos (COMANDINI *et al.*, 2009; DOBARGANES e VELASCO, 2002; ANTONIASSI, 2001).

A estabilidade oxidativa é definida como a resistência a oxidação, sendo esta uma das mais importantes reações associadas aos lipídios, onde os óleos podem ser oxidados por diferentes caminhos, isto é, por oxidação enzimática, fotoxidação, autoxidação e termoxidação. Os ácidos graxos insaturados são mais susceptíveis a oxidação, a saber, ácido oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) (ANTONIASSI, 2001).

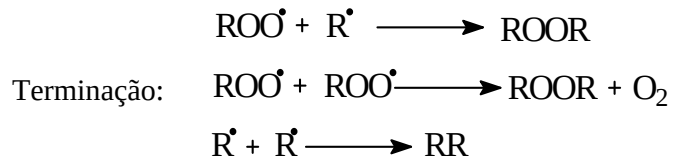
A estabilidade oxidativa é determinada pelo método Rancimat que é empregado na indústria para avaliar a qualidade dos óleos e gorduras quanto à resistência à oxidação durante o armazenamento. É um parâmetro global para avaliação de qualidade do óleo. O teste determina a resistência à oxidação por meio do envelhecimento acelerado da amostra permitindo, estimar de forma rápida a estabilidade oxidativa do óleo, pois os fenômenos naturais de oxidação são processos lentos que levam vários meses. A análise baseia-se no registro das variações de condutividade da água destilada, na qual, se faz a coleta dos ácidos de baixo peso molecular, como ácido fórmico, que são obtidos após iniciação forçada da oxidação a uma dada temperatura e com corrente de ar ou de oxigênio (ANTONIASSI, 2001; SILVA *et al.*,1999).

A oxidação por via enzimática ocorre pela ação das enzimas lipoxigenases que atuam sobre os ácidos graxos poliinsaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia poliinsaturada, resultando na formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas que podem suceder novas reações degradativas. Os principais mecanismos reacionais de oxidação dos óleos são autoxidação e termoxidação (MASUCHI *et al.*, 2008). A sequência de reações que envolve a iniciação, propagação e terminação da oxidação foi descrita por RAMALHO e JORGE (2006),de acordo com o Esquema 2.

Iniciação: $RH \longrightarrow R^{\bullet} + H^{\bullet}$

Propagação: $R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow ROO^{\bullet}$

$ROO^{\bullet} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\bullet}$



Esquema 2. Mecanismo proposto para as etapas de Iniciação, Propagação e Terminação para as reações de autoxidação e termoxidação, onde RH- ácido graxo insaturado; R·- radical livre; ROO·– Radical peróxido e ROOH- hidroperóxido.

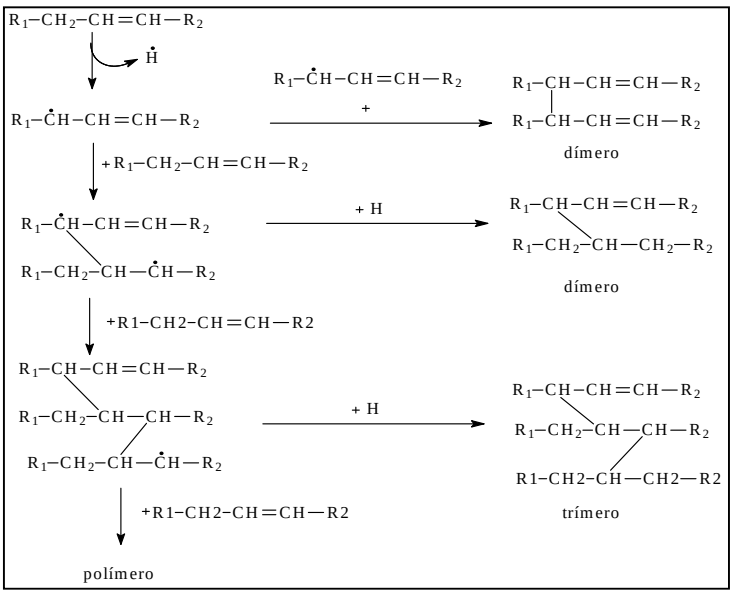
A autoxidação envolve a formação de radicais livres para ocorrência da reação do oxigênio com o óleo, chamado de iniciação, devido à remoção de um hidrogênio do ácido graxo por homólise presente no óleo para formar radicais livres. Na propagação, os radicais livres alquílicos reagem prontamente com o oxigênio atmosférico, para formar outros radicais, e os primários da oxidação, os peróxidos e hidroperóxidos dos ácidos graxos. Os hidroperóxidos são instáveis durante o processo de fritura, em temperaturas de 150º C, se decompõem para formar radicais livres, por homólise das ligações (CHOE e MIN, 2007; DOBARGANES, 2002). Na terminação os radicais alquílicos e radicais peróxidos reagem entre si ou com outros radicais presentes nos óleos para formar compostos secundários de oxidação, tais como substâncias voláteis, aldeídos, alcoóis, cetonas, responsáveis pelo odor de ranço ou rancidez do óleo, e não voláteis, como os hidrocarbonetos, epóxidos, dímeros e polímeros (CHOE e MIN, 2007; XU, 2000; DORBAGANES, 2002).

Em fim, são obtidos inúmeros compostos de oxidação: hidróxidos, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, compostos aromáticos, alcanos, alcenos de cadeia curta, lactonas, alcoóis, dímeros de ácidos graxos, dímeros de triacilglicerol ligados por átomo de oxigênio, ésteres, polímeros e, principalmente, a contínua formação de hidroperóxidos e moléculas de baixa massa molecular, voláteis e não voláteis (CHOE e MIN, 2007; WESSELS, 1983).

3.2.3. Termoxidação

A termoxidação (polimerização) dos óleos ocorre a altas temperaturas, por volta de 200 a 300ºC, formando produtos de decomposição térmica encontrados em maior frequência nos óleo de fritura. Estes são formados pelas interações dos radicais livres dos triacilgliceróis e estão incluídos nesse processo os compostos polares não voláteis, como dímeros e polímeros de triacilglicerois, ácidos graxos cíclicos, monômeros cíclicos e oligômeros (EL-SAYED e ALLAM, 2003; DOBARGANES, 2000b; NEFF *et al.*, 2000).

A presença de polímeros acelera a degradação do óleo e aumenta a viscosidade do mesmo reduzindo a transferência de calor, além de formar fumaça durante o processo de fritura e, também, desenvolver indesejáveis sabores aos alimentos, pois aumenta absorção de óleo para o alimento. Estes polímeros são extremamente conjugados, formando duplas ligações alternadas, como dienos e trienos conjugados e gera uma resina marrom durante o processo de fritura (CHOE e MIN, 2007). O Esquema 3 apresenta a formação de dímeros, trímeros e polímeros do ácido oléico que são moléculas de grande massa molecular (CHOE e MIN, 2007; NEFF *et al.*, 2000).



Esquema 3. Formação de polímeros acíclicos do ácido oléico. Adaptado de CHOE e MIN, 2007.

Monômeros cíclicos também são formados durante o processo de fritura, mas são difíceis de serem identificados, sendo representados pelas estruturas químicas complexas de penta e hexaciclo de ácidos graxos, com dupla ligação. Já, os oligômeros constituem uma mistura de dímeros, trímeros e pentâmeros, e sua concentração depende da composição de ácidos graxos do óleo e as condições de fritura (RIERA, 2000).

A Figura 1 resume os tipos de alterações físico-químicas que ocorrem no óleo durante o processo de fritura.

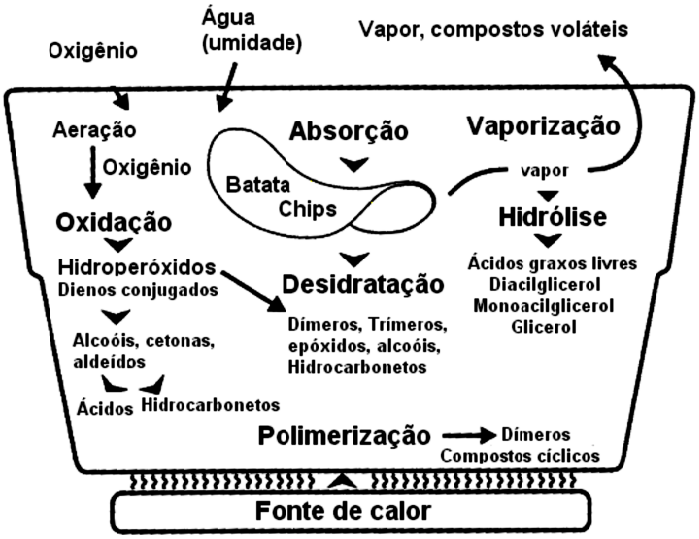


Figura 1. Alterações físico-químicas que ocorrem durante a fritura: hidrólise, oxidação e polimerização e os respectivos composto de degradação.
FONTE: FRITSCH, 1981.

3.3. Qualidade do óleo de fritura (para consumo humano)

A importância dos óleos vegetais na dieta alimentar advém de atuarem como fonte de energia e de ácidos graxos essenciais, principalmente, ácido linoléico-(ω-6) que atua como veículo no transporte das vitaminas lipossolúveis e na biossíntese de outras substâncias, tais como os ácidos araquidônicos (C20:4), timnodônico (C20:5) e cervônico (C22:6) (VISENTAINER e FRANCO, 2008). Eles atuam, também, na formação das prostaglandinas, tromboxanos e prostaciclinas que são compostos que participam da regulação da pressão

arterial, freqüência cardíaca, resposta imunológica, além dos processos da coagulação sanguínea e do funcionamento do sistema nervoso central (MASUCHI *et al.*, 2008; SANIBAL e FILHO, 2000).

De sorte que a qualidade dos óleos submetidos à cocção dos alimentos é preocupante, uma vez que a presença de elevados níveis de compostos de degradação repercute sobre a saúde pública, já que uma parte do óleo que é absorvida pelo alimento passa a fazer parte da dieta humana (MENDONÇA, 2008; CELLA, 2002). Deste modo, a avaliação do estado de degradação dos óleos empregados no processo de fritura é de grande interesse. De acordo com STIER (2004), antes de se realizar uma análise dos óleos residuais é necessário verificar a qualidade do óleo virgem a fim de compreender o processo de degradação do óleo, ou seja, a interferência dos alimentos. Portanto, deve-se realizar um planejamento experimental que contemple a caracterização do óleo novo e consequente comparação com o óleo pós-fritura. Desta forma, o quadro 1 exibe as análises para verificação da qualidade do óleo de fritura.

Quadro 1. Métodos de análise de qualidade dos óleos de fritura

Composição em ácidos graxos Cor de Lovibon Ácidos graxos livres Índice de Iodo Índice de Saponificação Ponto de Fumaça
Índice de Peróxido Índice de Anisidina Teste Estabilidade Oxidativa (Rancimat) Teste Estabilidade de Aquecimento (OSET)
Materiais Polares Polímeros Sabões Metais

FONTE: STIER, 2004.

De acordo com MALACRIDA e JORGE (2003), os parâmetros mais recomendados para verificar os níveis de degradação do óleo de fritura por meio das legislações internacionais é a determinação de compostos polares totais e de compostos poliméricos. Dentre os índices analíticos, os mais empregados nas literaturas são a determinação da composição em ácidos graxos, índice de peróxidos, índice acidez, ácidos graxos livres, dienos e trienos conjugados, estabilidade oxidativa, ponto de fumaça, índice de insaponificável, índice de saponificável, índice de iodo, umidade e material volátil, análise sensorial, sabor e odor e medidas de viscosidade (PAUL e MITTAL, 1996).

A Figura 2 apresenta as principais análises de controle de qualidade do óleo de fritura em estudos realizados de 1994 a 2010.

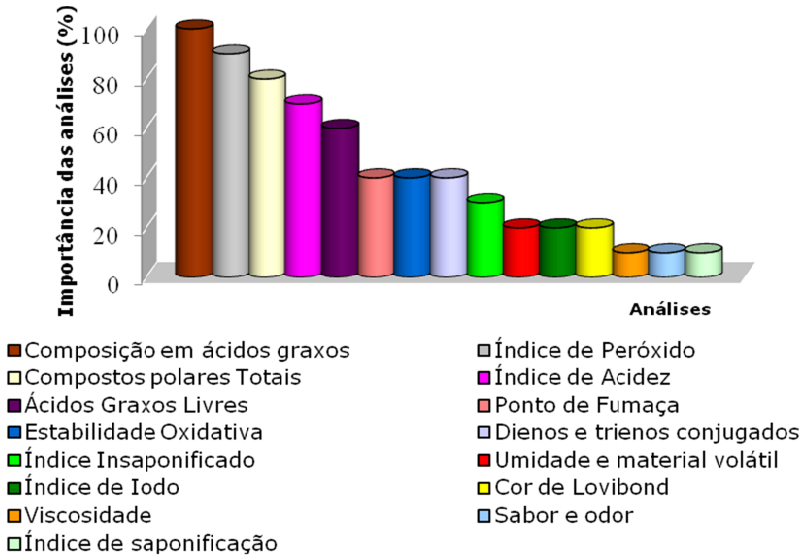


Figura 2. Principais análises realizadas para determinar a qualidade do óleo de fritura residual (Anos 1994-2010).

Nos países considerados “primeiro mundo”, como Alemanha, Áustria, Bélgica, Finlândia, Holanda, Estados Unidos, Espanha e Japão, além do Chile, os limites máximos de teores dos compostos de degradação são bem mais severos. E todos eles são regidos por leis e normas para determinar o momento de descarte dos óleos e, do mesmo modo, sua destinação para reciclagem (LIMA, 1994), conforme a Tabela 2.

Tabela 2. Valores recomendados para o descarte de óleos de fritura pelos países Alemanha, Áustria, Bélgica, Finlândia, Holanda, Estados Unidos, Espanha, Japão e Chile.

Parâmetros	**Teores**
Aceitabilidade Organoléptica	Desagradável
Temperatura Máxima de fritura (ºC)	180
Ácidos graxos livres (%)	Valores superiores a 1%
Ponto de fumaça (ºC)	Valores menores que 170ºC, ou redução de 50º em relação ao do óleo fresco.
Polímeros (%)	10% a 16%
Viscosidade (mm^2/s)	Menor que 27 a 50
Índice de Peróxido (meq/kg)	Valores superiores a 15
Umidade (%)	0,10
Sabor e odor	Desagradável
Índice de Iodo (I_2/100g)	16 g em relação ao óleo fresco
Compostos polares totais (%)	24 a 27

FONTE: JORGE e JANIERI , 2005, LIMA e GINÇALVES,1994; CHOE e MIN, 2007; PAUL e MITTAL, 1996.

O Brasil ainda não possui uma legislação que contemple os parâmetros de descarte do óleo de fritura. No ano de 2004 foi publicado a Resolução-RDC n° 216 e o informe técnico nº 11 pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o qual determina que a quantidade de ácidos graxos livres não pode exceder a 0,9%; o teor de compostos polares totais, 25%; e os valores de ácido linolênico presentes nas frituras, 2%. A dificuldade reside na aplicação de metodologias rápidas no local, além da deficiência de pessoal treinado e capacitado. No entanto, ainda que apenas para contemplar o uso doméstico de óleo, de pequenos comerciantes e restaurantes, a ANVISA estabeleceu dez recomendações de Boas Práticas de Fabricação para utilização e descarte de óleos utilizados em frituras (ANVISA, 2004).

Vale ressaltar, também, que algumas medidas podem ajudar a desacelerar os processos oxidativos. Exemplo disso é o uso de equipamentos de inox, embalagens herméticas, refrigeração, antioxidantes, proteção contra os raios ultravioleta e uso de refluxo de gases

inertes, como nitrogênio ou carbônico, para remover o oxigênio dissolvido no óleo. Isto melhora a estabilidade oxidativa do óleo, que é inerente a sua composição química (MASUCHI *et al.*, 2008; CHOE e MIN, 2007).

3.4. Reaproveitamento de óleo de fritura residual (OFR) para produção de biodiesel

O biodiesel é definido como um biocombustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável, atóxico e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou gorduras animais que podem substituir parcial ou total o óleo diesel de origem fóssil em motores do ciclo a Diesel (ANP, 2005). Consiste em ésteres de ácidos graxos de cadeia longa obtidos pela reação de transesterificação na presença de álcoois primários, metanol ou etanol, tanto em meio ácido quanto em meio básico, com ou sem catalisador (TOMASEVIC e SILER-MARINKOVIC, 2003). O biodiesel possui vantagens em relação ao óleo diesel fóssil, pois não contribui para o aumento da poluição do ar com a redução das emissões de gases causadores do efeito estufa pela queima do combustível, tem baixa toxicidade, reduzindo a emissão de compostos de enxofre, hidrocarbonetos e particulados.

A Tabela 3 apresenta um levantamento realizado por CERVERÓ e colaboradores (2008) do teor emitido de cada um desses compostos após a combustão, em motor ciclo a diesel, onde observou menores taxas de poluentes para o biodiesel em relação ao diesel puro.

Tabela 3. Comparação entre as emissões de biodiesel puro (B100) e mistura (B30) com óleo diesel puro

Emissão (Kg/100 Km)	Biodiesel (100%)	Biodiesel (30%)	Diesel
CO	0,37	0,43	0,46
Hidrocarbonetos	0,03	0,04	0,04
NOx	2,73	3,37	3,64
Material particulado	0,62	1,48	1,85
CO_2	0,87	3,53	4,67
SO_2	0	1,14	1,62

FONTE: CERVERÓ *et al.*, 2008.

Além disso, o biodiesel possui maior viscosidade e ponto de fulgor, que diminuem a inflamabilidade, contribuindo para maior segurança no armazenamento; possui alto número de cetano, que aumenta o poder de autoignição e de combustão do motor. Em contrapartida, existem as desvantagens que desfavorecem o biodiesel, como a menor taxa de estabilidade oxidativa**,** maior ponto de cristalização e o aumento, considerável, de particulados nitrogenados. Logo, para amenizar essas desvantagens são necessários estudos para aplicação de novas tecnologias de melhoramento e qualidade do biodiesel (DABDOUB *et al.*, 2009)

Inúmeras matérias-primas podem ser utilizadas para produção de biodiesel, tais como, óleo vegetal refinado, semi-refinado, degomado, crú e não comestível; óleos produzidos por micróbios; algas; gordura natural ou artificialmente hidrogenada; gordura animal, sebo bovino; gordura de frango; óleos de peixes e óleos residuais de frituras (DABDOUB *et al.*, 2009).

Atualmente, a produção de biodiesel nos Estados Unidos, Canadá e Europa possuem como principais matérias-primas as oleaginosas: soja, canola, girassol, colza e palma (VASUDEVAN, 2010). No Brasil, as matérias-primas mais empregadas para produção de biodiesel (Figura 3) são o óleo de soja (83,76 %) e o sebo bovino (13,36 %) (ANP, 2011).

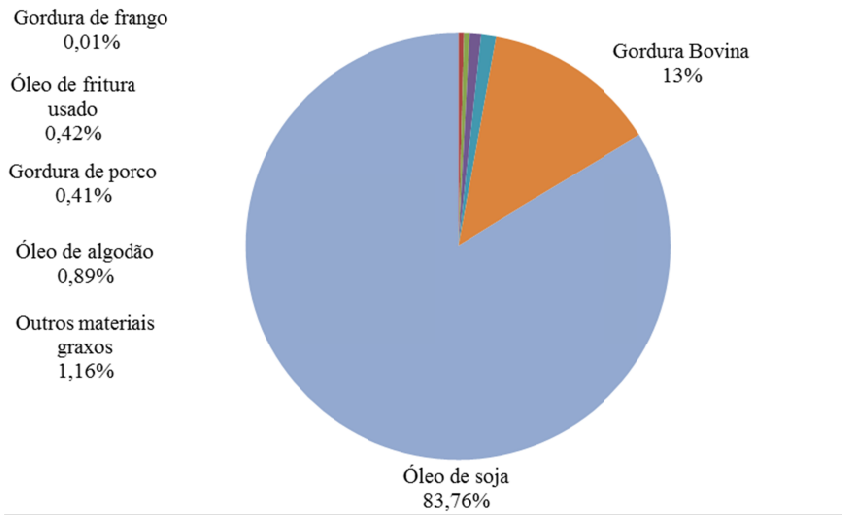


Figura 3. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil, junho de 2011. FONTE: ANP, 2011.

Os primeiros relatos da viabilidade e uso de óleo de fritura residual com esse fim surgiram no início dos anos 90, destacando-se, principalmente, seu valor energético superior ao diesel de petróleo, após transformação. Hoje é considerado por um grande número de pesquisadores, como uma fonte em potencial para produção de biodiesel, principalmente, por não possuir valor nutricional (NETO *et al.,* 2000; MACHADO *et al.,* 20008). O processo de fritura gera anualmente mais de 20 milhões de toneladas de OFR e estima-se que somente o Brasil possui uma capacidade de coleta de cerca de 30 mil toneladas por ano (OSAWA *et al.,* 2007; GARCIA, 2006). Na China é coletado em torno de 20 mil toneladas de óleo de fritura por ano por uma agência autorizada pelo governo. Esse resíduo é destinado à produção de biodiesel (WANG *et al.,* 2007). LAM e colaboradores (2010) apresentaram uma estimativa da quantidade de óleo de fritura residual gerado em vários países, como, Europa, Japão, Malásia, Canadá, Taiwan, China e Estados Unidos, que geram juntos mais de 15 milhões de toneladas por ano de óleo de fritura, em destaque, os Estados Unidos e a China que lideram a produção desse resíduo com 10 e 4,5 milhões de toneladas por ano, respectivamente.

Além da grande disponibilidade, a vantagem de se utilizar óleos e gorduras residuais de fritura, em relação ao óleo *in natura*, deve-se ao fato de ser uma matéria-prima de baixo custo ou de domínio público, um resíduo, que possibilita minimizar os custos de produção de biodiesel e torná-lo competitivo no mercado.

Os óleos vegetais refinados representam 70-95 % do custo total da produção do biodiesel, que possui o dobro do preço do óleo Diesel comercial (WANG *et al.,* 2007; ZHANG *et al.,* 2003; MENGYU *et al.,* 2009). O trabalho de ROCHA (2008) constatou a viabilidade econômica de unidades fabris de produção de biodiesel de pequeno e médio porte no estado de Pernambuco, onde obteve 75 % de sucesso e destacou que a matéria-prima é a responsável por mais de 70 % dos custos totais da produção de biodiesel.

O destino desse resíduo para produção de biodiesel reduz gastos governamentais com tratamento de esgoto público, tratamento de água e promove a redução de 98% dos gases causadores do efeito estufa gerados por combustíveis fósseis (BRAUN *et al.*, 2003; DORADO *et al.*, 2003).

A maioria das cidades brasileiras tem carência de um sistema de coleta seletiva desse resíduo, sendo que seu descarte ocorre diretamente no lixo, nos esgotos ou nos ralos das pias, acarretando inúmeros problemas ambientais, tais como, entupimentos de tubulações, refluxo do esgoto e proliferação de insetos (CVENGROS e CVENGROSOVÁ, 2004).

De acordo com SUAREZ (2009), o ponto crucial para produção de biodiesel a partir do óleo de fritura é a sua purificação, pois a presença de altos teores de ácidos graxos livres, umidade e outros produtos gerados no processo de fritura dificultam a utilização de alguns métodos de obtenção, formando emulsão no processo de transesterificação que dificulta a separação do biodiesel e diminui o rendimento da reação. Porém já existem literaturas que mostram processos alternativos para produção de biodiesel a partir de matéria-prima residual, como a hidroesterificação e a esterificação.

Porém, inúmeros trabalhos mostram a obtenção de biodiesel a partir de OFR empregando a catálise alcalina. FELIZARDO e colaboradores (2006) estudaram a transesterificação do OFR com 0,6 % de hidróxido de sódio (NaOH), com razão de óleo:metanol 1:6, uma hora de reação e obteve rendimentos de 98 % em ésteres metílicos. TOMASEVIC e SILER-MARINKOVIC (2003) empregaram a metanólise do OFR com 1% de hidróxido de potássio (KOH) a 25^{o}C e razão molar 1:6 e 30 minutos de reação obteve rendimentos satisfatórios. PHAN e PHAN (2008) avaliaram o efeito da razão molar do metanol/óleo, concentração de KOH e temperatura na conversão do OFR em biodiesel, com razão de 7:1-8:1 metanol:óleo, temperatura de 30 ^{o}C a 50 ^{o}C e 0,75% de hidróxido de potássio (KOH) obteve rendimentos de 88–90 %.LEUNG e GUO(2006) obtiveram rendimentos

satisfatórios com OFR, empregando 1,1% de hidróxido de sódio (NaOH), 7:1 metanol/óleo e temperatura de 60 ^{o}C com rendimentos de 88,8% em ésteres metílicos.

A existência de ações ambientais em varias cidades brasileiras é vista como uma tentativa de destinar adequadamente o óleo de fritura residual, pois a falta de pontos de coletas, programas educativos, um plano logístico eficaz para o seu recolhimento e junto com a desinformação da população, induz ao descarte inadequado do óleo de fritura residual, posto que não possua mais valor nutricional. Porém, à medida que a população descobre uma finalidade para esse resíduo é observado que apresentam boa aceitabilidade dos programas de coleta e de educação ambiental, além de separar os óleos em recipientes para o transporte adequado do resíduo. De sorte que o incremento de programas de educação ambiental oferece aos cidadãos a possibilidade de sensibilização e/ou reflexão para a conservação do meio ambiente. A existência de projetos de educação ambiental no âmbito da coleta do óleo residual necessita parcerias para seu desenvolvimento, pois os melhores resultados são aqueles para os quais são estabelecidas parcerias com o Poder Público (EFFTING, 2007).

3.5. Experiências no país com a produção de biodiesel a partir de OFR

A fim de minimizar os problemas ambientais decorrentes do rejeito de OFR, algumas cidades brasileiras vêm desenvolvendo pesquisas no sentido de aproveitar esse resíduo na produção de biodiesel, especialmente com fins em transporte coletivo. Destaque se dá para a metrópole de Curitiba que desde o ano de 2000 vem abastecendo parcialmente sua frota de ônibus com biodiesel oriundo de óleo usado em frituras. Os resultados mostraram um desempenho normal do motor e redução de fumaça (NETO *et al.*, 2000).

Outra experiência é o programa Biodiesel Urbano da cidade de Indaiatuba, localizada a 103 km da capital São Paulo (SP). Reconhecido no Brasil como “ambientalmente correto, economicamente viável e socialmente justo” tem mostrado viabilidade no seu uso na frota de

veículos com motores a diesel. A usina é considerada semi-industrial, com capacidade para produzir 1.000 L/dia, em oito horas de trabalho. O projeto está sendo viabilizado através de uma parceria entre a Prefeitura de Indaiatuba, Universidade de Campinas (Unicamp) e Instituto Harpia Harpyia, com apoio do Governo Federal desde o ano de 2006 (BARROS *et al.,* 2009).

Na Bahia existem várias iniciativas que destinam o OFR para produção de biodiesel, em destaque a Universidade Federal da Bahia (UFBA), que desde o ano de 2000 possui uma usina piloto de biodiesel com capacidade de até 5.000.000 L/ano utilizando como matéria-prima óleo de fritura. Há, também, uma usina piloto no campus da Universidade Estadual de Santa Cruz, em Ilhéus, com capacidade de produção de 1.400 litros de biodiesel/dia. Trabalham com a transesterificação via catálise alcalina utilizando o álcool metílico e etílico (TORRES, 2006).

Outras iniciativas atuam por meio de convênios com donos de estabelecimentos que destinam o OFR as universidades, a saber, universidade de São Paulo (USP) e a universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) que processam mais de 60 a 100 toneladas de óleo/mês em biodiesel (TORRES, 2006). Essas e outras experiências bem sucedidas no país devem-se as tecnologias desenvolvidas em instituições de pesquisa, replicadas em outras cidades em parcerias com prefeituras, serviços de abastecimentos de água, entre outros serviços de utilidade pública.

3.6. Processos de produção de biodiesel: transesterificação

De acordo com a revisão de CERVERÓ (2008) os processos que podem ser aplicados para obtenção de biocombustível, a partir de óleo vegetal e de óleo de fritura residual, são a pirólise, emulsificação e a transesterificação. A pirólise consiste na aplicação térmica em presença de ar (oxigênio) para produzir modificação química, decompondo os triacilglicerol

em alcanos, alcenos, compostos aromáticos e ácidos carboxílicos, enquanto a microemulsão é preparada com solventes (álcool) como metanol, etanol e 1-butanol, para redução da viscosidade e, por outro lado, a reação de transesterificação é o processo mundialmente empregado para obtenção de biodiesel, pois apresenta maior facilidade e mais economia em relação os outros métodos (MA e HANNA, 1999). O fluxograma (Figura 4) apresenta as etapas do processo de obtenção de biodiesel.

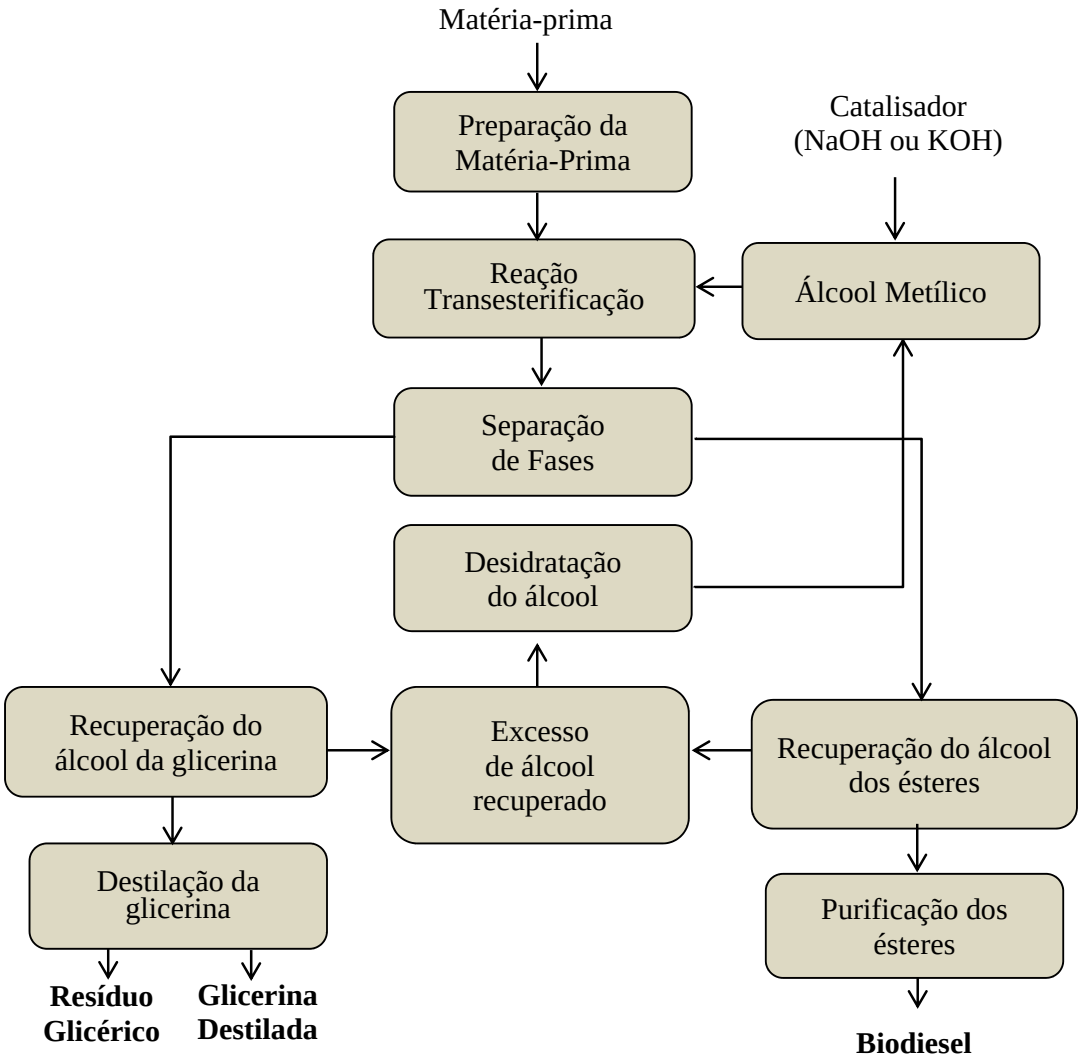


Figura 4. Fluxograma do processo de produção de biodiesel. Fonte: GONZALEZ, 2008.

A reação de transesterificação transforma os óleos (triacilglicerois) para obterem características análogas ao óleo diesel, principalmente devido à incompatibilidade do óleo vegetal ao óleo diesel ou seu uso direto no motor, pela ocorrência de depósitos de particulados (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

A transesterificação, também conhecida como alcoolise, é uma reação de deslocamento de um álcool por um nucleófilo. É composta por três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários, exigindo um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento do produto (Figura 5) (MA e HANNA, 1999; SCHUCHARDT *et al.*,1998).

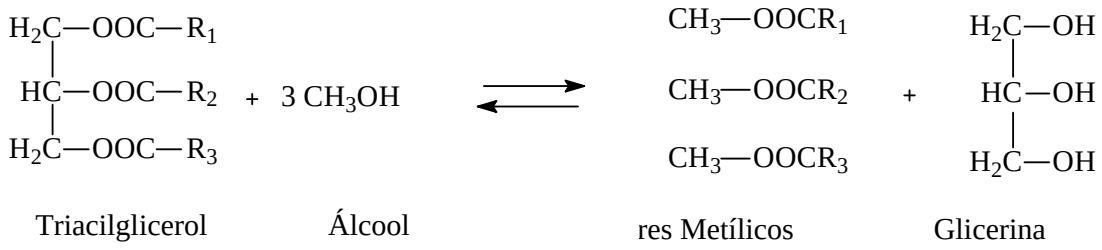


Figura 5. Reação de transesterificação do triacilglicerol com metanol, onde R_1, R_2 e R_3 são cadeias carbônicas de ácidos graxos. FONTE: VASUDEVAN, 2010.

Essa reação tem como produto uma mistura de ésteres alquílicos e glicerina como coproduto. A massa molecular desses monoésteres é próximo ao do óleo Diesel. Essa reação deve ser completa acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza (entre 93 a 99 %) não contendo traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação (HERRERA, 1995). Uma excelente revisão relata sobre os principais aspectos na produção de biodiesel (PINTO, 2005).

Os álcoois comumente utilizados na reação de transesterificação são de cadeia curta, tais como, metanol, etanol, propanol e butanol, porém o metanol é tradicionalmente empregado na indústria de biodiesel, devido ao seu baixo custo na maioria dos países e suas propriedades, tais como, polaridade, dissolução fácil com catalisador básico e rápida reação

com triacilglicerol, além de facilitar a separação da glicerina do produto (ésteres metílicos). O etanol também é empregado na reação, principalmente por ser de fonte renovável, menos tóxico do que o metanol, mas ocorre dificuldade no momento da separação das fases (ésteres etílicos e glicerol) necessitando o uso de álcool anidro (MA e HANNA, 1999; LOFRANO, 2008).

- O uso de catálise na transesterificação

O biodiesel pode ser obtido pela transesterificação via catálise homogênea ácida, alcalina, heterogênea ou enzimática. Dentre os vários tipos de catalisadores utilizados na reação de transesterificação, os mais tradicionais são, a saber, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonatos, metóxidos, entre outros.

A catálise alcalina é a rota largamente utilizada na indústria mundial de produção de biodiesel, que emprega principalmente hidróxidos de sódio e potássio, devido ser menos agressivos aos equipamentos e baixo custo em relação à catálise ácida que emprega ácidos minerais. Além do mais, a taxa de reação é superior às obtidas pela mesma quantidade de catalisadores ácidos. A vantagem de se utilizar essa via é que permite o uso de temperaturas e pressões amenas e o uso de quantidades menores das relações molares álcool/óleo (PINTO *et al.*, 2005; LOFRANO, 2008; SUAREZ *et al.*, 2009 ; LEUNG e GUO, 2006).

A Figura 6 apresenta a transesterificação de triacilgliceróis com metanol em meio alcalino, reação I. A espécie ativa é um alcóxido, o qual é formado pela reação do álcool com a base, a espécie formada juntamente com o alcóxido é a água, que promove reações secundárias de hidrólise e saponificação. A carbonila do triacilglicerol sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, reação II, formando um intermediário tetraédrico. Esse intermediário se rearranja formando o éster de monoálcool e um ânion, o qual, após a desprotonação do ácido conjugado da base formada na reação I, regenera a base de partida e produz, neste caso,

um diglicerídeo. Reações similares irão ocorrer com os diglicerídeos formados, produzindo monoglicerídeos, os quais, em processos similares, formarão finalmente a glicerina (SCHUCHARDT *et al.,* 1998).

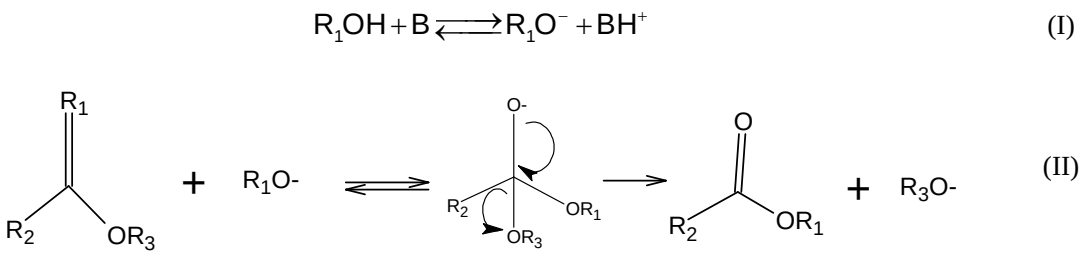


Figura 6. Mecanismo de reação de transesterificação com catalisador básico, onde B é a base.

A catálise alcalina é sensível à presença de ácidos graxos livres presente na matéria-prima, de acordo LEUNG E GUO (2006). Para tal rota a presença de ácidos graxos livres não devem exceder a 1%. ATADASHI e colaboradores (2011a) relataram na sua revisão que os níveis de acidez nos óleos vegetais empregados para transesterificação alcalina devem variar de 0,5 % a 3 % em ácidos graxos livres**,** pois elevados valores de acidez favorece a reação de saponificação (Figura 7) que dificulta o processo de separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final da reação (ATADASHI, 2011**)**.

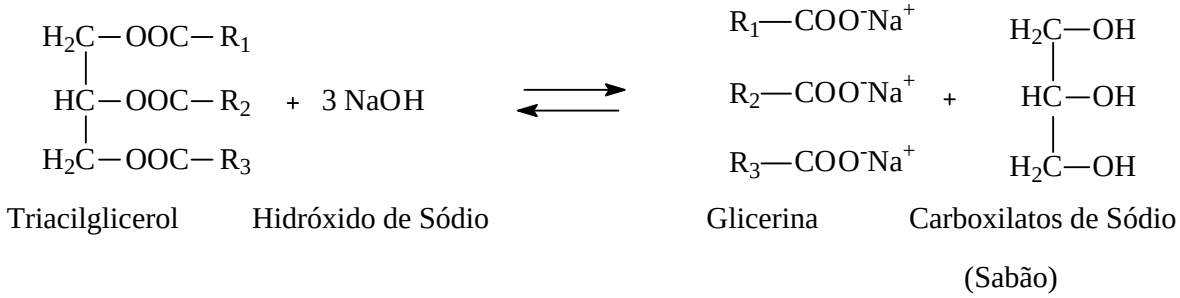


Figura 7. Reação de saponificação dos triacilgliceróis.

Para evitar a saponificação dos óleos vegetais que contêm alto teor de ácidos livres já é usada a combinação das duas classes de catalisadores tradicionais, fazendo, inicialmente,

uma reação de esterificação dos ácidos graxos livres presentes através da catálise ácida, seguida da transesterificação dos triacilgliceróis em meio alcalino (CERVERÓ *et al.*,2008). Na catálise ácida utiliza-se os ácidos inorgânicos, com os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos. Porém o ácido sulfúrico é mais empregado na obtenção de biodiesel. É mais eficiente na esterificação de ácidos graxos livres do que na transesterificação de triacilglicerol. A desvantagem do uso de catalisadores ácidos homogêneos é de serem corrosivos e poluentes (PINTO *et al.*, 2005; LOFRANO, 2008).

3.7. Disponibilidade de óleo de fritura residual para produção de biodiesel na cidade de Manaus

No Amazonas, as pesquisas relacionadas à matéria-prima para produção de biodiesel têm sido direcionadas de modo espontâneo para os óleos vegetais de plantas nativas, tais como tucumã (Astrocaryu maculeatum Meyer), uricuri (Attalea phallerata Mart.), murumuru (Astrocaryum murumuru Mart.), babaçu (Orbignya phalerata), andiroba (Carapa guianensis Aubl) e dendê (Elaies guianeensis). O incentivo principal tem sido para a cultura do dendê com produtividade superior a 4.000 Kg de óleo por hectare/ano (MAPA, 2011).Porém, a capacidade de produção dessas matérias-primas ainda é muito inferior ao que o mercado demanda, de modo que desestimula qualquer iniciativa de investimento em usina de biodiesel na região. Contudo, as oleaginosas nativas disseminadas na região encontram alguma demanda nas indústrias de química fina e farmacêutica (ARAÚJO *et al.*, 2011). Estar-se-ia, nessa linha, produzindo produto de valor agregado e sustentável.

Todavia, sugerir outros destinos de uso para esses óleos não significa o abandono da hipótese de produzir biodiesel na região, posto que, sua produção deve ocorrer a partir de matéria-prima que ofereça fluxo permanente de produção.

Até o presente momento, ano 2011, não existe nenhuma unidade de produção de biodiesel no estado do Amazonas em escala industrial, sendo identificadas em escala piloto,

apenas duas usinas de pequeno porte. Uma delas produz biodiesel a partir de sementes de uricuri e está instalada na comunidade da Reserva Extrativista (Resex) do Roque, região do médio Juruá, município de Carauari, a 728 Km, em linha reta de Manaus e, sua capacidade de produção é de cerca de 15 Kg de óleo por hora. A outra é uma usina de biodiesel de dendê, instalada no Campo Experimental da Embrapa Amazônia Ocidental, empresa vinculada ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento no município de Rio Preto da Eva, projetada para produzir 1.000 litros por oito horas e capacidade para fabricar até 3.000 litros de óleo/dia com funcionamento de 24 horas. Entretanto, ambas as usinas estão ainda em fase experimental (UNIVERSO UFAM, 2007).

Apesar disso as iniciativas vêm se prosperando e na cidade de Manaus, algumas famílias estão convertendo os óleos de fritura residuais em saponáceos e detergentes no sentido de gerar uma renda complementar. Afora a isto, pouco ou nenhuma iniciativa concreta se aprecia na produção de biocombustível em grande escala, mesmo a cidade sendo de porte de metrópole, com mais de 1,8 milhões de habitantes. Conjectura-se que esses resíduos de fritura poderiam ser a matéria-prima complementar para a produção de biocombustível. Este poderia ser utilizado nas pequenas unidades de produção de energia em comunidades isoladas da região, dado que a maior parte da energia elétrica e do combustível destinado ao transporte fluvial é oriunda de óleo diesel. O custo do transporte do diesel para abastecer distantes localidades na região é extremamente elevado, atingindo até três vezes o seu valor (MELO, 2005).

Essa situação não é muito diferente no município de Manaus que tem como base energética as termelétricas que operam movidas a óleo diesel, combustível de elevado custo, pois a cidade é praticamente uma ilha, de complexa logística, onde a circulação de cargas e passageiros é realizada somente a partir da rede hidroviária ou aeroviária. De fato, esse isolamento regional contribui para o encarecimento de insumos para produção de energia, seja

de fonte fóssil ou de biomassa, como o biodiesel, uma vez que a logística está diretamente relacionada aos custos de produção.

Outras políticas de incentivos à coleta do resíduo de óleo de fritura vêm sendo discutidas em dois projetos de Lei (Nº166/2007 e Nº. 152/2009), que estabelecem regras para a destinação, recolhimento e o reaproveitamento do óleo ou gordura residual utilizado na fritura de alimentos. Forte apelo se dá à poluição dos rios, já que a bacia hidrográfica que banha o município, o rio Amazonas, maior bacia hidrográfica do país, representa 1/5 da água doce do mundo. Em meio a esta hidrografia complexa existem vários igarapés que entrelaçam os bairros, originando uma rede urbana diferenciada. Essa rede fluvial representa uma das principais vias de transportes da região de mercadorias e da população por meio das embarcações. E estes igarapés acabam virando pontos de descarte de resíduos urbanos e industriais, devido à presença de moradias nas margens dos mesmos, que também recebem a grande maioria do lixo produzido na área, produzindo sérios impactos ambientais. Fato a mencionar, é o caso do igarapé do Educandos que permanece até os dias atuais como local de descarte de resíduos urbanos, necessitando mesmo da intervenção de órgãos públicos para a implementação de medidas que visem à revitalização da área, com retirada da população ribeirinha (MELO, 2005). A presença de óleos na superfície d'água oriunda de descartes de esgotos domésticos e industriais pode vir a contaminar os corpos hídricos, em função da menor densidade e imiscibilidade com a água, favorecendo a formação na sua superfície de filmes oleosos, o que dificulta a troca de gases com a atmosfera, ocasionando depleção das concentrações de oxigênio e anaerobiose, com mortandade de peixes e comprometendo a vida aquática (BERTI *et al.*, 2009).

No ano de 2009, o município de Manaus foi contemplado com o estudo de viabilidade técnica e econômica para implementação do projeto: produção de biodiesel através de óleo vegetal usado na cidade de Manaus, estimulado por uma parceria entre a Secretária de Estado

de Ciência e Tecnologia (SECT/AM) e a Universidade Federal do Amazonas (UFAM), no intuito de realizar um levantamento cuidadoso da disponibilidade de resíduo de óleo de fritura nas zonas urbanas de Manaus (Figura 8), a fim de dimensionar a quantidade real descartada pelas cozinhas de residências suscetíveis de serem coletados (BARROS *et al.*, 2009).

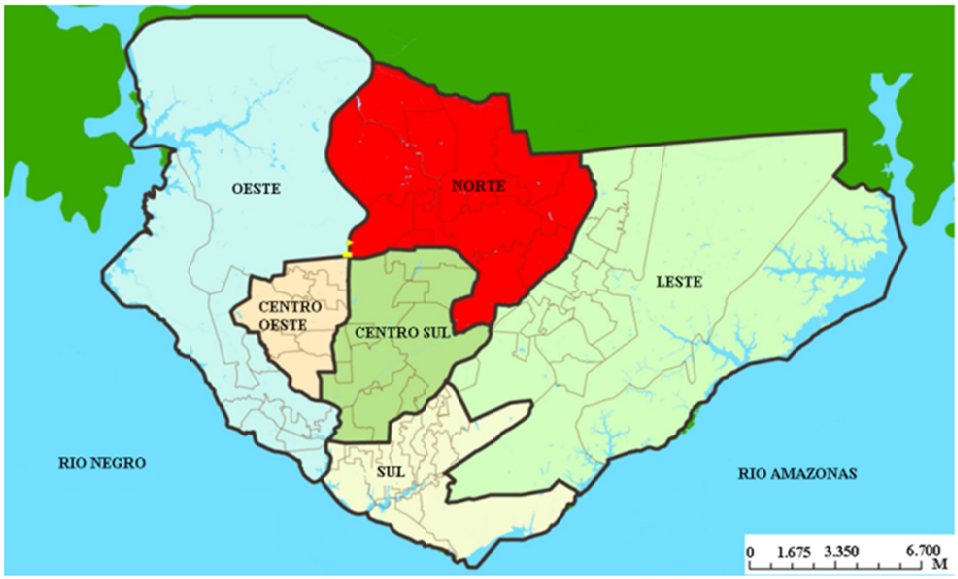


Figura 8. Mapa das zonas urbanas do município de Manaus.FONTE: BARROS *et al.*, 2009.

Nesse estudo verificou que o consumo médio de óleo vegetal mensal na cidade por domicílios é de 2,82 litros e por empresas é de 48,88 litros. As zonas que polarizam o consumo nas residências em Manaus, são a Leste e Oeste. Enquanto entre os estabelecimentos comerciais são as zonas Centro-Sul e Sul. Ficou constatado que 90 % desse resíduo é descartado inadequadamente na cidade (Figura 9), nos esgotos, por meio de pias, diretamente nas lixeiras e nos igarapés (esgotos aberto).

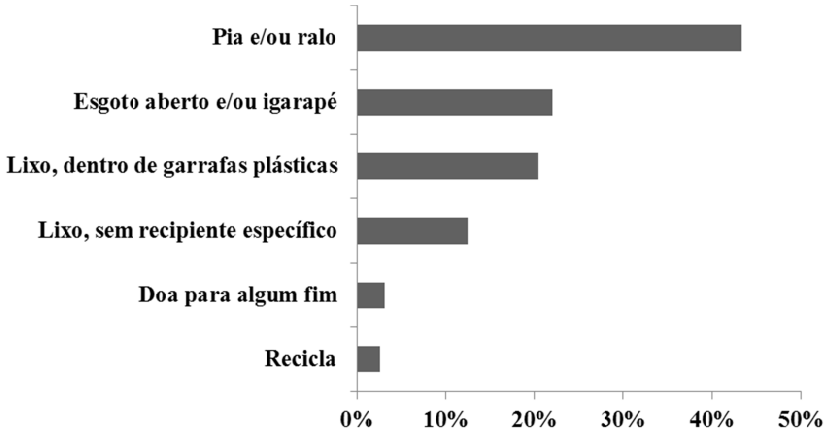


Figura 9. Destino dos resíduos de óleo de fritura na cidade de Manaus, 2009.
FONTE: BARROS *et al.*, 2009.

Vale ressaltar que a cidade não incluiu esse resíduo no seu roteiro de coleta seletiva contribuindo para o destino inadequado. Além do mais, verificou que a população tem ansiedade por programas que reciclem este resíduo.

3.8. Indicadores de viabilidade econômica para produção de biodiesel a partir de OFR

A análise de viabilidade econômica de um empreendimento abrange o uso de técnicas e critérios de avaliação que comparam os custos fixos, os custos variáveis e as receitas geradas, uma vez que é importante oferecer visibilidade e transparência aos custos dos produtos e dos serviços, pois isso facilita a avaliação dos custos e benefícios. As estimativas dos custos variáveis juntamente com os custos fixos são as bases para gerar outros indicadores de viabilidade econômica.

Os custos variáveis oscilam de acordo com a produção do empreendimento e corresponde a soma dos gastos em insumos utilizados na produção. Os custos fixos são independentes do nível de produção, permanecem inalterados e referem-se à soma dos insumos fixos. Reunindo essas informações são empregados indicadores de viabilidade

econômica, tais como, o período de retorno do investimento (*payback*), valor presente líquido (VPL) e a taxa interna de retorno (TIR).

O método do *payback* define o período de retorno de capital investido, ou seja, o tempo de recuperação do capital. O valor presente líquido (VPL) de um projeto mede o total de recursos que permanece no empreendimento ao final do período analisado. É definido como a soma dos futuros fluxos de caixa gerados pela iniciativa, atualizado às taxas de desconto. Se o VPL for positivo, o investimento terá retorno e se for negativo o investimento deveria ser rejeitado.

A taxa interna de retorno (TIR) é a taxa que iguala o valor presente líquido a zero, representa a remuneração e recuperação do investimento. Quanto maior a taxa interna de retorno, mais viável será o empreendimento (MARONEZI e PRUCOLI, 2011).

4. METODOLOGIA

4.1. Coleta das amostras

Foram coletadas amostras de óleo de fritura residual de processo de fritura de peixe (ORP), semanalmente, durante dois meses (fevereiro a março/2010) no restaurante universitário (R.U.) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). Além dessas, foram obtidas amostras de óleo de fritura residual de residências (ORR) e óleo de fritura residual de pastelaria (ORPast).

4.2. Tratamento das amostras

As amostras de OFR foram filtradas sob vácuo com auxílio de funil de vidro, kitassato e papel de filtro para remoção de resíduos sólidos de alimentos (Figura 10), em seguida armazenadas em frasco âmbar e acondicionadas no freezer até o momento das análises visando à conservação das características dos óleos.



Figura 10. Filtração de OFR no laboratório com papel filtro sob vácuo.

4.3. Análises físico-químicas dos óleos residuais de fritura

Para avaliação da qualidade dos óleos de frituras de restaurante, residência e pastelaria, foi determinado o índice de acidez, percentual de ácido graxo livre (% AGL), índice peróxido, índice de iodo e índice de saponificação de acordo com a metodologia para

análise físico-química de alimentos do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (LUTZ, 2008). Para caracterização física foram determinadas a densidade e a viscosidade dos óleos.

4.3.1. Índice de acidez

Elevados índices de acidez têm um efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo, indicando o seu estado de conservação. O índice de acidez é definido como o número de miligrama de hidróxido de sódio necessário para neutralizar um grama de óleo (mg NaOH/ g óleo).

Procedimento

Na determinação do índice pesou-se aproximadamente 2,0 g da amostra de OFR homogênea em um erlenmeyerde 125 mL e adicionou-se 25 mL de solução de éter/álcool etílico (2:1 v/v). Em seguida, foram adicionadas duas gotas de indicador fenolftaleína 1% e titulou-se com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol.L^{-1} até atingir a coloração rósea persistindo por 30 segundos. O procedimento foi realizado em triplicata e uma amostra em branco padrão.

O cálculo do índice de acidez é obtido empregando a Equação 1:

$$Índice\ de\ Acidez = \frac{V.\ f.\ 5{,}61}{P} \qquad \text{(Equação 1)}$$

Onde:

V = mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol.L^{-1} gasto na titulação

f = fator da solução de hidróxido de sódio 0,1 mol.L^{-1}

P = gramas da amostra

Pode-se converter o índice de acidez em percentagem em ácidos graxos livres (%AGL) mediante a divisão do resultado por 1,99.

4.3.2. Índice de peróxido

O método determina todas as substâncias resultantes da oxidação dos óleos, em termos de miliequivalentes de peróxido por Kg de amostra (meq O_2/ Kg óleo), que oxidam o iodeto de potássio.

Procedimento

Pesou-se aproximadamente 5,0 g de OFR em um erlenmeyer de 125 mL, em seguida adicionou 30 mL da solução de ácido acético-clorofórmio 3:2 e agitou-se até a dissolução da amostra. Após adicionou-se 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio e deixou em repouso ao abrigo da luz por exatamente um minuto. Em seguida, foram adicionados 30mL de água destilada e titulou-se com solução de tiossulfato de sódio 0,1 $mol.L^{-1}$ padronizada, com constante agitação até que a coloração amarela tenha quase desaparecido. Adicionou 0,5 mL de solução aquosa de amido 1% e procedeu a titulação até o desaparecimento da coloração azul. Conduziu-se, paralelamente, um ensaio em branco, nas mesmas condições. Realizou-se esse procedimento em triplicata. Para o cálculo deste índice empregou a Equação 2:

$$Índice\ de\ Peróxido = \frac{(A - B).N.f.1000}{P} \qquad \text{(Equação 2)}$$

Onde:

A =mL da solução de tiossulfato de sódio 0,1 (ou 0,01 N) gasto na titulação da amostra

B =mL da solução de tiossulfato de sódio 0,1 (ou 0,01 N) gasto na titulação do Branco

N = normalidade da solução de tiossulfato de sódio

f = fator da solução de tiossulfato de sódio.

P =gramas da amostra

4.3.3.Índice de saponificação

O índice de saponificação é a quantidade de álcali necessário para saponificar uma quantidade definida de amostra. Expressa o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama de amostra (mg KOH/g óleo).

Procedimento

Pesou-se em um erlenmeyer aproximadamente 2,0 g de OFR, em seguida adicionou com auxílio de uma proveta 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 %. Adaptou-se os três erlenmeyer em um sistema de refluxo com aquecimento à ebulição branda durante 30min. Em seguida, deixou esfriar e adicionou-se duas gotas de fenolftaleína para titular com ácido clorídrico (HCl) 0,5 mol.L^{-1}, até o desaparecimento da coloração rósea. Foi determinado um branco como padrão.

Para o cálculo deste índice empregou-se a Equação 3:

$$Índice\ de\ Saponificação = \frac{28{,}06.f.(B-A)}{P} \qquad \text{(Equação 3)}$$

Onde:

A = volume gasto na titulação da amostra

B = volume gasto na titulação do branco

f = fator da solução de HCl 0,5 Mol.L^{-1}

P = gramas da amostra

4.3.4. Índice de iodo

O índice de iodo determina o grau de insaturações dos ácidos graxos que compõem os óleos. O método adotado é o de Wijs que expressa em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (cgI_2/g óleo).

Procedimento

Pesou-se aproximadamente 0,25g de OFR em um erlenmeyer de 250 mL e adicionou 10 mL de tetracloreto de carbono, em seguida, foram adicionados 25 mL de solução de Wijs. A mistura foi agitada cuidadosamente para homogeneização e deixada em repouso por 30 minutos ao abrigo da luz. Após, adicionou 10 mL da solução de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água recentemente fervida e fria. E titulou com solução tiossulfato de sódio 0,1 $mol.L^{-1}$ até o aparecimento de uma fraca coloração amarela para adicionar de 1 a 2 mL de solução indicadora de amido 1% e prosseguiu a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. Foi realizado um branco sob as mesmas condições. Para o cálculo deste índice empregou-se a Equação 4:

$$Índice\ de\ Iodo = \frac{(Vb - Va)xMx12{,}69}{P} \qquad \text{(Equação 4)}$$

Onde:

M = concentração da solução de $Na_2S_2O_3$

Vb = mL gasto na titulação do branco

Va = mL gasto na titulação da amostra

P = gramas da amostra

4.3.5. Viscosidade cinemática

A medida da viscosidade das amostras foi realizada em um viscosímetro capilar calibrado de Ostwad, marca SCHOTT, com controlador AVS 350, com tempo de escoamento em segundos, equipado com banho termostatizado com temperatura de funcionamento de -20^{o}C a 80^{o}C (Figura 11).



Figura 11. Viscosímetro capilar e banho termostatizado.

Aproximadamente 10 mL da amostra foram adicionados no capilar adaptando-o à leitora do viscosímetro. Em seguida foi introduzido no banho termostatizado a 40^{o}C, para obter a leitura do tempo do escoamento do fluido sob a gravidade. A viscosidade cinemática foi obtida de acordo com a Equação 5:

$$\nu = k.t \qquad \text{(Equação 5)}$$

Onde:

ν=viscosidade

k=constante do capilar

t= tempo de escoamento em segundos

4.3.6. Densidade

A densidade foi determinada em um densímetro digital portátil, marca DenDi-series, equipado com um sensor de temperatura (submersível) com conversor de unidades. A densidade foi medida por meio da força de empuxo da boia imersa na amostra, onde o movimento é transmitido em sinal elétrico e convertido em sinal digital (Figura 12).



Figura 12. Densímetro digital portátil utilizado.

4.4. Determinação da composição em ácidos graxos

A composição em ácidos graxos, expressa em porcentagem de área, foi determinada através da cromatografia em fase gasosa utilizando um cromatógrafo gasoso, Agilent, modelo HP 6890 Plus, *software Chemstation* versão A.10.02, equipado com duas colunas, uma polar (HP INNOWAX-20) e outra apolar (HP-5), nas dimensões de 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25 µm, detectores de ionização de chama (DIC). As condições de análise para determinação da composição em ácidos graxos das amostras estão na Tabela 4.

Tabela 4. Condições de operação do cromatógrafo

Parâmetros	Condições
Modo do injetor	Split (2:1)
Temperaturas do injetor	250^{o}C
Temperatura do detector	270^{o}C

Temperatura do forno	107- 149ºC (7ºC/min), isoterma por 54 min; 149-260ºC (6ºC/min), isoterma por 1,50 min.
Gás de arraste	Hidrogênio (H_2)
Fluxo do gás de arraste	2,8 mL/min
Fluxo do gás ar sintético	300mL/min
Fluxo de gás nitrogênio	30 mL/min
Volume de injeção	1 μL
Tempo de análise	80 min

O método adotado para derivatização das amostras de óleo foi descrito pelo método de HARTMAN e LAGO (1973), e modificado por BARRETO (2010). Os ésteres metílicos das amostras foram identificados com auxílio de amostras autênticas (Sigma-Aldrich e Carlo Erba). A quantificação foi realizada pelo método de normalização de área. As massas molares médias do óleo de fritura foram calculadas por meio das Equações (6) e (7), utilizando as percentagens de ácidos graxos (GARCIA, 2006).

$$MMM = [(M_{iag} - MH) \times Z_i] \quad \text{(Equação 6)}$$

$$MMTG = [3 \times (MMM) + 41] \quad \text{(Equação 7)}$$

Onde:

MMM = massa molar média dos ânions carboxilatos de cadeia longa;

M_{iag} = massa molar do ácido graxo i;

MH = massa molar de um hidrogênio;

Z_i= porcentagem de ácido graxo;

MMTG = massa molar do triglicerídeo.

4.5. Reação de transesterificação dos óleos de fritura residuais

4.5.1 Transesterificação em sistema de refluxo

A reação de transesterificação via catálise alcalina homogênea foi realizada em um balão de fundo redondo acoplado a um condensador mantido sob-refluxo e agitação magnética (Figura 13). Para verificar as condições das variáveis no processo de transesterificação do óleo de fritura foram fixadas de acordo com a literatura para catálise alcalina homogênea (GONZALEZ *et al.*, 2009), razão molar óleo:álcool=1:6; temperatura=65^{o}C (temperatura de ebulição do álcool) e o metanol foi o álcool empregado na reação. Para averiguar a melhor conversão em ésteres metílicos foram empregados os catalisadores básicos hidróxido de sódio e potássio, respectivamente, NaOH e KOH, nas seguintes concentrações 1% e 0,5% em relação a massa do óleo e o tempo reacional para reação de transesterificação de 60 e 120 minutos.



Figura 13. Sistema reacional para realização da reação de transesterificação.

4.5.2. Transesterificação em reator PARR

A reação de transesterifição via catálise alcalina também foi realizada em reator PARR série 5500, compacto de bancada (PARR Instrumente Coo.) de aço inoxidável com vaso

reacional de 600ml, equipado com controlador de temperatura-3836 e uma unidade de agitação magnética com velocidade de até 2000 rotação por minutos (rpm) e provido de um sistema de aquecimento externo. Possui um manômetro; válvula de entrada de gás, válvula de liberação de gás e válvula de amostragem, além de um disco de ruptura de segurança. A pressão máxima de trabalho é de 2950 psi (203 bar) e temperatura máxima de 350°C. Para essa faixa de temperatura o reator possui uma junta de vedação de politetrafluoretileno (PTFE), inerte à maioria das substâncias, e um dispositivo para medir a temperatura, um termopar do tipo J (Figura 14).



Figura 14. Reator PARR utilizado na reação de transesterificação.

Para as reações de transesterificação a amostra foi vertida no copo reacional do reator. Em seguida foi-se acrescentado o catalisador previamente preparado. Após a mistura, foi conectada ao copo a cabeça do reator com as válvulas fechadas para garantir a vedação, os anéis de vedação, o anel de segurança e o termopar. O vaso reacional foi encaixado no aquecedor à temperatura reacional. A Tabela 5 apresenta as condições reacionais empregada nas reações.

Tabela 5. Condições reacionais de transesterificação via catálise alcalina no reator PARR

Variáveis	Condições de reação
Tempo de reação, temperatura e velocidade de agitação	60 minutos; 70^{o}C e 1200 rpm
Razão de óleo: álcool	1:6
Álcool	Metanol
Catalisador (% m/m)	0,5% e 1,0%
Tipos de catalisadores	NaOH e $NaOCH_3$

4.5.3. Processo de purificação do biodiesel

Após a reação a mistura reacional foi transferida para um funil de separação para separação dos produtos da reação (Figura 15). O glicerol, camada inferior escura, foi então removido, enquanto que a camada mais clara, o biodiesel (ésteres metílicos), presente na fase superior do funil, é então submetido a um processo de lavagem com água destilada aquecida a 80ºC, que é adicionada a taxa de 10 % em volume, a fim de remover catalisador, álcool e glicerina remanescentes.

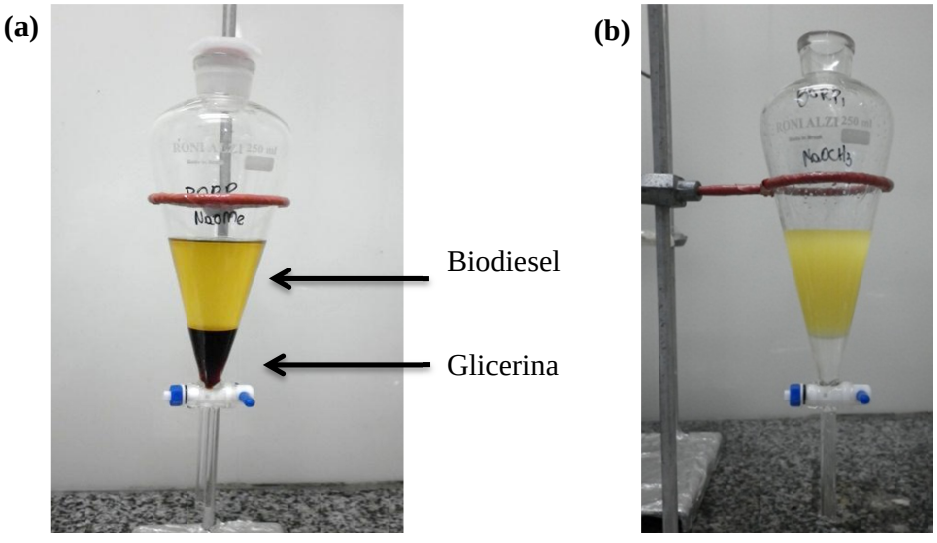


Figura 15. (a) Separação das fases por decantação do biodiesel de OFR (b) Lavagem do biodiesel.

Após a lavagem, o biodiesel foi seco por meio de aquecimento a 110^{o}C na estufa por 1 hora.

4.6. Análise qualitativa da conversão do OFR em biodiesel

4.6.1. Análise por cromatografia em camada delgada (CCD)

A conversão em biodiesel foi verificada por meio de análise qualitativa por cromatografia em camada delgada (CCD), uma técnica simples que permite verificar a conversão do óleo em ésteres. Uma pequena quantidade da amostra, 1,0 mg, foi dissolvida em hexano e aplicada na placa de sílica, fase estacionária. Uma mistura de hexano, éter etílico e ácido acético na proporção de 80:19:1, respectivamente, foi utilizada como fase móvel. A placa foi revelada com vapor de iodo. A presença de triacilglicerol e ésteres foram identificados com base nos fatores de retenção (Rfs) das manchas obtidas.

4.6.2. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

Para a determinação do infravermelho das amostras de OFR e do biodiesel foi utilizado um espectrofotômetro de infravermelho (IV) da marca Nicolet, modelo IR 200, com refletância atenuada (ATR), porta amostra de cristal de germânio. A região selecionada para análise foi infravermelho médio (MID-IR).

4.7. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN^{1}H)

A conversão em ésteres metílicos foi monitorada por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^{1}H). Aproximadamente 50μL da amostra foi dissolvida em 600 μL de $CDCl_3$. Os espectros foram obtidos utilizando um espectrofotômetro de RMN de ^{1}H de 500 MHz. Através da Equação 8, pode-se determina a conversão em ésteres metílicos, onde utiliza a razão entre a área do sinal do singleto (δ 3,5-4,0 ppm) dos prótons da metila, diretamente ligada à carboxila do éster metílico (CH_3OCO-), e a área dos sinais do tripleto (δ 2,40-2,50 ppm) dos prótons metilênicos α-carbonílicos (-$OCOCH_2$-), e por fim, multiplicada pelo fator 2/3, que corresponde à quantidade de átomos de hidrogênios presentes na molécula dos ésteres metílicos, ou seja, há dois hidrogênios α-carbonílicos e três hidrogênios metoxílicos, para igualar a área dos sinais dos prótons envolvidos (MEHER, 2006).

$$Conversão\ (\%) = \frac{2\ (\text{área do CH3})\ x\ 100}{3(\text{área do CH2})} \qquad \text{(Equação 8)}$$

4.8. Medida da estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa das amostras de óleo de fritura residual e do biodiesel foi determinada a partir do aparelho Rancimat 873, marca Metrohm-pensalab (Figura 16).



Figura 16. Aparelho Rancimat 873 utilizado para determinação da estabilidade oxidativa.

Para análise foram pesados 3g de óleo no tubo de reação que foi mantido a temperatura de 110°C, sob insuflação de ar de 20L/h, à medida que compostos voláteis são coletados durante o processo de degradação no reservatório de vidro com 50 mL de água destilada é obtido a curva de condutividade elétrica x tempo, automaticamente registrada com o decorrer da reação, para obter o período de indução (h). Todas as determinações foram obtidas em duplicata. Também foram realizados testes com temperatura de 100^{o}C e fluxo de ar de 10L/h.

4.9. Curva termogravimétrica (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) dos óleos e do biodiesel foram obtidas em um analisador térmico simultâneo TG/DTA, marca SHIMADZU, modelo DTG-60H, em atmosfera de nitrogênio, fluxo de 50 mL.min^{-1}, razão de aquecimento de 10°C.min^{-1}e intervalo de aquecimento de 25-600^{o}C, tanto para óleos quanto para o biodiesel, em cadinho de α-alumina (α-Al_2O_3) contendo aproximadamente 10 mg de amostra.

4.10. Viabilidade econômica da produção de biodiesel mediante a coleta de OFR por residências

A análise de viabilidade econômica para implantação de uma usina na cidade de Manaus foi realizada mediante os dados obtidos no estudo realizado por BARROS *et al.*,2009. A receita auferida pelo empreendimento e seus custos operacionais, tais quais custo fixo (despesa realizada que independe da produção) e custos variáveis (despesas que estão associadas diretamente a produção) foram determinados para dimensionar o nível de produção que garantisse um retorno mínimo do empreendimento. A partir desses dados foram calculados os indicadores econômicos, tais como, o Ponto de Nivelamento (PN) ou *Break-even*, que se traduz em uma técnica que estuda a relação entre custo fixo, custo variável e

lucros. Neste caso, correspondeu ao ponto onde a receita se iguala aos custos, conforme descrito na Equação 9.

$$PN = Q = CF / p - v \quad \text{(Equação 9)}$$

em que CF é o Custo Fixo; p é o preço por unidade vendida; Q é a quantidade produzida e vendida e ν é o custo variável por unidade de produto.

Além do Ponto de Nivelamento, outros indicadores se fizeram necessário estimar. Nesta perspectiva, estimou-se o período de retorno do investimento (*payback*), a taxa interna de retorno (TIR) e o valor presente líquido (VPL). Esses indicadores podem ser traduzidos do seguinte modo:

i) *Payback* (Equação 10):

$$T = R / I \quad \text{(Equação 10)}$$

em que o T é o tempo de retorno do capital investido; R é a receita líquida prevista do empreendimento e I é as despesas de investimento.

ii) Valor Presente Líquido (Equação 11):

$$VPL = \sum_{j=0}^{n} R_j (1+i)^{-j} - \sum_{j=0}^{n} C_j (1+i)^{-j} \quad \text{(Equação 11)}$$

em que Cj são os custos no final do ano j ou do período de tempo considerado; Rj é a Receita líquida no final do ano j ou do período de tempo considerado; I = taxa de desconto e n = duração do projeto, em anos, ou em número de períodos de tempo.

iii) Taxa Interna de Retorno (Equação 12):

$$\sum_{j=0}^{n} A_j (1+i)^{-j} = 0$$

$$\text{TIR} = \sum_{j=0}^{n} R_j (1+i)^{-j} - \sum_{j=0}^{n} C_j (1+i)^{-j} = 0 \quad \text{(Equação 12)}$$

em que Aj é a Receita líquida no final do ano j, sendo Aj = Rj – Cj; Rj é a Receita no final do ano j e Cj é o Custo no final do ano j.

iv) Análise de sensibilidade

Para análise de sensibilidade foi utilizado apenas o valor presente líquido (*VPL*) para verificar a viabilidade econômica do projeto da unidade de produção. Dessa forma, foi realizada uma análise de sensibilidade do *VPL* a uma variação de 10% e 15% sobre os preços do metanol e do catalisador, já que se apresentam como recursos de maior custo na formação de preços do processo de produção de biodiesel.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Coleta das amostras de óleo de fritura

As amostras de óleo de fritura foram coletadas, semanalmente, no restaurante universitário da UFAM, após o processo de fritura de peixe empanado, que tem duração de cerca de 6 horas, tendo início às 6:00 h em fogão industrial, sendo o óleo aquecido numa temperatura em média 190^{o}C. Os utensílios empregados na fritura são tachos esmaltados e panelas de alumínio, com capacidade de 5 litros de óleo, tendo o cuidado de sempre repor o óleo fresco para manter o volume. Nestes casos, o óleo utilizado é, principalmente, soja comercial. Ao final do processo são gerados em torno de 100 litros do resíduo de óleo de fritura. Isto porque o restaurante oferece mais de mil refeições diárias.

Deste modo, as amostras do restaurante foram codificadas como ORP, óleo de fritura residual de peixe, totalizando cinco amostras: ORP1, ORP2, ORP3, ORP4, ORP5. Outras que foram coletadas em residência foram codificadas como: ORR1, ORR2, ORR3, ORR4 e ORR5, além de duas amostras de fritura de pastel: ORPast$_1$ e ORpast$_{2.}$ De forma geral, as amostras apresentaram uma coloração entre amarelo e castanho, bem mais escurecida que o óleo de soja comercial. Esse aspecto pode indicar a intensidade de reuso das amostras no processo de fritura (Figura 17).

De acordo com LIMA (1994) e CHOE (2007), no decorrer do processo de fritura o óleo possui a tendência em escurecer pela absorção de pigmentos dos alimentos. Além disso, os óleos constituídos de ácidos graxos insaturados, como o óleo de soja, são susceptíveis a sofrer polimerização, formando polímeros com duplas conjugadas que absorvem luz azul promovendo um aumento da intensidade das cores laranja e marrom, como observado nas amostras.

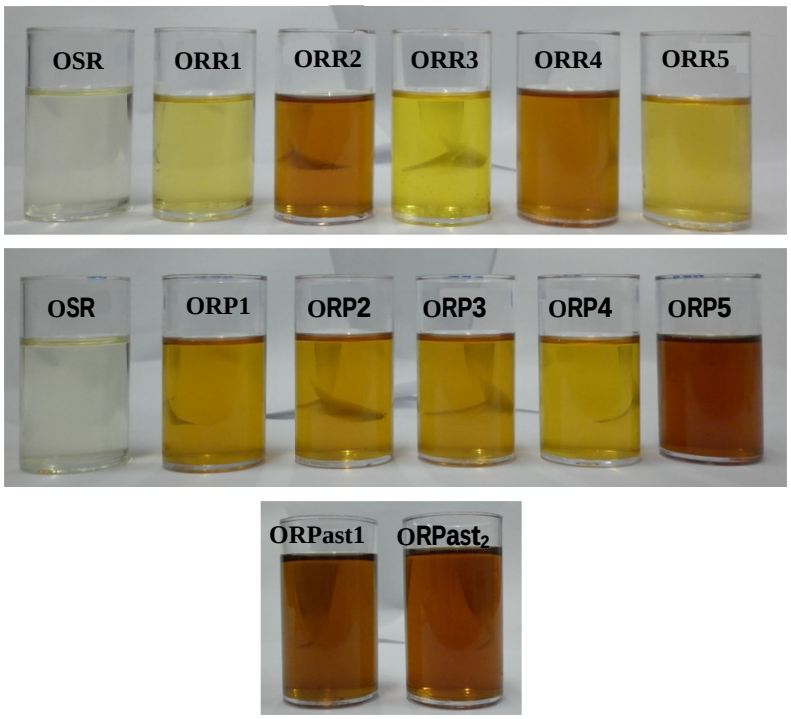


Figura 17. Aspecto visual dos óleos de fritura residuais coletados (ORP1, ORP2, ORP3,ORP4,ORP5,ORR1,ORR2,ORR3,ORR4,ORR5 e ORPast1 e ORPast2) comparado ao óleo de soja refinado (OSR).

5.2. Composição química do óleo de fritura por cromatografia gasosa

Para determinação da composição em ácidos graxos (% área) foram selecionadas três amostras de óleo de fritura residual, sendo eleito o óleo de soja refinado (OSR) para controle.

Da análise dos perfis cromatográficos foram identificados mais de 90% dos constituintes em ácidos graxos. As amostras de óleo residual (ORP, ORR e $ORPast_1$) apresentaram uma composição química análoga ao do óleo de soja refinado, com predominância de: ácido palmítico (C16:0), ácido oleico (C18:1) e ácido linoléico (C18:2), representando mais de 80% da composição desses óleos (Tabela 6).

Tabela 6. Média da composição (%) em ácidos graxos das amostras OSR, ORP1, ORR4 e ORPast1

Ácidos graxos	Amostras (% Área)			
	OSR	ORP1	ORR4	ORPast1
Mirístico (C14:0)	0,10	0,55	0,10	0,38
Palmítico (C16:0)	11,78	14,97	13,30	13,75
Palmitoléico (C16:1 *cis*-9)	0,09	0,66	-	1,83
Esteárico (C18:0)	3,74	5,22	3,61	3,59
Cis-vaccênico (C18:1 *cis*-11)	1,51	2,05	2,09	1,87
Oléico (C18:1 *cis*-9)	25,46	26,04	32,24	30,72
Linoléico (C18:2 *cis*-9,12)	52,69	40,87	43,87	41,66
Behênico (C22:0)	0,46	0,50	0,54	-
Total identificado	95,83	90,86	95,75	93,80
Saturados	16,08	21,24	17,55	17,71
Insaturados	79,75	69,62	78,20	76,08
Massa molar média ($g.mol^{-1}$)	820	763	814	786

Foi também observado um ligeiro aumento no teor de ácidos graxos saturados, bem como uma redução dos ácidos insaturados nas amostras de óleo de fritura, que pode ser atribuído à oxidação. JORGE *et al.* reportaram que após o processo de fritura a natureza química do óleo é alterada, ocorrendo perdas nutricionais com redução principalmente de ácidos graxos insaturados, como os ácidos linoléico e linolênico. De fato, existe uma tendência dos óleos vegetais elevarem os teores de ácidos graxos saturados com o longo período de fritura (CORSINI *et al.*,2008; SANIBAL e FILHO, 2000).

5.3. Caracterização fisico-química dos óleos residuais de fritura

A Tabela 7 resume os valores obtidos na caracterização físico-química das amostras (ORP, ORR e ORPast). O óleo de soja refinado (OSR) foi empregado como referência para as determinações dos parâmetros de qualidade das amostras coletadas.

Tabela 7. Caracterização química das amostras de óleo residual e OSR

AMOSTRAS	Caracterização físico-química				
	Índice de Acidez (mg KOH.g^{-1})	Ácidos Graxos Livres (% ácido oléico)	Índice de Saponificação (mg KOH.g^{-1})	Índice de Iodo (g I_2.100g^{-1})	Índice de Peróxido (meq O_2.g^{-1})
OSR	0,25 ±0,00	0,13±0,002	173,9±0,14	108,08±1,39	2,79±0,03
ORP1	1,26±0,16	0,63±0,078	177,8±15,24	97,56 ±0,20	8,05±3,48
ORP2	0,90±0,16	0,45±0,080	174,9±17,18	97,21±0,90	8,05±3,49
ORP3	0,80±0,01	0,40± 0,010	226,6±1,14	106,17±2,53	8,04±2,01
ORP4	1,87±0,03	0,94±0,003	228,6±2,44	101,17± 0,73	9,96±5,30
ORP5	1,41 ±0,17	0,71±0,004	188,3±2,47	99,34±0,66	6,68±1,17
ORR1	0,82 ±0,18	0,41±0,090	142,2±13,44	95,68 ±2,73	3,35±1,20
ORR2	0,92 ±0,01	0,46±0,090	154,2±3,96	96,87 ±2,44	15,38±1,20
ORR3	0,90 ±0,30	0,45±0,150	183,5±19,27	85,96±2,13	5,98±0,10
ORR4	1,44±0,18	0,72±0,090	177,1±3,39	98,66±1,33	17,91±0,02
ORR5	1,77±0,17	0,89±0,090	148,5±17,18	90,39 ±1,81	3,98±1,98
ORPast1	1,30±0,18	0,65±0,090	111,10±2,05	105,10±2,41	13,13±1,10
ORPast2	1,55±0,01	0,78±0,003	110,13±2,60	102,83±2,60	13,41±2,33

5.3.1. Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado para avaliar a qualidade do óleo, bem como as alterações decorrentes de reações hidrolíticas. Na Figura18 pode-se observar que os valores de acidez apresentaram uma variabilidade, de 0,78 a 1,87 KOH/g de óleo, todos superiores ao do óleo de soja refinado, decorrentes do aquecimento que os óleos foram submetidos, além do tipo de alimento que foi utilizado na fritura, a saber, no restaurante, peixe empanado;

residência, frituras diversas e pastelaria, fritura de pastel e salgados. Além das temperaturas empregadas no processo, o reuso do óleo e a umidade presente nesses alimentos altera consideravelmente a presença de ácidos graxos livres (JORGE *et al.*, 2005).

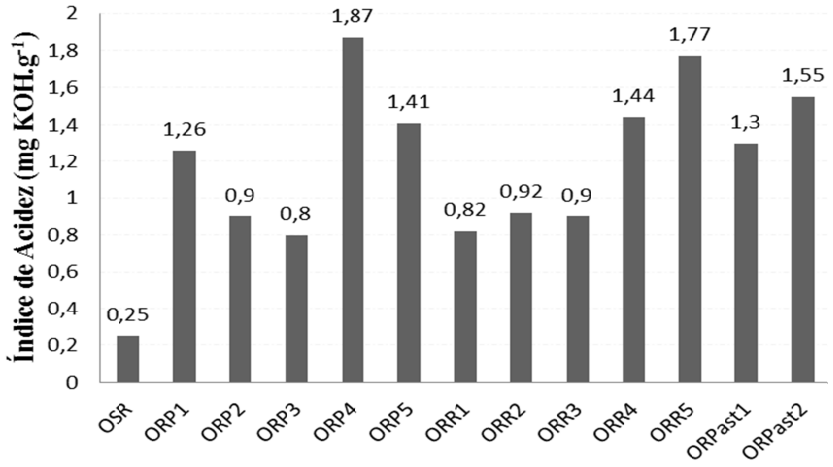


Figura 18. Índice de acidez do óleo de soja refinado (OSR) e das amostras de óleo de fritura residual de: restaurante (ORP1-ORP5); residência (ORR1-ORR5) e pastelaria (ORPast1 e ORPast2).

A partir do índice de acidez é possível obter a percentagem de ácidos graxos livres (% de ácido oléico) presentes nas amostras (Figura 19), alcançando níveis superiores ao OSR e abaixo de 1%. As amostras de restaurante tiveram em média 0,63% de ácidos graxos livres. Esses valores são devido à reposição de óleo fresco no decorrer da fritura, que reduz os valores de acidez e a duração do processo contribuiu para esse valor (7 horas de fritura). As amostras de residência apresentaram menor índice (em média 0,59% em ácidos graxos livres) revelando pouca hidrólise, sendo a coloração amarelo-claro indicativa de pouco reuso do óleo. Por outro lado, índices de 0,72% para as amostras de fritura de pastel são causada pelo reuso por vários dias, apresentando uma coloração amarelo escuro, indicativa de um número maior de reuso, bem como a polimerização do óleo.

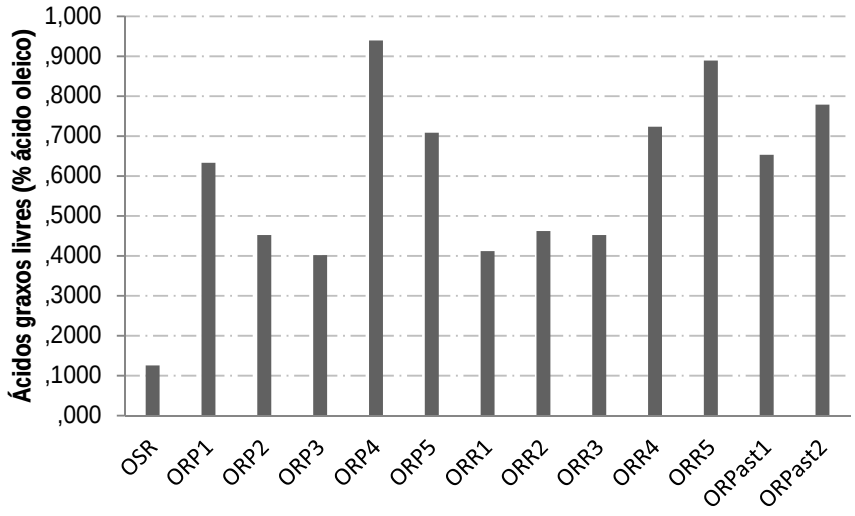


Figura 19. Percentagem em ácidos graxos livres do óleo de soja refinado (OSR) e das amostras de óleo de fritura residual de: restaurante (ORP1-ORP5); residência (ORR1-ORR5) e pastelaria (ORPast1 e ORPast2).

MENDONÇA e colaboradores (2008) avaliaram as alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no Distrito Federal e constatou que o índice de acidez eleva-se com o tempo de fritura, onde após quatro dias houve aumento da acidez de 0,14% para 0,91%. Do mesmo modo foi verificado por CELLA e colaboradores (2002) para o comportamento do óleo de soja em fritura de alimento de origem vegetal em um restaurante universitário que, no decorrer de 30 horas de reuso, obteve índices no intervalo de 0,05 a 0,2% em ácido oléico.

Importa que as amostras possuam índices de acidez inferior a 1%, valor limite recomendado pela ANVISA para o reuso de óleo em fritura para consumo humano. Neste patamar, é possível aproveitar o resíduo para biodiesel, fazendo uso da transesterificação via catálise alcalina. Valores acima de 1% de ácidos graxos livres nos óleos reduzem os rendimentos da reação de transesterificação via catálise alcalina, por reações secundárias de saponificação. (MENGYU *et al*, 2009; LEUNG e GUO, 2006).

5.3.2. Índice de saponificação

Os índices de saponificação, Figura 20, determinados para os óleos de fritura apresentaram valores entre 102,83 a 228,6 mg KOH.g^{1}.

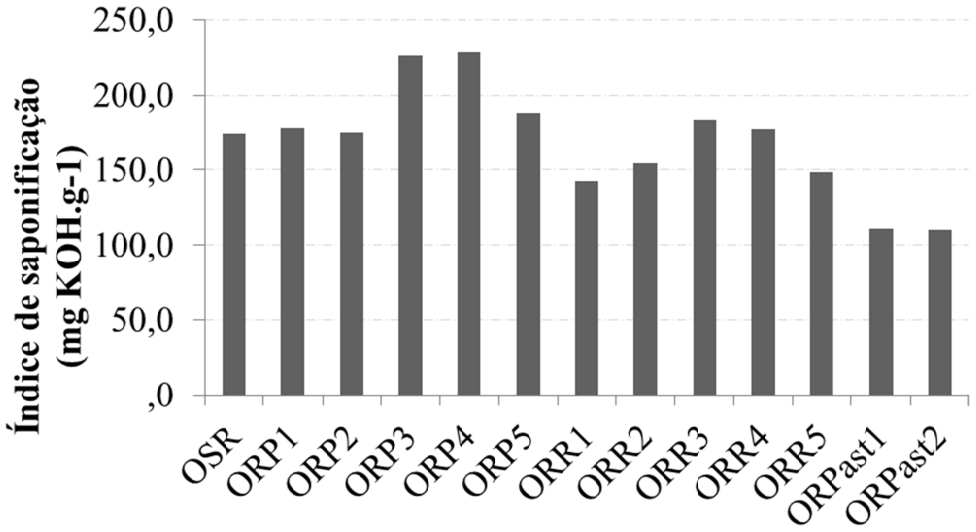


Figura 20. Índice de saponificação das amostras de soja refinado (OSR)e das amostras de óleo de fritura residual de: restaurante (ORP1-ORP5); residência (ORR1-ORR5) e pastelaria (ORPast1 e ORPast2).

De acordo com ENCINAR *et al* (2007), essa determinação é útil para a verificação da massa molar média do óleo e também para verificar adulteração por outros óleos com índice de saponificação bem diferentes. PHAN (2008) relata que amostras de óleo de fritura coletadas em restaurantes no Vietnan possuíam valores entre 264 a 272 mg KOH/g de óleo, obtendo valores para massa molecular de 670,1 a 694,3 g.mol^{-1}, inferiores a outras amostras de óleo de fritura.

5.3.3. Índice de peróxido

A análise permite determinar o nível de oxidação dos óleos após o processo de fritura. Os índices de peróxido foram superiores ao do óleo de soja refinado (Figura 21), pois este índice indica o grau de oxidação da amostra, devido à presença de produtos primários de oxidação, como peróxidos e hidroperóxidos.

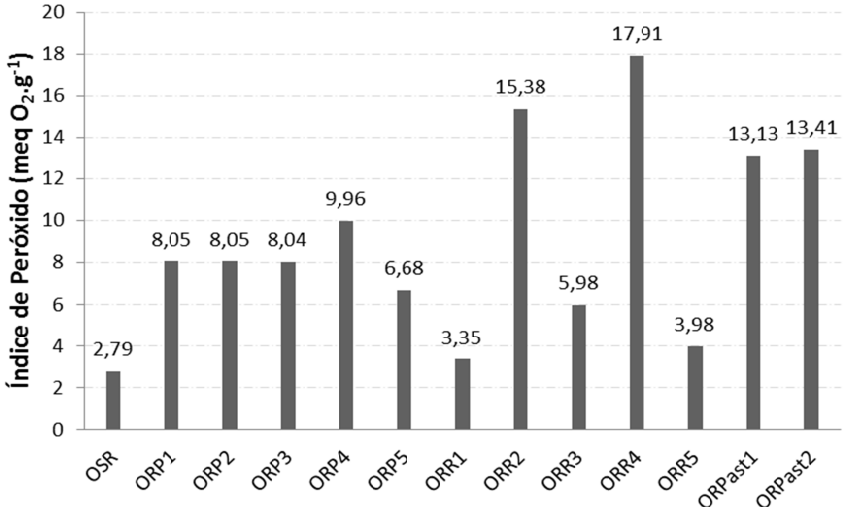


Figura 21. Índice de peróxido do óleo de soja refinado (OSR)e das amostras de óleo de fritura residual de: restaurante (ORP1-ORP5); residência (ORR1-ORR5) e pastelaria (ORPast1-2).

A maioria das amostras apresentaram valores abaixo do recomendado pela ANVISA, 10 meq/Kg, para o consumo, com exceção das amostras ORR2, ORR4, ORPast1 e ORPast2, mais oxidadas, devido a uma maior exposição aos processos oxidativos.

De acordo com estudos de LIMA e GONÇALVES (1994) esse índice aumenta no início do processo de fritura até próximo de 20 horas e depois decresce, pois os hidroperóxidos são muito instáveis e se decompõem em compostos voláteis secundários (aldeídos). De fato, todos os óleos de fritura analisados apresentaram odores característicos de rancidez, devido à oxidação.

5.3.4. Índice de iodo

A Figura 22 mostra valores inferiores ao óleo de soja refinado (108,08 I_2. $100g^{-1}$), com pouca variação em torno de 98,08 I_2. $100g^{-1}$. Esta diminuição indica que após a fritura, diminuiu o teor de ácidos graxos insaturados devido aos processos oxidativos ao longo da fritura e até mesmo a exposição de agentes oxidantes, e quanto menor a concentração de ácidos graxos insaturados menor o valor do índice de iodo.

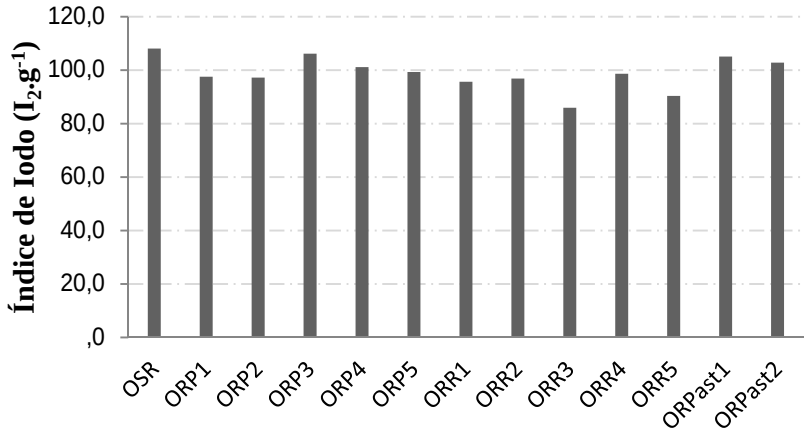


Figura 22. Índice de iodo do óleo de soja refinado (OSR)e das amostras de óleo de fritura residual de: restaurante (ORP1-ORP5); residência (ORR1-ORR5) e pastelaria (ORPast1-ORPast2).

MOGHARBEL e FREITAS reportaram em seus estudos a influência do aquecimento sobre o índice de iodo do óleo de soja, e obteve a redução gradativa com o período de 72 horas de aquecimento; GORBURDHUN *et al.* mostraram o efeito de diferentes alimentos na qualidade do óleo de soja e também a diminuição do valor do índice de iodo, pois reações de polimerização, ciclização e oxidação ocorrem nas duplas ligações favorecendo o aumento de ácidos graxos saturados.

5.4. Caracterização física dos óleos: viscosidade e densidade

Na Tabela 8 estão os parâmetros físicos, viscosidade cinemática e densidade, dos óleos de fritura e de soja, no intuito de verificar a influência das alterações químicas sobre essas propriedades.

Tabela 8. Viscosidade cinemática e densidade das amostras de óleo de fritura e óleo de soja refinado

Amostras	Viscosidade ($mm^2.s^{-1}$)	Densidade ($g.cm^{-3}$)
OSR	32,48	0,9185
ORP1	35,05	0,9212
ORP2	37,66	0,9211
ORP3	35,49	0,9221
ORP4	37,33	0,9185
ORP5	37,25	0,9203
ORR1	34,92	0,9178
ORR2	38,05	0,9165
ORR3	36,75	0,9146
ORR4	37,99	0,9192
ORR5	36,76	0,9150
$ORPast_1$	84,61	0,9351
$ORPast_2$	71,99	0,9307

A Figura 23 apresenta os valores obtidos da viscosidade cinemática para melhor visualização das alterações dos óleos de fritura de restaurante, residência e pastelaria.

Pode-se observar que os óleos de restaurante e residência apresentaram valores de viscosidade bem aproximados, em média, 36,7 $mm^2.s^{-1}$, valor não muito diferente ao de soja refinado, 32,48 $mm^2.s^{-1}$, enquanto que o óleo de fritura de pastel possui o dobro da viscosidade, em média, 78,3 $mm^2.s^{-1}$ em relação as demais amostras.

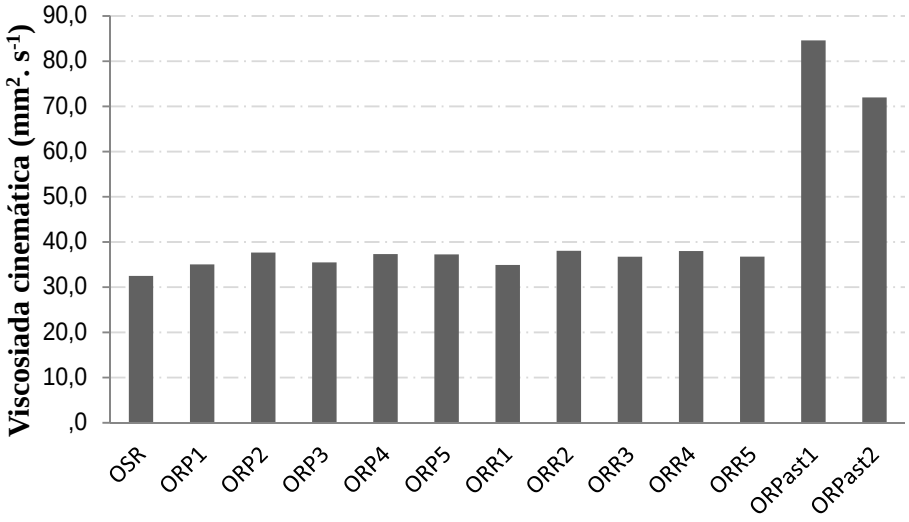


Figura 23. Viscosidade cinemática do óleo de soja refinado (OSR) e das amostras de óleo de fritura residual de: restaurante (ORP1-ORP5); residência (ORR1-ORR5) e pastelaria (ORPast1-ORPast2).

A maior viscosidade está relacionada ao longo período de fritura (4 dias), devido o processo de polimerização do óleo, que formam moléculas maiores que aumentam a viscosidade, e também, favorece o escurecimento dos óleos. MALACRIDA e JORGE observaram que os óleos submetidos a longos períodos de fritura aumentam sua viscosidade devido à polimerização dos óleos. GERTZ (2000) menciona que a viscosidade dos óleos de fritura não depende somente da polimerização, mas também da composição em ácidos graxos dos óleos. Fato comentado por CANAKI e SANLI que relataram que a viscosidade aumenta com aumento da cadeia graxa e diminui com aumento de insaturações. LIMA em seu estudo de avaliação da qualidade do óleo de soja notou que a viscosidade também pode aumentar com a incorporação de gordura saturada proveniente do alimento. A mesma tendência foi observada para densidade (Figura 24).

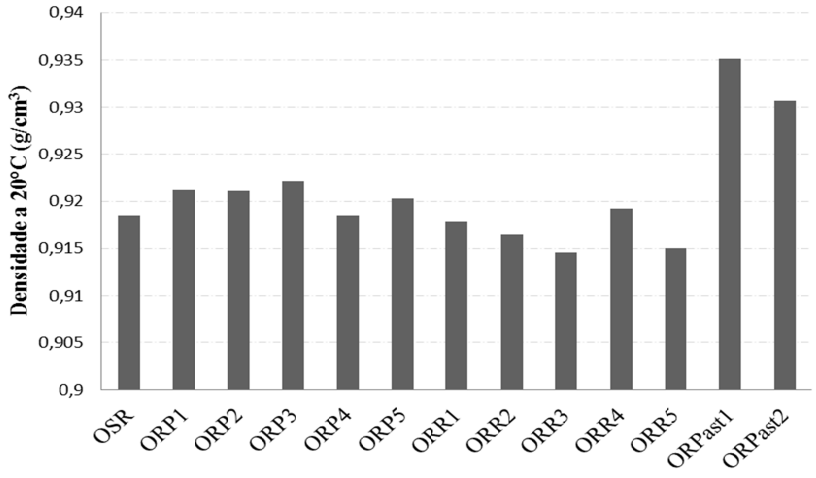


Figura 24. Densidade do óleo de soja refinado (OSR) e das amostras de óleo de fritura residual de: restaurante (ORP1-ORP5); residência (ORR1-ORR5) e pastelaria (ORPast1-ORPast2).

Foi observado que as amostras de restaurante e residência apresentaram em média 0,9186 $g.cm^{-3}$, valor aproximado ao óleo de soja refinado (0,9185 $g.cm^{-3}$), e valores superiores para as amostras de fritura de pastel, em média, 0,9329 $g.cm^{-3}$.

Porém a viscosidade e a densidade não permitiram diferenciar amostras degradadas do óleo de soja, somente houve uma alteração brusca dessas análises para amostras que tiveram um histórico de intenso reuso no processo de fritura, como o óleo de fritura de pastel, pois se pode inferir que a polimerização desse óleo influencia diretamente nas suas características.

5.5. Estabilidade oxidativa do óleo de fritura residual

A estabilidade oxidativa foi realizada para avaliar a resistência à oxidação dos óleos e inferir o grau de deterioração do óleo. O estudo foi realizado empregando duas temperaturas, 100 ^{o}C e 120 ^{o}C, com fluxo de ar de 20L/h, para verificar o comportamento da estabilidade dos óleos frente a variação da temperatura (Tabela 9).

Tabela 9. Estabilidade oxidativa (h) dos óleos de fritura residual a temperatura de 100 ^{o}C e 120 ^{o}C e fluxo de ar 20L/h.

Amostras	**Estabilidade oxidativa (h)**	
	100^{o}C	**110^{o}C**
OSR	9,64	5,80
ORP1	5,89	3,25
ORP2	5,34	2,89
ORP3	6,51	4,15
ORP4	7,89	4,41
ORP5	10,82	5,81
ORR1	10,59	5,97
ORR2	14,61	7,89
ORR3	2,26	1,56
ORR4	11,71	5,38
ORR5	15,87	7,38
ORPast$_1$	0,51	0,27
ORPast$_2$	0,78	0,37

Verifica-se que as amostras apresentaram variabilidade nos períodos de indução em ambas às temperaturas e o aumento de 10 °C na temperatura de trabalho favoreceu a redução de aproximadamente 50% no período de indução, devido ter promovido à aceleração no processo de degradação oxidativa.

As amostras de fritura de residência em relação às de restaurante e de pastelaria apresentou maior resistência à oxidação, pois o pouco tempo de reuso desse óleo pode ter contribuído para melhor estabilidade, pois é conhecido que a estabilidade oxidativa do óleo decresce com longos períodos de fritura (CORSINI e JORGE, 2006). As amostras de restaurante passaram por um período de fritura de 6 horas, enquanto os óleos de pastelaria foram empregados no processo de fritura por vários dias em temperaturas elevadas, que justifica a sua baixa resistência à oxidação, pois possui maior quantidade de compostos de

degradação. Dessa forma, foi possível verificar que as amostras de residência passaram por menos alterações durante a fritura do que às amostras de restaurantes e de pastelaria, pois a presença de compostos de degradação acelera o processo de oxidação diminuindo a estabilidade oxidativa dos óleos.

Além disso, outros fatores influenciam na estabilidade oxidativa, como presença de metais, a transferência de compostos do alimento para óleo podendo ter ação pró ou anti-oxidante; e a composição em ácidos graxos, pois os ácidos graxos poliinsaturados são mais susceptíveis à oxidação do que óleos que possuem uma maior quantidade de ácidos graxos saturados (LIMA, 1984). A Figura 25 apresenta o gráfico da estabilidade oxidativa para melhor visualização do efeito da temperatura.

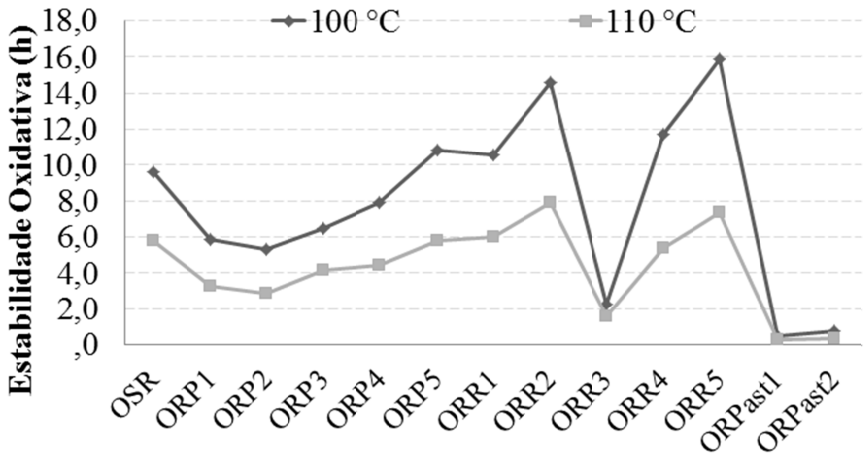


Figura 25. Estabilidade oxidativa (h) das amostras de OFR com variação da temperatura (100 ^{o}C a 110 ^{o}C) de aquecimento do aparelho Rancimat (fluxo de ar: 20 L/h).

A estabilidade oxidativa interfere no tempo de armazenamento do óleo, pois quanto maior a estabilidade mais resistente aos processos de oxidação. Observa-se que o principal fator (temperatura e fluxo de ar) é a temperatura que contribui na alteração dos resultados, pois foi verificado que o uso do fluxo de ar de 10L/h ou 20L/h não interfere nos resultados.

Porém, é aconselhável empregar a temperatura de 110^{o}C, pois os compostos voláteis são obtidos normalmente nessa temperatura (SILVA *et al*, 1999).

5.6. Viabilidade técnica da transformação de OFR em biodiesel

5.6.1. Reação de transesterificação dos óleos de fritura residuais

Para os testes reacionais de transesterificação foram escolhidas três amostras de óleo de fritura residual que representasse o resíduo de fritura de restaurante, de residência e pastelaria, ORP1, ORR4 e ORPast1, respectivamente, e o óleo de soja (OSR) para efeito comparativo.

5.6.2. Reação de transesterificação em sistema de refluxo

Na Tabela 10 estão os resultados dos testes reacionais, variando a concentração dos catalisadores NaOH e KOH (0,5% e 1,0%) e o tempo de reacional (60 e 120 min), realizado para avaliar a melhor conversão em ésteres metílicos do óleo de fritura residual.

Tabela 10. Estudo do processo de transesterificação via catálise alcalina com NaOH e KOH da amostra de OFR = ORR4 (0,72% de acidez, 1:6 óleo: metanol, 65 ^{o}C).

Ensaio	Concentração de catalisador (%)	Tempo (min)	Rendimentos RMN ^{1}H (%)	
			NaOH	KOH
1	0,5	60	79,60	74,70
2	1,0	60	88,20	83,80
3	0,5	120	78,60	76,90
4	1,0	120	88,90	81,80

Mediante o estudo pode-se verificar que não há diferença entre os catalisadores NaOH e KOH, pois ambos apresentaram rendimentos semelhantes em todas as condições reacionais.

E as melhores condições para reação de transesterificação é de fato a concentração de 1% para ambos os catalisadores e o tempo reacional de 60 minutos. GARCIA (2006) reportou em seu trabalho que não existem diferenças significativas no rendimento da reação de transesterificação utilizando hidróxido de sódio ou potássio. Porém, existe o fator custo na produção de biodiesel, pois o hidróxido de sódio possui menor preço no mercado que o hidróxido de potássio, contribuindo para seu maior uso na indústria de biodiesel. ENCINAR *et al* relataram que os catalisadores básicos (NaOH, KOH e metoxilato de sódio ($NaOCH_3$)) são tradicionalmente utilizados na reação de transesterificação empregando concentrações que variam de 0,5% a 1,5%. Nessas concentrações é esperado que ocorresse a conversão >90% em ésteres metílicos.

Com as condições otimizadas pelo estudo foram realizadas as reações de transesterificação das amostras OSR, ORP1, ORR4 e ORPast1 em ésteres metílicos, biodiesel, codificadas como BOSR, BORP1, BORR4 e BORPast1, empregando o 1% NaOH e tempo reacional de 60 minutos. Na Tabela 11, os produtos foram avaliados qualitativamente por meio da cromatografia em camada delgada (CCD), onde foram obtidos os fatores de retenção (Rf).

Tabela 11. Análise das amostras de óleo e ésteres metílicos por CCD.

COMPOSTOS	**Rf**
Óleo de Fritura (Triacilglicerol)	0,57
Ésteres metilicos(BOSR)	0,82
Ésteres metilicos (BORP1)	0,80
Ésteres metilicos (BORR4)	0,80
Ésteres metilicos ($BORPast_1$)	0,80

Os valores de Rfs para os ésteres metílicos foram similares para as amostras de óleo de fritura residual (Rf=0,80) e óleo de soja refinado (Rf=0,82). FROEHNER *et al.* (2007)

verificaram a conversão do óleo vegetal em ésteres por análise em CCD e obtiveram Rf=0,83 para ésteres metílicos de óleo de soja refinado e Rf=0,82 para ésteres de óleo de fritura. Os valores obtidos indicam que houve uma boa conversão em ésteres metílicos tanto para o óleo de soja refinado como para o óleo de fritura.A Figura 26 apresenta a conversão das amostras em ésteres metílicos determinada pelo RMN-^{1}H.

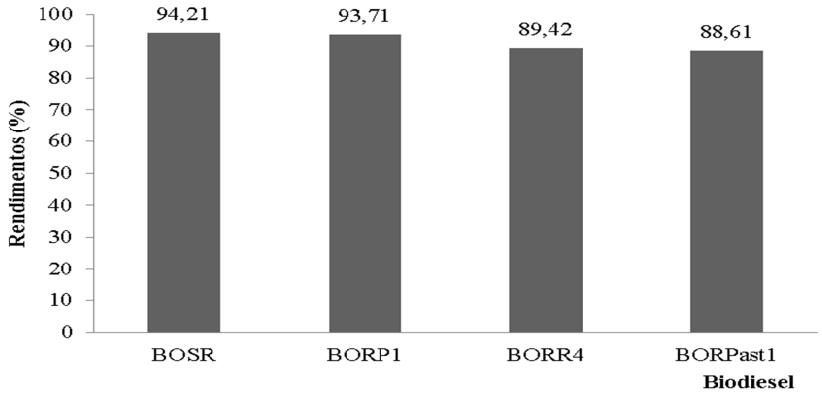


Figura 26. Conversão das amostras de óleo: OSR, ORR4, ORP1 e ORPast1 em biodiesel: BOSR, BORR4, BORP1 e BORPast1, respectivamente.

A amostra de fritura de restaurante apresentou uma boa conversão em ésteres metílicos, acima de 90%, sendo comparável à conversão de OSR, ficando as amostras de fritura de residência e de pastelaria, com uma conversão da ordem de 88%. Isto está diretamente relacionado com a qualidade da matéria-prima (OFR), pois todas as amostras apresentaram maiores níveis de degradação em relação ao OSR. A esse respeito, a amostra ORPast1 que possui elevados níveis de acidez (1,30 mg KOH/g), peróxido (13,13 meq O_2/Kg) e ácido graxo livres (0,65 %), que contribuíram para menor rendimento em ésteres metílicos entre as amostras. Foi observado também que essa amostra durante a lavagem formou bastante sabão, produto da saponificação. Contudo, os resultados confirmam que a via catalítica empregada é apropriada para o processamento dos óleos residuais de fritura em biodiesel com baixo valor de acidez. Após a reação foi verificado que ocorreu a redução da

densidade das amostras após a transesterificação, em média 0,8820 g.cm^{-3}, devido à transformação das cadeias de triacilglicerol em ésteres metílicos.

5.6.3. Reação de transesterificação em reator PARR

Após as reações de transesterificação em escalada laboratorial foram realizados ensaios em reator PARR, em batelada, que simula a escala industrial permitindo o processamento de um volume maior de óleo.

-Reação com hidróxido de sódio

As amostras de óleo de fritura e óleo de soja foram submetidas ao processo de transesterificação metanólica com catalisador 1% NaOH, 1:6 (óleo:álcool), a temperatura de 70^{o}C, temperatura mínima de trabalho do reator e tempo reacional de uma hora.

As amostras de biodiesel foram analisadas qualitativamente pela cromatografia em camada delgada (CCD). Na Figura 27 observa-se que houve boa conversão das amostras em biodiesel (ésteres metílicos).

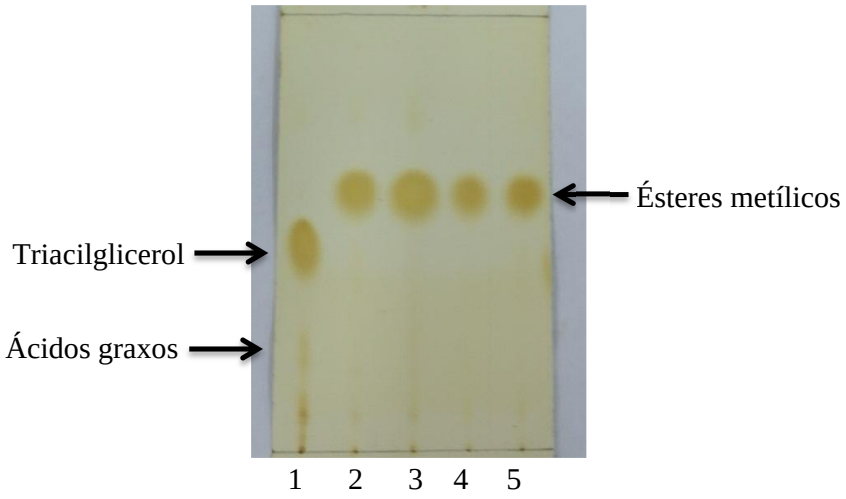


Figura 27. Análise de cromatografia em camada delgada (CCD) das amostras de biodiesel obtidas no reator PAAR: 1-OFR, 2-BORP1, 3-BOSR, 4-BORPast1 e 5-BORR4.

A Tabela 12 apresenta os valores obtidos para conversão em ésteres metílicos (BOSR e BORP1, BORR4, BORPast1) obtidos por RMN-1H das amostras de óleo, bem como o rendimento em massa que refere-se a relação da massa final com a massa inicial.

Tabela 12. Conversão das amostras de óleo: OSR, ORR4, ORP1 e ORPast1 em biodiesel: BOSR, BORR4, BORP1 e BORPast1, respectivamente. (1% NaOH, 1:6 (óleo: álcool), 70 ^{o}C e 60 minutos)

Amostras	**Rendimento (%) massa**	**Rendimento (%) RMN-^{1}H**	**Densidade (g.cm^{-3})**
BOSR	95,00	88,70	0,8784
BORP1	75,52	85,39	0,8818
BORR4	79,00	87,82	0,8815
BORPast$_1$	58,06	87,17	0,8793

Observa-se na Tabela 12 que as amostras de biodiesel de óleo de fritura apresentaram rendimentos em massa inferior ao biodiesel de óleo de soja refinado (BOSR), pois durante o processo de purificação houve uma grande formação de sabão que contribui para perda de massa de biodiesel. Entre as amostras, a BORPast$_1$ apresentou menor rendimento em massa.

O rendimento em ésteres metílicos obtidos para as amostras de biodiesel de óleo de fritura foram semelhante ao rendimento obtido a partir do óleo de soja refinado, em média 87 % de rendimento. Após a transesterificação as densidades das amostras ficaram em torno de 0,8800 g.cm^{-3}. Alguns fatores podem ter favorecido a esses rendimentos, pois no preparo do catalisador NaOH em metanol há formação de água, e sua presença no meio reacional favorece a hidrólise e formação de ácidos graxos que desencadeia as reações de saponificação. Além disso, o aumento da temperatura no reator (70 ^{o}C) pode ter colaborado para formação de sabão e redução do rendimento em ésteres metílicos. A Figura 28 apresenta o gráfico para melhor visualização dos resultados.

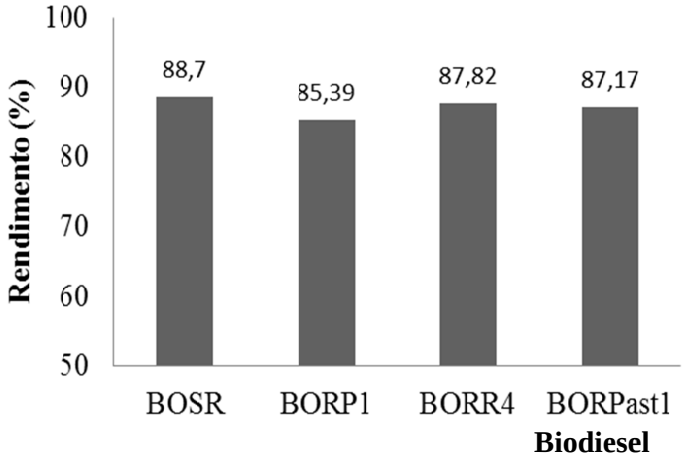


Figura 28. Rendimento em ésteres metílicos por RMN-^{1}H das amostras BOSR, BORP1, BORR4 e BORPast1 (1% NaOH, 1:6 (óleo: metanol), 70 ^{o}C e 60 minutos).

-Reação com metoxilato de sódio

Foram realizados ensaios com metoxilato de sódio nas concentrações de 0,5% e 1% em massa do óleo, razão molar 1:6 (óleo:metanol) e tempo reacional de uma hora. A Tabela 13 apresenta os resultados da conversão das amostras de óleo de fritura e óleo de soja em biodiesel.

Tabela 13. Conversão das amostras de óleo: OSR, ORR4, ORP1 e ORPast1 em biodiesel: BOSR, BORR4, BORP1 e BORPast1, respectivamente. (0,5% e 1% de NaOCH3, 1:6 (óleo: metanol), 70^{o}C e 1 hora)

Amostras	**Rendimento (%) massa**	**Rendimento (%) RMN-^{1}H**	**Densidade (g.cm^{-3})**
1% $NaOCH_3$			
BOSR	97,71	94,76	0,8796
BORP1	87,11	93,42	0,8733
BORR4	87,91	92,12	0,8754
$BORPast_1$	80,14	90,70	0,8757
0,5% $NaOCH_3$			
BOSR	88,80	95,24	0,8664
BORP1	87,60	94,25	0,8725
BORR4	85,45	94,60	0,8587
$BORPast_1$	54,84	93,40	0,8583

Foram obtidos rendimentos em ésteres metílicos superiores a 90 % para todas as amostras, sendo que na concentração de 0,5 % já são obtidos rendimentos satisfatórios. Pode-se observar também que os rendimentos mássicos foram acima de 80% para todas as amostras, com exceção da amostra BORPast1, devido maior formação de sabão que colaborou para diminuição do rendimento. Porém foi observado que o uso do metoxilato facilitou o processo de purificação, devido ser isento de água. MAHAJAN e colaboradores relataram que o metoxilato é o melhor catalisador básico para transesterificação do que os hidróxidos, principalmente, pela ausência de água que previne a formação de sabão. No entanto, os hidróxidos são mais empregados na indústria de biodiesel devido ao seu baixo custo. A Figura 29 apresenta o gráfico para melhor visualização dos resultados da conversão em biodiesel.

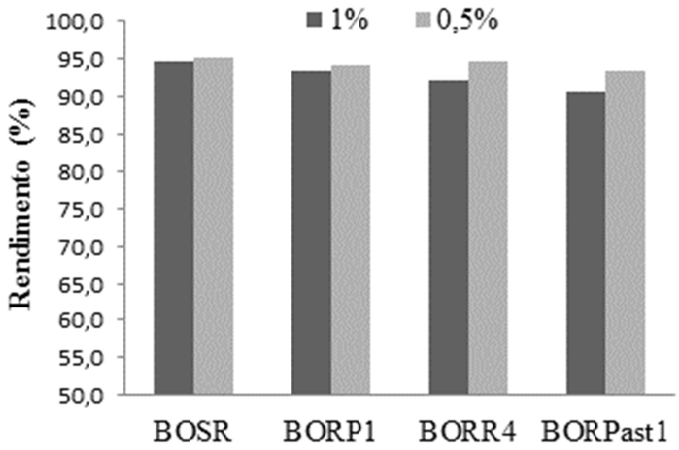


Figura 29. Conversão das amostras de óleo: OSR, ORR4, ORP1 e ORPast1 em biodiesel: BOSR, BORR4, BORP1 e BORPast1, respectivamente. (0,5% e 1% de $NaOCH_3$, 1:6 (óleo: metanol), 70 ^oC e 1 hora).

5.7. Caracterização do biodiesel de óleo de fritura residual coletado na cidade de Manaus

Foram selecionadas as amostras de biodiesel: BOSR, BORR4, BORP1 e $BORPast_1$ transesterificadas via catálise alcalina (1% NaOH) no reator PARR.

5.7.1. Espectroscopia na região do infravermelho

A análise foi realizada para mostrar o perfil espectroscópico das amostras óleo de fritura antes da transesterificação, e comparar com o espectro do biodiesel. Devido às semelhanças entre os espectros de infravermelho entre as amostras de óleo de fritura e óleo de soja refinado, foi escolhido somente um único espectro para representar todas as amostras. O mesmo foi empregado para as amostras de biodiesel. As Figuras 30 e 31 apresentam os espectros de infravermelho para as amostras de óleo e do biodiesel de óleo de fritura.

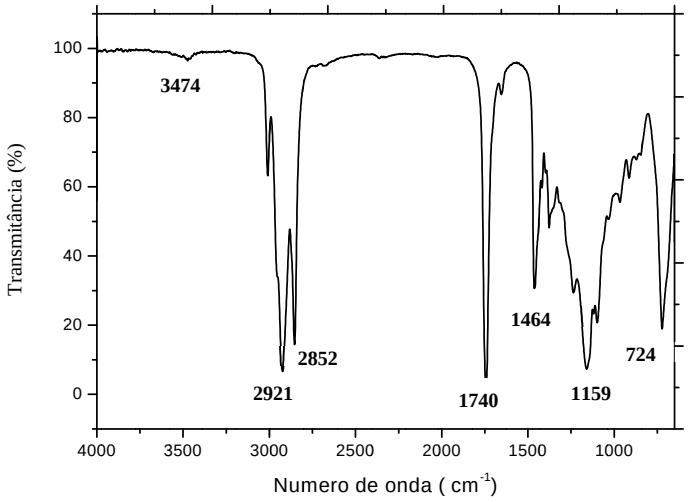


Figura 30. Espectro de infravermelho representativo para amostras de OFR.

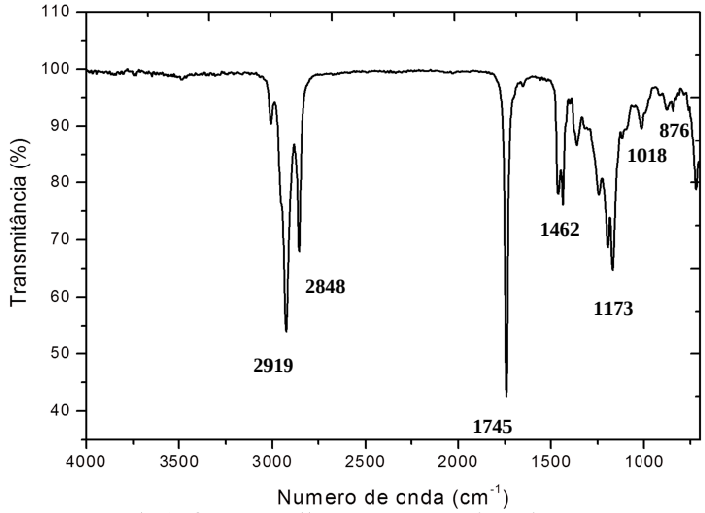


Figura 31. Espectro de infravermelho representativo dos ésteres metílicos das amostras de OFR.

Analisando os dois espectros observar-se que em 3474-3479 cm^{-1}à vibração de estiramento da ligação O-H, bandas com baixa intensidade, indicam que os óleos de fritura e os ésteres metílicos possuem baixo teor de água e de acidez. As bandas em 2921-2850cm^{-1}são referentes às vibrações de estiramentos assimétricos ($\nu_{as}CH_2$) e simétricos (ν_sCH_2) do grupo metileno. Na região de 1740-1745 cm^{-1} aparece a banda com forte intensidade atribuída à vibração de estiramento do grupo carbonila ($\nu_{as}C=O$). As bandas em 1464-1462 cm^{-1} com média intensidade foram atribuídas às deformações angulares simétricas no plano do grupo metileno (δ_s CH_2). Em 1376-1359 cm^{-1} aparecem bandas com intensidade baixa referente à deformação angular simétrica C-H do grupo metila (CH_3). As bandas dos grupos funcionais dos ésteres, C-(C=O)-O, aparecem em 1239-1249 cm^{-1} e 1159-1173 cm^{-1}, a primeira envolve o estiramento da ligação oxigênio e o carbono, acoplada ao estiramento da ligação C-C e a segunda ao estiramento da ligação entre O-C. No espectro do biodiesel aparecem bandas em 1018-876 cm^{-1}que são atribuídas ao estiramento assimétrico da ligação carbono-oxigênio, característicos de ésteres metílicos.

5.7.2. Medida da estabilidade oxidativa do biodiesel

Para avaliar a resistência à oxidação foi realizada a medida da estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel. A Tabela 14, apresenta os resultados nas condições de fluxo de 10L/h e 20L/h e temperatura de 100 ^oC e 110 ^oC.

Tabela 14. Estabilidade oxidativa do biodiesel pelo método Rancimat

Condições	Biodiesel			
	BOSR	BORP1	BORR4	BORPast1
110 °C; 20L/h	3,54	2,75	1,88	0,39
110 °C; 10L/h	3,25	2,28	1,70	0,35
100 °C; 20 L/h	7,86	6,55	7,98	0,51

Observa-se que as amostras de biodiesel de fritura apresentaram menores valores de estabilidade oxidativa do que o biodiesel de óleo de soja, pois a estabilidade do biodiesel está inteiramente ligada com a qualidade inicial da matéria-prima. No decorrer da fritura a presença de antioxidantes reduz, e a presença de compostos de degradação diminui a estabilidade do biodiesel. De acordo com FERRARI *et al*. (2005), que avaliou a estabilidade oxidativa de biodiesel obtido pela etanólise dos óleos de soja neutro, refinado, usado em fritura e óleo parcialmente hidrogenado utilizado em fritura, verificou que o biodiesel de óleo neutro possuiu maior estabilidade, seguido pelo óleo refinado, e, por último, os biodieseis obtidos de óleo refinado e hidrogenado usado em fritura. Esta ordem está relacionada com a presença de antioxidantes, o grau de insaturações das cadeias graxas e ao processo termooxidativos do processo de fritura que foram submetidos. Fato, observado nas amostras analisadas.

Além disso, foi observado que o fluxo de ar de 10 ou 20 L/h não influenciou no resultado e somente a variação da temperatura alterou significativamente os valores da estabilidade oxidativa, pois na metodologia padrão a temperatura de trabalho é de 110 ^{o}C e fluxo de 10 L/h, e o valor recomendado pela ANP para estabilidade oxidativa é de 6 horas. As amostras não se adequam a essa recomendação. Pode ser sugerido o uso de agentes antioxidantes que inibam a oxidação durante o armazenamento, ou o uso imediato desse combustível para não ter problemas de degradações oxidativa em longos períodos de armazenamento.

5.7.3. Curva termogravimétrica do óleo e do biodiesel de OFR

As curvas termogravimétricas foram realizadas para verificar a estabilidade térmica do biodiesel. Como as amostras de biodiesel obtido apresentaram semelhanças nas curvas termogravimétricas, foram selecionadas as amostras de biodiesel obtida no reator, via catálise

alcalina com NaOH. São elas, BOSR, BORP1, BORR4 e BORPast$_1$. A Figura 32 apresenta a curva termogravimétrica do biodiesel obtido a partir do óleo de soja refinado (BOSR).

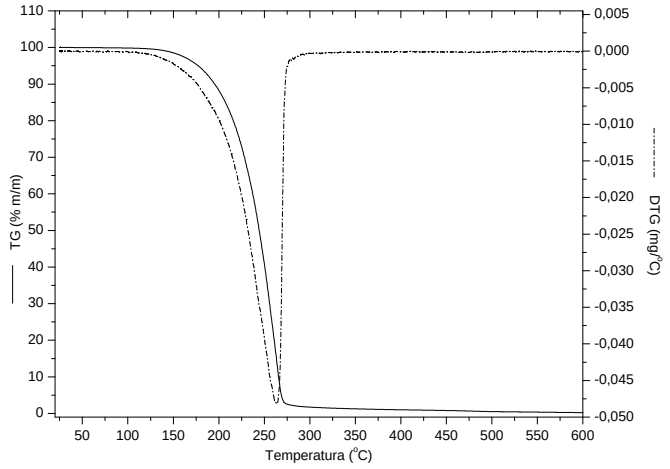


Figura 32. Curva TG/DTG do biodiesel BOSR em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10 ^{o}C.min^{-1}.

A curva TG/DTG da amostra BOSR mostra decomposição em único estágio decorrente à volatilização dos ésteres metílicos. A amostra apresenta estabilidade térmica na faixa de temperatura até 139 ^{o}C, na qual a massa permanece inalterada. Após essa temperatura inicia a decomposição, na faixa de temperatura de 139^{o}C a 255 ^{o}C, com perda de 97,8% em massa. Acima da temperatura de 255°C há um resíduo de 2,2% de massa, que pode ser atribuída a subprodutos da reação e ao óleo que não reagiu. A termogravimetria derivada (DTG) apresenta a temperatura de 260 °C como máxima perda de massa.

A Figura 33 apresenta a curva termogravimétrica (TG) do biodiesel obtido a partir do ORP1 que apresenta a decomposição em único estágio referente à volatilização dos ésteres metílicos, entre a faixa de temperatura de 128°C a 279°C, ocorreu a perda de 82,3 % de massa.

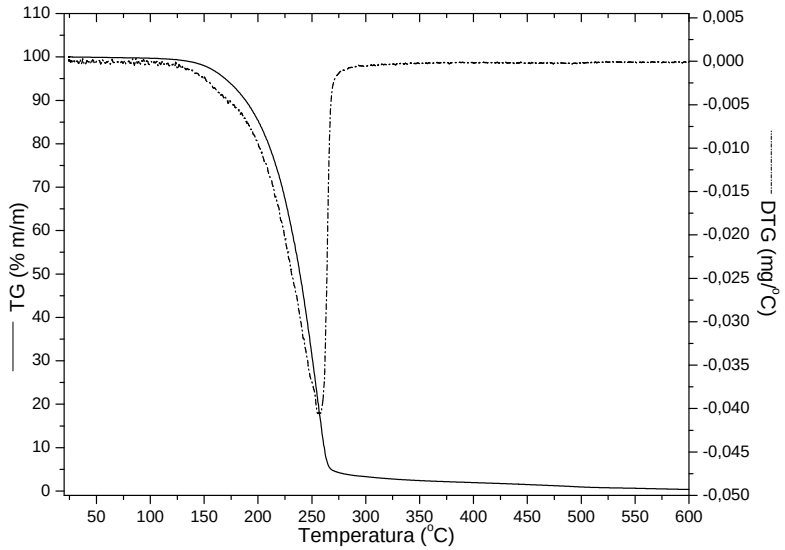


Figura 33. Curva TG/DTG do biodiesel BORP1em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10 $^{o}C.min^{-1}$.

Acima de 279°C, somente observou 2,2% de resíduos, o que provavelmente está relacionado a subprodutos da reação presente na amostra ou mesmo óleo. A curva de DTG apresenta a temperatura de 260 °C como máxima perda de massa. Até a temperatura de 128 ^{o}C não há variação da massa.

A Figura 34 apresenta a curva termogravimétrica (TG) do biodiesel BORR4 que apresenta a decomposição em único estágio referente à volatilização dos ésteres metílicos, no intervalo de temperatura de 128°C a 275°C ocorrendo à perda de 95,5% de massa.

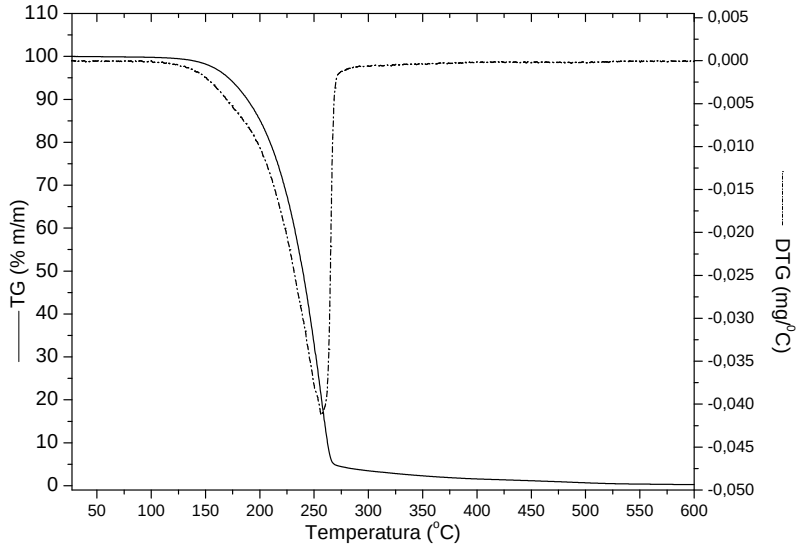


Figura 34. Curva TG/DTG do biodiesel BORR4 em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10 $^{o}C.min^{-1}$.

Pode-se observar que na faixa de 275°C a 400°C há um resíduo de 2,1% que pode ser atribuído a subprodutos da reação ou óleo residual. A curva de DTG apresenta a temperatura de 261°C como máxima perda de massa. Até a temperatura de 128^{o}C a massa permanece inalterada.

A Figura 35 mostra a curva termogravimétrica (TG) do biodiesel $BORPast_1$ que apresenta a decomposição em único estágio referente à volatilização dos ésteres metílicos, no intervalo de temperatura de 132°C a 263°C com perda de 88,2% de massa.

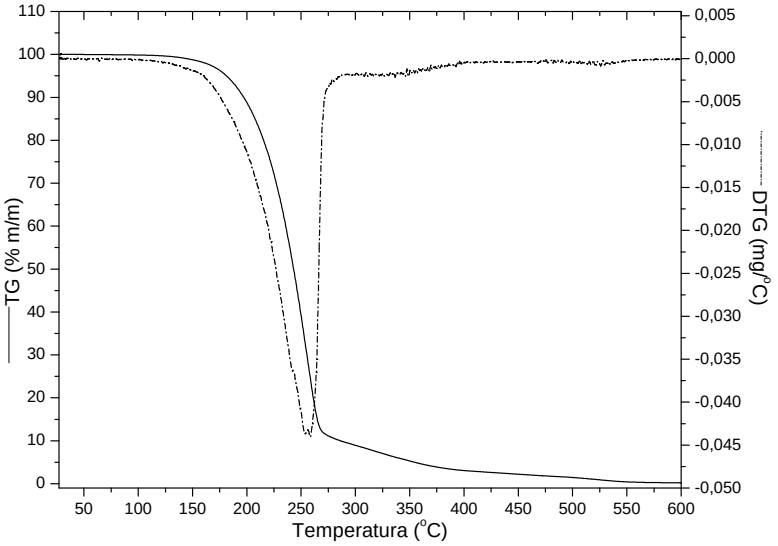


Figura 35. Curva TG/DTG do biodiesel BORPast1 em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10 $^{o}C.min^{-1}$.

A curva TG mostra que na faixa de 263^{o}C a 500^{o}C a perda de massa residual foi de 8,6 %, referente a subprodutos da reação e compostos poliméricos. A curva de DTG apresenta a temperatura de 250^{o}C como máxima perda de massa. Até a temperatura de 132°C não houve alteração na massa inicial.

As curvas termogravimétricas descreveram uma estabilidade térmica similar para as amostras de biodiesel, e decomposição em único estágio, referente à volatilização dos ésteres metílicos. Dentre as amostras de biodiesel, a obtida a partir do óleo de fritura de pastel foi a que apresentou maior quantidade de resíduo final. Pode-se observar pela Figura 36 as curvas termogravimétricas sobrepostas do biodiesel, BOSR, BORP1, BORR4 e $BORPast_1$.

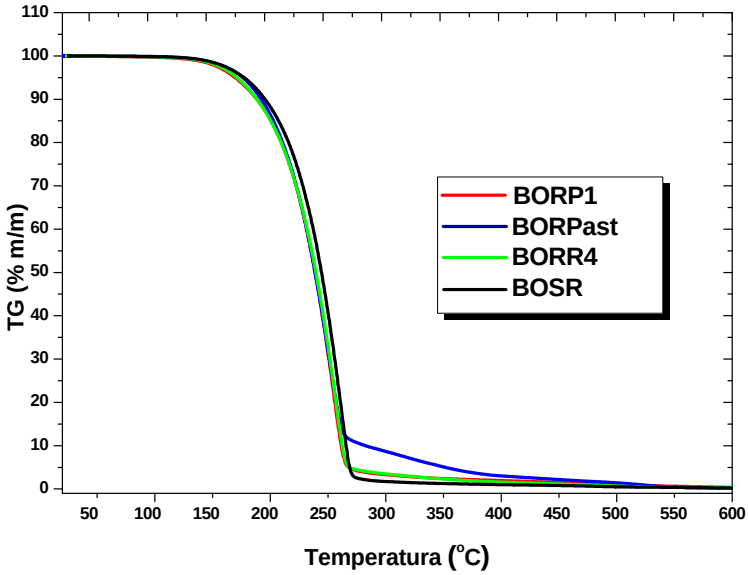


Figura 36. Sobreposição das curvas termogravimétricas das amostras de biodiesel de OFR e OSR.

Para efeito comparativo com o biodiesel, a Figura 37 apresenta as curvas termogravimétricas dos óleos antes da transesterificação, OSR, ORR4, ORP1 e $ORPast_1$. Observou-se que as curvas não diferiram no perfil termogravimétrico, com temperatura de estabilidade térmica por volta de 250°C. Estas amostras apresentam maior estabilidade térmica do que os respectivos biodieseis devido à composição química, pois os triacilglicerois são menos voláteis que o biodiesel. Entre os óleos ocorreram leves alterações na faixa de 250°C a 600°C, em destaque o óleo de fritura de pastel que apresentou maior concentração residual em massa, devido à presença de compostos poliméricos.

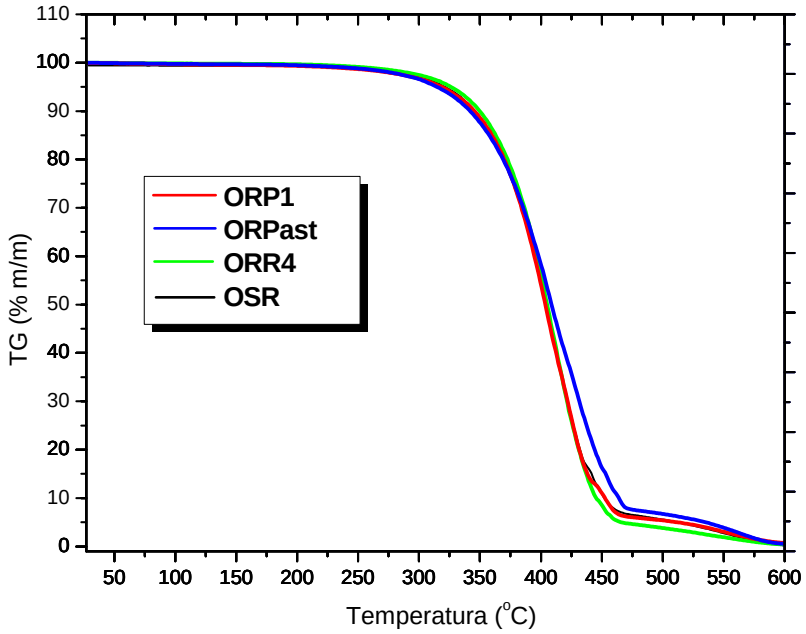


Figura 37. Sobreposição das curvas TG das amostras de óleo, OSR, ORR4, ORP1 e ORPast1.

5.8. Caracterização físico-química do biodiesel

Na Tabela 15 estão os resultados da caracterização físico-química das amostras de biodiesel.

Tabela 15. Caracterização físico-química do biodiesel: BOSR, BORP1, BORR4 e $BORPast_1$.

	Amostras				
Parâmetros	**BOSR**	**BORP1**	**BORR4**	**BORPast1**	**Resolução ANP 07/2008**
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,36	0,45	0,36	0,53	0,5
Índice de Iodo (g/100g)	127,4	103,64	106,57	109,43	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C (h)	3,25	2,28	1,70	0,35	6
Viscosidade a 40°C (mm^2/s)	4,26	4,29	4,49	5,41	3,0-6,0
Densidade a 2 °C (Kg/m^3)	878,4	881,8	888,3	879,3	850-900

Os níveis de acidez para o biodiesel de fritura estão na faixa determinados pela Resolução ANP 07/2008, exceto para amostra $BORpast_1$ que apresentou uma leve aumento de acidez, devido ao processo de fritura. O monitoramento da acidez do biodiesel permite avaliar as alterações decorrentes da presença de água que acarreta processos hidrolíticos (LÔBO *et al.,* 2009). Os valores recomendados pela União Europeia (EN 14214) para o índice de iodo é 120g I_2 /100 g. A resolução brasileira recomenda anotar os valores, as amostras de biodiesel apresentaram valores abaixo do valor do biodiesel de soja (127,4g I_2 /100 g), em média 106,5 I_2 /100 g. Esse parâmetro influência na viscosidade, densidade e na estabilidade oxidativa do biodiesel (LÔBO *et al.,* 2009*).*

Verifica-se que as amostras apresentaram viscosidade e densidade dentro do valor recomendado pela resolução 07/2008 da ANP, pois a viscosidade deve assegurar o escoamento do produto do tanque até a câmara de combustão e execute a função lubrificante em relação aos componentes do sistema de injeção e promova a boa pulverização do biodiesel. A densidade influencia na bomba injetora que alimenta o motor. Alterando a densidade ocorre variação na massa de combustível injetada, causando um enriquecimento da mistura ar/combustível que aumenta as emissões de particulados, monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos. Este parâmetro está relacionado com a pureza do combustível. A presença de sabões, triacilglicerol remanescentes e produtos de degradação oxidativa aumentam a viscosidade do biodiesel. De acordo com KULKARNI e DALAI (2006) os compostos formados durante a fritura, como os polímeros, são clivados na transesterificação, formando ésteres metílicos monoméricos e diméricos que influenciam no aumento da viscosidade e de resíduo na combustão do biodiesel. A amostra de $BORPast_1$ apresentou maior viscosidade, que pode ser atribuído à presença de compostos de polimerização. Mas estudos mostram que o uso de biodiesel puro de óleo de fritura como combustível em ônibus não apresentou

influência negativa sobre o desempenho do motor em longo prazo (MITTELBACH e ENZELSBERGER, 1999).

5.9. Estudo do reuso do óleo de fritura na reação de transesterificação

Para avaliar as alterações físico-químicas do óleo após o seu reuso foram realizados ensaios de fritura de peixe com óleo de soja com primeira, segunda, terceira e quarta fritura (Figura 38). Observa-se que o óleo no decorrer do reuso escurece, devido à absorção de pigmento do alimento ou a presença de compostos poliméricos.

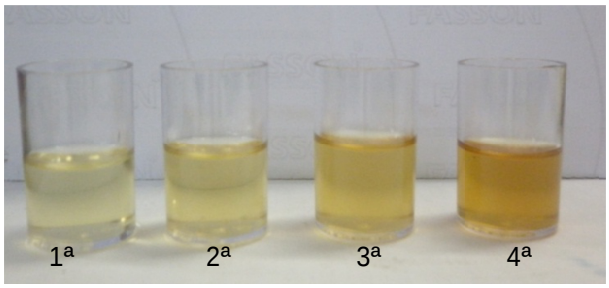


Figura 38. Amostras de óleo após o reuso: 1ª fritura; 2ª fritura; 3ª fritura e 4ª fritura.

A Tabela 16 resume os resultados da caracterização físico-química das amostras, tais como, índice de acidez, ácidos graxos livres, índice de peróxido e densidade.

Tabela 16. Análise físico-química das amostras de reuso do óleo, índices de acidez, ácidos graxos livres, índice de peróxido e característica física, densidade.

AMOSTRAS	Caracterização físico-química			
	Índice de Acidez (mg $KOH.g^{-1}$)	Ácidos Graxos Livres (% ácido oleico)	Índice de Peróxido (meq $O_2.g^{-1}$)	Densidade a 20°C ($g.cm^{-3}$)
Óleo de soja	0,25±0,000	0,13±0,002	2,79±0,03	0,9185±0,0002
1ª fritura	0,62±0,15	0,31±0,077	3,33±1,15	0,9192±0,0000
2ª fritura	0,71±0,16	0,36±0,080	4,00±0,01	0,9194±0,0001

3ª fritura	0,97±0,15	0,49±0,080	4,67±0,17	0,9197±0,0000
4ª fritura	1,23±0,15	0,62±0,080	7,96±0,09	0,9213±0,0002

As amostras apresentaram um leve aumento nos índices, devido ao processo de degradação que ocorrem durante o processo de fritura, reações hidrolíticas, oxidativas e termoxidativas. E um suave aumento na densidade. Porém, esse óleo não apresentou valores acima dos limites recomendados, e pode ser reutilizado em processos de fritura por mais vezes, pois o nível de ácidos graxos livres está dentro do recomendado, abaixo de 1%.

Essas amostras foram submetidas a reações de transesterificação via catálise alcalina, nas condições de reação com catalisador 1% NaOH, 1 hora de reação e 1:6 óleo:metanol. A Figura 39 apresenta a análise qualitativa da conversão em biodiesel pela cromatografia em camada delgada (CCD).

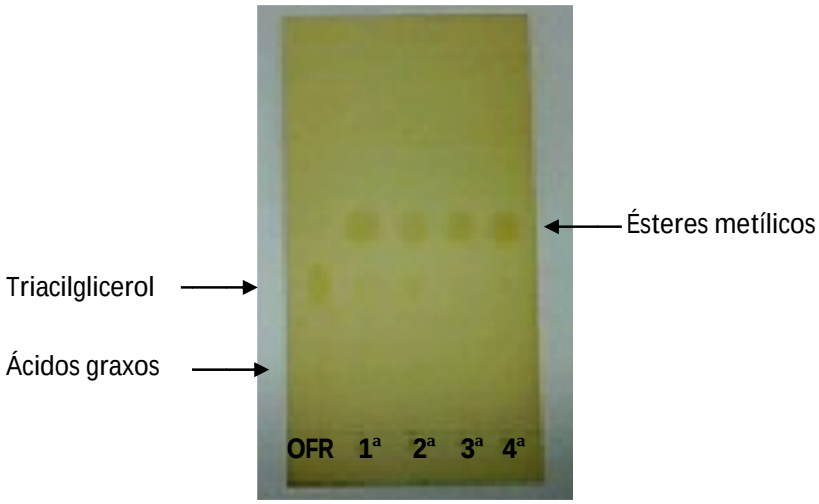


Figura 39. Análise de CCD das amostras de biodiesel.

Pode-se observar que houve boa conversão em biodiesel com Rf=0,86 para os ésteres metílicos. Ainda se verificou uma pequena quantidade de triacilglicerol nas amostras com Rf=0,56. A presença de ácidos graxos favoreceu a formação de sabão em todas as reações consumindo o catalisador que contribui para redução no rendimento reacional.

Os óleos de fritura quando empregado por longo período de tempo tem a tendência em elevar os níveis de ácidos graxos livres e rancidez oxidativa. Dessa forma, para amostras com valores elevados de acidez (>1%) é sugerido o uso da catalise ácida homogênea ou heterogênea.

5.10. Viabilidade econômica da produção de biodiesel mediante a coleta de OFR por residências

5.10.1. Disponibilidade de OFR por residências na cidade de Manaus

Com base na pesquisa de BARROS *et al.* (2009) pode-se encontrar uma estimativa aproximada da capacidade de oferta de resíduo de óleo de fritura residual (OFR) pelas residências, Tabela 17.

Tabela 17. Estimativa da oferta potencial de OFR (L/mês) nos domicílios da cidade de Manaus.

Consumo médio por residência	Consumo agregado médio das residências	Consumo de frituras nas residências	Oferta potencial de resíduo de frituras
2,82 L/mês	Nº de residências: 350.000	60%	50%
	987.000 L/mês	592.200 L/mês	296.100 L/mês

FONTE: PANGLIARDI *et al.*, 2006.

Cada residência consome, em média, 2,82 L/mês de óleo. Do produto de 2,82 L por 350.000 residências existentes em Manaus, resulta em 987.000 L/mês de óleo consumido pelas famílias. Desse consumo, estima-se que 60% são usados em frituras, o que corresponderia a 592.200 litros, mas deduz-se que apenas a metade deste valor se converte em resíduo, ou seja, um total de 296.100 litros mensais, que se traduz na oferta potencial de óleo de fritura residual gerado na cidade de Manaus. Para tanto, é indispensável uma eficiente

logística de coleta de OFR na cidade, e também da sensibilização da sociedade amazonense e o apoio do poder público.

5.10.2. Custos de produção de biodiesel a partir de OFR

Para fins de análise da viabilidade econômica de biodiesel foi levada em conta a caracterização do processo de produção. A transesterificação via catálise básica foi considerada para processar o óleo residual coletado nas residências. Para a produção de um pouco mais de 250.000 litros/mês de biodiesel na unidade de produção com capacidade média de 10.000 L/dia, foi avaliado um turno de oito horas, durante 25 dias. Isto implica em um esforço produtivo muito grande dos reatores em sistema de batelada.

Além disso, ao priorizar a rota metílica, uma análise dos custos de produção deve ser feita levando em consideração o consumo reacional do álcool e a sua recuperação. De acordo com ROCHA (2008), é possível supor, um consumo aproximado de 56%, assim como uma recuperação, devido à destilação do excesso de álcool, na faixa de 37% que será também contabilizado nos custos variáveis operacionais.

Além da definição do processo produtivo, a viabilidade econômica do projeto de investimento dever ser submetida à aderência de indicadores de avaliação econômica, sendo de grande valia, as informações sobre a capacidade de coleta mensal de óleo de fritura residual em pontos selecionados. De acordo com dados da pesquisa de campo, a cidade de Manaus apresenta um potencial de coleta nas residências de cerca de 296.100 litros/mês de fritura, sem levar em conta o comércio, as fábricas, os hospitais, as escolas públicas e os quartéis. Certamente, estas unidades produzem quantidades muito maiores de resíduos de frituras do que as famílias.

Da oferta potencial das residências, 80% a 90% do óleo podem ser convertidos a biodiesel (FELIZARDO *et al.*, 2006), estando de acordo com os experimentos realizados

neste estudo, de maneira que a usina teria que produzir, tendo em conta o máximo de 90% em conversão em biodiesel, 266.490 litros/mês de biodiesel. Deste modo, em Manaus, seria oportuno a implantação de uma usina com capacidade de produção de até 10.659 litros/dia de biodiesel.

Porém, a coleta de resíduos nas residências exige um empenho muito grande para as ações de conscientização de toda a população, de modo que demanda tempo. Em um curto prazo, as dificuldades para aquisição de uma oferta regular podem ser solucionadas por outras unidades consumidoras. Ou seja, seria mais promissor coletar o óleo nos estabelecimentos comerciais, escolas, hospitais, quartéis e empresas do Pólo Industrial de Manaus, visto que uma maior oferta acarretaria segurança e também regularidade.

Terceiro, tradicionalmente, a viabilidade econômica de um empreendimento requer a estimativa de retornos sobre os investimentos, sendo requisito básico, estimar custos, receitas e lucros, bem como considerar a taxa de juros praticada no mercado. Nessa linha de decisão, significa dimensionar os custos fixos e variáveis, o preço social do produto e a receita líquida, a fim de estimar o período de retorno do investimento (*payback*), a taxa interna de retorno (TIR) e o valor presente líquido (VPL).

5.10.3. Custo de Produção

Definida a rota tecnológica de transesterificação, foram estimados os custos de produção que envolveram tanto o custo fixo como o custo variável. O primeiro é um gasto que ocorre independente da existência de produção efetiva, ou seja, havendo produção ou não eles vão está contabilizados. Certamente, os custos fixos variam periodicamente, seja por conta de ajustes na composição de pessoal ou em função de racionalização administrativa. Enquanto que o segundo, os custos variáveis, são gastos que dependem da existência de produção. Na medida em que a produção cresce os gastos com a mão-de-obra direta, matéria-

prima, transporte, energia, água etc, também tendem a crescer. Por fim, a soma dos custos fixos (CF) e dos custos variáveis (CV) resulta no custo total (CT) do empreendimento.

i) Custos Fixos

Os custos fixos (Tabela 18) reúne as despesas estimadas de uma usina com capacidade de produção de 10.659 litros/dia de biodiesel, com base em outras experiências bem sucedidas no Brasil (PAGLIARDI *et al.*, 2006). Para esse montante de combustível, vai se requerer uma usina de porte médio. Isto demanda um investimento inicial de R$ 1.850.000,00. Sendo que deste valor, R$ 1.200.000,00 destina-se apenas a aquisição da usina, enquanto R$ 650.000,00 para aquisição e construção de uma área de 500 m2. Apesar disso, julga-se que esses custos poderão ser recuperados ao longo do tempo de produção efetiva.

O custo com as análises da matéria-prima somam, em média, R$ 3.600,00/mês. Ao longo do tempo, a própria usina, bem como as edificações sofre desgaste, ou seja, a perda de valor de mercado resultante de intenso uso produtivo, ação da natureza ou obsolescência. Isso foi contabilizada como depreciação de ativo, sendo estimada neste estudo em 10% para as instalações da usina e 4% para as edificações. E como qualquer empreendimento incorre em despesas administrativas gerais, às vezes não previsíveis, este item foi estimado em 2% sobre os demais itens de custos.

Tabela 18. Custos Fixos Anuais (período mensal de 25 dias)

Custo Fixo	**Valor R$ 1,00**
Total	**2.428.814,00**
Usina de biodiesel	1.200.000,00
Edificações da usina de biodiesel (Instalação de equipamentos)	650.000,00
Salários, encargos sociais e benefícios sociais (*)	286.800,00
Serviços de manutenção (valor de até 1% sobre o investimento da usina)	18.500,00
Seguro contra incêndio (2% do investimento)	37.000,00
Custo de análise da matéria-prima (R$ 3.600,00 x12)	43.200,00
Depreciação (10% usina e 4% edificações)	146.000,00
Outras despesas administrativas (2% sobre os custos fixos)	47.314,00

(*) benefícios sociais: transporte-4 funcionários x 4 vales (R$ 2,25) x 25 dias/mês x 12 meses. Vale-alimentação-4 funcionários x R$ 10,00 X 25 dias x 12 meses. Salários: Gerente (R$ 3.500,00/mês); Secretária (R$ 1.500,00/mês); Segurança (R$ 1.500,00 cada/mês).

II) Custos Variáveis

Os custos variáveis (Tabela 19) que somam R$ 4.653.533,03 foram estimados levando-se em conta oito fontes de custos, além do tamanho da planta de produção projetada. Assim, foi considerado um reator com capacidade de 11.844 litros de óleo/dia de vazão, na proporção de 1:6 de álcool e 1,0% de catalisador que resultarão em 10.659 litros de biodiesel/dia. Enfim, a planta em operação permitirá processar 3.197.700 litros de biodiesel/ano.

A demanda de energia elétrica para operar uma usina que prevê uma produção mensal de 266.490 litros de biodiesel, o equivalente a 213.192 Kg, é da ordem de 266.000 kWh. Ou seja, para cada 1000 kg de biodiesel ocorre um consumo de 28 KWh. Sendo que o custo de cada kWh na faixa de consumo do porte industrial, objeto deste estudo, corresponde a R$ 169,00.

Tabela 19. Custos Variáveis Operacionais (período mensal de 25 dias)

Custo Variável	**Valor R$ 1,00**
Total	**4.653.533,03**
Energia elétrica	539.448,00
Catalisador (R$ 22,00 Kg)	703.533,60
Metanol (R$ 3,54 litro)	2.103.551,67
Transporte de coleta do óleo	959.364,00
Recipiente para acomodar a coleta de óleo	33.120,00
Água para lavagem e limpeza	2594,76
Salários da mão de obra direta, encargos sociais (*)	300.000,00
Outras despesas operacionais	11.921,00

(*) benefícios sociais- transporte: 4 funcionários x 4 vales (R$ 2,25) x 25 dias/mês x 12 meses. Vale-alimentação: 4 funcionários x R$ 10,00 X 25 dias x 12 meses. Salários- Supervisor (R$ 3.000,00/mês); Secretária (R$ 1.800,00/mês); Segurança (R$ 1.800, 00 cada/mês).

Dessa forma, foi gerado um custo anual de R$ 539.448,00/ano. Por outro lado, os custos com a logística reversa, ou seja, a coleta de óleo, das estações até a usina, é de R$ 0,30/litro. Em geral, o armazenamento do óleo coletado é feito em contêineres de 1000 litros que custam cerca de R$ 1.380,00. Sendo que, em uma coleta diária de 11.844 litros, são necessários 24 contêineres, entre àqueles alocados nos ponto de coleta e outros (12) reservados para substituição nos mesmos pontos.

A produção de biodiesel tem como insumo produtivo a água para a sua lavagem, estimado em 10% sobre a produção de biodiesel (MÉNDEZ *et al.*, 2008). Para a produção de 266.490 litros/mês, que equivale a 266,49 m^3, o consumo é de 26,649 m^3, acrescido de 10 m^3 para limpezas gerais. Tendo em conta o valor praticado pela empresa fornecedora de água no Estado do Amazonas - Águas do Amazonas S.A., o metro cúbico de água equivale a R$ 4,50. Resulta um gasto de R$ 216,23/mês ou R$ 2.594,76/ano.

Para a contratação de mão-de-obra direta na área de produção de biodiesel na escala proposta, são necessários três operários e um supervisor. Desta forma, os custos mensais com

o supervisor (R$ 36.000,00) e com os três operários (R$ 1.800,00) somam R$ 100.800,00/ano. Por conta desses contratos, o empreendimento incorre em custos de encargos sociais (R$ 176.400,00) e benefícios sociais (R$ 22.800,00). Por fim, as outras despesas operacionais somam R$ 11.921,00, decorrentes da manutenção, compra de peças de reposição, entre outras.

III) Receita Estimada

A receita estimada (Tabela 20) resulta da venda do produto no mercado. Conforme o último leilão da ANP o litro de biodiesel apresentava um custo de R$ 2,05 no mercado nacional. Neste estudo não foi levado em consideração à produção de glicerina, coproduto da produção de biodiesel.

Tabela 20. Receita, Custo Total e Renda Líquida anual presumida para uma planta operando com eficiência de 90%

Discriminação	**Valor R$ 1,00**
Receita de vendas de biodiesel	6.555.654,00
Custo total	5.232.347,03
• Custo Variável Total	4.653.533,03
• Custo Fixo Total	2.428.814,00
Renda Líquida (superávit)*	1.323.306,97

(*) Renda Líquida= Receita Líquida-Custo Total

A julgar pelos dados gerados, a implantação de uma usina de biodiesel com capacidade para produzir 10.659 litros/dia, em Manaus, mostrou-se economicamente viável, uma vez que o custo do capital inicial requerido é da ordem de R$1.850.000,00. Este valor contábil pode ser recuperado a partir do segundo ano de operação da usina, posto que no primeiro ano espera-se uma receita líquida de R$ 1.323.306,97. Mantendo-se a regularidade

da receita, a partir do segundo ano em operação o empreendimento passa a remunerar o investimento inicial, bem como os custos operacionais.

Conforme mostram os dados da Tabela 21, que trata dos fluxos de renda, os investimentos realizados da ordem de R$ 1.850.000,00, a uma taxa de desconto de 12,5% ao ano, gera um Valor Presente Líquido de R$ 371.848,74. Este é o retorno líquido atualizado gerado no segundo ano de vida do empreendimento. Isto significa que o capital investido pode ser recuperado, de acordo com o *payback*, com 1,43 anos, ou seja, no segundo ano de operação. Enfim, a Taxa Interna Retorno que torna o VPL nulo é de 27,591%.

Tabela 21. Investimento Inicial, Receita e Custos – R$ 1,00

Período Anual		Investimentos	Retornos líquidos	VPL	*Payback* (T)
	0	- 1.850.000,00	- 1.850.000,00	-	
	1	-	1.176.272,86	-673.727,14	
	2	-	1.045.575,88	371.848,74	1,43 anos
	Total	-	-	371.848,74	-

Por sua vez, o outro indicador importante nesta análise é o Ponto de Nivelamento, que permite saber a partir de que nível de produção as receitas se igualam aos custos, ou seja, é o ponto em que começam a gerar benéficos econômicos para o empreendimento. As estimativas mostram que a produção no PN é de 4.082.040,33 litros de biodiesel ao ano. A partir desse nível de produção o empreendimento pode auferir lucros.

IV) Análise de Sensibilidade

Nas Tabelas 20 e 21 consta reunidos o montante de investimento inicial, receita esperada, o custo total (custo fixo mais custo variável), além do fluxo de caixa (Retorno Líquido). A partir desses dados, levando-se em conta uma taxa de juros de 12,5% a.a, Selic, do Banco Central, gerara-se um VPL da ordem de R$ 371.848,74 no segundo ano de funcionamento do empreendimento, já descontados os investimentos.

Na estrutura dos custos variáveis, o metanol (45,20%), o transporte de coleta de óleo (20,62%) e o catalisador (15,12%), são os componentes de maior peso nos custos operacionais. Juntos equivalem a 80,94%. No sentido de testar a sensibilidade do VPL a uma variação de preços do catalisador e/ou do metanol, em vista de serem produzidos fora do estado do Amazonas, foi simulado um choque de 10% e 15% no preço de cada um desses componentes, mantida a receita constante e a mesma taxa de juros (Figura 40).

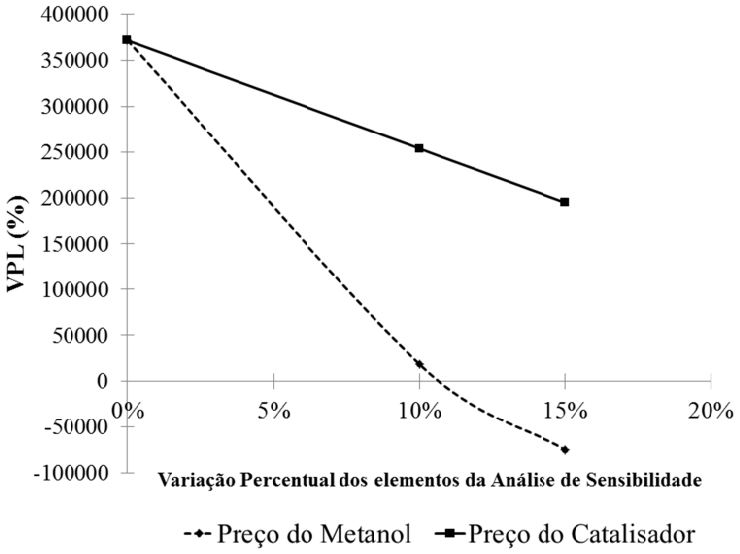


Figura 40. Análise de sensibilidade do Valor Presente Líquido.

O gráfico (Figura 40) mostrou que após a variação de preço do catalisador o custo total aumentou para R$ 5.302.700,39 e para R$ 5.337.877,07. Isto resultou em uma diminuição do VPL para valores da ordem de R$ 253.724,58 e R$ 194.662,50, respectivamente. Por sua vez, o custo total do metanol passou para R$ 5.442.702,20 e R$ 5.547.879,78, implicou em VPL da ordem de R$ 18.659,81 e R$ (74.831,37). Ou seja, ao aumentar o preço do metanol em 15%, gera-se um VPL negativo. Assim, o VPL é muito mais sensível as variações de preço do metanol, posto que é o insumo que mais onera os custos operacionais do processo de produção.

6. CONCLUSÃO

O aproveitamento de óleos residuais de fritura como fonte de matéria-prima para produção de biodiesel no município de Manaus pode-se tornar uma realidade, pois a cidade possui uma oferta potencial de 296.100 litros mensais somente pelas residências. Isto significa que a cidade pode comportar, pelo menos, uma usina de capacidade 10.659 mil litros/dia, a partir da coleta de óleo de fritura residual nas residências. Entretanto, a viabilidade da implantação de uma usina deste porte depende, em parte, dos programas de coleta seletiva, bem como da sensibilização da grande maioria da sociedade manauara e do apoio do poder público.

O estudo da viabilidade técnica da produção de biodiesel foi realizado empregando óleos residuais de fritura de diferentes fontes: restaurante, residência e pastelaria. Apresentaram uma coloração mais escurecida do que o óleo que não passou pelo processo de fritura, sendo atribuído à absorção de pigmentação dos alimentos e ao processo de polimerização do óleo. O estudo do perfil de ácidos graxos permitiu identificar que mais de 90% dos constituintes são semelhantes ao óleo de soja.

As caracterizações físico-químicas permitiram avaliar a qualidade do óleo de fritura, onde os parâmetros, tais como índice de acidez, ácidos graxos livres, índice de peróxido, índice de saponificação e índice de iodo, mostraram-se dentro dos valores recomendados pela ANVISA e favoreceram o uso da transesterificação via catálise alcalina. No tocante à viscosidade, as amostras de restaurante e residência apresentaram valores bem próximos do óleo de soja refinado, enquanto para a pastelaria, amostras com quase o dobro de viscosidade. A densidade seguiu a mesma tendência. A estabilidade oxidativa possibilitou avaliar a qualidade dos óleos em estudo, onde se verificou que amostras com histórico de longo período de fritura têm a tendência de menor resistência à oxidação.

A obtenção de biodiesel em escala de bancada e reator PARR permitiu verificar a viabilidade técnica da produção de biodiesel utilizando óleo de fritura, onde os resultados mostraram rendimentos em média de 90%, em sistema de refluxo, e no reator, em média 87%, em ésteres metílicos. Esses resultados foram obtidos na razão de óleo:álcool (metanol) de 1:6, na presença 1% de hidróxido de sódio (NaOH), tempo reacional de 60 minutos e temperaturas de 65^{o}C e 70°C. O uso de metoxilato de sódio (CH_3ONa) favoreceu rendimentos em ésteres metílicos superiores a 90% para todas as amostras.

As propriedades físico-químicas do biodiesel apresentaram dentro dos padrões recomendados pela resolução da ANP, considerando os resultados dos índices acidez, índices de iodo, viscosidade e densidade, uma vez que, após a transesterificação do óleo, ocorreu diminuição da viscosidade (em média de 35,17 para 4,35 $mm^2.s^{-1}$) e da densidade (0,9196 para 0,8806 $g.cm^{-3}$) do produto obtido. Por meio da análise de IV foi possível verificar os grupos funcionais característicos do biodiesel (ésteres metílicos). O biodiesel de OFR apresentou estabilidade oxidativa inferior ao recomendado (6 h), devido aos processos de fritura a que foram submetidos. As curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas em atmosfera de nitrogênio para o biodiesel de óleo de fritura foram similares e apresentaram maior volatilização em relação às amostras de óleo.

Os resultados da viabilidade econômica mostraram que o investimento necessário para a instalação de uma usina com produção diária de 10.659 litros de biodiesel é em torno de R$ 1.850.000,00, com base no rendimento de 90% do produto obtido via transesterificação alcalina. As estimativas dos custos fixos e variáveis, bem como a receita líquida, assinalaram que a implantação da usina pode ser economicamente viável, haja vista que o retorno do investimento sucederia em dois anos de operação do empreendimento. Contudo, a análise de sensibilidade mostrou que o Valor Presente Líquido é sensível a variação de preço do metanol, bem como do catalisador. Levando em conta estes aspectos, a usina foi então

considerada rentável, oferecendo-se como importante oportunidade de geração de renda e, mais importante ainda, uma significativa contribuição para limpeza da cidade, e, por conseguinte, para melhoria do meio ambiente.

7. REFERÊNCIAS

ACHIR, N.; KARA, W.; CHIPEAUX, C.; TREZZANI, I.; CUVELIER, M.E. Effect of energy transfer conditions on the chemical degradation of frying oil. *European Journal of Lipid Science* and *Technology*, v.108, p.999–1006, **2006**.

ALADEDUNYE, F. A.; PRZYBYLSKI, R. Protecting oil during frying: A comparative study. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v.111, p.893–90, **2009**.

ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: < www.ap.gov.br> Acessado em: 05.06.**2011**.

ANS, V. G.; MATTOS, E. S.; JORGE, N. Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.19, **1999**.

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos*, v.19, p.353-380, 2001.

ANVISA-Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Informe Técnico nº 11, de 5 de outubro de 2004 Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/11_051004.htm> Acessado em: 22.05.**2009**.

_____. Ministério. RDC – 216, de 15 de setembro de **2004**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/11_051004.htm> Acessado em: 22.05.**2009**.

ARAÚJO, V.F.; PETRY, A.C.; ECHEVERRIA, R.M.; ERIC COSTA FERNANDES, E.C.; PASTORE JR, F. Plantas da Amazônia para Produção Cosmética. Disponível em: http/ www.lateq.unb.br/produtos/plantas.doc.Acessado em Maio de **2011**.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.A. Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy*, v.36, p. 437- 443, **2011a**.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review.*Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.14, p.1999–2008, **2010b**.

BAIL, A.; RAMOS, L. P.; SOUZA, V.H.R. Uso de diferentes sólidos inorgânicos como catalisadores heterogêneos de reações de Transesterificação. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/67.pdf.> Acessado em: 10.03.**2010**.

BARRETO, A.C. Óleo e biodiesel de uricuri (*Scheeleaphalerata* Mart. Ex Spreng). **2010.** Mestrado (Mestre em Química)- Curso de pós-graduação em química de Manaus, Instituto de Ciências Exatas de Manaus.

BARROS, I.C.L.; SANTOS, V.S.; CHAAR, J.S.; NETO, J.C.; NASCIMENTO, L.R.C. Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica para Implementação do Projeto: Produção de Biodiesel Através de Óleo Vegetal Usado na Cidade de Manaus. Secretaria de Estado de Ciência e Tecnologia – SECT/AM, **2009**.

BERTI, A. P.; DÜSMAN, E.; SOARES, L. C. Efeitos da Contaminação do Ambiente Aquático por Óleos e Agrotóxicos. *SaBios: Revista de Saúde e Biologia*, v. 4, p. 45-51, **2009**.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos Particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências Futuras. *Quimica Nova, v*. 27, p. 472-482, **2003.**

BRONZEL, M.J.D; RAMPIN, M.A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, v. 32, p. 776-792, **2009**.

CANAKCI, M.; SANLI, H. Biodiesel production from various feedstocks and their e Vects on the fuel properties. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v.35, p.431–441, **2008**.

CELLA, R.C. F.; REGINATO-D'ARCE, M.A.B.; SPOTO, M. H. F. Comportamento do óleo de soja refinado utilizado em fritura por imersão com alimentos de origem vegetal. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.222, p. 111-116, **2002**.

CERVERÓ, J.M.; COCA, J.; LUQUE, S. Production of biodiesel from vegetable oils. *Grasas y Aceites*, v. 59, p. 76-83, **2008**.

CHOE, E.; MIN, D.B. Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. *Journal of Food Science*. v. 72, **2007**.

CHRISTOFF, P. Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura Comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense. **2006** .Mestrado (Mestre Desenvolvimento de Tecnologia)- Curso de pós-graduação em Tecnologia para o Desenvolvimento e Engenharia do Paraná, Instituto de engenharia do Paraná, Curitiba.

COMANDINI, P.; VERARDO, V.; MAIOCCHI, P.; CABONI1, M. F. Accelerated oxidation: Comparative study of a new reactor with oxidation stability instrument. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v.111, p. 933–940, **2009**.

CORSINI, M. S.; JORGE, N. Estabilidade oxidativa de óleos vegetais utilizados em frituras de mandioca palito congelada. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.26, p.27-32, **2006**.

CORSINI, M. S.; JORGE, N.; MIGUEL, A.M.R.O.; VICENTE, E. Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. *Química Nova*, v. 31, p. 956-961, **2008**.

CVENGROS, J.; CVENGROSOVÁ, Z. Used frying oils and fats their utilization in the production of methyl esters of higther fatty acids. *Biomassa and Bioenergy*, v. 27, p. 173-181, **2004**.

DABDOUB, M.J.; BRONZEL, J.L.; RAMPIN, M.A. Biodiesel visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, v. 32, p. 7776-792, **2009**.

DOBARGANES, C. M.; VELASCO, J. Analysis of lipid hydroperoxides. *European Journal of Lipid Science and Technology*. v.104, p. 420–428, **2002**.

DOBARGANES, C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; VELASCO, J. Interactions between fat and food

during deep-frying. *European Journal of Lipid Science* and *Technology,* v.102, p.521–528, **2000a**.

DOBARGANES, M. C.; VELASCO, J.; DIEFFENBACHER, A. Determination of polar compounds, polymerized and oxidized triacylglycerols, and diacylglycerols in oils and fats. *Pure and Applied Chemistry- IUPAC*, v. 72, p.1563–1575, **2000b**.

DORADO, M. P., BALLESTEROS, E., ARNAL, J. M., GÓMEZ, J.; LÓPEZ, F. J. Exhaust emissions from a diesel engine fueled with transesterified waste olive oil. *Fuel*, v. 82, p.1311-1315, **2003**.

EFFTING, T. R., Educação Ambiental nas Escolas Públicas: Realidade e Desafios. Marechal Cândido Rondon. **2007**. Monografia (Pós Graduação em Latu Sensu em Planejamento Para o Desenvolvimento Sustentável) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Marechal Cândido Rondon-Paraná.

EL-SAYED, F. E.; ALLAM, S.S.M. Thermoxidative and hydrolytic changes in oils used for frying of frozen pre fried foods. *Journal of Food Lipids*, v. 10, p. 285-300, **2003**.

ENCINAR, J.M.; GONZALEZ, J.F.; REINARES, A.R. Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel. *Fuel Processing Technology*, n.88, p.513-522, **2007**.

FELIZARDO, P. M.; CORREIA; J.N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J.M. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management*, v. 26, p. 487–494, **2006**.

FERRARI, R.A; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Oxidative Stability Of Biodiesel From Soybean Oil Fatty Acid Ethyl Esters. *Scientia Agricola (Piracicaba),* v.62, p.291-295, **2005**.

FRITSCH, C.W. Measurements of Frying Fat Deterioration: A Brief Review. *Journal American Chemistrys' Society*, v.53, p.272-277, **1981**.
FROEHNER, S.; LEITHOLD, J;LIMA, L.F.J.Transesterificação de Óleos Vegetais: Caracterização por Cromatografia em Camada Delgada e Densidade. *Química Nova,* v.30, p. 2016-1019, **2007**.

GARCIA, C. M. Transesterificação de óleos vegetais. **2006**. 136f. Dissertação (mestrado em química na área de química inorgânica)-Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

GERTZ, C. Chemical and physical parameters as quality indicators of used frying fats. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v.102, p. 566–572, **2000**.

GERTZ, C.; KLOSTERMANN, S.; KOCHHAR, S.P. Testing and comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 102, p.543–55, **2010**.

GIL, B.; CHO, Y.J.; YOON, S.H. Rapid determination of polar compounds in frying fats and oils using image analysis. *Swiss Society of Food Science and Technology*, v.37, p.657–661, **2004**.

GOBURDHUN, D.; SEEBUN, P.; RUGGOO, A. Effect of deep-fat frying of potato chips and chicken on the quality of soybean oil. *Journal Consumer Studies & Home Economics*, v.24, p.223–233, **2000**.

GOBURDHUN, D.; SEEBUN, P.; RUGGOOOF, A. Deep-fat frying of potato chips and chicken on the quality of soybean oil. *Journal Consumer Studies & Home Economics*, v.24, p.223–233, **2000**.

GONZÁLEZ, A.F.R.; GALLEGO, E.G.; CASTAÑEDA, H.G.T. Variables de operación em el proceso de transesterificación de aceites vegetales: una revisión - catálisis química. *Revista ingeniería e investigación*, v.29, p.17-22, **2009**.

GONZALEZ, W. A.; MACHADO, C.R.; BARRETO, E.J.F.; DALL'OGLIO, E.L.; CORREIA, J.C.; BORGES, L.E.P.; ALMEIDA, M.D.; PASTURA, N.M.R.; MENDONÇA, N.B.; SOUSA JR, P.T.; NUNES, P.P.; SILVA, R.M.; SOUZA, R.O.L.; RODRIGUES, V. Biodiesel e óleo vegetal in natura: Soluções energéticas para a Amazônia. Brasília: Ministério de Minas e Energia, p.168, **2008**.

HARTMAN L, LAGO RC. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*. v.22, p. 475-476, **1973**.

HERRERA, C.G. Ésteres metílicos de ácidos grasos como carburentes. Implicações económicas, ecológica y energéticas. *Grasas y Aceites*, v. 46, p. 121-129, **1995**.

HOUHOULA, D. P., OREOPOULOU, V., TZIA, C. A Kinetic Study of Oil Deterioration During Frying and a Comparison with Heating. *Journal American Oil Chemistrys' Society*, v.79, p.133–137, **2002**.

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm.2007 > Acesso em: 5.05.**2010**.

JORGE, N.; DAMY, P. C.; CORSINI, M.S.; DEL RÉ, P.V. Medidas oxidativas e compostos polares totais do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada em frituras. *Revista Instituto Adolfo Lutz*, v.64, p.162-166, **2005**.

JORGE, N.; JANIERI, C. Avaliação do óleo de soja utilizado no restaurante universitário do IBILCE/UNESP. *Alimentos e Nutrição*, v.15, p.11-16, **2004**.

JORGE, N.; SOARES, B.B.P.; LUNARDI, V.M.; MALACRIDA, C.R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em fritura. *Química Nova*, v. 23, p. 947-951, **2005**.

KOCHHAR, S. P.; GERTZ, C. New theoretical and practical aspects of the frying process. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v.106, p.722–727, **2004**.

KULKARNI, M.G.; DALAI, A.K. Waste cooking oil-An economical source for Biodiesel: Review. I*ndustrial e Engineering Chemistry Research*, v. 45, p.2901-2913, **2006**.

LAM, M.K.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, v.28, p. 500–518, **2010.**

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

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

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

LOFRANO, R. C. Z. Uma revisão sobre biodiesel. *Pensamento Plural: Revista Científica do UNIFAE*, São João da Boa Vista, v.2, p. 83-89, **2008.**

LUTZ, I.A. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz. **2008**, p. 1020.

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

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

MAHAJAN, S.; KONAR, S.K.; BOOCOCK, D.G.B. Variables Affecting the Production of Standard Biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.84, p. 189–195, **2007**.

MALACRIDA, C. R., JORGE, N. Alterações do Óleo de Soja e da Mistura Azeite de Dendê - Óleo de Soja em Frituras Descontínuas de Batatas Chips. *Brazilian Journal Food Technology*, v.6, p. 245-249, **2003**.

MANCINI, J F.; SMITH, L.M.; CREVELING, R.K.; AI-SHAIKH, H.F. Effects of Selected Chemical Treatments on Quality of Fats Used for Deep Frying. *Journal American Oil Chemistrys' Society*, v. 63, p.1452-1458, **1986**.

MAPA-Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Anuário estatístico da agroenergia / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. – Brasília : Mapa/ACS, 2009. 160.p. Disponível em: <www.agricultura.gov.br/arq.../Agroenergia/estatisticas/anuario_cana.pdf> acessado em Janeiro de **2011**.

MARONEZI, A.P; PRUCOLI, M. A viabilidade econômica do empreendimento biodiesel. Diponível em: <www.maua.br/arquivos/artigo/h/b18775fb52d1db25581611a6bcfd5f46>Acesssado em: 10 de Maio de **2011**.

MASUCHI, M.H.; CELEGHINI, R.M.S.; GONÇALVES, L.A.G.; GRIMALDI, R. Quantificação e TBHQ (Terc Butil Hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos de girassol comerciais. *Química Nova*, v. 31, p. 1053-1057, **2008.**

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

2006.

MELO, E. G. F. Influência Antrópica sobre águas de igarapés na Cidade de Manaus – Amazonas. *Caminhos de Geografia*, v. 5, **2005.**

MÉNDEZ, M.V.R A.; MARMESAT, L.S.; DOBARGANES, M.C. Detection of the presence of used frying oil as raw material in biodiesel production. *Grasas y Aceites*, v.59, p. 383-388, **2008**.

MENDONÇA, M. A.; BORGO, L. A.; ARAÚJO, W. M. C; Novaes, M. R. C. G. Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no Distrito Federal. *Comunicação em ciências da saúde*, v.19, n.2, p. 115-122, **2008**.

MENGYU, G.; DENG, P.; LI, M.; EN, Y.; JIANBING, H. The Kinetics of the Esterification of free fatty Acids in Waste Cooking Oil Using $Fe_2(SO_4)_3$/C catalyst. Catalysis, Kinetics and Reactors. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 1, p.83-87, **2009**.

MITTELBACH, M.; ENZELSBERGER, H. Transesterification of heated rapeseed oil for extendins Diesel fuel. *Journal American Oil Chemistrys' Society*, v.76, p. 545-550, **1999**.

MOGHARBEL, A.D.I.; FREITAS, R.J.S. Influência do aquecimento nos meios de fritura sobre o grau de acidez e índice de iodo. *Brasil Alimentos*, v.20, p. 35-37, **2003**.

MORTON, I.D. Geography and history of the frying process. *Grasas y Aceites*, v.49, p.247-249, **1998**.

NEFF, W.E,; WARNER, K.; BYRDWELL, W.C. Odor Significance of Undesirable Degradation Compounds in Heated Triolein and Trilinolein. *Journal American Chemistrys' Society*, v. 77, p. 1303–1313, **2000**.

NETO, P. R. C; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel através da Transesterificação de Óleo de Soja usado em Frituras. *Química Nova*, v. 23, v. 4, p. 531-537, **2000**.

NOBRE, P. Aquecimento Global, Oceanos e Sociedade. *INTERFACEHS – Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente*, v.3, p.1-14, **2008**.

OLIVEIRA, F. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. *Química Nova na Escola*, v.28, **2008**.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A; RAGAZZI, S. The Use of Fast Methodologies (Kits) in Evaluating Deep-Frying Oils. *Journal American Oil Chemistrys' Society*, v. 84, p.893–897, **2007**.

PANGLIARDI, O.; MACIEL, A.J.S.; LOPES, A.C.; ALBIERO, D. Estudo de viabilidade econômica de planta piloto de biodiesel. An. 6. Enc. Energ. Meio Rural, **2006**. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022006000100064&script=sci_arttext> Acessado em: 02.05.**2011**.

PAUL, S.; MITTAL, G.S. Dynamics of Fat/Oil Degradation during Frying Based on Optical Properties. *Journal of Food Engineering*, v.30, p.389-403, **1996**.

PHAN, A.N; PHAN, T.M. Biodiesel production from waste cooking oils, *Fuel*. v.87, p.3490-3496, **2008**.

PINTO, A.C.; GUARIEIROA, L.L.N.; REZENDEA, M.J.C; RIBEIROA, N.M;TORRESB,E.A.; LOPESC, W.A.; PEREIRAC, P.A.P.;ANDRADE,J.B. Biodiesel: An Overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, p. 1313-1330, **2005**.

RAMALHO, V.C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 755-760, **2006**.

REDA, S.Y.; CARNEIRO, P.B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. *Revista Analytica*, nº 27, **2007**.

RIERA, J.B.; CODONY, R.; RAFECAS, M.; GUARDIOLA, F. Recycled Cooking Oils: Assessment of risks for public health. *Department of Nutrition, University of Barcelona*, Spain, **2000**.

ROCHA, S.P.V. Modelo de avaliação de viabilidade econômico financeira de usinas de pequeno e médio porte de produção de biodiesel. **2008**.115f. (Especialização em engenharia)- Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

RUIZ, M.V.; MARMESAT, S.; LIOTTA, A.; DOBARGANES, M.C. Analysis of used frying fats for the production of biodiesel. *Grasas y Aceites*, v.59, p.45-50, **2008**.

SANIBAL, E. A.; FILHO, J. M. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. *Caderno de tecnologia de alimentos e bebidas*, **2000**.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, n. 1, p. 199-210, **1998**.

SEDREZ,M.H.B; CRUZ, L.R.; BERGAMO, R.A.M. Estudo da Viabilidade de Utilização do Óleo Residual de Fritura por Imersão como Biocombustível na Cidade de Curitiba-PR. Disponível em: <http://www.webartigos.com/articles/6811/1/estudo-da-viabilidade-de-utilizacao-do-oleo-residual-de-fritura-por-imersao-como-biocombustivel-na-cidade-de-curitiba--pr/pagina1.html > Acesso em: 14/03/**2009**.

SHARMA, H.K.; SNGHAL, R.S.; KULKARNI, P.R. Studies On Deep Fat Frying using Blended Oils and Potato Chips. *Journal of Food Lipids*, v. 3, p. 155-1 59, **1996**.

SILVA, F.A.M.; BORGES, M.F.M.; FERREIRA, M.A. Métodos para avaliação do grau de oxidativo lipídica e da capacidade antioxidante. *Química Nova*, v. 21, **1999**.

STIER, R. F. Frying as a science-An introduction. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 106, p.715–721, **2004**.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos:

Algumas aplicações da catalise na oleoquímica. *Química Nova*, v. 30, p. 667-676, **2007.**

SUAREZ, P.A.; SANTOS, A.F; RODRIGUES, J.P.; ALVES, M.B. Bicombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Química Nova*, v.32, p.768-775, **2009**.

TOMASEVIC, A.V.; SILER-MARINKOVIC, S.S. Methanolysis of used frying oil. *Fuel Processing Technology*, v.81, p. 1- 6, **2003**.

TORRES, E.A.; CHIRINOS, H.D.; ALVES, C. T.; SANTOS, D.C.; AMELIER, L. A. Biodiesel: o combustível para o novo século. *Bahia análise & Dados*, v. 6, p. 89-95, **2006**.

UNIVERSO UFAM. Informativo da Universidade Federal do Amazonas –Ano II, 14, abril de **2007**.

VASUDEVAN, P.T.; FU, B. Environmentally Sustainable Biofuels: Advances in Biodiesel Research. *Waste and Biomass Valorization*, v.1, p. 47–63, **2010**.

VISENTAINER, J.V.; FRANCO, M. R. Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação. São Paulo. Ed. Varela, p.120, **2006**.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. *Energy Conversion and Management*, v. 48, p.184-188, **2007**.

WESSELS, H. Determination of polar compounds in frying fats. *Pure and Applied Chemistry-IUPAC*, v. 55, p.1381-1385, **1983**.

XU, X. A New Spectrophotometric Method for the Rapid Assessment of Deep Frying Oil Quality. *Journal American Oil Chemistrys' Society*, v. 77, p. 1083–1086, **2000**.

ZHANG, Y.; DUBÈ, M.A.; MCLEAN, D.D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology*, v.90, p.229-240, **2003**.