



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA DA BIOMASSA



ANDRÉ PEREIRA DE SOUZA

**Estudo da Redução do Índice de Acidez de Óleos Vegetais Residuais Visando a  
Produção de Biodiesel**

Rio Largo - Al

2016

ANDRÉ PEREIRA DE SOUZA

**Estudo da Redução do Índice de Acidez de Óleos Vegetais Residuais Visando a  
Produção de Biodiesel**

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Energia da Biomassa.

**Orientador:** João Inácio Soletti

**Coorientadora:** Sandra Helena Vieira de Carvalho

**Linha de Pesquisa:** Biodiesel

**Área de concentração:** Energia e Biocombustíveis

Rio Largo - Al

2016

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
**Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade**

S729e

Souza, André Pereira de.

Estudo da redução do índice de acidez de óleos vegetais residuais visando a produção de biodiesel / André Pereira de Souza. – 2016.

47 f. : il.

Orientador: João Inácio Soletti.

Coorientadora: Sandra Helena Vieira de Carvalho.

Dissertação (Mestrado Profissional em Energia da Biomassa) – Universidade Federal de Alagoas. Programa de Pós-Graduação em Energia da Biomassa. Centro de Ciências Agrárias. Rio Largo, 2016.

Bibliografia: f. 45-47.

1. Óleo vegetal residual - Desacidificação. 2. Biodiesel - Produção. 3. Óleos e gorduras. 4. Óleo e gordura residual de frituras. I. Título.

CDU: 662.756.3



UFAL

**Universidade Federal de Alagoas**

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
MESTRADO PROFISSIONAL EM ENERGIA DA BIOMASSA



CECA

Aos 28 dias do mês de abril de dois mil e dezesseis às 15:30 horas, no (LASSOP/UFAL), sob a presidência do Prof. Dr. João Inácio Soletti (PPGEB/UFAL) reuniu-se a Banca Examinadora para Defesa Pública da Dissertação de Mestrado Profissional em Energia da Biomassa do aluno: **André Pereira de Souza**, sob o título: **"Estudo da Redução do Índice de Acidez de Óleos Vegetais Residuais Visando a Produção de Biodiesel"** A Banca Examinadora ficou assim constituída: Prof. Dr. João Inácio Soletti (PPGEB/UFAL) Presidente; Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Sandra Helena Vieira de Carvalho (PPGEB/UFAL) – Membro Titular; Prof. Dr. Guilherme Bastos Lyra – (PPGEB/UFAL) - Membro Titular; Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Dayana de Gusmão Coêlho - (CTEC/UFAL) – Membro Titular. Ocorrências: Abertura pelo presidente da banca Prof. Dr. João Inácio Soletti, que agradeceu as valiosas presenças dos demais membros componentes da banca, manifestando sua satisfação pela defesa de Dissertação do Curso de Mestrado Profissional em Energia da Biomassa do CECA/UFAL. Dando continuidade aos trabalhos, o Presidente da Banca Examinadora passou a palavra ao Prof. Dr. Guilherme Bastos Lyra, que procedeu suas sugestões e arguições, em seguida a Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Sandra Helena Vieira de Carvalho fez suas sugestões e arguições e Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Dayana de Gusmão Coêlho fez suas sugestões e arguições ao referido aluno. Terminada a defesa, procedeu-se o julgamento, pelos membros examinadores, sendo o candidato **APROVADO**. Por fim, o professor João Inácio Soletti parabenizou o mestrando **André Pereira de Souza** pelo trabalho. A concessão do título de Mestre Profissional da Energia da Biomassa está condicionada a entrega dos exemplares com as modificações da dissertação sugerida pela banca examinadora, com anuência do orientador no prazo de 60 dias para encaminhamento. Lavrou-se a presente ata, que vai assinada pelos senhores membros da Banca Examinadora e por mim, Marcos Antonio Lopes, Secretário. Rio Largo (AL), 28 de abril de 2016.

\_\_\_\_\_  
Marcos Antônio Lopes  
Secretário

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. João Inácio Soletti  
Presidente

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Guilherme Bastos Lyra  
Membro Titular

\_\_\_\_\_  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Sandra Helena Vieira de Carvalho  
Membro Titular

\_\_\_\_\_  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Dayana de Gusmão Coêlho  
Membro Titular

Prof. Dr. Guilherme Bastos Lyra  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA  
DA BIOMASSA - COORDENADOR  
SIAPE 1790454

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
Programa de Pós-Graduação /CECA/UFAL  
CONFERE COM O ORIGINAL  
Em 08 / 07 / 2016  
  
\_\_\_\_\_  
Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Zootecnia  
UFAL  
Marcos Antonio Lopes  
Secretário  
N.º de Matrícula: 140375

*Dedico este trabalho aos meus pais Benedito (in memoriam) e Josefa, ao meu irmão Adriano, amigos e todos aqueles que me apoiaram nesta caminhada. Especialmente à minha esposa Luciária e os meus filhos Ariel e Adler Davidovich pelo carinho, paciência, incentivo e compreensão.*

*Dedico a vocês a realização deste sonho.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pelo dom da vida.

À minha mãe por tudo que tem feito por mim nestes anos, à minha esposa e filhos pela compreensão de minha ausência física em diversos momentos.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Energia da Biomassa (CECA/UFAL), pelos conhecimentos compartilhados durante a realização desta etapa de aprendizado.

Ao Professor Dr. João Inácio Soletti pela orientação e a Professora Dr<sup>a</sup> Sandra Helena Vieira de Carvalho pela coorientação.

Aos Professores Dr. Guilherme Bastos, Prof. Dr. João Inácio Soletti, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sandra Helena Vieira de Carvalho e a Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Dayana pela formação da banca examinadora desta dissertação.

Ao PPGEB – UFAL, a todos os amigos e funcionários pelo acolhimento e disponibilidade no atendimento às nossas solicitações.

A todos que fazem parte do LASSOP (Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos), em especial ao Edilton e o Neto que me auxiliaram na realização deste trabalho.

Aos amigos do curso, Kennedy Luiz, José Hélio, Tiago Sandes, Kessiane, Manoel Henrique, Margarete, Karolina, Kledson, Nadjane e Elvan pela amizade e companheirismo.

A todos que, de alguma forma nos auxiliaram na construção deste trabalho.

*“A ciência de hoje é a tecnologia de amanhã”.*

*Edward Teller*

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1</b> – Cálculo da viscosidade cinemática .....	25
<b>Equação 2</b> – Determinação do índice de saponificação .....	26
<b>Equação 3</b> – Determinação do índice de acidez .....	27
<b>Equação 4</b> – Regra da mistura de Kay.....	31
<b>Equação 5</b> – Cálculo do percentual dos ácidos graxos livres nos óleos vegetais.....	32
<b>Equação 6</b> – Cálculo da razão molar óleo/álcool 1:6 .....	32
<b>Equação 7</b> – Cálculo do rendimento do biodiesel .....	34



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Transesterificação de triglicérides, onde $R_1$ , $R_2$ e $R_3$ representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R a cadeia carbônica do álcool reagente .....	20
<b>Figura 2</b> – Reação de transesterificação em etapas, onde $R_1$ , $R_2$ e $R_3$ representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R a cadeia carbônica do álcool reagente. ....	21
<b>Figura 3</b> – (a) Potenciômetro, (b) Titulação da amostra e (c) Banho termostático .....	29
<b>Figura 4</b> – Reator utilizado para agitação do óleo + glicerina.....	30
<b>Figura 5</b> – Funil de separação de fases, sendo a fase superior rica em biodiesel e a fase inferior rica em glicerina .....	33
<b>Figura 6</b> – Comportamento do índice de acidez do óleo X glicerina.....	40
<b>Figura 7</b> – Comportamento do I.A. do óleo X glicerina + temperatura .....	41

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Resumo das vantagens do biodiesel de OGRs sobre o diesel fóssil.....	19
<b>Tabela 2</b> – Busca patentária na Base de Dados INPI.....	23
<b>Tabela 3</b> – Busca patentária na Base de Dados WIPO.....	23
<b>Tabela 4</b> – Busca patentária na Base de Dados ESPACENET.....	23
<b>Tabela 5</b> – Características físico-químicas dos reagentes utilizados nos experimentos.....	30
<b>Tabela 6</b> – Composição e MM média de ácidos graxos livres e de triglicerídeos do óleo de soja.....	31
<b>Tabela 7</b> – Determinação da viscosidade cinemática do óleo de frituras filtrado.....	35
<b>Tabela 8</b> – Determinação da densidade.....	36
<b>Tabela 9</b> – Determinação do teor de água no óleo de fritura.....	37
<b>Tabela 10</b> – Determinação do índice saponificação.....	37
<b>Tabela 11</b> – Determinação do índice de acidez do óleo ( <i>in natura</i> ).....	38
<b>Tabela 12</b> – Determinação do índice de acidez do óleo X glicerina.....	39
<b>Tabela 13</b> – Determinação do índice de acidez do óleo X glicerina + temperatura.....	41
<b>Tabela 14</b> – Percentuais dos rendimentos dos biodieseis.....	42

## RESUMO

Os óleos vegetais residuais provenientes das atividades gastronômicas apresentam-se como agentes contaminantes do meio ambiente e dos organismos que nele reside, sendo ascendente o descarte destes materiais em todos os lugares do mundo. O reaproveitamento de óleos residuais de frituras como matéria-prima para geração de energia, mais especificamente, para a produção de biodiesel, encaminha-se como uma alternativa que atende as viabilidades ambientais, econômicas e sociais. Partindo destes pressupostos, este referido trabalho objetiva estudar a desacidificação (redução do índice de acidez) de óleos residuais de frituras coletado do restaurante e lanchonete do Centro de Tecnologia (CTEC/UFAL), passando pelas etapas de agitação com a glicerina residual das produções de biocombustíveis (biodiesel) no Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos (LASSOP/UFAL). Para isso, foi realizada a caracterização físico-química do óleo vegetal residual *in natura* atentando para os parâmetros relacionados à viscosidade, massa específica, umidade, índice de saponificação e índice de acidez, seguidamente foi realizado o tratamento do material com a glicerina residual visando a desacidificação. Inicialmente as amostras foram preparadas considerando a temperatura ambiente, apenas variando a massa do óleo vegetal residual e mantendo a massa da glicerina residual constante, em seguida, foram separadas amostras sob a influência de temperaturas de 40°C, 50°C e 60°C com o propósito de comparar a interferência deste parâmetro. As análises mostraram a viabilidade da tecnologia, os índices de acidez comportam-se de forma ascendente com o acréscimo da massa do óleo vegetal residual, pois o aumento da mesma implica numa quantidade maior de catalisador para neutralizar os ácidos graxos livres presente no meio reacional. Posteriormente o material foi conduzido para produção do biodiesel, fazendo-se necessário a padronização do mesmo e a avaliação do rendimento via cromatografia gasosa, apresentando-se percentuais de 59,6% para o biodiesel oriundo do óleo vegetal residual *in natura*, 59,0% para o biodiesel proveniente do óleo tratado com a glicerina residual, 64,4% para o biodiesel do óleo tratado com glicerina residual sob a influência da temperatura de 50°C e 55,8% para o biodiesel do óleo *in natura* sob a temperatura de 50°C. As análises mostraram a veracidade do processo de redução do índice de acidez de óleos vegetais residuais, porém os valores apresentados não foram satisfatórios, pois são inferiores aos percentuais estipulados pelos órgãos fiscalizadores para qualidade do biocombustível.

Palavras-chave: óleos vegetais residuais. desacidificação. biodiesel.

## ABSTRACT

Waste vegetable oils of gastronomic activities present as contaminants in the environment and of the bodies which it resides, and ascending the disposal of these materials all over the world. The reuse of residual oils in fried foods as raw material for energy generation, more specifically, for the production of biodiesel, forwards as an alternative that meets the environmental, social and economic viabilities. Starting from these assumptions, this referred to work objectively study the desacidification (reducing the acidity index) of waste oil from fried foods collected from the restaurant and cafeteria of the Technology Center (CTEC/UFAL), passing through the steps of agitation with the residual glycerine from biofuels (biodiesel) production in the laboratory of Separation system and optimization (LASSOP/UFAL). For that, the physical and chemical characterization of waste vegetable oil in natura, paying attention to the parameters related to the viscosity, density, humidity, saponification value and acidity index, then the treatment of residual glycerine material targeting the desacidification. Initially the samples were prepared considering the ambient temperature, just by varying the mass of waste vegetable oil and keeping the mass of residual glycerine constant, then were separated samples under the influence of temperatures of 40° C, 50° C and 60° C for the purpose of comparing the interference of this parameter. The analysis showed the feasibility of technology, the acidity indices behave ascendant with the addition of the mass of waste vegetable oil, because the increase of the same implies a greater amount of catalyst to counteract the free fatty acids present in the reaction medium. The material was conducted for biodiesel production, making necessary the standardization and evaluation of income via gas chromatography, reporting percentage 59.6% for biodiesel from waste vegetable oil in natura, 59.0% for biodiesel from oil Treaty with residual glycerine, 64.4% for biodiesel of oil treated with residual glycerine under the influence of temperature of 50°c and 55.8% for biodiesel oil in natura under the temperature of 50°c. The analysis showed the veracity of the process of reduction of the acid value of vegetable oils, but the figures were not satisfactory, because they are lower than the percentages stipulated by regulatory agencies for quality of biofuel.

Key words: waste vegetable oils. desacidification. biodiesel.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	15
<b>2.1</b>	<b>Geral</b> .....	15
<b>2.2</b>	<b>Específicos</b> .....	15
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	16
<b>3.1</b>	<b>Óleos vegetais</b> .....	16
<b>3.2</b>	<b>Caracterização físico-química dos óleos vegetais</b> .....	16
<b>3.3</b>	<b>Óleos e gorduras residuais</b> .....	17
<b>3.4</b>	<b>Tecnologias para produção de biodiesel</b> .....	19
<b>3.5</b>	<b>Refino de óleos vegetais</b> .....	21
<b>3.6</b>	<b>Revisão patentária</b> .....	22
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	24
<b>4.1</b>	<b>Material</b> .....	24
4.1.1	Matérias-primas e Reagentes .....	24
<b>4.2</b>	<b>Métodos</b> .....	24
4.2.1	Caracterização do óleo de frituras filtrado.....	24
4.2.1.1	Viscosidade.....	24
4.2.1.2	Massa específica .....	25
4.2.1.3	Umidade .....	25
4.2.1.4	Índice de saponificação .....	26
4.2.1.5	Índice de acidez .....	26
4.2.1.6	Produção de biodiesel via transesterificação etílica .....	29
4.2.1.7	Purificação do biodiesel.....	33
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	35
<b>5.1</b>	<b>Revisão patentária</b> .....	35
<b>5.2</b>	<b>Parâmetros físico-químicos</b> .....	35
5.2.1	Viscosidade cinemática.....	35
5.2.2	Massa específica .....	36
5.2.3	Umidade.....	36

5.2.4	Índice de saponificação .....	37
5.2.5	Índice de acidez.....	38
5.2.6	Rendimento dos biodieseis via transesterificação etílica.....	41
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>43</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>44</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>45</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais são utilizados em inúmeras atividades pelas sociedades humanas desde a antiguidade, sendo aproveitados como combustíveis, lubrificantes, na fabricação de sabões e tintas e, obviamente no processo de frituras de diversos alimentos. Os óleos vegetais residuais provenientes dos processos de preparo de frituras nas indústrias ou oriundos dos restaurantes e lanchonetes em nosso país representam riscos imensuráveis quando descartados de forma descontrolada, promovendo danos ao meio ambiente e aos organismos que interagem com o mesmo.

Partindo destes pressupostos, a produção de biodiesel tendo os óleos e gorduras residuais (OGRs) como matéria-prima apresenta-se como um mecanismo promissor para minimizar o descarte destes materiais no meio ambiente, possibilitando viabilidades de cunhos ambientais, econômicos e sociais. Além disso, sob os aspectos ambientais o biocombustível possui outros prontos que lhe conferem referenciabilidade como, por exemplo, os gases liberados são apontados em percentuais inferiores ao diesel fóssil, o gás carbônico é reabsorvido pelas oleaginosas equilibrando o balanço negativo e sua biodegradabilidade.

As tecnologias para produção de biodiesel de óleos vegetais são conduzidas por cinco procedimentos: misturas diretas de óleos vegetais e diesel fóssil, técnicas de microemulsões, craqueamento térmico, esterificação e a transesterificação. Contudo, esta última tecnologia mencionada é a mais utilizada para obtenção do biocombustível, pois consiste na mistura de um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio), produzindo ésteres metílicos ou etílicos (dependendo do álcool) compondo o biodiesel e glicerina (resíduo do processo).

Os óleos vegetais brutos necessitam passar por processos que visam sua refinação, destacando-se entre os refinamentos (químico, físico e com solvente) a desacidificação (redução dos índices de acidez) como a etapa mais importante da purificação, pois nessa operação pode ocorrer o arraste do óleo neutro, impactando na qualidade do óleo vegetal, na minimização da corrosão das peças nos motores pela elevada acidez e atendendo as normas legais dos órgãos fiscalizadores que determinam os limites físico-químicos para o biodiesel e outros biocombustíveis.

A redução do índice de acidez (desacidificação) é um problema que tem conduzido e instigado pesquisadores em todo o mundo, inclusive, a base técnico-científica deste referido trabalho está pautada no estudo proposto pela patente depositada no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) cujos inventores Martins e Kucek (BRPI0801043-9A2)

propõem a utilização da glicerina residual de processos de transesterificação alcalina como agente propício à desacidificação dos óleos vegetais e/ou gorduras animais.

Desta forma, este trabalho objetiva estudar a desacidificação de óleos residuais de frituras coletado do restaurante e lanchonete do Centro de Tecnologia (CTEC/UFAL), passando pelas etapas de agitação com a glicerina residual das produções de biocombustíveis (biodiesel) no Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos (LASSOP/UFAL).

Após o tratamento do óleo vegetal residual com a inserção da glicerina residual o próximo passo foi a quantificação dos índices de acidez do material. Sendo esta etapa do trabalho voltada à verificação e comparação da desacidificação sob os aspectos físico-químicos, também foram considerados fatores relacionados à presença e ausência da temperatura, assim como, a variação das massas dos líquidos (óleo/glicerina).

Além do índice de acidez outros parâmetros que visam a caracterização físico-química do óleo vegetal residual tiveram suas análises realizadas durante a realização deste trabalho. Vale salientar que os materiais inspecionados na realização dos experimentos tiveram seus dados tabulados e discutidos, confrontando os resultados com a literatura.

A utilização da glicerina residual como condutor da redução do índice de acidez dos óleos vegetais residuais prospecta-se como uma tecnologia inovadora, pois ambos os materiais aproveitados para fundamentação deste trabalho constituem “resíduos” capazes de trazer malefícios ao meio ambiente, no entanto, servem de aporte para geração de um produto final (biodiesel) que atende as exigências legais e uma fonte de energia alternativa.

Os processos para produção de biodiesel valendo-se de óleos vegetais residuais demonstra favorável às viabilidades econômicas, ambientais e sociais, contudo, devido às condições da matéria-prima algumas dificuldades podem apresentar-se inviabilizando as reações químicas que norteiam as análises. Dentre as dificuldades comuns ao procedimento, destaca-se o processo de saponificação (formação de sabão), este obstáculo dar-se por fatores relacionados ao aumento da umidade no meio reacional, também outro fato que merece ser enfatizado é a variação do índice de acidez nos óleos vegetais residuais pelo longo período de armazenamento.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

- Estudar a redução da acidez em óleos vegetais residuais mediante a aplicabilidade da glicerina residual oriunda dos processos da produção de biodiesel seguindo o cerne tecnológico orientado pela literatura (MARTINS e KUCEK, BRPI0801043-9A2).

### **2.2 Específicos**

- Realizar a caracterização físico-química dos óleos vegetais residuais e do biodiesel gerado do processo;
- Analisar o comportamento dos índices de acidez considerando a relação massa-massa (óleos residuais/glicerina residual) e temperatura;
- Verificar a relação entre os valores mensurados de pH (potencial hidrogeniônico) e I.A. (índice de acidez) após os procedimentos experimentais;
- Comprovar o processo de desacidificação (redução do índice de acidez) em óleos residuais atentando para a utilização de tecnologia proposta pela literatura.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Óleos vegetais

Desde os primórdios o homem utiliza os óleos vegetais como alimentos e outras atividades relacionadas à produção de energia e diversos produtos com utilização amplamente difundida e que atendessem às necessidades iminentes da sociedade humana. Relatos demonstram que, desde a civilização egípcia até o Século XIX os óleos e gorduras eram aproveitados como combustíveis na manutenção da iluminação pública (abastecimento de lamparinas), como lubrificantes para engrenagens mecânicas e na produção de sabão e tintas pelas sociedades mais antigas (RAMALHO e SUAREZ, 2012).

Materiais de origem animal e vegetal tiveram papel incontestável na promoção de técnicas físico-químicas para produção de alimentos e aproveitamento energético. Dentre as biomoléculas, os glicerídeos ou lipídeos (óleos ou gorduras de origem animal ou vegetal) diferem-se em dois aspectos conforme definição básica para estes compostos em condições ambientes de temperatura (25°C) e pressão (1atm) (FONSECA, 2013):

- **Óleos:** são derivados predominantemente de **ácidos graxos insaturados** e apresentam-se na **fase líquida** em condições ambientes;
- **Gorduras:** são derivadas predominantemente de **ácidos graxos saturados** e apresentam-se na **fase sólida** em condições ambiente.

Sendo assim, os lipídeos são substâncias químicas que possuem elevada solubilidade em solventes orgânicos – como o etanol, por exemplo – e baixa solubilidade em água (BRASIL, 2010). Todo óleo de origem vegetal é composto de “triglicerídeos” (uma molécula de glicerol ligado a uma de ácido graxo) e ácidos graxos livres (AGLs) (BARROS e JARDINE, 2016). Esses compostos apresentam em sua estrutura a presença de ácidos graxos que saponificam (formam sabões) pela reação com hidróxidos (bases) via processo de transesterificação.

Conforme esboçado anteriormente, os ácidos graxos formam a estrutura dos lipídeos que são diferenciados, basicamente, pela quantidade de ligações entre os “carbonos”, podendo ser “saturados” (ligações simples entre os carbonos – ácido láurico C 12:0 = saturado) e “insaturados” (pelo menos uma dupla ligação entre os carbonos – ácido oléico C 18:1 = insaturado; ácido linoléico C 18:2 = poliinsaturado).

#### 3.2 Caracterização físico-química dos óleos vegetais

A determinação dos parâmetros relacionados à caracterização físico-química dos óleos

vegetais fornecem informações importantes sobre os limites e adequações dos materiais, estes procedimentos são propostos pelos órgãos fiscalizadores nacionais (ANP, ANVISA) e mundiais (ASTM, AOAC, entre outros). Assim, pode-se prever as propriedades do biodiesel conhecendo as propriedades do óleo que será utilizado para produção do mesmo. Abaixo são apresentados os parâmetros mais comuns às propriedades dos óleos vegetais e biodiesel e suas relações (ALMEIDA, 2011, et al; PREDOJEVIC, 2008; DE PAULA, et al, 2011):

- **Viscosidade cinemática:** propriedade fluidodinâmica que está relacionada à medida de vazão de um líquido associado à fricção ou atrito interno. Afeta a atomização do combustível no momento de sua injeção na câmara de combustão, quanto maior a viscosidade, maior é a tendência do biodiesel em causar problemas pelo depósito de resíduos no motor.
- **Massa específica:** propriedade fluidodinâmica relacionada ao tamanho das cadeias carbônicas. A presença de impurezas pode influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes.
- **Umidade:** parâmetro que quantifica o percentual de água nos materiais, o excesso no biodiesel pode acarretar na corrosão das peças, a elevada quantidade nos óleos vegetais favorece a saponificação, consome o catalisador na reação de transesterificação alcalina.
- **Índice de saponificação:** indica a massa dos ácidos graxos livres após a saponificação, quanto maior o peso molecular médio dos mesmos, menor será o índice.
- **Índice de acidez:** determina a qualidade da matéria-prima e seu valor elevado promove a corrosão das peças do motor.

### 3.3 Óleos e gorduras residuais

A sociedade contemporânea está constantemente dependente do consumo de alimentos industrializados ou preparados em um curto período de tempo (fast food – comida rápida em inglês). A busca pelo consumo destes alimentos priorizam a minimização do tempo devido às obrigações das atribuições funcionais que consomem boa parte do período na degustação de uma alimentação saudável e, obviamente, que supram as necessidades nutricionais básicas. Estes alimentos são majoritariamente compostos de frituras (pastéis, coxinhas, batata frita, etc.) que demandam em seu processamento a utilização de óleos e gorduras tornando-se resíduos que podem trazer prejuízos ao meio ambiente.

De acordo com Gomes et al (2013), o descarte inadequado do óleo vegetal proveniente

do processo de frituras provoca danos ambientais significativos, tais como:

**a) nos esgotos pluviais e sanitários:** O óleo mistura-se com a matéria orgânica, ocasionando entupimentos em caixas de gorduras e tubulações;

**b) em bocas-de-lobo:** Provoca obstruções, inclusive retendo resíduos sólidos. Em alguns casos as desobstruções de tubulações necessitam do uso de produtos químicos tóxicos;

**c) na rede de esgotos:** Os entupimentos podem ocasionar pressões que conduzem à infiltração do esgoto no solo, poluindo o lençol freático ou ocasionando refluxo à superfície.

Naturalmente, o problema relacionado ao descarte indevido de óleos e gorduras residuais (OGR) representa um problema generalizado que atinge cidades no mundo inteiro, trazendo prejuízos ao meio ambiente e aos organismos que nele residem. Cada litro de óleo despejado no esgoto urbano tem potencial para poluir cerca de um milhão de litros de água, o que equivale à quantidade que uma pessoa consome ao longo de quatorze anos de vida (HOCEVAR *apud* BARBOSA e PASQUALETTO, 2006)

Neste sentido, a utilização de óleos e gorduras residuais (OGRs) como matéria-prima para produção de biodiesel apresenta-se com uma alternativa viável sob os aspectos econômicos, sociais e ambientais, pois não emitem compostos de enxofre, além de ser altamente biodegradável no solo e na água. As vantagens ambientais tendo os OGRs são expressivas quando comparadas ao uso do diesel fóssil conforme demonstra Fernandes et al (2008) na Tabela 01.

Os efeitos da poluição resultante da emissão de gases de efeito estufa demonstra a preocupação dos governos e a busca por tecnologias que viabilizem as etapas para produção de biodiesel com materiais diversificados (óleos vegetais). Comprovadamente o biocombustível oriundo de OGRs denotam vantagens inquestionáveis, inclusive, no tocante ao contributo para minimização dos gases tóxicos, alguns estudos em centros de pesquisa apontam que o uso do biodiesel reduz as emissões de CO<sub>2</sub> (36% em média), CO<sub>2</sub> (3% em média), NO (20% em média) e SO<sub>2</sub> (35% em média) (HO, WONG, CHANG, 2014).

Além das vantagens mencionadas anteriormente, estudos acerca da produção de biodiesel prospectando a diversidade de materiais e o aperfeiçoamento de tecnologias vem sendo constantes pelos pesquisadores. Para isso, são necessários investimentos em todas as áreas da cadeia produtiva do biocombustível para obtenção do desenvolvimento tecnológico, de forma a se alcançar um produto diferenciado: qualidade e rentabilidade, barato e renovável, biodegradabilidade maior que o diesel (ARAÚJO, CARVALHO e SOUZA, 2009).

**Tabela 1 – Resumo das vantagens do biodiesel de OGRs sobre o diesel fóssil**

Características	Propriedades Complementares
Características químicas apropriadas	Livre de enxofre e compostos aromáticos, alto número de cetonas, ponto de ebulição apropriado, excelente lubrificidade, não é tóxico e biodegradável
Ambientalmente benéfico	Nível de toxicidade compatível ao sal ordinário, com diluição tão rápida quanto a do açúcar ( <i>Departamento de Agricultura dos Estados Unidos</i> )
Menos poluente	Reduz sensivelmente as reduções de: (a) partículas de carbono (fumaça), (b), monóxido de carbono, (c), óxidos sulfúricos e (d) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
Economicamente competitivo	Complementa todas as novas tecnologias do diesel com desempenho similar e sem a exigência da instalação de uma infraestrutura ou política de treinamento
Reduz aquecimento global	O gás carbônico produzido é absorvido pelas oleaginosas durante o crescimento, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão na atmosfera
Economicamente atraente	Permite a implementação do salário das classes de baixa renda
Regionalização	Pequenas e médias plantas para produção de biodiesel, podem ser implantadas em diferentes regiões do país, aproveitando a matéria-prima disponível em cada local

Fonte: Fernandes et al (2008)

### 3.4 Tecnologias para produção de biodiesel

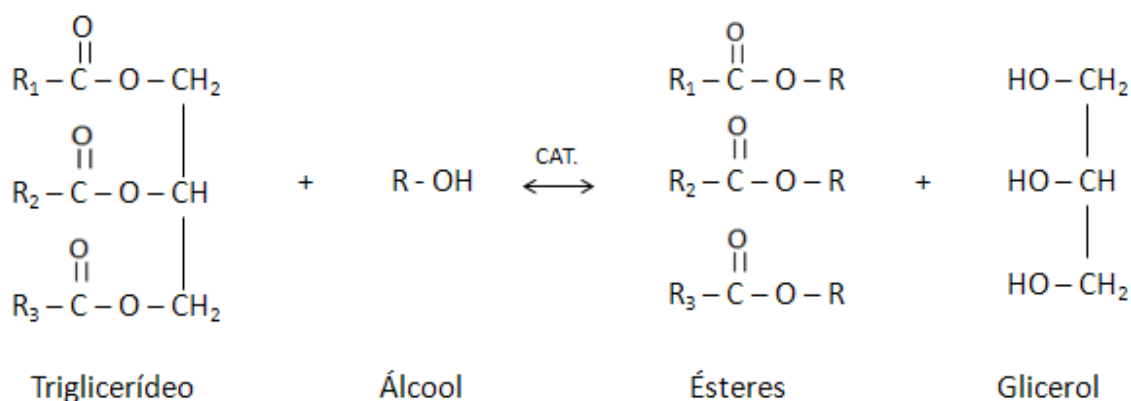
O processo para produção de biodiesel utilizando óleos vegetais ocorre por cinco procedimentos: misturas diretas de óleos vegetais e diesel fóssil, técnicas de microemulsões, craqueamento térmico (também denominado de pirólise), esterificação e a transesterificação (HAAK – JOO *apud* REZENDE, 2009). Dentre os métodos abordados na literatura, a técnica da “transesterificação” é a mais utilizada na produção do biocombustível tendo os óleos vegetais como matéria-prima.

Quimicamente, a transesterificação é o processo que consiste em misturar o óleo com o álcool, metanol ou etanol e, na presença de um catalisador, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio reage produzindo ésteres metílicos (quando da utilização de metanol) ou ésteres etílicos (quando da utilização do etanol) compondo o biodiesel e glicerina (1,2,3 –

propanotriol) (FERNANDES, et al, 2008). Os alcoóis são utilizados durante o preparo dos reagentes para dissolver o catalisador (NaOH, KOH), sendo que o metanol apresenta elevada toxicidade e tempo reduzido na interação com o meio reacional, já o etanol requer uma quantidade maior acrescida ao meio reacional e períodos mais longos.

Geralmente, um triglicerídeo reage com um álcool simples, normalmente metanol ou etanol, em razão 3:1, ou seja, é necessário três mols de álcool para reagir com um mol de triglicerídeo (ALVES e PACHECO, 2014). A Figura 1 demonstra um esquema da reação de transesterificação de triglicerídeos.

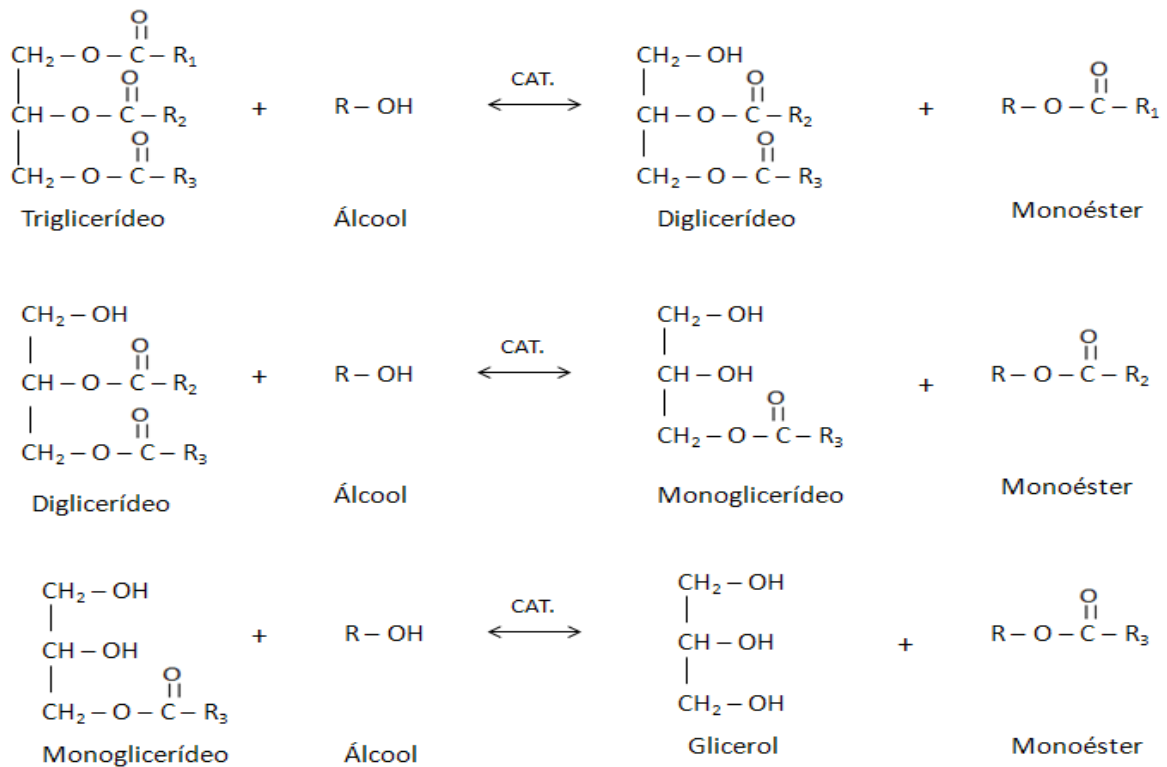
**Figura 1 – Transesterificação de triglicerídeos, onde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R a cadeia carbônica do álcool reagente**



Fonte: Peiter, 2013

No processo da reação global de transesterificação de óleos e gorduras ordena-se três reações reversíveis e consecutivas, tendo como intermediários os monoglicerídeos e os diglicerídeos. Em cada etapa um éster é produzido. A Figura 2 mostra em etapas a transesterificação aplicada à obtenção do biodiesel (PEITER, 2013).

**Figura 2 – Reação de transesterificação em etapas, onde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R a cadeia carbônica do álcool reagente.**



Fonte: Peiter, 2013

### 3.5 Refino de óleos vegetais

Atendendo as normas legais que determinam fatores físico-químicos acerca de condições ligadas aos níveis de qualidade, os óleos vegetais brutos necessitam passar por etapas que viabilizam a purificação (também denominado refino) destes materiais. O cerne do refino consiste na utilização de tecnologias que busquem a remoção de impurezas contidas nos óleos, tais como: AGL, fosfatídeos, pigmentos e traços de metais, tendo como objetivo essencial a conservação de “impurezas desejáveis (que não causam danos à saúde)” como os triglicerídeos, tocoferóis e sem perda do óleo neutro.

Os procedimentos de refino dos óleos vegetais brutos envolvem, de modo geral, as etapas de degomagem, branqueamento, desacidificação e desodorização. A remoção dos AGLs (desacidificação) é a etapa mais importante do processo de refino, pois nessa operação pode ocorrer o arraste de óleo neutro, resultando em um efeito significativo no custo do processo (HAMM *apud* REZENDE, 2009). Abaixo apresenta-se um resumo dos tipos de refinamentos propostos pela literatura (MONNERAT, 1995):

- **Refino químico:** processo clássico que envolve as etapas básicas de degomagem,

desacidificação, branqueamento e desodorização. A etapa de desacidificação é efetuada por neutralização com a soda cáustica, ocasionando na conversão dos ácidos livres em sabões que são removidos posteriormente por meio de centrifugação ou decantação;

- **Refino físico:** consiste na remoção dos ácidos graxos livres por destilação a vácuo com injeção de vapor d'água. Os óleos devem ser previamente degomados e branqueados e a desodorização ocorre simultaneamente à desacidificação. O método baseia-se na considerável diferença entre os pontos de ebulição dos AGLs e dos triacilgliceróis;
- **Refino com solvente:** consiste na extração dos AGLs dos óleos com alcoóis e outros solventes que tem maior afinidade com os ácidos do que com os triacilgliceróis.

A busca por tecnologias que visem a redução do índice de acidez (desacidificação) dos óleos vegetais tem sido objeto de estudo de vários centros e pesquisadores no Brasil e no mundo. Nesta proposta, Martins e Kucek (BRPI0801043-9A2, 2011) são inventores de uma patente depositada no INPI que visa um método inovador fundamentado no aproveitamento da glicerina residual de processos de transesterificação alcalina, sendo a mesma mistura ao óleo vegetal residual, implicando, posteriormente na desacidificação do líquido (óleo).

### 3.6 Revisão patentária

Os trabalhos científicos são norteados por um aparato legal e normas específicas que possibilitam a segurança e autonomia aos seus inventores. A busca patentária realizada em 06/09/2015 (09:23hs) serviu para verificar a existências de outros trabalhos depositados em bases de “domínio público”, buscando quantificar e conhecer patentes cujos inventores tivessem se apropriado de tecnologia e/ou inovação para a desacidificação de óleos residuais.

Conforme mencionado anteriormente, as consultas realizadas para subsidiar um aparato tecnológico para este trabalho referenciou-se na busca de patentes depositadas no INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial – Brasil), na WIPO (Organização Mundial da Propriedade Intelectual – Escritório Internacional) e ESPACENET (Escritório Europeu). Para isso, foram utilizados os termos em português e inglês, operador de truncagem de termos (\*) e operadores booleanos (AND, OR, AND NOT).

Os mecanismos citados acima serviram para filtrar a pesquisa, além destes, houve a necessidade de relacionar as patentes pesquisadas pela sua “Classificação Internacional de Patentes (IPC)”, sendo todos os dados da pesquisa apresentados posteriormente (Tabela 2,



Tabela 3, Tabela 4).

**Tabela 2 – Busca patentária na Base de Dados INPI**

Termo 1	Termo 2	Patentes Totais	Patentes de Interesse
ole*		570	—
ole*	(biodiesel or biocomb*)	17	1
ole*	(acid* or pH)	0	—
ole*	glicer*	25	—
(oil and fat)	(biodiesel or biof*)	1	—
(oil and fat)	(acid* or pH)	1.115	—
(oil and fat)	glycer*	1	—

Fonte: Autor (2015)

**Tabela 3 – Busca patentária na Base de Dados WIPO**

Termo 1	Termo 2	Patentes Totais	Patentes de Interesse
ole*		350.702	—
ole*	(biodiesel or biocomb*)	708	—
ole*	(acid* or pH)	106.907	—
ole*	glicer*	3	—
(oil and fat)		47.064	—
(oil and fat)	(biodiesel or biof*)	2.548	—
(oil and fat)	(acid* or pH)	32.249	—
(oil and fat)	glycer*	15.573	—

Fonte: Autor (2015)

**Tabela 4 – Busca patentária na Base de Dados ESPACENET**

Termo 1	Termo 2	Patentes Totais	Patentes de Interesse
ole*		100.000	—
ole*	(biodiesel or biocomb*)	243	—
ole*	(acid* or pH)	68.036	—
ole*	glicer*	4	—
(oil and fat)		32.325	—
(oil and fat)	(biodiesel or biof*)	301	—
(oil and fat)	(acid* or pH)	11.404	—
(oil and fat)	glycer*	2.598	—

Fonte: Autor (2015)

## **4 MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1 MATERIAL**

#### **4.1.1 Matérias-primas e Reagentes**

Atentando para o cunho técnico-científico deste trabalho, a matéria-prima para realização do aparato foi selecionada buscando atender as exigências das viabilidades econômicas, ambientais e sociais, buscando a evidenciação de uma tecnologia que minimize a degradação ao meio ambiente, interferindo no meio biótico e abiótico que rege a manutenção dos seres vivos.

Sendo assim, o óleo vegetal residual utilizado como matéria-prima para comprovação da tecnologia compunha parte de materiais descartados de atividades que exigem sua inserção, a glicerina residual foi aproveitada de processos de produção de biodiesel, os equipamentos e os reagentes utilizados durante a mensuração dos índices de acidez e a produção do biocombustível são descritos mediante cada etapa deste trabalho.

O óleo vegetal residual foi coletado no restaurante e lanchonete do Centro de Tecnologia (CTEC/UFAL), o material é resíduo de atividades gastronômicas variadas para o preparo de pratos e lanches (carnes, peixes, batatas fritas, etc.). Para isso, dois recipientes plásticos (baldes de ketchup – 3kg) foram higienizados e secos para acondicionamento do material que, após a coleta passou pelo processo de filtração (em triplicata) na bomba de vácuo SPARMAX (modelo NEW PUMP – ¼ HP) e acessórios (kitasato 500mL, funil de Büchner e papel de filtro) imprescindíveis para o procedimento. Após o tratamento, o óleo de frituras filtrado foi armazenado em recipientes de vidro (higienizados, secos e tampados – 1L), dando início aos experimentos vinculados à caracterização, obviamente, apresentados posteriormente.

### **4.2 MÉTODOS**

#### **4.2.1 Caracterização do óleo de frituras filtrado**

##### **4.2.1.1 Viscosidade**

A viscosidade cinemática do óleo de frituras filtrado foi determinada a uma temperatura de 40° C de acordo com a norma ASTM D445 (2012), na qual utilizou-se um viscosímetro capilar Cannon Fenske onde foram inseridos 8,0 mL da amostra e cronometrado o tempo de passagem do líquido (óleo) entre o menisco superior e o inferior de um capilar. Cada viscosímetro utilizado para determinação do referido parâmetro possui uma constante fixa que é multiplicada pelo seu valor do tempo em segundos.

As análises foram realizadas em triplicata e a temperatura do banho termostático mantida a 40° C por um circulador de aquecimento da marca SCHOTT (modelo CT52). A resolução nº 14/12 da ANP estabelece um intervalo aceitável de viscosidade cinemática de 3,0 a 6,0 mm<sup>2</sup>/s (cSt/seg) para o biodiesel.

Conforme mencionado anteriormente os experimentos tiveram repetições em triplicata e mediados pela aplicação da equação (1) mostrada abaixo:

$$v = t x K \quad (1)$$

Sendo:

v = viscosidade cinemática (g/cm<sup>3</sup>)

t = tempo (s)

K = constante do viscosímetro (0,08902 cSt/seg ou mm<sup>2</sup>/s)

#### 4.2.1.2 Massa específica

A mensuração da densidade ou massa específica do óleo de frituras residual seguiu as normas da ASTM D4052 (2011). Nesta óptica, a amostra do óleo vegetal residual teve seu resfriamento em banho termostático a uma temperatura de 20° C, seguindo com a inserção do material no densímetro digital da marca Petrol (modelo DMA 35n). As atividades experimentais foram realizadas em triplicata, sendo anotados os valores mostrados no visor do equipamento e, para maior segurança nos resultados houve a aplicação do cálculo da média entre os mesmos, confrontando com a faixa aceitável de massa específica proposta pela resolução nº 14/12 da ANP que corresponde a 850-900 kg/m<sup>3</sup>(0,85 – 0,90 g/cm<sup>3</sup>).

#### 4.2.1.3 Umidade

A determinação do teor de umidade iniciou-se com a calibração do equipamento (Modo = Automático), a balança de umidade MARCONI (modelo ID50). Posteriormente, os pratos de alumínio pequenos serviram para pesagem das amostras (aproximadamente 1,0g) do óleo de frituras filtrado (*in natura*). Cada líquido (óleo) foi exposto a temperatura de 105°C em tempo miscível (variação de 0,01g por 30s), ambos os fatores definidos anteriormente pela calibração da balança de umidade e atendendo as normas da ASTM D6304 (2007), lembrando que este método determina a quantidade de água contida no material através do reagente de Karl Fischer, reagindo quantitativamente com a água, tendo assim, o esboço dos valores apresentados entre a quantidade de reagente para identificação da umidade. O elevado percentual do teor de umidade facilita a formação dos ácidos graxos livres. O equipamento

utilizado determina o “percentual” de água pela diferença das massas do líquido analisado ( $m_i - m_f$ ). Ambos os procedimentos experimentais explicitam a determinação do teor de umidade em óleos vegetais residuais, porém, o método proposto por Karl Ficher denota mais complexidade na montagem do equipamento, diferentemente do método do Instituto Adolfo Lutz (ZENEBAON, PASCUET, TIGLEA, 2008) cuja atividade experimental é mais simplória e os resultados satisfazem as exigências dos órgãos fiscalizadores.

#### 4.2.1.4 Índice de saponificação

O índice de saponificação é determinado pela análise de 1g da amostra de óleo, atentando para relação da massa de hidróxido de potássio (KOH) em mg são necessários para saponificar os ácidos graxos livres (AGL) presentes no material. Tal procedimento é orientado pela ASTM D5558-95 (2011).

A atividade experimental foi principiada pela pesagem de 2,0g do óleo de frituras filtrado em um balão de 300mL. Em seguida, inseriu-se 25mL da solução alcoólica com 4% de NaOH e posto em aquecimento sob refluxo por 30 minutos até a saponificação da amostra. Dando continuidade ao procedimento o balão foi desconectado do condensador, o material foi deixado para resfriamento que, logo após, realizou-se um teste gasto na titulação do branco em ácido clorídrico 0,5M com 30mL de NaOH em solução alcoólica anotando-se o volume gasto e, finalmente, a amostra foi titulada com 1mL de solução de HCl 0,5M até o desaparecimento da cor rósea.

O conhecimento acerca do índice de saponificação foi determinado pela seguinte equação (2):

$$I.S. = \frac{N \times Fc \times (VB - VA)}{P} \quad (2)$$

Onde:

I.S. = índice de saponificação

VA = Volume gasto na amostra (mL)

VB = Volume gasto na titulação do branco (mL)

N = Normalidade do NaOH para HCl (corresponde a 19,9985 para relação 1:0,5M)

Fc = fator de correção da solução de HCl 0,5M; (0,87)

P = massa da amostra (g)

#### 4.2.1.5 Índice de acidez

As análises realizadas neste trabalho no tocante à determinação do índice de acidez

seguiram o cunho técnico orientado pelas normas da ASTM D664 (2011), vale salientar que este parâmetro corresponde a quantidade do número em miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos graxos livres (AGL) em um grama da amostra de óleo ou biodiesel. Lembrando que o teor da acidez está relacionado à corrosão nos motores e à qualidade dos óleos vegetais, pois, neste último, revela a quantidade dos AGLs provenientes dos processos de hidrólise dos triacilgliceróis. A mensuração deste parâmetro está descrito nas etapas seguintes:

a) A análise do índice de acidez foi iniciada com a medição do pH (potencial hidrogeniônico) de uma amostra do óleo de frituras filtrado (pH = 4,69) e para uma amostra de glicerina residual (pH = 8,46) proveniente do processo de transesterificação de biodiesel de trabalhos no LASSOP. Essa atividade ministrou-se com o auxílio do potenciômetro automático TITRATOR (modelo AT-500N) e as amostras dos líquidos (óleo e glicerina) adicionadas em recipientes plásticos com volumes aptos para total imersão do eletrodo.

Para próxima etapa foram separadas duas amostras da massa (aproximadamente 1,0g) do óleo de frituras filtrado (*in natura*), as mesmas inseridas em erlenmeyers de 25mL e diluídas em uma solução de éter etílico – etanol (2:1) com três gotas do indicador fenolftaleína (1%). No próximo passo cada amostra foi titulada utilizando-se uma bureta (25mL) contendo uma solução padronizada de hidróxido de sódio 0,01M, até o surgimento da coloração rósea. Conforme mencionado anteriormente esta atividade experimental foi realizada em duplicata, os valores obtidos são apresentados numa planilha e seus referidos e debatidos posteriormente.

Assim, o índice de acidez foi calculado pela seguinte equação (3):

$$I.A. = \frac{(VA-VB) \times MM \times M \times Fc}{P} \quad (3)$$

Onde:

I.A. = Índice de acidez

VA = volume gasto na titulação da amostra (mL)

VB = volume gasto na titulação do branco

MM = Massa molar do NaOH (39,9971g/mol)

M = Molaridade do NaOH (0,01mol/L)

Fc = Fator de correção da solução do NaOH (0,98)

P = Massa da amostra (g)

Finalizando esta etapa da determinação do índice de acidez para o óleo de frituras filtrado (*in natura*) iniciou-se o tratamento com a inserção da glicerina residual aproveitada

dos processos de produção de biodiesel no LASSOP. Neste momento, este trabalho voltou-se ao estudo da redução da acidez (desacidificação) prospectando a utilização de uma tecnologia que atendessem às viabilidades (econômica, social e ambiental).

Desta forma, atendendo aos mesmos princípios para redução dos índices de acidez sob o cerne dos aspectos técnico-científicos propostos pela literatura, ou seja, utilizando a glicerina residual como agente propício à desacidificação de óleo vegetais como uma tecnologia inovadora teve início ao procedimento de aplicação da mesma ao material com a preparação de blendas (recipientes com óleo + glicerina).

No primeiro momento, as amostras foram preparadas com massas da glicerina residual constante (10g), variando as massas do óleo (2,5g...35g) à temperatura ambiente. Para isso, utilizou-se a balança analítica GEHAKA (modelo AG200) para pesagem da glicerina residual e do óleo de frituras filtrado, o material era gradativamente inserido em béqueres com auxílio de pipetas até atingir valores mais próximos das massas citadas anteriormente.

Após a quantificação das massas, ambos eram colocados em potes de vidro, adicionava-se uma barra magnética (peixinho) e passavam por um período de agitação (300rpm/30min), ao término da atividade o recipiente era tampado e etiquetado, aguardando a decantação da amostra. Em seguida, o óleo foi coletado com auxílio de pipeta e pêra (pompete), realizando-se a mensuração do índice de acidez (desacidificação) e do pH.

b) Para realização do segundo momento deste trabalho sob a óptica da análise do estudo da desacidificação do óleo vegetal residual, preparou-se três amostras com as mesmas relações entre as massas dos líquidos (óleo = 10g + glicerina = 30g). Ao término das pesagens, cada amostra foi inserida em um pote de vidro com uma barra magnética (peixinho), colocadas em uma tigela para preparo do banho termostático com auxílio de um termômetro para regularização de cada temperatura (40°C, 50°C e 60°C).

Posteriormente cada amostra passou pelo processo de aquecimento e agitação utilizando o agitador magnético com aquecedor FISATOM (modelo 752A) durante o intervalo de tempo constante para as mesmas (300rpm/30min). Finalizando essa etapa, as amostras seguiram para decantação (óleo em cima + glicerina embaixo), sendo, em seguida, realizado a medição do pH com o potenciômetro automático TITRATOR (modelo AT-500N) e a titulação das amostras para análise da viabilidade da tecnologia.

**Figura 3 – (a) Potenciômetro, (b) Titulação da amostra e (c) Banho termostático**



(a)



(b)



(c)

#### 4.2.1.6 Produção de biodiesel via transesterificação etílica

O processo de desacidificação do óleo de frituras filtrado utilizando a glicerina residual como uma tecnologia viável e apta de replicação em escala laboratorial e industrial explicita o cunho técnico-científico deste trabalho. Neste sentido, a conclusão das etapas anteriores forneceu informações importantes sobre a validação da tecnologia tratada na literatura e as relações quantitativas.

Partindo destes pressupostos, esta atividade experimental iniciou-se com a pesagem do óleo vegetal residual (500g) e da glicerina residual (500g), pois a relação entre os mesmos para redução do índice de acidez mostrava-se proporcional, ou seja, à medida que acrescia a massa do óleo, a massa de NaOH necessária para neutralização do mesmo também aumentava gradativamente. Por isso, foi adotada a relação diretamente proporcional (1:1) entre o óleo vegetal residual e a glicerina residual para realização da atividade.

Atentando para o somatório das massas dos líquidos e seus referidos volumes foi separado e higienizado um recipiente de vidro com saída lateral, mangueira de borracha e presilha, sendo o mesmo utilizado para adequação do meio reacional (óleo + glicerina). Os líquidos foram quantificados e inseridos no reator TECNAL (modelo TE-039/1) conforme mostrado na Figura 4, dando continuidade ao procedimento pelo processo de agitação (300/30min), aguardando a decantação do óleo e do glicerol residual.

**Figura 4 – Reator utilizado para agitação do óleo + glicerina**

Fonte: Autor (2015)

Após a decantação, houve a coleta do óleo com auxílio de uma pipeta (25mL) com pêra e mensuração das massas (100g) em dois béqueres de 250mL, também mais dois recipientes receberam massas correspondentes do óleo de frituras filtrado *in natura*. Em seguida, deu-se início ao processo de transesterificação do óleo de frituras tratado com glicerina e do material *in natura*, porém, duas amostras foram expostas à temperatura e todos os experimentos sob agitação.

Para realização deste experimento algumas variáveis foram consideradas como, por exemplo: a velocidade de agitação (300rpm), temperatura de 50°C, tempo de reação (1h), catalisador alcalino (NaOH – 0,8% da massa de óleo) e razão molar óleo/etanol 1:6. As informações sobre as características físico-químicas dos reagentes utilizados durante o processo são apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5 – Características físico-químicas dos reagentes utilizados nos experimentos**

Reagentes	Fabricante	Peso Molecular	Densidade (g/cm <sup>3</sup> 20°C)	Pureza %
Álcool Etílico	Dinâmica	46,07	0,79	99,80
Ácido Clorídrico	Dinâmica	36,46	1,18	36,50 – 38,00
Sulfato de Magnésio Anidro	Dinâmica	120,37	26,60	98,00
NaOH	Dinâmica	40,00	2,13	97,00
Óleo de Frituras	—	—	—	—

Fonte: Autor (2015)

A quantificação da massa de álcool etílico (etanol) utilizada em cada reação foi



determinada pela relação da razão molar óleo/álcool (1:6) conforme mencionado anteriormente. Contudo, precisa-se conhecer primeiramente a “massa molar média dos ácidos graxos e a massa molar média dos triglicerídeos” existentes no óleo vegetal que, neste caso, a matéria-prima para estudo é o óleo de soja proveniente de frituras no restaurante e lanchonete do Centro de Tecnologia (CTEC/UFAL). A composição molar média dos ácidos graxos e dos triglicerídeos são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6 – Composição e MM média de ácidos graxos livres e de triglicerídeos do óleo de soja**

Ácidos Graxos	Composição	MAG (g/mol)	MTG (g/mol)	% Ácidos Graxos
Láurico	C 12:0	200,318	638,954	0 – 0,1
Mirístico	C 14:0	228,371	723,113	0 – 0,2
Palmítico	C 16:0	256,424	807,272	9,7 – 13,3
Palmitoléico	C 16:1	254,408	801,224	0 – 0,2
Estearíco	C 18:0	284,477	891,431	3 – 5,4
Oléico	C 18:1	282,462	885,336	17,7 – 28,5
Linoléico	C 18:2	280,446	879,338	49,8 – 57,1
Linolênico	C 18:3	278,43	873,29	5,5 – 9,5
Araquídico	C 20:0	312,531	975,593	0,1 – 0,6
Gadoléico	C 20:1	310,515	969,545	0 – 0,3
Eicosadienóico	C 20:2	308,499	963,497	0 – 0,1
Behênico	C 22:0	340,584	1059,752	0,3 – 0,7
Erúcico	C 22:1	338,568	1053,704	0 – 0,3
Lignocérico	C 24:0	368,637	1143,911	0 – 0,4
<b>Soma</b>		<b>282,711</b>	<b>886,665</b>	

Fonte: Firestone *apud* Alves e Pacheco (2014)

Adotando os dados informados na Tabela 6 pode-se calcular a “massa molar média” de cada óleo pela Equação 4, também é possível calcular o percentual dos ácidos graxos livres pela Equação 5. Desta última, sabe-se que o percentual de ácidos graxos livres do óleo residual corresponde aproximadamente 0,27% e do óleo de soja são de 0,02%. Sendo assim, a massa molar média do óleo residual foi de 881,58g/mol e para o óleo de soja foi igual 886,29g/mol (ALVES e PACHECO, 2014).

O cálculo da massa molar média foi determinado pela “Regra da Mistura de Kay”, explicitado na Equação 4.

$$M = \frac{1}{\frac{y}{MAG} + \frac{1-y}{MTG}} \quad (4)$$

Onde:

M = massa molar média (g/mol)

y = percentual de ácidos graxos livres

MAG = massa molar média dos ácidos graxos (g/mol)

MTG = massa molar média dos triglicerídeos contidos no óleo residual (g/mol)

No entanto, para o cálculo do percentual dos ácidos graxos livres foi aplicado a lógica da Equação 5.

$$\%AGL = \frac{(VA-VB) \times MAGL \times M \times 100}{P} \quad (5)$$

Onde:

VA = volume de KOH gasto na titulação da amostra (mL)

VB = volume de KOH gasto na titulação do branco (mL)

MAGL = massa molar do ácido oleico (282,462g/mol)

M = molaridade do KOH (0,01mol/L)

P = massa da amostra (g)

Finalmente, de posse dos dados informados pelas e quantidade de álcool (etanol) utilizada em cada reação pela Equação 6.

- Massa de álcool para razão molar óleo/álcool 1:6

$$n_{\text{óleo}} = \frac{M}{MM} = \frac{100g_{\text{óleo}}}{881,58g/mol} = 0,1134 \text{ mols de óleo} \quad (6)$$

$$n_{\text{etanol}} = \frac{0,1134 \text{ mols de óleo} \times 6 \text{ mols de etanol}}{1 \text{ mol de óleo}} = 0,6804 \text{ mols de etanol}$$

$$m_{\text{etanol}} = n_{\text{etanol}} \times MM_{\text{etanol}} = 0,6804 \text{ mols} \times 46,07g/mol = 31,3460g \text{ de etanol}$$

Onde:

MM = massa molar do óleo vegetal residual

n = número de mols

m = massa (g)

- Massa do catalisador para uma concentração de 0,8% da massa de óleo

$$m = \frac{0,8}{100} \times m_{\text{óleo}} = 0,008 \times 100 = 8g \text{ de catalisador (NaOH; KOH)}$$

Assim, consideradas estas informações sobre as condições do meio reacional seguiu-se para etapa de preparação do material: quatro amostras de 100g do óleo vegetal residual coletado após o tratamento com a glicerina residual, 31,3460g de álcool etílico (atendendo as relações citadas anteriormente) e quatro pesagens de 0,8g de catalisador alcalino (NaOH – 0,008%). Vale salientar que duas amostras foram preparadas sem a influência da temperatura e as outras tiveram a interferência da mesma durante o processo de produção do biodiesel, porém, seguiram-se todas as relações quantitativas.

Sendo assim, a produção de biodiesel ocorreu da seguinte forma: as massas do catalisador alcalino foram colocadas em béqueres de 250mL e adicionadas as massas do álcool etílico, postos em seguida sob agitação magnética para dissolução. Em seguida, o óleo de frituras filtrado e oriundo do processo de agitação com a glicerina residual foi inserido ao recipiente, coberto com uma luva de borracha, ajustando-se a velocidade de rotação do agitador magnético e a temperatura de reação.

#### 4.2.1.7 Purificação do biodiesel

Finalizada a etapa da produção do biodiesel a mistura foi colocada em um funil de separação, aguardando o tempo necessário para que houvesse a distinção das duas fases (biodiesel/glicerina). A Figura 5 apresenta um esboço da separação de fases do sistema.

**Figura 5 – Funil de separação de fases, sendo a fase superior rica em biodiesel e a fase inferior rica em glicerina**



Fonte: Autor (2016)

Após a definição das fases, houve a separação do biodiesel e da glicerina mediante controle da torneira do funil. Para o próximo passo atentou-se para purificação do biodiesel, sendo necessárias várias lavagens (água destilada levemente aquecida) com o propósito de regular seu pH (após a reação o biodiesel apresenta elevada alcalinidade = 10,5), remoção de impurezas como a glicerina, álcool, catalisador, tri, di e monoglicérides, etc. Na etapa seguinte, o biodiesel passou pelo procedimento de secagem que consiste na retirada do excesso de umidade proveniente da lavagem, para isso, mediu-se aproximadamente 2,0g de sulfato de magnésio (utilizado como agente dessecante) colocadas no material e os béqueres com as amostras conduzidos à estufa. Ao término desta atividade, o líquido (biodiesel) passou pela filtração em um funil de Büchner com papel filtro na bomba de vácuo.

Posteriormente, deu-se início ao processo de “padronização do biodiesel de óleo de frituras”, ou seja, foi realizada mais uma transesterificação etílica considerando todas as condicionantes (razão molar óleo/álcool 1:6, agitação de 1h, catalisador 0,008% da massa do óleo...) e utilizando os próprios materiais dos experimentos anteriores, este procedimento visa a remoção de outras substâncias (triglicerídeos, entre outras) deixando o biodiesel praticamente puro, contudo, houve a saponificação do produto fazendo-se necessário a inserção do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (solução 9,36 x 10<sup>-6</sup>M, pH = 5) para baixar o pH e forma as fases, seguindo com as lavagens com água destilada até atingir o pH = 7.

Finalmente foram coletadas amostras de cada biodiesel em recipientes e conduzidas para cromatografia gasosa viabilizando a determinação do rendimento. Esta análise visa o conhecimento acerca da composição de óleos graxos, sendo mensurada por métodos que empregam a cromatografia gasosa. Nesse processo foi utilizado o cromatógrafo VARIAN (modelo CP-3800) com detector FID e uma coluna capilar de 2,2m, sendo a temperatura do detector equivalente a 250°C e do injetor de 240°C, com temperatura do forno programada de 150°C até 260°C numa taxa de 10°C/min. O trioctanoato de glicerila (tricaprilina) será usado como padrão interno e Hidrogênio, de alta pureza (99,95%), foi usado como gás de arraste.

A análise foi principiada pelo preparo de uma solução com concentração de 0,1 de tricaprilina em clorofórmio P.A., em seguida foi adicionado aproximadamente 0,15g da amostra, da solução resultante foi injetado um volume de 1,0µL para análise. Os cálculos foram ministrados pela Equação 7.

$$Rendimento = \frac{MP \times AB}{AP \times MB} \times Fc \quad (7)$$

Onde:

MP = Massa do padrão interno - tricaprilina (utilizada na preparação da solução para injeção);

AB = Área do biodiesel (referentes aos picos do biodiesel no cromatograma);

AP = Área do padrão interno (referentes aos picos de tricaprilina no cromatograma);

MB = Massa do biodiesel (utilizado na preparação da solução para injeção);

Fc = Fator de correção (Calculado a partir do biodiesel padrão)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta etapa do trabalho são apresentados aspectos relacionados à pesquisa nas bases de depósitos de patentes, à caracterização físico-química do óleo de frituras filtrado e do biodiesel proveniente do processo após a aplicação da tecnologia para desacidificação do líquido (óleo).

### 5.1 Revisão patentária

As Tabelas 2, 3 e 4 apresentadas explicitam os resultados da busca de patentes em três “bases de domínio público”, sendo que o material coletado serviu de cerne para revisão da literatura e cunho científico deste trabalho.

O cunho técnico-científico deste trabalho foi norteado pela pesquisa nas bases de dados INPI, WIPO e ESPACENET. No entanto, os instrumentos utilizados para filtragem da coleta demonstraram que diversas patentes depositadas possuíam relação com o título do trabalho. Porém, apenas “uma patente” mostrava uma linha de pesquisa com tecnologia inovadora que estabelecesse uma íntima relação com este trabalho, ou seja, neste documento abordava à utilização da “glicerina residual” no processo de desacidificação de óleos vegetais prospectando a produção de biodiesel (MARTINS e KUCEK, BRPI0801043-9A2).

### 5.2 Parâmetros físico-químicos

#### 5.2.1 Viscosidade cinemática

A Tabela 7 apresenta os valores referentes à “viscosidade cinemática” do óleo vegetal residual.

**Tabela 7 – Determinação da viscosidade cinemática do óleo de frituras filtrado**

Tempo (s)			Constante do Viscosímetro (K)	Viscosidade (cSt/seg ou mm <sup>2</sup> /s)	
t1	6,49'30"	409,30		0,08902	v1
t2	6,48'72"	408,72	v2		36,3842
t3	6,50'12"	410,12	v3		36,5088
Média				36,4429	
Desvio Padrão				36,4429 ± 0,05	

Fonte: Autor (2015)

A viscosidade cinemática é um parâmetro fluidodinâmico extremamente importante acerca dos óleos vegetais, não obstante, ela é uma medida da resistência da vazão de um

líquido, influenciando na circulação e injeção do combustível. O aparato técnico-metodológico deste parâmetro foi orientado pelas normas da ASTM D445 (2015) e os valores obtidos comparados com os limites estabelecidos pela resolução nº 14/12 da ANP.

Os limites para o biodiesel proposto pelas duas normas citadas anteriormente corresponde a um intervalo de 3,0 – 6,0 mm<sup>2</sup>/s, porém, analisando os dados da experimentação nota-se que a viscosidade cinemática do óleo residual de frituras excede (praticamente 6X maior que o limite) os valores básicos, tal fato, dificultará a vazão do biodiesel pela sua resistência fluidodinâmica e, obviamente, o desenvolvimento do motor, porém o aumento da temperatura influencia na diminuição deste parâmetro.

### 5.2.2 Massa específica

A massa específica é uma propriedade fluidodinâmica que está relacionada ao tamanho da estrutura molecular, ou seja, o comprimento da cadeia carbônica de alquiléster. A Tabela 8 apresenta os dados resultantes da atividade experimental acerca da massa específica (densidade) do óleo residual de frituras.

**Tabela 8 – Determinação da densidade**

Amostra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Desvio Padrão
d1	0,9237	0,9238 ± 0,00
d2	0,9239	
d3	0,9238	

Fonte: Autor (2015)

Os experimentos que sustentaram a base técnico-científica acerca da massa específica do óleo residual vegetal foi ministrada pelas normas da ASTM D4052 (2011), os resultados foram confrontados também com as normas da resolução nº 14/12 da ANP que determina os limites aceitáveis no intervalo de 0,85 – 0,90 g/cm<sup>3</sup> para o biodiesel. Neste sentido, analisando as informações da planilha, percebe-se que os dados excedem razoavelmente os limites adotados pelos órgãos fiscalizadores, pois o processo de fritura do óleo de soja contribui para degradação do líquido, interferindo no aumento deste parâmetro.

### 5.2.3 Umidade

A Tabela 9 explicita o percentual de água no óleo de frituras filtrado. O teor de umidade implica na hidrólise do biodiesel contribuindo para formação dos AGLs no meio reacional (material).

**Tabela 9 – Determinação do teor de água no óleo de fritura**

Amostra	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Óleo (%)	Água (%)
A1	1,024	1,015	0,72	0,28
A2	1,009	1,001	0,73	0,27
A3	1,023	1,016	0,69	0,31
Média	1,0187	1,0107	0,71	0,29

Fonte: Autor (2015)

As informações postadas na planilha demonstram que a média das atividades experimentais, no tocante à mensuração do teor de umidade no óleo residual de frituras, confrontando as normas da ASTM D6304 (2007) e da resolução nº 14/12 da ANP, satisfazem os índices de água no líquido analisado. Vale salientar que ambas as normas comungam intervalos de 350mg/kg (0,35g/kg) em percentual, com isso, pode-se verificar que a média final dos experimentos equivale a 0,29% de água no óleo vegetal residual, estando este parâmetro favorável, pois a elevação na temperatura (aproximadamente 180°C) no preparo de frituras concede a dispersão da água em forma de vapor, diminuindo a quantidade da mesma.

#### 5.2.4 Índice de saponificação

A Tabela 10 esboça os valores dos experimentos sobre o “índice de saponificação” que corresponde ao número de KOH (mg) necessários para saponificar os AGLs em um grama da amostra (óleo).

**Tabela 10 – Determinação do índice saponificação**

Amostra	Normalidade do NaOH/HCl 0,5M	Fator de correção da solução	Volume gasto no branco (mL)	Volume gasto na amostra (mL)	Peso da amostra (g)	Índice de saponificação (mgNaOH)
A1	19,9985	0,87	30,0	1,80	2,0	245,32
A2				3,60		229,66
Amédio						237,49
Desvio Padrão						237,49 ± 7,83

Fonte: Autor (2016)

Os dados esboçados na Tabela 10 foram orientados com base nas normas da ASTM D555-95 (2011), retratando os procedimentos para realização do aparato experimental seguiu-se à instrumentação proposta por Zenebon, Pascuet e Tiglea (IAL, 2008), também o resultado do experimento foi comparado com as normas vigoradas pela ANVISA (1999) cuja variação

do I.S. para o óleo de sola corresponde a 189 – 195 mgKOH/g. Com isso, verificando as informações na planilha postada anteriormente pode-se perceber que o I.S. médio equivale a 237,49 mgNaOH para saponificar 1g do óleo de frituras, ou seja, o valor médio encontrado excede os limites determinados pelos órgãos fiscalizadores.

### 5.2.5 Índice de acidez

A Tabela 11 apresenta os valores referentes ao I.A. do óleo de frituras residual (*in natura*), propositalmente foram quantificados o pH da matéria-prima e da glicerina residual. A atividade experimental foi realizada em duplicata com a intenção de obter-se a média dos resultados e compará-los com seus pHs.

**Tabela 11 – Determinação do índice de acidez do óleo (*in natura*)**

Amostra	Massa de óleo analisada (g)	Volume da Amostra (mL)	Índice de acidez (gNaOH/g)	pH do Óleo	pH da Glicerina
A1	1,0125	1,80	0,4810	4,69	8,46
A2	1,0248	1,90			
Amédio	1,0187	1,85			

Fonte: Autor 2015

O cunho técnico-metodológico que viabilizou este experimento foi norteado pela ASTM D664 (2011) e auxiliado pela regulamentação da resolução nº 14/12 da ANP, ambas estabelecem um limite de 0,50mgKOH/g como valor aceitável para o I.A. do biodiesel. Consultando a Tabela 11 pode-se observar que o óleo vegetal residual possui um I.A. dentro da determinação dos padrões satisfatórios com a literatura, inclusive, seu pH enfatiza veracidade à análise.

Atendendo a mesma proposta, a Tabela 12 explicita o quantitativo do I.A. para o óleo residual após o tratamento com a glicerina residual, porém, as blendas constituídas estiveram ausentes da influência da temperatura (ambiente climatizado do laboratório).



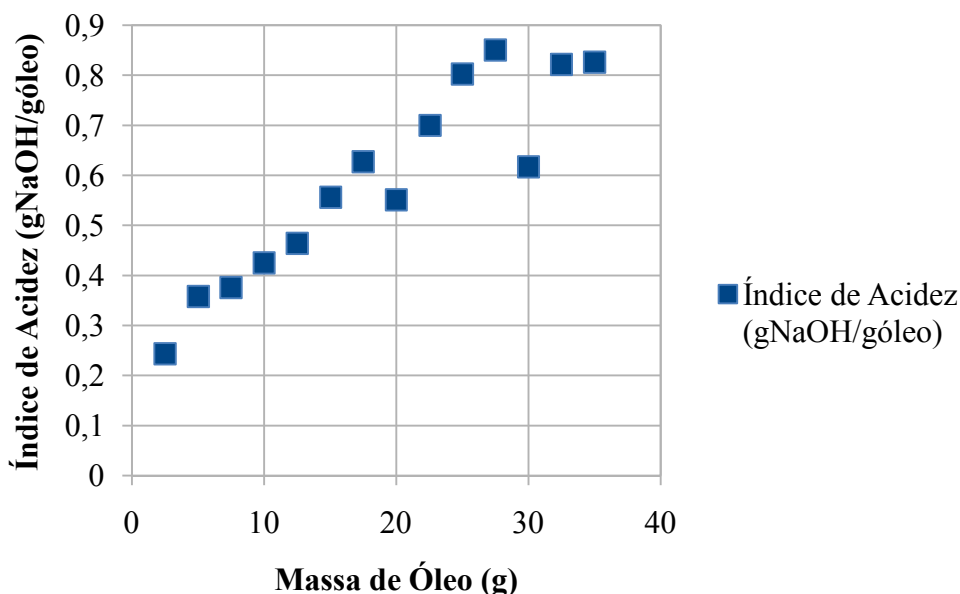
Tabela 12 – Determinação do índice de acidez do óleo X glicerina

Amostra	Tempo (h)	Massa de óleo analisada (g)	Massa de óleo média (g)	Massa de óleo total (g)	Massa da glicerina (g)	Volume da Amostra (mL)	Volume médio (mL)	Índice de acidez (gNaOH/g)	pH
A1	0,5	1,0073	1,0056	2,5195	10,0182	2,55	2,525	0,2436	
A2		1,0039				2,50			
A3	0,5	1,0215	1,0128	5,0341	10,0120	2,25	2,13	0,3580	
A4		1,0040				2,00			
A5	0,5	1,0448	1,0377	7,5181	10,0108	1,40	1,40	0,3758	
A6		1,0305				1,40			
A7	0,5	1,0134	1,0137	10,0144	10,0108	2,30	2,30	0,4254	
A8		1,0139				2,30			
A9	0,5	1,0009	1,0077	12,5161	10,0567	1,60	1,60	0,4644	
A10		1,0145				1,60			
A11	0,5	1,0099	1,0165	15,0527	10,0812	1,80	1,85	0,5563	
A12		1,0231				1,90			
A13	0,5	1,0287	1,0262	17,5132	10,0236	2,10	2,05	0,6271	(*)
A14		1,0236				2,00			
A15	0,5	1,0222	1,0257	20,0130	10,0135	1,90	1,85	0,5513	8,32
A16		1,0291				1,80			
A17	0,5	1,0062	1,0172	22,5735	10,0874	2,20	2,23	0,6997	6,88
A18		1,0282				2,25			
A19	0,5	1,0011	1,0083	25,0194	10,0935	2,45	2,475	0,8025	7,60
A20		1,0155				2,50			
A21	0,5	1,0102	1,0089	27,5018	10,1153	2,60	2,60	0,8504	7,85
A22		1,0076				2,60			
A23	0,5	1,0076	1,0110	30,0115	10,0135	2,00	2,00	0,6172	8,27
A24		1,0143				2,00			
A25	0,5	1,0205	1,0206	32,5016	10,0188	2,60	2,55	0,8215	7,90
A26		1,0207				2,50			
A27	0,5	1,0196	1,0151	35,0143	10,0109	2,50	2,55	0,8260	7,90
A28		1,0105				2,60			

(\*) Os valores da mensuração do pH não puderam ser apresentados devido à baixa quantidade de material o que impossibilitou a análise potenciométrica.

Fonte: Autor (2015)

**Figura 6 – Comportamento do índice de acidez do óleo X glicerina**



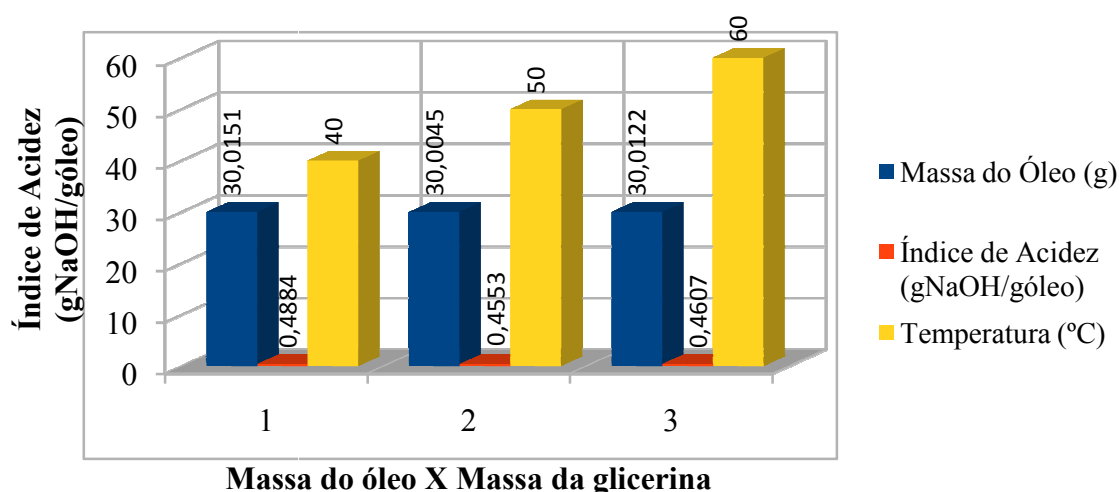
Conforme explicitado na metodologia deste referido trabalho, busca-se analisar a aplicação da glicerina residual na desacidificação do óleo residual de frituras, lembrando que a quantidade do glicerol manteve-se constante (aproximadamente 10g), variando a massa do óleo vegetal residual. Com isso, analisando a Tabela 12 pode-se perceber que praticamente em todas as atividades experimentais, o I.A. gradativamente eleva-se à medida que as massas do óleo de frituras tratado com glicerina residual também é acrescido (A1 ... A28), pois o número de AGLs no meio reacional implica no acréscimo de catalisador (NaOH, KOH) para neutralizá-los.

Obviamente, tal fato explicita uma relação direta entre o material analisado e o I.A., contudo, vale salientar que em duas análises (A15 – A16 e A23 – A24) ocorre uma distorção na determinação deste parâmetro, esta alternância pode ter ocorrido pelo motivo relacionado ao período de preparação das blendas, ou seja, o material que apresentou valores abaixo do esperado foi acondicionado em dias diferentes prospectando a proliferação de microrganismos que cooperaram para a variação nos índices de acidez. Porém, os pHs apresentaram valores próximos para as atividades experimentais cuja quantidade de líquido atendia os valores mínimos do equipamento, já que foram inseridos em recipientes plásticos onde os volumes pudessem promover a mensuração do parâmetro (imersão completa do eletrodo do potenciômetro). A Figura 6 representa o comportamento do I.A. pelo aumento da massa de óleo de frituras tratado com a glicerina residual.

**Tabela 13 – Determinação do índice de acidez do óleo X glicerina + temperatura**

Amostra	Temperatura °C	Tempo (h)	Massa de óleo analisada (g)	Massa de óleo total (g)	Massa de óleo média (g)	Massa da glicerina (g)	Volume da Amostra (mL)	Volume médio (mL)	Índice de acidez (gNaOH/g)	pH
A1	40	0,5	1,0030	30,0151	1,0032	10,0140	2,50	2,45	0,4884	10,61
A2			1,0034				2,40			
A3	50	0,5	1,0135	30,0045	1,0116	10,0125	2,35	2,375	0,4553	10,70
A4			1,0097				2,40			
A5	60	0,5	1,0189	30,0122	1,0210	10,0112	2,40	2,40	0,4607	10,39
A6			1,0231				2,40			

Fonte: Autor (2015)

**Figura 7 – Comportamento do I.A. do óleo X glicerina + temperatura**

Atentando para as informações postadas na Tabela 13 e considerando a representação da Figura 7, nota-se que a variação da temperatura não foi uma condicionante que influenciou consideravelmente na redução do índice de acidez (desacidificação) do óleo residual de frituras, a quantificação do pH nas amostras reforça a veracidade das análises.

### 5.2.6 Rendimento dos biodieseis via transesterificação etílica

A Tabela 14 apresenta os valores referentes aos rendimentos (quantidade de ésteres etílicos) via cromatografia gasosa do biodiesel de óleo de frituras. Contudo, os percentuais explicitados foram inferiores quando comparados ao biocombustível produzido de outras matérias-primas de oleaginosas, inclusive, para que o biodiesel siga as especificações da ANP é necessário possuir um teor de ésteres mínimo de 96,5% em massa, dentre outras

especificações.

**Figura 8 – Amostras de biodiesel padronizadas via transesterificação etílica**



Fonte: Autor (2016)

**Tabela 14 – Percentuais dos rendimentos dos biodieseis**

Amostra	Matéria-prima para produção do biodiesel	Temperatura °C	Rendimento (%)
A1	Óleo in natura	Ambiente	59,6
A2	Óleo de frituras tratado com glicerina residual	Ambiente	59,0
A3	Óleo de frituras tratado com glicerina residual	50	64,4
A4	Óleo in natura	50	55,8

Fonte: Autor (2016)

## 6 CONCLUSÕES

A utilização da glicerina residual como agente minimizador do índice de acidez de óleos residuais de frituras, mostra-se apta ao desenvolvimento e aplicabilidade dessa tecnologia como mostrado na literatura e comprovado neste trabalho. Nessa óptica, apresenta-se neste trabalho um cunho científico que atende as viabilidades sociais, econômicas e ambientais, pois a matéria-prima que viabilizou o processo de produção de biodiesel demonstra favorável ao processo de transesterificação etílica para geração de biocombustível.

Os dados experimentais que serviram de base para a elucidação da desacidificação do óleo vegetal residual apresentam informações importantes sobre o comportamento, a relação direta entre massa-massa (óleo/glicerina) na redução do índice de acidez. Na verdade, conforme explicitado nas tabelas e nos gráficos existe uma ascensão gradativa nas quantidades de óleo vegetal residual e da acidez, ou seja, à medida que acrescenta-se a quantidade de óleo e mantendo-se a massa do glicerol residual constante, o índice de acidez também eleva-se, pois há disponibilidade de maior número de ácidos graxos livres para sofrerem neutralização pelo catalisador alcalino.

Vale salientar que a temperatura não demonstra influência considerável na desacidificação dos materiais estudados, os materiais descartados (óleo/glicerina) e aproveitados para a produção do biocombustível (biodiesel) atenderam às expectativas propostas pelo planejamento experimental e a linha de pesquisa deste trabalho.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para os próximos trabalhos, a reutilização da glicerina residual utilizada no tratamento do óleo de frituras como também o aproveitamento e reuso da mesma proveniente dos processos de transesterificação torna-se favorável aos questionamentos dos resultados e possibilita o reaproveitamento dos resíduos. Nesse sentido, estudar o comportamento dos índices de acidez nos óleos de frituras para descartes de outras análises e, com isso, também pode-se avaliar o rendimento dos biodieseis produzidos mediante a comparação de diferentes razões molares de óleo/álcool (1:5 e 1:7), confrontando com os dados coletados neste trabalho para a razão molar adotada (1:6).

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA NETO, J. A., et al. Projeto Bio-Combustível: processamento de óleos e gorduras vegetais *in natura* e residuais em combustíveis tipo diesel. Disponível em: <[http://www.uesc.br/ecodiesel/trab\\_completos/Agrenercompleto2000.pdf](http://www.uesc.br/ecodiesel/trab_completos/Agrenercompleto2000.pdf)> Acesso em: 08/02/2016
- ALMEIDA, J. K. P.; et al. Caracterizações físico-químicas de óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel com metodologias alternativas simples. In: Encontro Nacional de Engenharia de Produção, XXXI., 2011, Belo Horizonte, MG. Anais... Belo Horizonte: ENEGEP, 2011. p. 01 – 14
- ALVES, A. A.; PACHECO, B. T. G. Síntese do biodiesel a partir do óleo residual através da esterificação homogênea dos ácidos graxos livres e transesterificação alcalina. Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Ciência e Tecnologia. Universidade Federal de Alfenas – MG, 2014
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D4052: **Standard Test Method for Density and relative density of liquids by digital density meter**, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D445: **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)**, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D5558: **Standard Test Method for Determination of the Saponification Value of Fats and Oil**, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D6304: **Standard Test method for determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fisher titration**, 2007.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D664: **Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration**, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D6751: **Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels**, 2015.
- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº 14, de 11.05.12.** Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml)>. Acesso em: 18/05/2015
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 482 de 23 de setembro de 1999. D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 13 de outubro de

1999

ARAÚJO, G. S.; CARVALHO, R. H. R.; SOUZA, E. M. B. D. de. Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Coco (*Cocos nucifera* L.) Bruto. In: 2<sup>nd</sup> International Workshop Advances in Cleaner Production, 2009, São Paulo, SP, 2009. p. 01 - 10

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of A.O.A.C. international.** 15a ed. Arlington: A.O.A.C., Inc., Virgínia, 1990.

BARBOSA, G. N.; PASQUALETTO, A. Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel. Disponível em: <<http://www.ucg.br/ucg/prope/cpgss/ArquivosUpload/36/file/APROVEITAMENTO%20DE%20%C3%93LEO%20RESIDUAL%20DE%20FRITURA%20NA%20PRODU%C3%87%C3%83O%20DE%20BIODIESEL.pdf>> Acesso em 08/02/2016

BARROS, T. D.; JARDINE, J. R. Transesterificação. Disponível em: <<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html>> Acesso em: 10/02/2016

BRASIL. Senado Federal. Centro de Estudos da Consultoria do Senado. A Utilização de Óleo Vegetal Refinado como Combustível – Aspectos Legais, Técnicos, Econômicos, Ambientais e Tributários

DE PAULA, A. J. A.; KRUGEL, M.; MIRANDA, J. P.; ROSSI, L. F. S.; COSTA NETO, P. R. Utilização de argilas para purificação do biodiesel. Revista Química Nova, São Paulo, n. 01, v. 34, p. 91 – 95, nov. 2010

FERNANDES, R. K. M.; et al. Biodiesel a partir de óleo residual de fritura: alternativa energética e desenvolvimento sócio-ambiental. In: Encontro Nacional de Engenharia de Produção, XXVIII., 2008, Rio de Janeiro, RJ. Anais... Rio de Janeiro: ENGEPP, 2008. p. 01 – 10

FONSECA, M.R.M. Química – Ensino Médio. 1. ed. São Paulo: Ática, 2013, p. 424

GOMES, A. P.; et al. A questão do descarte de óleos e gorduras vegetais hidrogenadas residuais em indústrias alimentícias. In: Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Salvador, BA. Anais... Salvador: ENGEPP: 2013. p. 01 - 14

HO, S; WONG, Y.; CHANG, V. W. Evaluating the potencial of biodiesel (via recycled cooking oil) use in Singapore, an urban city. Journal Elsevier Resources, Conservation Recycling, 91 (2014), 117 – 124

MARTINS, E.L.; KUCEK, K.T. Método para redução dos ácidos graxos livres em matérias-primas utilizadas na produção de biocombustível e na produção de sabões e/ou detergentes a partir deste método. Int.Cl. C11C 3/02. BR nº PI0801043-9A2, 24 mai. 2011. Instituto



Nacional da Propriedade Industrial, p. 01, 2011

MONNERAT, S. M. Desacidificação de óleos vegetais por meio de extração líquido-líquido: Determinação de dados de equilíbrio. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – SP. 1995

PEITER, A. S. Avaliação do efeito de diferentes impelidores, da presença de chicana e da velocidade de agitação na produção do biodiesel de solva via transesterificação etílica. Dissertação de Mestrado. Centro de Tecnologia (CTEC/UFAL). Universidade Federal de Alagoas – Al. 2013

PREDOJEVIC, Z. J. The production of biodiesel from wast frying oils: A comparasion of different purification steps. Journal Elseveir Fuel, 87 (2008), 3522 – 3528

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. Revista Virtual de Química, Rio de Janeiro, v. 1, n. 5, p. 2 – 15, nov. 2012

REZENDE, J. R. Desacidificação de óleo de macaúba por extração líquido-líquido, para produção de biodiesel. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – BA. 2009

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P. (Coord.). Métodos físico-químicos para análise de alimentos. Disponível em: <  
[http://www.crq4.org.br/sms/files/file/analisedealimentosial\\_2008.pdf](http://www.crq4.org.br/sms/files/file/analisedealimentosial_2008.pdf) > Acesso em:  
01/02/2016