

## COR ASTM: UM MÉTODO SIMPLES E RÁPIDO PARA DETERMINAR A QUALIDADE DO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DE ÓLEOS RESIDUAIS DE FRITURA

Verônica Santos de Moraes, Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro, Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro\* e Geisamanda Pedrini Brandão

Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, 514, 29060-910 Vitória – ES, Brasil

Reginaldo Fabri Júnior e Denise Rocco de Sena

Instituto Federal do Espírito Santo, Campus Vila Velha, Av. Ministro Salgado Filho, 1000, 29106-010 Vila Velha – ES, Brasil

Recebido em 5/6/12; aceito em 19/11/12; publicado na web em 28/2/13

ASTM COLOR: A SIMPLE AND FAST METHOD FOR DETERMINING QUALITY OF BIODIESEL PRODUCED FROM USED COOKING OILS. In this study, 23 biodiesel samples were produced, 20 from used cooking oil and the remaining 3 from refined soybean oil. The following properties were determined in all of the samples (oil and its respective biodiesel): density; viscosity; total acid number and ASTM color. The results indicated high correlation ( $R \geq 0.6$ ) between ASTM color of used cooking oil and total acid number of its resultant biodiesel. This high correlation allows prediction of the quality of the biodiesel produced using a simple and fast procedure such as ASTM color.

Keywords: biodiesel; used cooking oil; ASTM color.

### INTRODUÇÃO

Uma mudança na matriz energética mundial, com forte aumento da participação das fontes renováveis, é cada vez mais notória. Neste contexto, o Brasil se destaca dos demais países por um motivo bem simples: a matriz energética brasileira já é cerca de 45% renovável, comparada à média mundial, de aproximadamente 13%.<sup>1</sup>

Dentre os recursos não renováveis, o petróleo tem posição de destaque. A necessidade de substituição do petróleo como fonte de energia não é apenas desejável sob o ponto de vista ambiental. Além da geração de energia, existem frações do petróleo de extrema importância, que movimentam o setor petroquímico, e isto já é suficiente para afirmar que o petróleo é um produto valioso demais para continuar sendo queimado em motores.

No que se refere aos recursos renováveis, existem os já consolidados, como a energia hidráulica, e aqueles que merecem destaque na atualidade dada sua crescente utilização, os biocombustíveis, derivados de matéria-prima biológica. Estes incluem o etanol, o biogás (metano) e o biodiesel.<sup>2</sup>

O biodiesel é considerado como uma das alternativas mais importantes para os combustíveis derivados do petróleo e pode ser produzido a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais.<sup>3</sup>

Dados relevantes apontam a participação das três principais matérias-primas empregadas na produção de biodiesel em todo o Brasil, sendo 84,0% soja, 12,4% gordura bovina e 2,1% algodão; a soja e o algodão são utilizados após o processo de extração e refino do óleo vegetal.<sup>4</sup> A aplicação dessas matérias-primas na produção de biodiesel no Brasil levou vários estudiosos a acreditarem que o uso de biocombustíveis pode provocar um aumento no desmatamento, pois exige o aumento no cultivo das matérias-primas desses combustíveis, além de contribuir para problemas no fornecimento de alimentos, devido a uma competição entre os mercados energético e alimentar.<sup>5</sup>

Outra desvantagem no uso de óleos vegetais refinados para a produção de biodiesel está em seu elevado custo de fabricação, associado ao alto custo desses óleos: armazenamento dos grãos, tamanho e manutenção das plantações, extração e purificação dos

óleos, dentre outros.<sup>6,7</sup>

Uma alternativa para contornar essas desvantagens é a utilização dos óleos residuais de fritura como matéria-prima para a produção de biodiesel. A importância da utilização de óleos residuais de fritura para produção de biodiesel foi ressaltada em várias publicações<sup>8-11</sup> e todas foram unânimes em afirmar que sua principal vantagem é a redução do impacto poluidor promovido pelo descarte indevido dos óleos residuais de fritura. No entanto, Knothe e Steidley ressaltaram que as propriedades do biodiesel obtido a partir de óleos residuais de fritura devem variar bastante em função da procedência da matéria-prima.<sup>12</sup>

Embora no Brasil não haja uma legislação específica para avaliar a qualidade dos óleos residuais de fritura, podem ser empregados vários métodos de análise para esta finalidade, dentre eles: viscosidade, acidez e cor. O parâmetro cor ASTM se destaca dos demais por não requerer equipamentos sofisticados nem o uso de solventes nocivos. Trata-se de uma técnica rápida e simples, que utiliza apenas um colorímetro de fácil manuseio, com um sistema padrão de cores que serve de referência para comparação com a cor das amostras.

Para a avaliação da qualidade do biodiesel a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece, através da Resolução nº 14, de 2012, e do respectivo Regulamento Técnico nº 4/2012 os critérios a serem adotados. Entretanto, foram publicados poucos trabalhos relacionando a qualidade do biodiesel com a qualidade da matéria-prima empregada em sua produção.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi, além de ressaltar a importância da utilização dos óleos residuais de fritura como matéria-prima para produção de biodiesel, apresentar um método simples e rápido (Cor ASTM) que, quando aplicado aos óleos residuais de fritura, pode estabelecer um indicativo da qualidade (acidez total) do biodiesel produzido a partir desses óleos. Para tanto, foi necessário realizar a caracterização dos óleos residuais de fritura, bem como dos respectivos biodieseis produzidos a partir deles.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Seleção das amostras de óleo vegetal refinado

Foram adquiridos, em supermercado local, 3 frascos de óleo

\*e-mail: mariacarneiro@hotmail.com

**Tabela 1.** Informações sobre as fontes de óleo residual de fritura\*

Sigla da fonte de óleo residual de fritura	Tipo de estabelecimento comercial	Tipo de alimento submetido à fritura	Tipo de óleo empregado na fritura	Tipo de fritadeira	Tempo de utilização
OF1	Bar	Salgados diversos	Óleo vegetal refinado de soja	Fritadeira de alumínio	Até 3 dias
OF2	Quiosque de praia	Peixes	Óleo vegetal refinado de soja	Fritadeira de alumínio	Até 1 dia
OF3	Lanchonete universitária	Salgados diversos	Gordura vegetal**	Fritadeira elétrica em aço inoxidável	2 a 3 dias (5 a 7 dias no período de férias)
OF4	Restaurante	Salgados diversos e batata	Gordura vegetal**	Fritadeira elétrica em aço inoxidável	4 dias (2 a 3 dias quando movimento é maior)

\*As fontes OF1, OF2 e OF3 realizam o descarte logo após a utilização; já a fonte OF4 armazena em bombona de 50 L até que esta seja preenchida, sendo então recolhida por empresa produtora de biodiesel. \*\*Gordura vegetal produzida industrialmente a partir do processo de hidrogenação dos óleos vegetais de soja e algodão. Sua composição é de, aproximadamente, 70% de óleo de soja e 30% de óleo de algodão.

refinado de soja de uma mesma marca, porém de lotes diferentes. Estas amostras receberam a seguinte designação: OS-01, OS-02 e OS-03.

### Seleção das amostras de óleo residual de fritura

Foram coletadas 20 amostras de aproximadamente 1000 mL de óleo residual de fritura em 4 estabelecimentos comerciais diferentes, sendo 5 amostras representativas de cada estabelecimento comercial. A coleta foi realizada em semanas diferentes e as amostras acondicionadas em frascos de vidro âmbar de 1000 mL previamente descontaminados. Os frascos contendo as amostras foram armazenados em geladeira. As informações sobre o tipo de estabelecimento comercial, bem como o tipo de óleo empregado no processo de fritura dos alimentos estão descritas na Tabela 1. Foi realizada filtração dos óleos residuais de fritura coletados, para remoção de restos alimentares, antes da armazenagem.

### Produção e purificação de biodiesel

As 23 amostras (20 amostras de óleo residual de fritura e 3 amostras de óleo refinado de soja) foram empregadas, individualmente, como matérias-primas para a produção de biodiesel.

As amostras de biodiesel foram produzidas a partir da reação de transesterificação metílica básica, em que foram empregados álcool metílico (Isofar, Rio de Janeiro, Brasil) e hidróxido de potássio (Proquimios, Rio de Janeiro, Brasil) como catalisador básico. Na reação de transesterificação, a relação álcool:óleo foi de aproximadamente 6:1 e utilizou-se 1% em massa de catalisador básico. A reação foi realizada à temperatura ambiente, sob agitação constante por 1 h.

O biodiesel produzido foi purificado em 4 etapas: decantação para separação do biodiesel da glicerina residual; lavagens do biodiesel com solução aquosa de ácido clorídrico (Cromoline, São Paulo, Brasil) 0,5% (v/v) para neutralização da acidez; lavagens do biodiesel com água ultrapura – obtida através de um sistema Purelab Classic DIMK2 (Elga, Saint Maurice, França) – levemente aquecida para retirada de metais e álcool metílico residuais; eliminação da água residual da etapa anterior utilizando um evaporador rotativo modelo Q344B2 (Quimis, São Paulo, Brasil), sob aquecimento a 50 °C por 1 h.

### Caracterização das amostras

As 46 amostras (20 amostras de óleo residual de fritura, 20 amostras de biodiesel de óleo residual de fritura, 3 amostras de óleo refinado de soja e 3 amostras de biodiesel de óleo refinado de soja)

foram caracterizadas através das análises de teste de cor ASTM, densidade, viscosidade e índice de acidez total. A Tabela 2 apresenta os códigos utilizados para cada amostra.

**Tabela 2.** Codificação das amostras de óleo vegetal refinado (OS), óleo residual de fritura (OF) e biodiesel (BD)

Amostras	
Amostras de óleo refinado de soja e óleo residual de fritura	Amostras dos respectivos biodieseis
OS-01 a OS-03	BDOS-01 a BDOS-03
OF1-01 a OF1-05	BDOF1-01 a BDOF1-05
OF2-01 a OF2-05	BDOF2-01 a BDOF2-05
OF3-01 a OF3-05	BDOF3-01 a BDOF3-05
OF4-01 a OF4-05	BDOF4-01 a BDOF4-05

### Teste de cor ASTM

Todas as amostras foram submetidas ao teste de cor ASTM através de um colorímetro modelo Orberco-Hellige Pocket Comparator (Hellige, Rio Grande do Sul, Brasil), segundo o método normalizado ASTM D 1500-07.<sup>13</sup> O resultado foi reportado em valores absolutos que variaram de 0,5 a 8,0 (quanto maior esse valor, mais intensa é a cor da amostra), seguidos do termo “cor ASTM”. Quando um valor exato não foi encontrado e a cor da amostra ficou entre duas cores padrões, o maior valor foi reportado, como sugerido pelo método normalizado. Este procedimento foi realizado em triplicata.

### Densidade

Todas as amostras foram submetidas à medição da densidade a 20 °C através de um densímetro modelo DMA 4500 (Anton Paar, Graz, Áustria), segundo o método normalizado ASTM D 4052-09.<sup>14</sup> O resultado foi reportado em kg/m<sup>3</sup>, com quatro algarismos significativos. Este procedimento foi realizado em triplicata.

### Viscosidade

Todas as amostras foram submetidas à medição da viscosidade cinemática a 40 °C empregando-se um banho termostático modelo CT 52 com sensor automático modelo AVS 350 (Schott, Mainz, Alemanha), segundo o método normalizado ASTM D 445-09.<sup>15</sup> Para as amostras de óleo refinado de soja e óleo residual de fritura foi utilizado o tubo viscosímetro capilar de vidro calibrado n° 200 (Schott, Mainz, Alemanha), que possui a faixa de 20 a 100 mm<sup>2</sup>/s. Para as amostras de biodiesel foi utilizado o tubo viscosímetro capilar de vidro calibrado n° 100 (Schott, Mainz, Alemanha), que possui a faixa de 3 a 15 mm<sup>2</sup>/s. O resultado foi, então, reportado em

mm<sup>2</sup>/s, com quatro Algarismos significativos. Este procedimento foi realizado em triplicata.

#### Índice de acidez total

##### Índice de acidez total das amostras de óleo refinado de soja e óleo residual de fritura

O índice de acidez total das amostras de óleo refinado de soja e óleo residual de fritura foi determinado através de titulação manual, segundo adaptação do método IAL 325/IV-2008.<sup>16</sup> A titulação das amostras foi realizada em triplicata. Os resultados foram reportados em mg KOH/g amostra, com resolução de 0,01 mg KOH/g amostra.

##### Índice de acidez total das amostras de biodiesel

O índice de acidez total das amostras de biodiesel foi determinado através de titulação potenciométrica empregando-se o potenciômetro modelo Titrand 836 com dosino 800 e agitador magnético 801 (Metrohm, Herisau, Suíça), segundo o método normalizado ASTM D 664-09 (Método de teste B).<sup>17</sup> A titulação das amostras foi realizada em triplicata. Os resultados foram reportados em mg KOH/g amostra, com resolução de 0,01 mg KOH/g amostra.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados gerais dos ensaios realizados nos óleos vegetais refinados, óleos residuais de fritura e seus respectivos biodieseis estão expostos na Tabela 3.

Pode-se observar que os óleos residuais de fritura apresentaram valores de cor ASTM bem superiores ao óleo vegetal refinado, o que era esperado e será discutido posteriormente (Teste Cor ASTM dos óleos vegetais refinados e óleos residuais de fritura). Entretanto, os biodieseis produzidos a partir de óleos residuais de fritura apresentaram resultados de cor ASTM inferiores quando comparados aos óleos que os originaram. Essa redução na cor pode ser explicada pelas sucessivas lavagens do biodiesel com solução aquosa ácida e água ultrapura levemente aquecida durante as etapas de sua purificação, que podem ter removido impurezas provenientes dos óleos residuais de fritura.

A densidade dos óleos vegetais depende de sua composição em ácidos graxos e/ou da presença de impurezas.<sup>18</sup> Observa-se, através da Tabela 3, que, em média, a densidade dos óleos residuais de fritura OF1 e OF2 (os quais empregaram óleos vegetais no processo de fritura) foi maior que a densidade do óleo refinado de soja (OS). Isso pode ser explicado pelo teor elevado de impurezas dos óleos residuais de fritura em relação ao óleo refinado de soja. Já a densidade do biodiesel está diretamente ligada à estrutura molecular dos alquilésteres formados durante a reação de transesterificação. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool e substâncias adulterantes.<sup>19</sup> As diferenças encontradas entre as fontes de óleo residual de fritura não afetaram a qualidade dos biodieseis produzidos, uma vez que todos se assemelharam à densidade do

óleo diesel mineral, como mostram alguns trabalhos encontrados na literatura.<sup>18,20-21</sup> Além disso, como a densidade no biodiesel é também influenciada pela presença de impurezas, variações ocorridas durante as etapas de purificação dos biodieseis podem explicar as diferenças mostradas na Tabela 3. Soma-se a isso o fato de que as reações de transesterificação apresentam rendimentos variados, dependendo das condições empregadas. Uma taxa de conversão elevada representa uma alta taxa de conversão dos triglicerídeos em monoalquilésteres, com reduzidas quantidades residuais de mono, di e triglicerídeos. Sendo assim, a densidade medida no biodiesel também é um parâmetro útil para se avaliar a eficiência da reação de transesterificação, uma vez que misturas contendo monoalquilésteres, mono, di e triglicerídeos – ou seja, indicando uma baixa taxa de conversão na produção do biodiesel – apresentarão densidade maior que o monoalquiléster puro.<sup>22</sup> Esta informação pode ser utilizada para explicar a diferença de densidade entre os biodieseis BDOF1 e BDOF2, por exemplo. A densidade média maior encontrada para o BDOF2 em relação ao BDOF1 pode representar uma eficiência menor ocorrida em sua reação de transesterificação.

A partir da Tabela 3, observa-se que todos os óleos residuais de fritura apresentam viscosidade maior que o óleo refinado de soja. Isso é explicado pela formação de polímeros durante o processo de fritura. O aquecimento dos óleos e gorduras na presença do oxigênio do ar promove sua oxidação térmica, gerando compostos radicais instáveis, os quais provocam a formação de dímeros, trímeros e polímeros.<sup>23</sup> O aumento da viscosidade também é causado pela formação de subprodutos lipídicos, como os monômeros cíclicos de ácidos graxos, que é favorecida pelas altas temperaturas atingidas no processo de fritura.<sup>24</sup> Já as diferenças encontradas entre os óleos residuais de fritura podem ser justificadas pelas variações no tempo de utilização e nas temperaturas alcançadas durante a cocção. É sabido que as gorduras vegetais são mais viscosas que os óleos vegetais, pois são fluidos que apresentam maiores dificuldades no escoamento. Isso pode ser observado pelos resultados dos óleos residuais de fritura OF3 e OF4 que, em média, apresentaram viscosidade maior que os óleos residuais de fritura OF1 e OF2.

Mais que a densidade, a viscosidade do biodiesel é uma importante propriedade relacionada à atomização do combustível, bem como sua distribuição no motor. A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor.<sup>19</sup> A redução acentuada da viscosidade dos biodieseis em relação à matéria-prima (Tabela 3) deve-se à reação de transesterificação, que proporciona a formação de ésteres estruturalmente mais simples que os triglicerídeos. As diferenças encontradas na Tabela 3 podem ser justificadas com a reação incompleta de transesterificação ou a ineficiência na purificação do biodiesel, deixando glicerina livre ou conjugada na fase dos alquilésteres formados. Os sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel aumentam sua

**Tabela 3.** Resultados gerais\* dos parâmetros medidos nos óleos vegetais refinados (OS), nos óleos residuais de fritura (OF) e nos biodieseis

Ensaio	OS	BDOS	OF1	BDOF1	OF2	BDOF2	OF3	BDOF3	OF4	BDOF4
Teste de cor ASTM	0,5	0,5	2,5	2,0	5,0	4,0	3,0	2,5	4,5	3,0
Densidade	920,2	885,7	921,3	885,3	924,3	888,2	917,8	883,0	917,4	882,0
Viscosidade	32,13	4,816	36,60	4,975	39,73	5,204	43,55	5,947	41,19	5,983
Índice de acidez total	0,34	0,27	0,87	0,37	1,01	0,51	1,82	0,30	3,31	0,36

\*Estes resultados representam as médias de todas as coletas realizadas e de todas as amostras de biodiesel analisadas.

viscosidade. De fato, a presença de glicerídeos altera a viscosidade aparente dos alquilésteres, revelando a extensão da reação de transesterificação e da pureza na fase dos alquilésteres.<sup>25</sup>

Os óleos e gorduras vegetais são formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis (triglicerídeos) e por vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres, tocoferol, proteínas, esteróis e vitaminas.<sup>23</sup> O índice de acidez total, medido em óleos e gorduras, quantifica o teor dos ácidos graxos livres. Pela análise da Tabela 3, observa-se que todos os óleos residuais de fritura apresentam maior índice de acidez total quando comparados ao óleo refinado de soja. Isso se deve ao processo de fritura, onde a água proveniente dos alimentos submetida às altas temperaturas favorece a hidrólise dos triglicerídeos, resultando na liberação de ácidos graxos livres, glicerina, mono- e diglicerídeos.<sup>23</sup> Além disso, a hidrólise também é favorecida quando os óleos e gorduras são submetidos a longos períodos de aquecimento. Isso pode explicar as diferenças encontradas entre os óleos residuais de fritura. Destaca-se o índice de acidez total do OF4, indicando sua elevada degradação.

#### Teste de cor ASTM dos óleos vegetais refinados e óleos residuais de fritura

A Tabela 4 apresenta os resultados do teste de cor ASTM para os óleos vegetais refinados e os óleos residuais de fritura.

**Tabela 4.** Resultados do teste de cor ASTM\* para os óleos vegetais refinados e os óleos residuais de fritura

Coletas	OS	OF1	OF2	OF3	OF4
1	0,5	2,5	5,0	3,5	5,5
2	0,5	3,0	5,0	3,0	3,5
3	0,5	2,5	5,5	2,5	3,0
4	-	2,0	4,5	2,5	5,0
5	-	2,5	5,0	3,5	6,0
Média ± desv. pad.	0,5	2,5 ± 0,4	5,0 ± 0,4	3,0 ± 0,5	4,5 ± 1,3

\*Estes resultados representam as médias das triplicatas realizadas.

Pode-se observar a acentuada diferença entre os resultados do teste de cor ASTM para os óleos vegetais refinados e os óleos residuais de fritura. A cor é uma indicação da degradação e/ou da presença de impurezas no óleo. Os óleos e gorduras utilizados repetidamente em fritura por imersão sofrem degradações tanto hidrolíticas quanto oxidativas. A oxidação é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas e sensoriais do óleo, e é acelerada pela alta temperatura empregada no processo de fritura.<sup>26</sup> O óleo torna-se escuro. Isso é confirmado pelos resultados de cor elevados dos óleos residuais de fritura, quando comparados aos óleos vegetais refinados (Tabela 4). As alterações na cor dos óleos devem-se, provavelmente, à formação de ligações duplas conjugadas formadas durante o processo de fritura. Além disso, os alimentos podem transferir pigmentos aos óleos durante o processo de fritura, bem como partículas, que se queimam e alteram a cor e o odor do óleo.<sup>27-29</sup>

Na Tabela 4, as diferenças nos resultados de cor ASTM encontradas para uma mesma fonte de óleo residual de fritura (exemplo: o OF1 apresenta resultados de cor ASTM variando entre 2,0 a 3,0) refletem as variações no tempo de utilização do óleo e, possivelmente, das temperaturas atingidas pelo óleo. No entanto, essas diferenças foram relativamente constantes para cada fonte de óleo residual de fritura. Observa-se uma amplitude dos resultados (diferença entre o maior e o menor resultado) igual a 1,0 para os óleos OF1, OF2

e OF3, denotando que as condições de utilização do óleo por estes estabelecimentos são relativamente constantes ao longo do tempo. O mesmo não se deu com o óleo OF4, que apresenta uma amplitude dos resultados igual a 3,0. Além dos fatores já mencionados que explicam essas variações, pode-se adicionar o fato de que, em determinado período, o estabelecimento pode ter apresentado maior fluxo de comercialização, requerendo maior tempo de utilização do óleo. Cabe, ainda, ressaltar que esse estabelecimento é o único que armazena o óleo residual da fritura em bombonas de 50 L. Desta forma, este óleo permaneceu mais tempo armazenado até seu descarte, o que também contribui para o aumento da cor, devido à degradação por tempo de armazenamento. O fato é que o tempo de utilização do óleo varia de um estabelecimento para outro, principalmente pela falta de legislação que determine a troca do óleo usado.<sup>26</sup> Além disso, as diferenças nos resultados de cor dos óleos residuais de fritura de um estabelecimento para outro refletem os tipos diferenciados de alimentos submetidos ao processo de fritura, gerando pigmentos e partículas também diferenciados e que são transferidos aos óleos.

#### Índice de acidez total dos biodieseis de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura

O índice de acidez total (IAT), medido no biodiesel, quantifica o teor dos ácidos graxos livres no combustível recém-preparado e os ácidos graxos livres derivados da degradação no combustível usado ou estocado. Caso ácidos minerais tenham sido empregados no processo de produção de biodiesel, sua presença também é medida. A acidez é influenciada pelo tipo de matéria-prima utilizada e pelo grau de refinamento do biodiesel. A estocagem do biodiesel pode elevar sua acidez, devido a processos degradativos. Os biodieseis com elevada acidez são indesejáveis, pois são responsáveis por processos corrosivos e formação de depósitos dentro do motor.

A Tabela 5 apresenta os resultados de índice de acidez total dos biodieseis de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.

**Tabela 5.** Resultados de índice de acidez total\* dos biodieseis de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura

Coleta dos óleos	Índice de acidez total (mg KOH/g amostra)				
	BDOS	BDOF1	BDOF2	BDOF3	BDOF4
1	0,48	0,44	0,64	0,36	0,62
2	0,27	0,41	0,56	0,34	0,07
3	0,06	0,27	0,51	0,28	0,23
4	-	0,24	0,43	0,14	0,32
5	-	0,51	0,42	0,37	0,58
Média ± desv. pad.	0,27 ± 0,21	0,37 ± 0,12	0,51 ± 0,09	0,30 ± 0,10	0,36 ± 0,23

\*Estes resultados representam as médias das triplicatas realizadas.

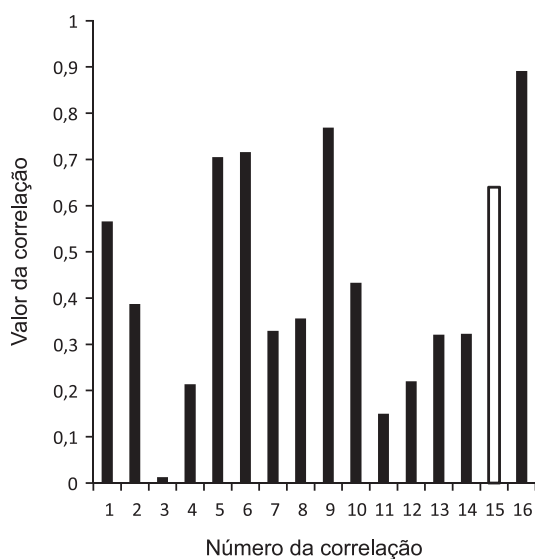
Os procedimentos adotados na produção e purificação dos biodieseis parecem ter sido eficazes na diminuição da acidez. Para explicar, por exemplo, as variações de acidez encontradas para o BDOF4 (Tabela 5), recorreu-se ao processo de produção e purificação do biodiesel. A catálise básica pode favorecer a indesejada saponificação, que ocorre quando as bases em contato com os ácidos graxos formam sais derivados dos ácidos, denominados sabões. Além disso, a catálise básica exige a neutralização do biodiesel com o emprego de ácidos; esta acidificação, quando em presença de sabões, pode originar ácidos graxos livres. Ou seja, as condições em que ocorre a reação de transesterificação podem afetar a acidez final do biodiesel.

### Correlações entre as variáveis

A correlação existente entre os parâmetros medidos foi estudada, para confirmar o grau de dependência entre duas variáveis, partindo-se de um embasamento teórico que as relacione de alguma maneira. Os cálculos das correlações foram realizados utilizando o software Minitab 15 a um nível de significância  $p < 0,05$ .

Para isso, foram gerados dois grupos: um para os óleos residuais de fritura, que engloba as quatro fontes OF1, OF2, OF3 e OF4; e outro para os respectivos biodieseis BDOF1, BDOF2, BDOF3 e BDOF4.

A Figura 1 evidencia apenas as correlações existentes entre as variáveis medidas nos óleos residuais de fritura e as variáveis medidas nos biodieseis. Os tipos de correlações, identificadas por seus respectivos números, estão detalhados na Tabela 6.



**Figura 1.** Correlações entre as variáveis medidas nos óleos residuais de fritura e as variáveis medidas nos biodieseis

As correlações, Figura 1, mostram como as características dos óleos residuais influenciam a qualidade do biodiesel produzido, como pode ser observado na correlação n° 16, onde a cor do biodiesel produzido está direta e fortemente relacionada à cor do óleo residual empregado como matéria-prima. A correlação n° 5 reforça a relação existente entre os parâmetros densidade e viscosidade.

Destaca-se a correlação n° 15, Figura 1, e que é extremamente interessante, pois mostra uma forte correlação ( $R = 0,64$ ) entre a cor ASTM medida no óleo residual de fritura e o índice de acidez total medido no biodiesel. Essa informação é importante, pois, a partir de um ensaio relativamente simples realizado nos óleos residuais de fritura, que é o teste de cor ASTM, poder-se-ia fazer uma previsão do índice de acidez total dos biodieseis produzidos a partir destas matérias-primas. Tendo-se em vista que muitos resultados do índice de acidez apresentados pelos biodieseis produzidos a partir de óleos residuais de fritura extrapolaram as especificações estabelecidas pela ANP (Tabelas 5 e 7), testes preliminares de cor ASTM poderiam servir como base para qualificar os biodieseis a serem produzidos.

### CONCLUSÕES

Demonstrou-se que o ensaio teste de cor ASTM realizado nos óleos residuais de fritura, matéria-prima na produção de biodiesel, pode fornecer uma previsão acerca da qualidade do biodiesel produzido, no que se refere ao índice de acidez total. Esse resultado é importante, pois, apenas com a realização do ensaio teste de cor

**Tabela 6.** Identificação dos tipos de correlações mostrados na Figura 1

N° correlação	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Correlação
1	Viscosidade do óleo residual de fritura	Viscosidade do biodiesel	0,566
2	Viscosidade do óleo residual de fritura	Densidade do biodiesel	0,387
3	Viscosidade do óleo residual de fritura	NAT do biodiesel	0,013
4	Viscosidade do óleo residual de fritura	Cor ASTM do biodiesel	0,214
5	Densidade do óleo residual de fritura	Viscosidade do biodiesel	0,705
6	Densidade do óleo residual de fritura	Densidade do biodiesel	0,716
7	Densidade do óleo residual de fritura	NAT do biodiesel	0,329
8	Densidade do óleo residual de fritura	Cor ASTM do biodiesel	0,356
9	NAT do óleo residual de fritura	Viscosidade do biodiesel	0,769
10	NAT do óleo residual de fritura	Densidade do biodiesel	0,433
11	NAT do óleo residual de fritura	NAT do biodiesel	0,150
12	NAT do óleo residual de fritura	Cor ASTM do biodiesel	0,220
13	Cor ASTM do óleo residual de fritura	Viscosidade do biodiesel	0,321
14	Cor ASTM do óleo residual de fritura	Densidade do biodiesel	0,323
15	Cor ASTM do óleo residual de fritura	NAT do biodiesel	0,640
16	Cor ASTM do óleo residual de fritura	Cor ASTM do biodiesel	0,891

**Tabela 7.** Especificação do biodiesel para 3 parâmetros avaliados e resultados médios obtidos para estes parâmetros

	Massa específica a 20 °C (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	Índice de acidez, máx. (mg KOH/g)
Limites Res. ANP n°7 (2008)	850-900	3,0-6,0	0,50
BDOF1	885,7	4,816	0,27
BDOF2	885,3	4,975	0,37
BDOF3	888,2	5,204	0,51
BDOF4	883,0	5,947	0,30
BDOF4	882,0	5,983	0,36

ASTM, rápido e simples, nas matérias-primas empregadas na produção de biodiesel, é possível se ter um indicativo da qualidade do biodiesel produzido.

O presente trabalho ressaltou também a importância da utilização dos óleos residuais de fritura como matéria-prima para a produção de biodiesel e contribuiu para demonstrar uma forte relação entre a qualidade do biodiesel com a matéria-prima empregada em sua produção.

## REFERÊNCIAS

1. [https://ben.epe.gov.br/downloads/Resultados\\_Pre\\_BEN\\_2012.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Resultados_Pre_BEN_2012.pdf), acessada em Fevereiro de 2013.
2. Vichi, F. M.; Mansor, M. T. C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 757.
3. Korn, M. G. A.; Santos, D. S. S.; Welz, B.; Vale, M. G. R.; Teixeira, A. P.; Lima, D. C.; Ferreira, S. L. C.; *Talanta* **2007**, *73*, 1.
4. Brasil; *Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis*, 39ª ed., Ministério de Minas e Energia: Brasília, 2011.
5. Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 768.
6. Valle, F. M.; Rochael, D. M.; Pinheiro, R. B.; *Resumos do I Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel*, Varginha, Brasil, 2004.
7. Osaki, M.; Batalha, M. O.; *Organizações Rurais & Agroindustriais*, **2011**, *13*, 227.
8. Knothe, G.; Steidley, K. R.; *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 5796.
9. Costa Neto, P. R.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. P.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 531.
10. Encinar, J. M.; Gonzalez, J. F.; Rodrigues-Reinares, A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5491.
11. Tsai, W.; Lin, C.; Yeh, C.; *Ren. Sust. Energy Rev.* **2007**, *11*, 838.
12. Issariyakul, T.; Kulkarni, M. G.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N.; *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88*, 429.
13. American Society for Testing and Materials; *Standard D 1500 Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale)*, 2007.
14. American Society for Testing and Materials; *Standard D 4052 Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter*, 2009.
15. American Society for Testing and Materials; *Standard D 445 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)*, 2009.
16. [http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com\\_remository&Itemid=0&func=fileinfo&id=17](http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com_remository&Itemid=0&func=fileinfo&id=17), acessada em Fevereiro de 2013.
17. American Society for Testing and Materials; *Standard D 664 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*, 2009.
18. Marques, M. V.; Silva, C. F. G.; Naciuk, F. F.; Fontoura, L. A. M.; *Revista Analytica* **2008**, *33*, 72.
19. Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; da Cruz, R. S.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1596.
20. Carraretto, C.; Macor, A.; Mirandola, A.; Stoppato, A.; Tonon, S.; *Energy* **2004**, *29*, 2195.
21. Lin, Y.; Wu, Y. G.; Chang, C.; *Fuel* **2007**, *86*, 1772.
22. Froehner, S.; Leithold, J.; Lima Junior, L. F.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 2016.
23. Reda, S. Y.; Carneiro, P. I. B.; *Revista Analytica* **2007**, *27*, 60.
24. Sanibal, E. A.; Mancini Filho, J.; *FI – Food Ingredients South America* **2002**, *18*, 48.
25. Felizardo, P.; Correia, M. J. N.; Raposo, I.; Mendes, J. F.; Berkemeier, R.; Bordado, J. M.; *Waste Manag.* **2006**, *26*, 487.
26. Maciel, A. J. da S.; *Resumos do I Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel*, Varginha, Brasil, 2004.
27. Lima, J. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1994.
28. Cella, R. C. F.; Regitanio-D'Arce, M. A. B.; Spoto, M. H. F.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2002**, *22*, 111.
29. Jorge, N.; Janieri, C.; *Alim. Nutr.* **2004**, *15*, 11.