

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BRUNA DEOLINDA HOCHSCHEIDT

COMPARAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PROCEDIMENTOS DE NEUTRALIZAÇÃO
E ESTERIFICAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA, VISANDO REDUÇÃO DA ACIDEZ
DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

PALOTINA

2019

BRUNA DEOLINDA HOCHSCHEIDT

COMPARAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PROCEDIMENTOS DE NEUTRALIZAÇÃO
E ESTERIFICAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA, VISANDO REDUÇÃO DA ACIDEZ
DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Bioenergia da
Universidade Federal do Paraná – Setor
Palotina, como requisito a obtenção do título
de Mestre em Bioenergia.

Orientador Dr. Jonathan Dieter
Co-orientador Dr. Rodrigo Sequinel

PALOTINA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

H685 Hochscheidt, Bruna Deolinda
Comparação físico-química dos procedimentos de neutralização e esterificação em escala de bancada, visando redução da acidez de matérias-primas para produção de Biodiesel / Bruna Deolinda Hochscheidt – Palotina, 2019.
50f.

Orientador: Jonathan Dieter
Coorientador: Rodrigo Sequinel
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Programa de Pós-graduação em Bioenergia.

1. Índice de acidez. 2. Neutralização. 3. Esterificação. 4. Rendimento. I. Dieter, Jonathan. II. Sequinel, Rodrigo. III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDU 620.9




MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR PALOTINA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO BIOENERGIA -
40002012041P8

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em BIOENERGIA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **BRUNA DEOLINDA HOCHSCHEIDT** intitulada: **COMPARAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PROCEDIMENTOS DE NEUTRALIZAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA, VISANDO REDUÇÃO DA ACIDEZ DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Palotina, 11 de Março de 2019.


JONATHAN-DIETER

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


RODRIGO SEQUINEL

Avaliador Interno (UFPR)


JOEL GUSTAVO TELEKEN

Avaliador Interno (UFPR)


FABIANO ROSA DA SILVA

Avaliador Externo (UNICENTRO)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, venho agradecer a Deus por toda a sabedoria, fé, saúde e perseverança até aqui.

Agradeço, imensamente aos meus pais, Olavo e Isolde, e ao meu esposo, Fernando, pelas orações, apoio, incentivo, colo sempre que me sentia desmotivada, acreditando sempre no meu potencial, expressando também a minha gratidão, aos meus familiares, pelas palavras de motivação.

Aos professores da Universidade, que contribuíram para minha evolução, em especial ao meu orientador Dr. Jonathan Dieter e co-orientador Dr. Rodrigo Sequinel, pela instrução, dedicação e auxílio, para realização com êxito da referida dissertação, dedico também, minha total generosidade a um grande amigo, Mateus Pimentel Mendes da Silva e ao meu colega Eduardo Possamai, ambos, por todas as horas de disponibilidade sempre que necessitei, pelas inúmeras horas em laboratório compartilhadas e ajuda na elaboração deste trabalho, meus agradecimentos aos técnicos do laboratório, em especial à M.^a Aline Bavaresco, pela paciência e colaboração do desenvolvimento das atividades.

Sou grata, aos amigos de longa data por todo apoio e palavras de carinho quando precisei. Por fim, agradeço as amizades conquistadas ao longo do mestrado, que sempre celebraram e torceram por mim, pelo ombro amigo nas horas difíceis e apoio sempre que solicitado.

A todos, que de alguma forma contribuíram para a realização deste estudo, meu muito obrigada.

*“Resiliência é a capacidade de se recuperar de situações de crise e
aprender com ela.”*

*“É ter a mente flexível e o pensamento otimista, com metas claras e a
certeza de que tudo passa.”*

Doutor Fé

RESUMO

Variadas matérias-primas compõe a produção de biodiesel, o qual pode ser obtido por diferentes rotas de produção, sendo a transesterificação a mais utilizada em escala industrial, entretanto quando se tem óleos e gorduras com elevada acidez e umidade, esta reação não apresenta eficiência e altos rendimentos, pois reações como saponificação e hidrólise podem ocorrer simultaneamente a transesterificação. Portanto, neste trabalho, buscou-se uma forma viável e efetiva da redução da acidez das matérias-primas, comparando dois métodos de pré-tratamento, sendo um a neutralização e o outro à esterificação dos ácidos graxos. Em ambos processos foram avaliadas algumas características físico-químicas, como teor de água, índice de acidez, teor de peróxido, anteriores e posteriores as etapas de tratamento, assim como o rendimento mássico ao final de cada tratamento. Às amostras utilizadas foram óleo de frango e óleo residual, além de uma amostra de óleo de soja refinado para fins de comparação. Foram obtidos bons resultados em ambas as etapas de pré-tratamento, com destaque para o óleo de frango neutralizado para o qual a acidez foi reduzida de 8,62 para 0,3 mg NaOH/g de amostra. Em relação ao rendimento, notou-se que para amostras com baixa acidez o processo de neutralização apresentou melhores resultados, como no caso da amostra de soja, com obtenção de 83,15% m/m de óleo neutralizado. Por outro lado, em amostras que apresentam elevada acidez, como o óleo de frango, a esterificação proporcionou melhores resultados, atingindo 87,66% m/m.

Palavras-chave: Índice de acidez. Neutralização. Esterificação. Rendimento.

ABSTRACT

Various raw materials make up the production of biodiesel, which can be obtained by different production routes. Transesterification is the most used on an industrial scale. However, when there are oils and fats with high acidity and humidity, this reaction is not efficient and does not present high yields, since reactions such as saponification and hydrolysis can occur simultaneously with transesterification. Therefore, in this work, a viable and effective way of reducing the acidity of raw materials was sought, comparing two methods of pretreatment, one being the neutralization and the other the esterification of fatty acids. In both processes, some physical and chemical characteristics were evaluated, such as water content, acidity index, peroxide content, before and after the treatment steps, as well as the mass yield at the end of each treatment. The samples used were chicken oil and residual oil, as well as a sample of refined soybean oil for comparison purposes. Good results were obtained in both pretreatment stages, especially the neutralized chicken oil for which the acidity was reduced from 8,62 to 0,3 mg NaOH/g of the sample. Regarding the yield, it was noticed that for samples with low acidity the neutralization process presented better results, as in the case of the soybean sample, obtaining 83,15% m/m of neutralized oil. On the other hand, in samples with high acidity, such as chicken oil, esterification gave better results, reaching 87,66% m/m.

Keywords: Acidity index. Neutralization. Esterification. Yield.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
1.2 OBJETIVOS.....	12
1.3 JUSTIFICATIVA.....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 BIODIESEL.....	14
2.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	16
2.2.1 ÓLEO DE SOJA.....	18
2.2.2 ÓLEO DE FRANGO.....	19
2.2.3 ÓLEO RESIDUAL.....	20
2.3 PARÂMETROS PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	21
2.4 PROCEDIMENTOS DE TRATAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA.....	24
3 MÁTERIAS E MÉTODOS.....	28
3.1 AMOSTRAGEM.....	29
3.2 PROCEDIMENTOS LABORATÓRIAS.....	29
3.3 ETAPAS DE PRÉ-TRATAMENTO.....	29
3.3.1 NEUTRALIZAÇÃO DESCONTÍNUA.....	29
3.3.2 ESTERIFICAÇÃO.....	30
4. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	31
4.1 TEOR DE ÁGUA.....	31
4.2 ÍNDICE DE ÁCIDEZ.....	31
4.3 ÍNDICE DE PERÓXIDO.....	32
5. RENDIMENTO.....	33
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	34
6.2 ETAPAS DE TRATAMENTO.....	35
6.3 TEOR DE ÁGUA.....	37
6.4 ÍNDICE DE ÁCIDEZ.....	38
6.5 ÍNDICE DE PERÓXIDO.....	40
6.6 RENDIMENTO.....	42
7 CONCLUSÃO.....	44
REFERÊNCIAS.....	45

APÊNDICE 1 – PREPARO DAS SOLUÇÕES.....	48
---	-----------

1. INTRODUÇÃO

A dependência global por energia, nos torna reféns do uso de fontes não renováveis como os combustíveis fósseis para suprir a demanda, elevando os custos do petróleo, e ocasionando problemas ambientais como emissão de gases poluentes e de efeito estufa, contribuindo para o aquecimento global.

Estes efeitos negativos, impulsionam a busca por fontes energéticas que reduzam os impactos ambientais, e ainda sejam de fontes renováveis, neste caso se enquadram os biocombustíveis, contribuindo para a diversificação da matriz energética.

A utilização do biodiesel possui várias vantagens comparado ao diesel de petróleo. Tais como ser produzido a partir de fontes renováveis e residuais, é biodegradável, emite menores quantidades de gases poluidores, minimizando os danos do aquecimento global. Libera quantidades inferiores de enxofre, substância essa que reage com outras, contribuindo para ocorrência de chuvas ácidas e smog fotoquímico. Além da geração de empregos no campo para o cultivo dos grãos oleaginosos e incentivo a agricultura familiar, pois, as empresas produtoras recebem o Selo Combustível Social, quando fomentam parte da matéria-prima de pequenos produtores.

O biodiesel é utilizado como substituto natural do diesel de petróleo, podendo ser adicionado a este, ou substituí-lo completamente, e pode ser obtido através de óleos e gorduras vegetais e/ou animais, ou ainda de matérias-primas residuais como o óleo de fritura e o óleo de frango de corte.

De acordo com o boletim, do quarto trimestre de 2018, divulgado pela ANP (Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), a soja com um percentual de 68%, foi a principal matéria-prima utilizada na produção nacional do biodiesel, e na sequência estavam outras matérias-primas como o gordura bovina e gordura de porco, dentre outras.

À reação mais utilizada de produção de biodiesel é a transesterificação, na qual os triacilglicerídeos reagem com alcoóis de cadeia curta (etanol ou metanol) na presença de um catalisador ácido ou um precursor alcalino, geralmente o precursor alcalino é o mais utilizado. Entretanto, quando se tem matérias-primas de baixa qualidade, que possuem elevada acidez, peróxidos e presença de umidade, deve-se

realizar uma etapa de purificação antes do processo de transesterificação, a fim de evitar a formação de sabões. O sabão é um sal de um ácido graxo, obtido a partir da reação de saponificação, que dificulta a obtenção de altos rendimentos na transesterificação. Na etapa de purificação das matérias-primas, também denominada pré-tratamento, pode ser utilizada a neutralização ou a esterificação dos ácidos graxos livres como estratégias para redução da acidez. Ambos os processos de tratamento, tem à finalidade de diminuir a formação de sabões e assim aumentar o rendimento da reação de transesterificação (BIZERRA e SEGUNDO,2013).

Este trabalho tem como proposta realizar a neutralização descontínua de algumas matérias-primas ácidas, bem como a esterificação ácida, ambas em escala de bancada, a fim de verificar a redução da acidez e o rendimento em termos de matéria-prima purificada em cada processo.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência entre duas rotas tecnológicas na redução da acidez de amostras de óleo de frango e óleo residual, utilizando como padrão de comparação o óleo de soja refinado para consumo humano. As rotas tecnológicas propostas são a neutralização e a esterificação, os objetivos específicos deste trabalho são:

- Determinar as características físico-químicas (índice de acidez, índice de peróxido e teor de água), antes dos pré-tratamentos;
- Determinar o percentual em massa (g) do rendimento da matéria-prima, para o tratamento de (neutralização);
- Determinar o percentual em massa (g) do rendimento para o processo de (esterificação);
- Determinar as características físico-químicas (índice de acidez, índice de peróxido e teor de água), após as etapas de tratamento.

1.3 JUSTIFICATIVA

Com uma cadeia produtiva e organizada, distribuída por todo o país, a soja é a principal matéria-prima na produção de biodiesel, mas devido as mudanças climáticas que podem influenciar a produção de grãos e por se tratar de commodities negociadas pela situação financeira do mercado global, faz com que se busquem variadas e eficientes fontes para a produção deste biocombustível. Os coprodutos como óleo de frango e o óleo residual de fritura, gerados em quantidades elevadas nas indústrias alimentícias e até mesmo nas residências, podem ser utilizados como fonte alternativa para produção de biodiesel pelo processo de transesterificação, mas uma das principais dificuldades da utilização destas matérias-primas é sua elevada acidez, devido aos ácidos graxos livres presentes. Neste trabalho busca-se uma forma viável e efetiva da redução da acidez com pré-tratamentos como a neutralização ou esterificação dos ácidos graxos, avaliando ainda características físico-químicas antes do processo de transesterificação, assim aproveitando resíduos que em algumas ocasiões se tornam problemas industriais e ambientais em uma nova fonte produtora de biodiesel.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

No dia 8 de novembro de 2018, foi publicado no Diário Oficial da União (DOU) a resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) o cronograma de aumento gradual de 10% para 15% do volume obrigatório de biodiesel no diesel vendido no Brasil, a proposta estabelece que a adição de biodiesel cresça um ponto percentual ao ano, passando do atual patamar de 10% (mistura B10) para 11% (mistura B11) em junho de 2019.

Sucessivamente, a ampliação será feita até março de 2023, quando todo o diesel comercializado ao consumidor final conterà 15% de biodiesel. A estimativa é que a produção do biodiesel brasileira passe de 5,4 para mais de 10 bilhões de litros anuais, entre 2018 e 2023. Esse crescimento representa um aumento de 85% da demanda doméstica, o que deve consolidar o Brasil como um dos maiores produtores de biodiesel no mundo (BIOMASSA E BIOENERGIA, 2018).

De acordo com Aprobio (2015), o biodiesel é um combustível ecológico, renovável e que tem como matéria-prima gorduras animais ou óleos vegetais, através de um processo químico chamado transesterificação. Na transesterificação, o precursor básico reage com o álcool, ocorrendo a formação do íon metóxido (no caso do metanol), sendo este uma base muito reativa no processo, este realiza um ataque nucleofílico ao carbono da carbonila dos triglicerídeos, levando à quebra da ligação e formação de diglicerídeos, monoglicerídeos, glicerol e gerando ésteres alquílicos. Esta reação é denominada também de alcoólise.

Diferentes matérias-primas podem ser usadas para produzir o biodiesel, como sebo bovino ou de frango, além das oleaginosas, como a canola, palma, algodão, amendoim e soja. Assim, a principal destinação do biodiesel é o abastecimento dos veículos a diesel.

A produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel (ANP, 2016).

O consumo interno de diesel no Brasil é de 54,5 bilhões de litros por ano, os dados da União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene (Ubrabio) mostram que 82,4% são utilizados no transporte, 14,6% pela agricultura e cerca de 3% em outros setores.

O Brasil importa 13 bilhões de litros de diesel por ano, equivalente a 23% do consumido no país. Em 2018, a produção e o consumo de biodiesel atingiram 5,4 bilhões de litros, equivalendo a uma economia de cerca de US\$ 2,8 bilhões na balança comercial brasileira, pois cada litro de biodiesel, substitui um litro de diesel de petróleo (BIOMASSA E BIOENERGIA, 2018).

Além da diminuição da dependência do diesel importado, o biodiesel traz outros efeitos indiretos de sua produção e uso, como o incremento a economias locais e regionais, tanto na etapa agrícola como na indústria de bens e serviços. Com a ampliação do mercado do biodiesel, milhares de famílias brasileiras são beneficiadas, principalmente agricultores do semiárido brasileiro, com o aumento de renda proveniente do cultivo e comercialização das plantas oleaginosas, como a *Elaeis guineensis* (Palma), utilizadas na produção do biodiesel. Outro benefício para a sociedade, resultante da ampliação do uso do biodiesel, é o efeito positivo sobre o meio ambiente, acarretando a diminuição das principais emissões veiculares em comparação ao diesel derivado do petróleo (ANP, 2016).

Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) 2016, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), do governo federal que possibilitou a inserção do biodiesel na matriz energética do país. Tem como objetivo viabilizar a produção de biodiesel de forma sustentável, garantindo o suprimento do produto com preços competitivos e a partir de diferentes fontes de matérias-primas. Uma das diretrizes do programa é a geração de emprego e renda de forma a promover a inclusão social e o desenvolvimento regional do país. Envolve vários ministérios e a Secretaria Especial, responsável pelas regras do Selo Combustível social, instrumento que permite a inclusão social e produtiva dos agricultores familiares no Programa.

O Mapa (2016), ainda aponta que, a agricultura familiar tem sido grande aliada para o mercado de biodiesel. Cerca de 30% do combustível renovável do país é originado de matéria-prima produzida por agricultores familiares. Apenas em 2015 foram adquiridos por usinas fabricantes do biocombustível aproximadamente R\$ 4 bilhões, o equivalente a 3,9 milhões de toneladas de matéria-prima, de cerca de 75 mil famílias. Mais de 100 cooperativas de agricultores familiares já estão habilitadas a comercializar no âmbito do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB).

O boletim do mês de dezembro de 2018 divulgado pela (ANP), informa que atualmente existem 52 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 23.720,02 m³/dia. Há ainda 2 novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e 1 planta de biodiesel autorizadas para aumento da capacidade de produção. Com a finalização das obras e posterior autorização para operação, a capacidade total de produção de biodiesel autorizada poderá ser aumentada em 2.050 m³/dia, que representa um acréscimo de 8,64% na capacidade atual. Até o mês de divulgação, nenhuma autorização foi outorgada, revogada ou cancelada.

Em 2018, a produção brasileira de biodiesel registrou sua melhor performance em toda a história. Fechadas as contas do ano, as usinas brasileiras fabricaram um total de 5,35 bilhões de litros. Em outubro, foram produzidos 500 milhões de litros, recorde dos meses. O resultado também foi positivo na soma dos três primeiros meses de 2018, quando foram registrados 1,13 bilhão de litros, 32% a mais que no mesmo período de 2017 (ANP; BIODIESELBR, 2019).

Até dezembro, a soja foi a matéria-prima mais utilizada na produção (67,7%), seguida pela gordura bovina (12,3%) e de porco (1,9%). De acordo com a pasta, o desempenho deste ano se deve principalmente ao aumento de 10% na quantidade de biodiesel misturado ao óleo diesel, conhecido como B10 (ANP, 2019).

2.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

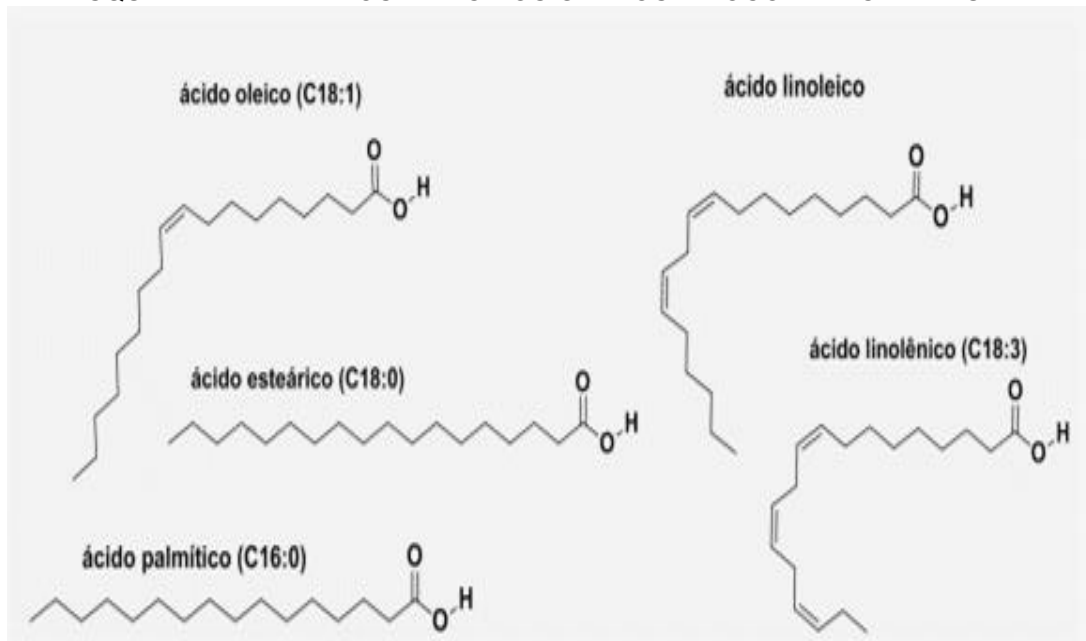
Os óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas (pouco solúveis em água) que pertencem à classe química dos lipídeos, podendo ser de origem animal, vegetal ou microbiana. A diferença entre óleos e gorduras reside exclusivamente em seu estado físico, decorrente da composição. Os óleos se apresentam na forma líquida à temperatura de 25°C e as gorduras se apresentam na forma sólida ou pastosa à temperatura de 25°C, segundo a Resolução RDC. nº 270, de 22 de Setembro de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2005).

Para Ramos *et al.* (2016), esta classe de maior abundância na natureza, é constituída por diversos compostos químicos, sendo os mais importantes os ácidos graxos livres e seus derivados, como acilglicerídeos e fosfatídeos.

Os ácidos graxos são compostos orgânicos de cadeias abertas, longas, com 4 a 22 átomos de carbono, podendo ser divididos em saturados (possuem ligações simples, ou seja, apenas uma ligação entre os átomos de carbono), e insaturados ou polinsaturados (possuem uma ou mais, ligação duplas em sua cadeia carbônica).

Existem diversos ácidos graxos de ocorrência natural, sendo alguns exemplificados no ESQUEMA 1.

ESQUEMA 1 - EXEMPLOS DE ÁCIDOS GRAXOS DE OCORRÊNCIA NATURAL

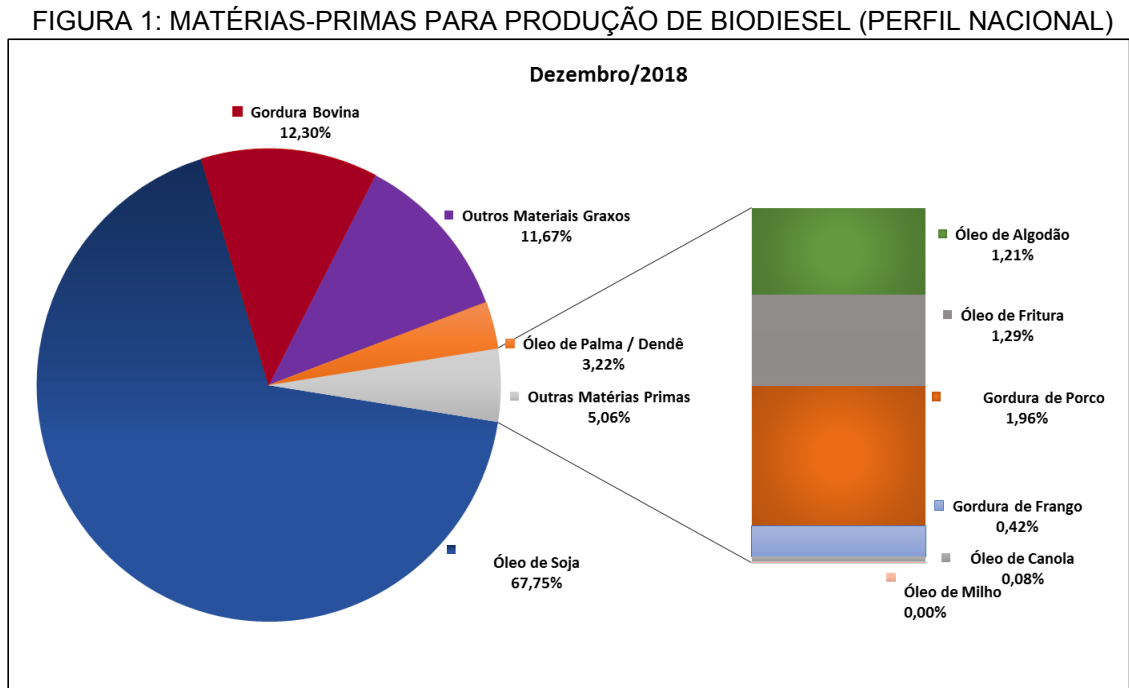


FONTE: Ramos *et al.* (2016).

Quando três moléculas de ácidos graxos superiores (mais de 10 carbonos na cadeia) se ligam à glicerina, são formados os glicerídeos, por serem triésteres os denominamos de triglicerídeos.

Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídicos, podem ser transformados em biodiesel, porém fatores econômicos podem influenciar na escolha do cultivo. Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhantes às dos óleos vegetais, sendo moléculas triglicerídicas de ácidos graxos. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol. Além dos óleos e gorduras virgens, constituem também matéria-prima para a produção de biodiesel, os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais (PARENTE, 2003).

O biodiesel pode ser produzido a partir de várias matérias graxas classificáveis em grupos, designados segundo as suas fontes ou das seguintes origens: óleos vegetais, gorduras animais, óleos e gorduras residuais (VALLE, 2009). A FIGURA 1, contém o percentual das principais matérias-primas, utilizadas para produção de biodiesel no Brasil em dezembro de 2018.



FONTE: ANP (2018).

2.2.1 ÓLEO DE SOJA

De acordo com o Portal de informações agropecuárias de novembro de 2018, emitido pela Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), a última safra de 2018/2019 para o cultivo da soja, alcançou produção nacional de 118 milhões de toneladas, com área de 35,7 milhões de hectares, com uma estimativa de produção para o farelo de 31,1 milhões de toneladas e 7,9 milhões de toneladas para o óleo de soja.

A soja é a principal fonte para a produção do biodiesel no Brasil, mas a produção para combustível é apenas o quarto produto, atrás do grão para exportação, do farelo e do óleo de cozinha. O presidente da Aprobio complementa que a soja é certamente uma das culturas mais pesquisadas do mundo, com diversas linhas e que buscam avançar a sua produtividade a cada safra. A soja é muito valorizada no

mercado interno e externo por causa do farelo, usado como matéria-prima na produção de carnes (APROBIO, 2015).

Para Pipolo *et al.* (2015), a concentração de proteína em grãos de soja varia de 31,7 a 57,9% e a concentração de óleo varia de 8,0 a 25,4%, média de 44,3 e 17,9% (base seca) respectivamente, nos 16.472 acessos do Banco de Germoplasma da Embrapa Soja.

O óleo de soja é constituído na sua maioria por ácidos graxos de cadeia insaturada, apresentando como vantagem uma baixa acidez, fator este importante para um insumo que é bastante direcionado para a produção de biodiesel (VALLE, 2009).

O óleo é composto por cerca de 99 % dos triacilglicerídeos, onde são formados por ácidos palmítico (10,2%), esteárico (3,7%), oléico (22,8%), linoléico (53,7%) e linolênico (8,6%). Além dos triacilglicerídeos presentes no óleo vegetal bruto, merecem destaque os tocoferóis e principalmente, os fosfatídeos. Os tocoferóis são antioxidantes que conferem aos óleos brutos maior estabilidade à rancificação. Entretanto, durante as etapas de refino, há uma perda substancial de tais agentes de estabilização e o óleo refinado passa a apresentar maior tendência à oxidação, obviamente agravada pelo seu teor relativamente alto de ácidos graxos poliinsaturados (RAMOS, 2016).

2.2.2 ÓLEO DE FRANGO

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de carne de frango, atrás apenas dos Estados Unidos, com as exportações brasileiras de carne de frango alcançando 4,100 milhões de toneladas em 2018, graças à média mensal de embarques de 377,3 mil toneladas no segundo semestre, o melhor desempenho dos últimos três anos. O sul do país lidera o abate ganhando destaque o estado do Paraná com 34,32 % desta produção, informa a Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA, 2019).

Sendo o estado do Paraná o maior responsável por esta produção no país, com tendência de aumento devido à expansão da produção pelas cooperativas da região. Há a potencialidade de se aproveitar gorduras provenientes desta cadeia produtiva, óleo não comestível de vísceras de frangos para uso como combustível (GOMES, 2010).

No estudo de Freire *et al.* (2014), na avaliação dos percentuais de subprodutos em relação ao peso do frango vivo (peso médio por ave 1,475 kg), pode-se encontrar, uma porcentagem de 65% umidade, 16% de proteína, 5% matéria mineral e 13,4% correspondente a lipídios, apresentando assim um bom potencial energético desta matéria-prima.

A gordura de frango é uma matéria-prima de baixo custo. No entanto, este óleo frequentemente contém quantidades significativas de ácidos graxos livres, o que pode levar a formação de sabões quando utilizados processos alcalinos convencionais; sendo recomendado para esses casos, a redução da acidez para níveis desejados (abaixo de 1%) (ALPTEKIN; CANAKCI, 2010).

Portanto o grande entrave da utilização do óleo de frango é a sua acidez, uma acidez elevada não é desejável durante o processo de transesterificação, sendo necessário um pré tratamento da matéria-prima antes da utilização através desta rota tecnológica (GOMES, 2010).

2.2.3 OLEO RESIDUAL

No ano de 2017, o Brasil utilizou cerca de 30 milhões de litros de óleo de fritura para processar biodiesel, a cada litro de óleo de cozinha reutilizado gera-se 980 mililitros (mL) do biocombustível (APROBIO, 2017).

Já no ano de 2018 o programa Soya Recicla, garantiu que mais de 5,3 milhões de litros de óleo vegetais usados equivalentes a 80 toneladas fossem coletados e reciclados, gerando cerca de 4,8 milhões de litros de biodiesel (BIODIESELBR, 2018). Onde o objetivo do programa, é trabalhar efetivamente na sensibilização e conscientização contínua da população que utiliza óleo de cozinha no dia a dia, segundo Rosangela Barbosa (apud BIODIESELBR, 2018) Gerente de Marketing da Bunge – a empresa de origem holandesa lançou o programa em 2006.

E de acordo com a Associação Brasileira para Sensibilização, Coleta e Reciclagem de Resíduos de Óleo Comestível (ECOLEO) (apud APROBIO, 2017), o país descarta 200 milhões de litros de óleo de cozinha na natureza e deste montante, menos de 1% é reciclado.

Tais óleos têm origem em determinadas indústrias de produção de alimentos, nos restaurantes comerciais e institucionais, e ainda, nas lanchonetes (PARENTE, 2003).

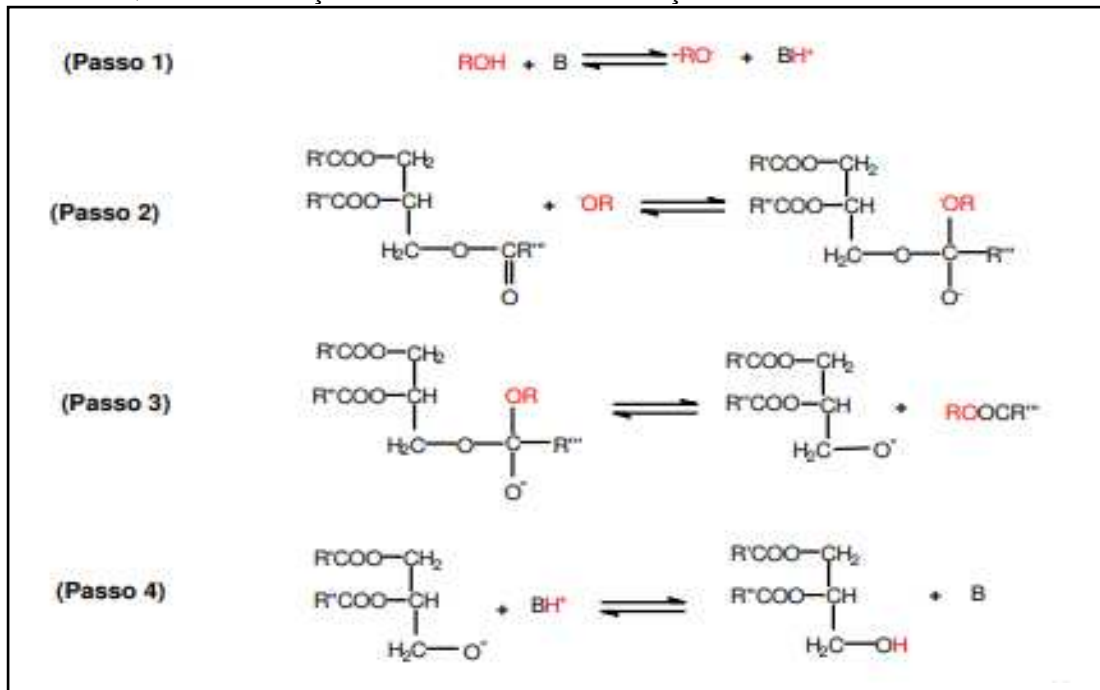
No entanto o óleo, quando passa pelo processo de fritura, é exposto à oxidação interagindo com uma série de agentes que (ar, água, alta temperatura e componentes dos alimentos que estão sendo fritos) causam degradações em sua estrutura, especialmente quando utilizado por um longo período, gerando compostos responsáveis por odor e sabor desagradáveis, a água proveniente do próprio alimento, conduz alterações hidrolíticas, que é responsável pela formação de ácidos graxos livres, o oxigênio que entra em contato com o óleo a partir de sua superfície, desencadeia alterações oxidativas e a temperatura em que o processo ocorre, resulta em alterações térmicas que se enquadram também nas alterações oxidativas (ANVISA, 2004). Dificultando o processo de produção do biodiesel.

2.3 PARÂMETROS PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Segundo Bizerra e Segundo (2013), o biodiesel pode ser produzido a partir da reação de transesterificação, na qual os triacilglicerídeos reagem com alcoóis de cadeia curta na presença de um catalisador ou precursor. Parente (2003), afirma que a reação de transesterificação é a etapa da conversão, propriamente dita, do óleo ou gordura, em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constitui o biodiesel, ambas as reações acontecem na presença de um precursor, geralmente alcalino ou ácido.

Os precursores homogêneos básicos (hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), etc.), são mais utilizados por terem maior eficiência e menor corrosividade, taxa de reação relativamente alta mesmo a baixas temperaturas (~60 °C) e custo relativamente baixo (QUINTELLA *et al.*, 2009). No ESQUEMA 2 podemos observar a reação de transesterificação de um triglicerídeo.

ESQUEMA 2: REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE UM TRIGLICERÍDEO

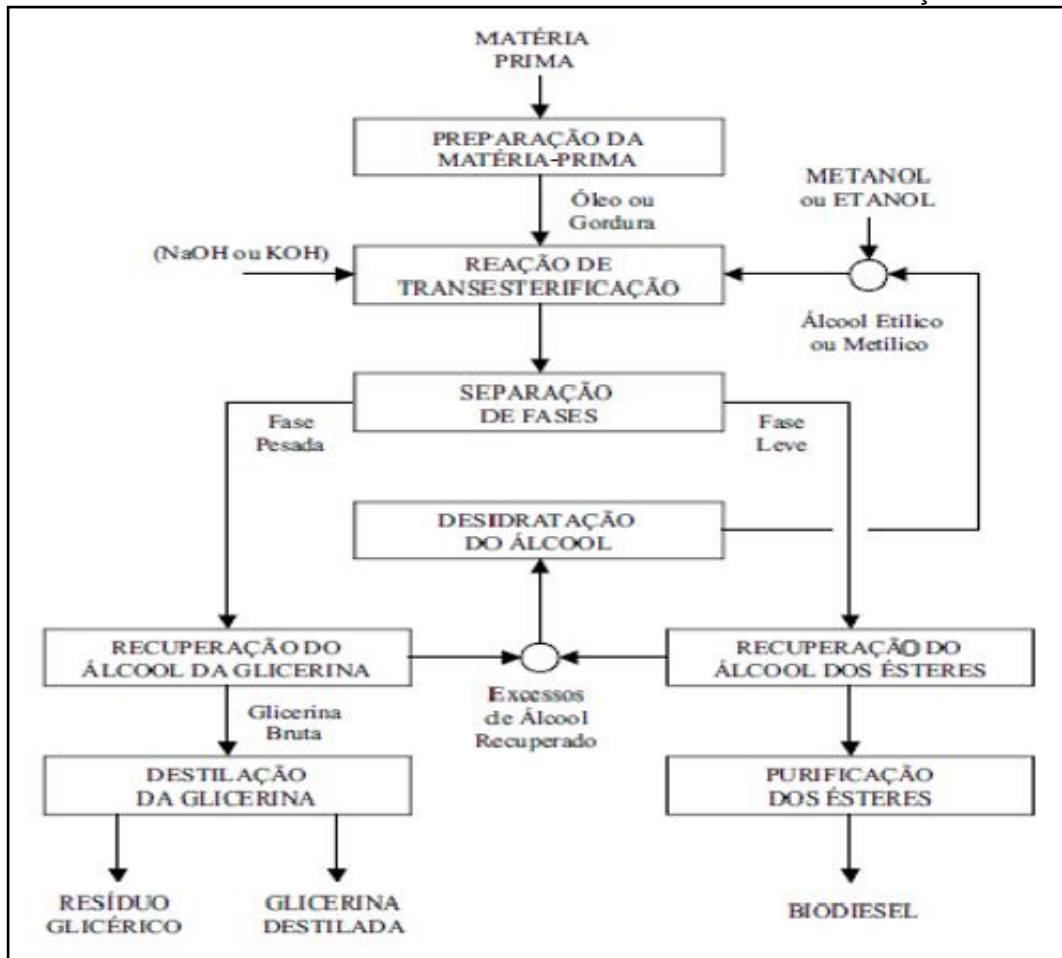


FONTE: Garcia (2006).

O primeiro passo é a reação de uma base com álcool, produzindo o catalisador alcóxido. O ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo gera um complexo intermediário tetraédrico a partir do qual um ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico são formados. Posteriormente, o catalisador é desprotonado, formando o diglicerídeo, regenerando a espécie ativa que, então, reagirá com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol (GARCIA, 2006).

No FLUXOGRAMA 1, podemos observar as etapas do mecanismo da transesterificação.

FLUXOGRAMA 1: ETAPAS DO MECANISMO DA TRANSESTERIFICAÇÃO

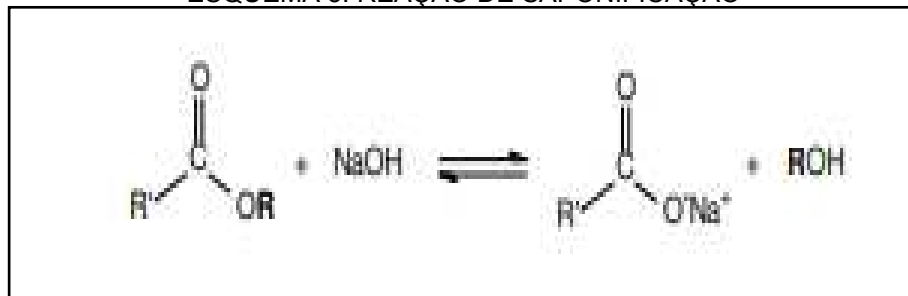


FONTE: Parente (2003).

A transesterificação a partir de matérias-primas puras como o óleo de soja refinado ou pré-refinado ou mesmo outras matérias-primas pré-refinadas permite a obtenção de altos rendimentos. A utilização de matérias-primas brutas contendo elevada acidez e umidade favorece a ocorrência de reações paralelas de saponificação e hidrólise, que compete com a transesterificação do óleo levando ao menor rendimento de biodiesel obtido no final do processo. Matérias-primas como óleo de frango e óleo residual de fritura, apesar do baixo custo relativo, geralmente apresentam grandes concentrações de ácidos graxos livres e teores de água.

A reação de saponificação (ESQUEMA 3) é um tipo de reação química que ocorre entre um éster e uma base, tendo como produtos finais, um sal orgânico (sabão) e um álcool (glicerol).

ESQUEMA 3: REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO



FONTE: Garcia (2006).

A reação de saponificação, reduz a eficácia dos precursores alcalinos, consumindo parte deste, formando sabões e tendo como consequência a formação de emulsões diminuindo o rendimento da transesterificação e dificultando o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel (ATADASHI *et al.*, 2008). Os ácidos graxos livres reagem com o precursor alcalino produzindo sabão e álcool, dificulta a separação de fases entre o biodiesel e o glicerol ao final da reação de transesterificação (KIWJAROUN *et al.*, 2009).

A produção de biodiesel por transesterificação via catálise homogênea ácida é uma alternativa quando a matéria-prima apresenta acidez elevada, ou seja, quando o óleo tem teor de ácido graxo livre mais elevado e maior conteúdo de água, pois estes ácidos são esterificados na presença do álcool e ácido. Com não há precursor básico, não são formados sabões. Os catalisadores podem ser homogêneos (ácido sulfúrico, sulfônico, fosfórico e tricloroacético) ou heterogêneos (óxidos de estanho e alumínio). O rendimento obtido com a catálise ácida é alto, no entanto, a taxa de reação é lenta, necessita um tempo maior de reação para obtenção de altas taxas de conversão do óleo em biodiesel e os ácidos utilizados podem corroer o reator utilizado em escala industrial. Estas limitações técnicas fazem com que a catálise ácida direta seja pouco utilizada nas usinas de biodiesel (QUINTELLA *et al.*, 2009).

Neste caso se torna necessário, etapas de pré-tratamento na matéria-prima, como a neutralização ou a esterificação parcial dos ácidos graxos livres.

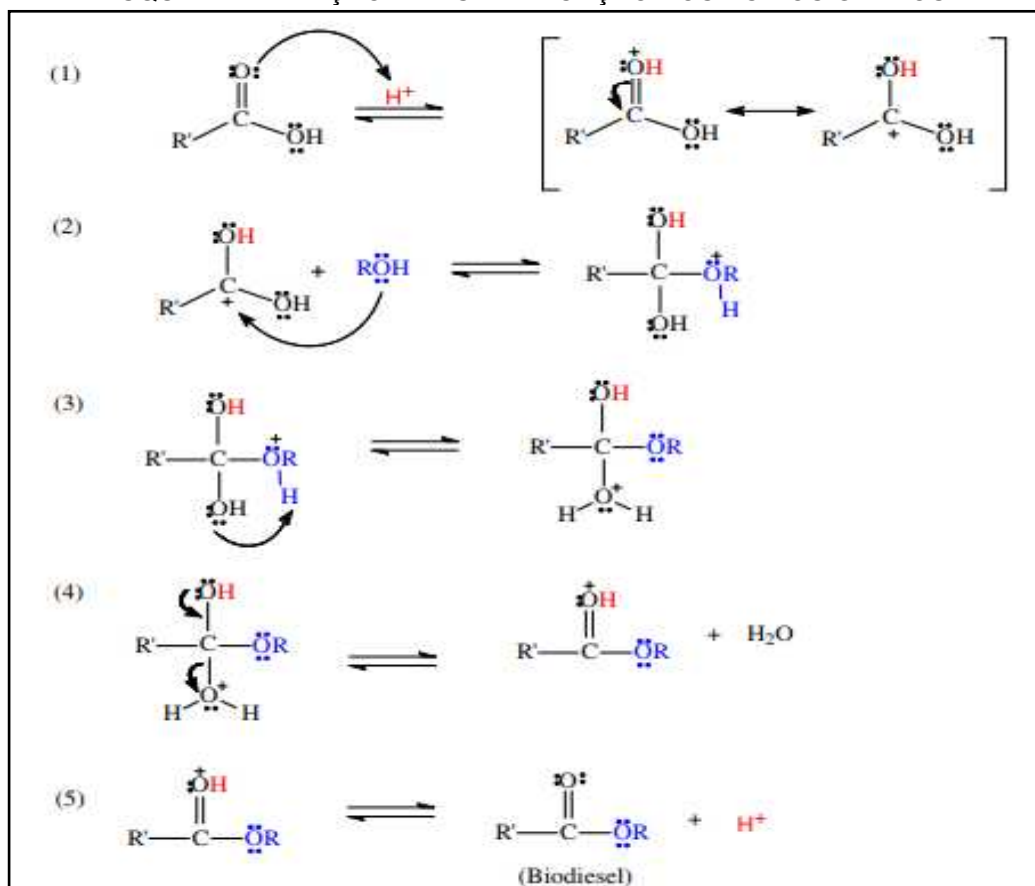
2.4 PROCEDIMENTOS DE TRATAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA

Processos de esterificação de ácidos graxos assumem grande importância para a produção de biodiesel ao serem consideradas rotas tecnológicas baseadas em matérias-primas de alta acidez. Na esterificação, os ácidos graxos livres (AGL)

reagem com álcoois para formar ésteres e água na presença de um catalisador ácido (SILVA et al, 2013).

Na reação esterificação dos ácidos graxos (ESQUEMA 4), na primeira fase ocorre a protonação do grupo carbonílico e formação do carbocátion, tornando-o eletrofílico e susceptível o ataque nucleofílico do álcool. Tem-se, nessa etapa, a formação de um intermediário tetraédrico (2), seguido de um rearranjo intermolecular (3), ocorrendo a eliminação de uma molécula de água (4), onde por fim, tem-se a desprotonação do éster formado (5) e recuperação do catalisador (MARCINIUK, 2007).

ESQUEMA 4: REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS



FONTE: Marciniuk (2007).

Para Ramos *et al.* (2016), a cinética de esterificação de ácidos graxos é mais favorecida que a cinética de transesterificação em meio ácido. Quando se utiliza materiais graxos de elevada acidez na alcoólise em meio ácido, duas reações distintas são executadas simultaneamente: os ácidos graxos são esterificados e os triacilglicerídeos são transesterificados, sendo obtidos monoésteres graxos em ambas

as reações. Ao invés da opção pelo processo supracitado de esterificação e transesterificação simultâneas, pode-se optar por um processo em duas etapas em que os ácidos graxos são previamente esterificados, levando a uma mistura de monoésteres graxos e triacilglicerídeos, em seguida, o material passa por uma purificação prévia e então é submetido a um processo de transesterificação em meio alcalino.

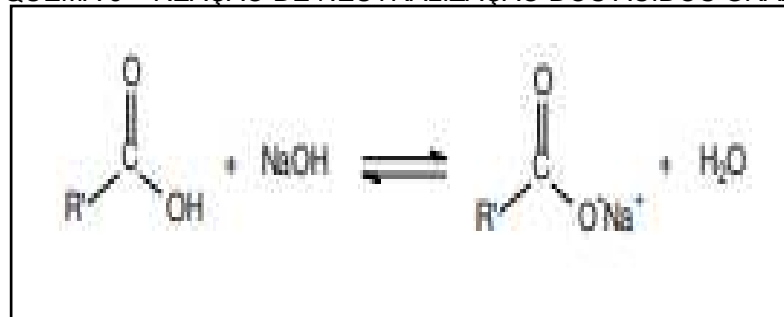
Na esterificação de ácidos graxos com alcoóis de cadeia curta, por exemplo, metanol e etanol, os catalisadores mais comuns para uso em meio ácido são os ácidos de Brønsted-Lowry, como os ácidos sulfúrico e sulfônico (RAMOS *et al.* 2011).

Silva *et al* (2013), estudaram a redução da acidez do óleo residual para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial fracionado, permitindo estudar a influência das variáveis na reação de esterificação e puderam concluir a redução dos valores de acidez de óleos residuais para menos de 3 mg de KOH por grama de óleo. As condições que conduzem a uma maior porcentagem de esterificação foram: temperatura 60 °C, rotação 170 rpm, tempo 3 horas e razão em massa óleo: metanol (1:1), com o catalisador H₂SO₄ na concentração 1% em relação a massa do óleo.

Já a etapa de neutralização consiste na adição de hidróxido de sódio, eliminando do óleo os ácidos graxos livres e outros componentes indesejáveis como proteínas, ácidos oxidados e produtos de decomposição de glicerídeos (MORETTO *et al*, 1998).

A reação de neutralização (ESQUEMA 5) formará um sal de sódio (sabão), extremamente solúvel em água, e uma molécula de água (MAIONCHI, 2017). Os sabões podem ser removidos por lavagem a quente para facilitar a quebra da emulsão óleo/água.

ESQUEMA 5 – REAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO DOS ACIDOS GRAXOS



FONTE: Maionchi (2017).

De acordo com a Embrapa (2015), conforme a porcentagem de ácidos graxos livres no óleo bruto, aplicam-se diferentes concentrações de solução alcalina e condições de processo apropriadas (TABELA 1). No caso do óleo com baixa acidez, adiciona-se, às vezes, a solução aquosa e quente, de hidróxido de sódio, ao óleo aquecido a 90°C - 95°C, sem agita-lo. Aos óleos com acidez elevada, a solução alcalina mais concentrada é adicionada, à temperatura ambiente, sob intensa agitação, para facilitar o contato entre as duas fases. Depois de 15 a 30 minutos, aquece-se a mistura à temperatura apropriada (50°C a 70°C) para quebrar a emulsão, com velocidade do agitador reduzida.

TABELA 01 – CONCENTRAÇÕES DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO NA NEUTRALIZAÇÃO

Porcentagem de ácidos graxos livres no óleo	Concentração (%) da solução de hidróxido de sódio	Temperatura final do óleo (°C)
1 a 1,5	3 a 5	90 a 95
1,5 a 3,0	5 a 10	65 a 70
Acima de 3,0	12 a 18	50 a 55

FONTE: EMBRAPA (2015).

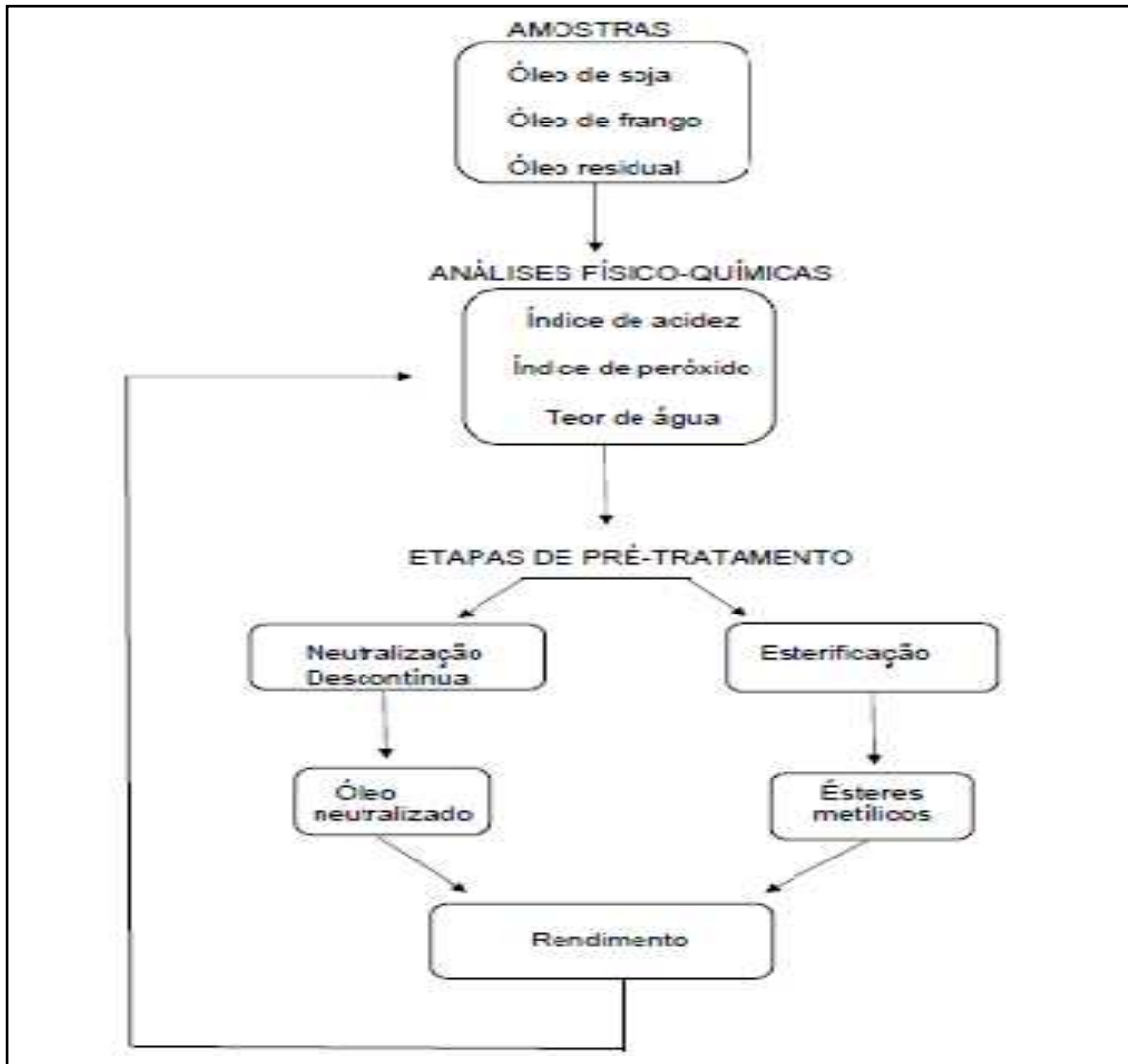
Rebelo (2015), quando analisou o efeito do pré-tratamento de neutralização no rendimento mássico e na conversão em ésteres metílicos da gordura avícola, obteve uma redução de 90% do índice de acidez, permitindo a conversão em ésteres metílicos num passo seguinte de transesterificação básica, obtendo um teor de ésteres metílicos (> 96,5% m/m), dentro das especificações da EN 14214.

Portanto, quando se trata do processo de transesterificação para a produção de biodiesel, sobretudo quando se utiliza catálise alcalina, considera-se essencial que a matéria-prima esteja isenta de contaminantes que possam gerar produtos saponificáveis. Dessa forma, recomenda-se a realização de pré-tratamento para a redução da acidez (ENCARNAÇÃO, 2008).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos adotados no desenvolvimento desse trabalho encontram-se resumidos no FLUXOGRAMA 2 e descritos de forma mais detalhada a seguir:

FLUXOGRAMA 2 - PROCEDIMENTOS ADOTADOS NO DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO



FONTE: AUTOR (2019).

3.1 AMOSTRAGEM

Para a realização deste trabalho, foram coletadas as seguintes amostras:

- Óleo de frango na Coopavel Cooperativa Agroindustrial – na cidade de Cascavel (PR);
- Óleo de fritura, obtido por doação residencial;
- Óleo de soja comercial da marca Soya, produzido por BUNGE ALIMENTOS.

3.2 PROCEDIMENTOS LABORATÓRIAS

Todos os procedimentos de laboratório, tratamentos de neutralização e esterificação, incluindo rendimento dos processos, bem como, os ensaios físico-químicos, foram desenvolvidos nos Laboratórios Didáticos de Química da Universidade Federal Paraná (UFPR) - Setor Palotina, o qual conta com estrutura disponível para realização das etapas de purificação e controle de qualidade de matérias-primas oleaginosas e biodiesel.

3.3 ETAPAS DE PRÉ-TRATAMENTO

Foram utilizados métodos, já descritos e validados, disponíveis na literatura (EMBRAPA, 2015) e (SILVA e NETO, 2013):

3.3.1 NEUTRALIZAÇÃO DESCONTÍNUA

Método desenvolvido pela EMBRAPA (2015), realizado em triplicata. Pesou-se aproximadamente 50 gramas da amostra em um béquer de 250 mL, para cada amostra foi calculado a acidez e o volume ideal a ser adicionado de hidróxido de sódio (NaOH) a 1,5 mol/L na mistura, posteriormente, o béquer foi colocado sobre uma chapa em temperatura ambiente sobre intensa agitação, para facilitar o contato entre as duas fases em período aproximado de 20-30 minutos. Em seguida, aqueceu-se a mistura de cada amostra, com sua temperatura ideal, por 5 minutos para quebrar a emulsão, com velocidade do agitador reduzida, após este período, a mistura foi

colocada em um funil de decantação de 500 mL e permaneceu em repouso por algumas horas até a separação das fases, formando a chamada borra de fundo.

Retirou-se a borra pelo fundo do balão, o óleo sobrenadante foi submetido a três lavagens com dez mililitros de água destilada a 80 graus Celsius, permanecendo em repouso a cada lavada, posteriormente a essa etapa, a amostra foi para uma chapa de aquecimento a 80°C provida de agitação por cerca de cinco minutos para favorecer a retirada do excesso de água. As concentrações de hidróxido de sódio e outros parâmetros da neutralização estão apresentados na TABELA 2.

TABELA 2 - VOLUME DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO E TEMPERATURA NA NEUTRALIZAÇÃO

AMOSTRAS	%ÁCIDOS GRAXOS LIVRES	VOLUME (mL) (NaOH 1,5 Mol/L)	TEMPERATURA (°C)
ÓLEO DE SOJA	0,50	0,40	90
ÓLEO RESIDUAL	5,10	3,70	65-70
ÓLEO DE FRANGO	12,08	8,65	55

FONTE: Autor (2018).

3.3.2 ESTERIFICAÇÃO

Para a catálise ácida das amostras, o procedimento utilizado foi dos autores Silva e Neto (2013) em triplicata. Pesou-se 60 g de amostra em balança analítica, 60 g de metanol e 0,60 g de H₂SO₄ (ácido sulfúrico), seguindo a seguinte proporção óleo: metanol em gramas de 1:1 e 1% em gramas de catalisador em relação ao óleo. A mistura foi colocada em um balão de fundo redondo em um sistema de refluxo com rotação de 170 RPM e temperatura de 60 graus Celsius, controlada por uma manta de aquecimento por 180 minutos. Após o período da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação e ficou em repouso por algumas horas até a separação de fases.

As fases formadas por metanol, ésteres metílicos e glicerol, foram separadas, a porção de ésteres metílicos, foi submetida a três lavagens com dez mililitros de água

destilada a 80 graus Celsius, permanecendo em repouso a cada lavada, posteriormente a essa etapa, a amostra foi para uma chapa de aquecimento a 80 graus Celsius provida de agitação por cerca de cinco minutos para favorecer a retirada do excesso de água. Após a etapa de esterificação, as amostras foram submetidas a análises.

4. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

4.1 TEOR DE ÁGUA

Método do forno de ar de umidade e material volátil (AOCS, 1998), em triplicata. Em estufa previamente aquecida, a 110°C, foram colocadas placas de Petri por cerca de 30 min, para a secagem de qualquer resquício de umidade, em seguida, resfriou-se as placas em dessecador e pesou-se as mesmas, para obter o peso sem amostra, o próximo passo foi adicionar 5 g de amostra em cada placa e pesa-las novamente, após isto, placas contendo amostra foram levadas a estufa em temperatura de 110°C por 60 minutos, passado o tempo desejado, resfriou-se em dessecador e pesou-se novamente, para em seguida calcular o teor de umidade (EQUAÇÃO 1), sendo expresso em porcentagem massa massa (% m/m).

EQUAÇÃO 1

$$\text{Teor de água \%} = \left(\frac{A - B}{C} \right) \times 100$$

Onde:

A = Amostra pós estufa;

B = Peso da placa e

C = Peso da amostra anterior a estufa.

4.2 ÍNDICE DE ACIDEZ

Para a determinação do índice de acidez, foi utilizada a metodologia apresentada pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), adaptado para titulação com NaOH. Em

triplicata, pesando-se aproximadamente 2 gramas de amostra, utilizando uma balança analítica marca Shimadzu, modelo AY-220, em um erlenmeyer de 250 mL, foi adicionado 25 mL da solução de éter de petróleo/álcool etílico (2:1) e duas gotas do indicador de fenolftaleína. Na sequência preparou-se uma bureta com solução previamente padronizada de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1 Mol/L para ser feita a titulação das amostras. O final da titulação foi obtido quando a solução adquire uma coloração rósea persistente. O volume utilizado em cada titulação foi anotado e então se calculou o índice de acidez com a média dos volumes utilizados nas três titulações. Foram determinados os índices de acidez, para as amostras sem pré-tratamento, e após as etapas de neutralização e esterificação. Para determinar o índice de acidez foi utilizada a EQUAÇÃO 2, sendo expressa em miligramas de hidróxido de sódio por grama de ácidos graxos livres (mg NaOH/g).

EQUAÇÃO 2

$$\text{Índice de acidez} = \frac{v \times f \times 40}{P}$$

Onde:

V = nº de mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 Mol/L gasto na titulação;

F = fator da solução de hidróxido de sódio;

40 = equivalente g/mol de NaOH e

P = nº de g da amostra.

4.3 ÍNDICE DE PERÓXIDO

A determinação do índice de peróxido de cada amostra foi realizada em triplicata, de acordo com o método da AOAC (2005). Em balança analítica foram pesados 2 g de amostra e transferida para um erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, foram adicionados 12 mL da solução ácido acético-clorofórmio (3:2) e agitou-se até a dissolução da amostra. Adicionou-se 0,2 mL da solução saturada de iodeto de potássio deixando em repouso ao abrigo da luz por 5 minutos. Acrescentou-se 12 mL de água e titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 Mol/L. Continuou-se a titulação até atingir a coloração amarelo pálido. Adicionou-se 0,4 mL de solução indicadora de amido (1% m/v) e prosseguiu-se a titulação até o completo

aparecimento da cor branca. Preparou-se uma prova do branco, nas mesmas condições. Determinou-se o índice de peróxido pela EQUAÇÃO 3, sendo expresso em miliequivalente de oxigênio por quilograma de amostra (meq O₂ POR kg DE AMOSTRA).

EQUAÇÃO 3

$$\text{Índice de peróxido} = \frac{(A - B) \times N \times 1000}{m}$$

Onde:

A = volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio 0,1 Mol/L gasto na titulação da amostra;

B = volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio 0,1 Mol/L gasto na titulação do branco;

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio e

M = massa (em g) da amostra.

5. RENDIMENTO

O cálculo do rendimento (EQUAÇÃO 4), foi aplicado para verificar a porcentagem de matéria-prima e produtos obtidos após as etapas de tratamento de neutralização e esterificação respectivamente.

EQUAÇÃO 4

$$\text{Rendimento \%} = \frac{N}{K} \times 100$$

Onde:

N = massa do produto em (g) após o tratamento e

K = massa da amostra em (g) antes do tratamento.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Avaliar a qualidade dos óleos e gorduras antes do processo de transesterificação é de suma importância. Teores elevados de acidez, peróxidos e água influenciam diretamente na escolha do precursor catalítico a ser empregado no processo, pois índices elevados destes teores comprometem o rendimento ou até mesmo a reação.

Deste modo, num primeiro momento foram realizadas análises físico-químicas, para determinar a característica inicial de cada uma das matérias-primas para posteriormente realizar os pré-tratamentos de neutralização e esterificação, a fim de comparar os resultados.

Na TABELA 3 são apresentados os resultados. Considerando que o óleo de soja passou por todos os processos de refino, foi utilizado como referência para fins de controle dos processos e métodos analíticos. Os resultados apresentados para este óleo estão de acordo com os limites estabelecidos pela Resolução RDC. nº 270, de 22 de Setembro de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2005).

As demais matérias-primas não possuem qualquer especificação visto que são considerados óleos e gorduras residuais, não destinados a consumo humano. Todas apresentam elevada acidez e a amostra de óleo residual apresentam também um alto índice de peróxido, provavelmente devido aos vários ciclos de aquecimento.

TABELA 3 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICAS ANTERIOR AOS TRATAMENTOS

AMOSTRAS	TEOR H₂O (%m/m)	ÍNDICE ÁCIDEZ (mg NaOH/g)	ÍNDICE DE PERÓXIDO (meq por kg)
ÓLEO DE SOJA (DP)	0,20 (0,024)	0,40 (0,002)	8,14 (0,283)
ÓLEO RESIDUAL (DP)	0,16 (0,020)	3,64 (0,020)	137,08 (4,810)
ÓLEO DE FRANGO (DP)	0,09 (0,012)	8,62 (0,113)	24,42 (2,830)

FONTE: Autor (2018)

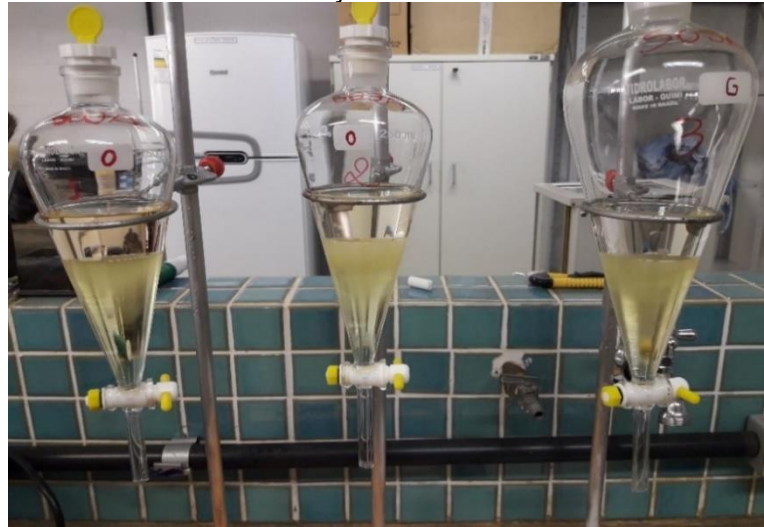
DP: Desvio Padrão.

6.2 ETAPAS DE TRATAMENTO

As etapas de pré-tratamentos empregadas foram a neutralização e esterificação, ambas têm como objetivo diminuir a acidez das amostras a modo de comparação, para ao final do estudo avaliar o tratamento mais eficiente.

As FIGURAS (2) soja, (3) residual e (4) frango, demonstram a separação das fases da etapa de esterificação de forma representativa.

FIGURA 2 – FUNIS DE SEPARAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA ESTERIFICADO



FONTE: Autor (2018).

FIGURA 3 – FUNIS DE SEPARAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL ESTERIFICADO



FONTE: Autor (2018).

FIGURA 4 – FUNIS DE SEPARAÇÃO DO ÓLEO DE FRANGO ESTERIFICADO



FONTE: Autor (2018).

6.3 TEOR DE ÁGUA

Uma condição relevante quanto à qualidade de óleos e gorduras, é o teor de água, pois uma porcentagem elevada de umidade, indica uma possível degradação pelo processo de hidrólise de ésteres e diminui o rendimento da reação.

Segundo Roque (2017), a hidrólise ocorre devido a presença de água, que implica no rompimento de ligações éster no glicerídeo, formando ácidos graxos livres, monoglicerídeos, diglicerídeos e glicerol, produtos bastante reativos, aumentando assim a acidez da matéria-prima, além de uma maior mobilidade dos agentes que iniciam a oxidação e dos peróxidos formados, podendo ainda, contribuir com a reação de saponificação, na presença de catalisadores alcalinos, na etapa de transesterificação.

A rancidez hidrolítica é muito comum durante o armazenamento de alimentos, na qual a fração lipídica presente é lentamente hidrolisada pela água à temperatura elevada (ARAÚJO, 1999).

No presente trabalho, houve um aumento na porcentagem de umidade do óleo residual e de frango após etapa de neutralização, fator que pode ter influenciado essa elevação, seria devido à esta reação produzir moléculas de água. Muito embora tenha ocorrido esse aumento, todas as amostras anterior ou posteriormente as etapas de tratamento, ainda assim, encontram-se com porcentagens baixas de umidade, podendo ser visto na TABELA 4, conforme a regulamentação da AOAC (2005), que seria abaixo de 1%.

TABELA 4 – TEOR DE ÁGUA (% m/m) ANTERIOR E PÓS ETAPAS DE TRATAMENTO

AMOSTRAS	ANTERIOR AO TRATAMENTO	ESTERIFICAÇÃO	NEUTRALIZAÇÃO
ÓLEO DE SOJA (DP)	0,20 (0,024)	0,15 (0,070)	0,20 (0,040)
ÓLEO RESIDUAL (DP)	0,16 (0,020)	0,17 (0,010)	0,23 (0,060)
ÓLEO DE FRANGO (DP)	0,09 (0,012)	0,10 (0,050)	0,36 (0,039)

FONTE: Autor (2018)
DP: Desvio Padrão.

6.4 ÍNDICE DE ACIDEZ

Um elevado índice de acidez indica que o óleo ou gordura está sofrendo quebras em sua cadeia de triglicerídeos, liberando seus constituintes principais, que são os ácidos graxos. Além disso, o índice de acidez é importante para decidir qual rota de transesterificação se deve seguir, mais precisamente, decidir se a reação será por transesterificação alcalina ou ácida, ou ainda se é necessário submeter o óleo a um tratamento prévio.

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação, altera quase sempre a concentração dos ácidos graxos. O índice de acidez (IA) é definido como o número de miligramas de hidróxido de sódio necessárias para neutralizar um grama da amostra. O método é aplicável a óleos brutos e refinados, vegetais e animais, e gorduras animais. Os métodos que avaliam a acidez, resumem-se, em titular, com soluções de álcali-padrão, a acidez do produto ou soluções aquosas/alcoólicas do produto, assim como os ácidos graxos obtidos dos lipídios.

O pré-tratamento de matérias-primas ácidas, é uma possível via de melhoramento reacional anterior à etapa de transesterificação. Visando a otimização,

avalia-se o índice de acidez antes e depois dos pré-tratamentos. Observando a TABELA 5, nota-se que o óleo de menor acidez anterior aos tratamentos é o óleo de soja refinado, conforme esperado. Entre os demais resultados destaca-se a redução da acidez do óleo de frango, de 8,62 mg de NaOH/g de amostra antecedente aos tratamentos, e pós-etapas passando para 0,37 na esterificação e 0,3 na neutralização, respectivamente, em mg de NaOH/g de amostra.

TABELA 5 – TEOR (mg NaOH/g) DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES DE ÁCIDO OLEICO

AMOSTRAS	ANTERIOR AO TRATAMENTO	ESTERIFICAÇÃO	NEUTRALIZAÇÃO
OLEO DE SOJA (DP)	0,40 (0,002)	0,26 (0,060)	0,26 (0,007)
OLEO RESIDUAL (DP)	3,64 (0,020)	0,26 (0,060)	0,32 (0,071)
ÓLEO DE FRANGO (DP)	8,62 (0,113)	0,37 (0,045)	0,30 (0,035)

FONTE: Autor (2018)
DP: Desvio Padrão.

Utilizando as mesmas condições e metodologia do presente trabalho, Silva *et al* (2013), avaliou o planejamento fatorial fracionado estudando a influência das variáveis na reação de esterificação, o mesmo obteve uma redução dos valores de acidez de óleos residuais de 9,5 para menos de 3 mg KOH/g de óleo.

Rebello (2015), utilizou a gordura avícola com uma porcentagem elevada de acidez de 7,4 mg NaOH/g de amostra, e examinou os efeitos dos pré-tratamentos de neutralização e esterificação, visando a redução do índice de acidez, tomando as seguintes condições reacionais para a neutralização (7,5 mL de NaOH, 50 g de gordura e tempo reacional de 1 hora), este obteve uma diminuição de 90% dos ácidos graxos livres, alcançando 0,74 mg NaOH/g de amostra. Já na etapa de esterificação com catalise ácida, o estado reacional foi de (19,4% de H₂SO₄, razão molar metanol:

ácido graxo livre 40:1, 50 g de gordura e tempo reacional de 90 min), este alcançou uma retenção de 40% na acidez, atingindo 4,44 mg NaOH/g de amostra.

Observa-se assim, que no presente trabalho, o óleo de frango apresenta resultados satisfatórios para ambos os pré-tratamentos, no caso da neutralização a redução foi de aproximadamente 96,5%.

6.5 ÍNDICE DE PERÓXIDO

O Índice de peróxido (IP) é a maneira comum de detectar rancidez da gordura. O radical livre em contato com oxigênio molecular forma um peróxido que, em reação com outra molécula oxidável, induz a formação de hidroperóxido e outro radical livre. Os hidroperóxidos dão origem a dois radicais livres, capazes de atacar outras moléculas e formar mais radicais livres, dando início a uma reação em cadeia. As moléculas formadas, contendo o radical livre, ao se romperem formam produtos de peso molecular mais baixo (aldeídos, cetonas, álcoois e ésteres), os quais são voláteis e responsáveis pelos odores da rancificação. A oxidação é um processo auto catalítico e desenvolve-se em aceleração crescente, uma vez iniciada. Fatores como temperatura, enzimas, luz e íons metálicos podem influenciar a formação de radicais livres (BELLAVÉR *et al*, 2004).

Considerando que as amostras passaram por etapas de tratamento, com temperatura, tempo e exposição ao ar, foi determinado o índice de peróxido para avaliar se os tratamentos podem influenciar a integridade das amostras. Na TABELA 6, destaca-se o elevado valor de peróxidos inicial do óleo residual, tendo reduzido consideravelmente, após o tratamento de neutralização e esterificação, todavia os valores ainda permanecem altos tendo como referência o óleo de soja refinado. Para o óleo de frango foi verificada uma redução do índice de peróxidos após etapa de neutralização, apresentando valores próximos ao óleo de soja refinado.

A principal dificuldade de consolidar os óleos de fritura residuais como matéria-prima está na diferença físico-química entre elas, além de dificultar a repetibilidade do processo de produção, dificulta também o estabelecimento de um comparativo entre os diversos estudos presentes na literatura científica, uma vez que a qualidade e a quantidade dos compostos interferentes sempre dependeram do tempo de utilização

desse óleo, de sua origem, bem como dos alimentos que estiveram em contato com o mesmo (AZEVEDO, 2014).

Em análise aos tratamentos das matérias-primas e aos resultados obtidos, observa-se que alguns fatores como o tempo, a temperatura e a exposição ao ar, podem ter influenciado o aumento de peróxidos na esterificação. Observa-se também que os resultados da neutralização são de agrado uma vez que apresentam elevadas reduções de peróxidos.

TABELA 6 – ÍNDICE DE PERÓXIDO (meq O₂ POR kg DE AMOSTRA)

AMOSTRAS	ANTERIOR AO TRATAMENTO	ESTERIFICAÇÃO	NEUTRALIZAÇÃO
ÓLEO DE SOJA (DP)	8,14 (2,630)	9,06 (2,830)	6,74 (1,620)
ÓLEO RESIDUAL (DP)	137,08 (10,810)	60,38 (8,830)	27,90 (4,781)
ÓLEO DE FRANGO (DP)	24,42 (3,830)	45,26 (6,520)	4,70 (1,730)

FONTE: Autor (2018)
DP: Desvio Padrão.

Azevedo (2014), estudou a otimização da produção de biodiesel metílico a partir de óleos soja de fritura residuais, obtendo um índice de peróxido 37,08 meq/kg amostra, aplicando a esterificação como etapa de pré-tratamento com parâmetros reacionais (refluxo por 3 horas a 60 °C, utilizando razão molar óleo:metanol de 1:9 e 2% (v/v) de H₂SO₄ como catalisador, em relação ao volume do óleo) e posterior transesterificação com princípio reacional (solução metanólica de KOH 1,5 % m/m (em relação à massa de OFR) de catalisador solubilizados em metanol, sendo a razão molar óleo:metanol de 1:12), elevando o índice posteriormente as reações para 57,79 meq/kg de biodiesel.

De acordo com a justificativa de Azevedo (2014), o valor elevado de índice de peróxido no óleo residual, é devido as condições que a matéria-prima foi conservada anteriormente as análises. Observamos também que a neutralização apresenta

resultados menores que a esterificação, devido a condições e tempo reacional. Ao comparar os resultados do óleo residual, adquiridos pós esterificação, com os do autor citado anteriormente, vemos que os resultados são próximos, independente dos valores sem tratamento de ambos os trabalhos serem divergentes. Possibilitando estudos futuros, já que a condição imposta pelo método do pré-tratamento, para uma determinada matéria-prima, não mantém um padrão.

6.6 RENDIMENTO

Outro fator a ser observado é o rendimento em massa de óleo a ser obtido após os processos de neutralização e esterificação, visto que perdas de massa podem significar grandes prejuízos em escala industrial.

Segundo Alptekin e Canakci (2010), em avaliação o efeito da esterificação, utilizando óleo de frango como matéria-prima, com o preparo o preparo reacional de 20% de ácido sulfúrico, razão molar metanol: óleo de 40:1 e tempo de reação de 80 min a 60°C, obtendo um rendimento de 87,4% de óleo em relação a massa inicial.

De acordo com Secco *et al* (2017), o óleo de frango esterificado em condições de 90°C, razão molar metanol: óleo de 6:1 e porcentagem de catalisador Oxido de Cálcio (CaO), 4% da massa de óleo, produziu melhores resultados, ao final do processo foi obtido um rendimento 83% em relação a massa inicial.

Rebelo (2015), utilizou a gordura avícola e aplicou a neutralização como etapa de tratamento, trabalhando com condições reacionais (7,5 mL de NaOH, 50 g de gordura e tempo reacional de 1 hora), este alcançou um rendimento de 77,4%.

O cálculo de rendimento foi empregado conforme a TABELA 7, demonstrando a melhor porcentagem de produto final para cada tratamento, a esterificação teve um maior rendimento na amostra de frango 87,66%.

Logo se observamos o tempo de processo e a quantidade de amostra empregada em cada pré-tratamento, a neutralização apresenta resultados mais satisfatórios quanto ao rendimento.

Na neutralização a porcentagem de amostra permanece em maior quantidade no caso de matérias-primas com acidez menores, esta reação neutraliza os óleos e gorduras eliminando os ácidos graxos juntamente com o sal de sódio (sabão), enquanto a esterificação converte em maiores quantidades óleos e gorduras com

elevados índices de ácidos graxos livres, pois esta reação converte parte dos ácidos graxos em ésteres metílicos e glicerol.

TABELA 7 – RENDIMENTO: (% m/m) APÓS AS ETAPAS DE TRATAMENTO

AMOSTRAS	ESTERIFICAÇÃO	NEUTRALIZAÇÃO
ÓLEO DE SOJA (DP)	47,81 (0,127)	83,15 (0,026)
ÓLEO RESIDUAL (DP)	57,77 (0,091)	69,68 (0,016)
ÓLEO DE FRANGO (DP)	87,66 (0,150)	58,85 (0,055)

FONTE: Autor (2018)
DP: Desvio Padrão.

7. CONCLUSÃO

Arrematamos o estudo, tendo ciência da melhora na qualidade das matérias-primas empregadas nas etapas de pré-tratamentos que antecedem a reação de transesterificação.

Concluimos que ambos processos, neutralização e esterificação proporcionaram redução de acidez e peróxidos. Embora a reação de neutralização produza água, podemos observar que a porcentagem de umidade está abaixo de 1%, dentro das normas estabelecidas. O percentual de ácidos graxos livres no óleo de frango neutralizado obteve uma redução de 96,5%, já os peróxidos variaram de maneira expressiva, principalmente para óleo residual, apontando 137,08 meq O₂/kg de amostra, anterior ao pré-tratamento, baixando para 27,90 meq O₂/kg de amostra após a reação de neutralização. Reduções expressivas também foram observadas no processo de esterificação. Quanto ao rendimento, valores maiores foram obtidos para a soja no processo de neutralização 83,15% m/m, enquanto que para o óleo de frango maiores valores foram obtidos pelo processo de esterificação, 87,66% m/m. No caso de amostras com elevada acidez, como o óleo de frango, na neutralização os ácidos graxos são removidos na forma de sabão ao final do tratamento, ao passo que na esterificação são convertidos a ésteres, levando a um maior rendimento. Neste caso, em que pese as diferenças de tempo de reação, convém utilizar o processo de neutralização para amostras de baixa acidez e o processo de esterificação para amostras de elevada acidez.

REFERÊNCIAS

ABPA. **Exportações de carne de frango alcançam 4,1 milhões de toneladas em 2018**. Disponível em: <<http://abpa-br.com.br/noticias>>. Acesso em: 08 jan. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **NRB 11**: Regulamento técnico para óleos e gorduras vegetais. Brasília-DF, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Regulamento Técnico Para Óleos Vegetais, Gorduras Vegetais e Creme Vegetal. **Resolução RDC**. nº 270, de 22 de Setembro de 2005. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília/DF, 2005.

ANP. **Boletim mensal do biodiesel**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/boletins-anp/boletim_mensal_do_biodiesel/2017/boletim_biodiesel_fevereiro_2017.pdf>. Acesso em: 12 nov. 2018.

ANP Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e B combustíveis. “Biodiesel – Introdução”.2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=73292&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1466190706291>> Acesso em: 02 set. 2018.

APROBIO. **Brasil recicla 30 milhões de litros de óleo de cozinha na produção de biodiesel**. Disponível em: <<https://aprobio.com.br/2017/01/10/brasil-recicla-30-milhoes-de-litros-de-oleo-de-cozinha-na-producao-de-biodiesel/>>. Acesso em: 12 jan. 2019.

APROBIO. **Soja é a matéria-prima de 82% do biodiesel produzido no Brasil**. Disponível em: <<https://aprobio.com.br/2015/11/24/soja-e-a-materia-prima-de-82-do-biodiesel-produzido-no-brasil/>>. Acesso em: 10 nov. 2018.

ARAÚJO, J.M.A. Química de Alimentos: teoria e prática. 2.ed. Viçosa: UFV, 1999. 416p.

ATADASHI, I. M., A., M. K., A., A. A., Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy** **36**, 2011.

AOAC. Official methods of Analysis. AOAC International, 18th edition, Maryland, USA, 2005.

AOCS; Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist’s Society, Champaign: Illinois, 5th ed., 1998.

AZEVEDO, W. A. **Otimização da produção de biodiesel metílico a partir de óleos de fritura residuais (OFR)**. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2014.

AZAMBUJA, W. **Óleos essenciais**. Disponível em: <http://www.oleosessenciais.org/cromatografia-e-cromatograma/>. Acesso em: 04 set. 2017.

BELLAVER, C. E ZANOTTO, D.L. 2004. Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal. In: **Conferência apinco de ciência e tecnologia avícolas**, 2004, Santos, SP. Anais... Campinas: FACTA, 2004. V.1, p.79-102.

BIODIESELBR. **Recorde: Brasil produziu 5,35 bilhões de litros de biodiesel em 2018**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/producao/brasil-produziu-5-35-bilhoes-de-litros-de-biodiesel-em-2018-280119>>. Acesso em: 02 abr. 2019.

BIODIESELBR. **Soya recicla seu destino para mais de 5 milhões de litros de óleo usado**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/materia-prima/ogr/soya-recicla-deu-destino-para-mais-de-5-milhoes-de-litros-de-oleo-usado-220618>>. Acesso em: 12 jan. 2019.

BIOMASSA E BIOENERGIA. **Brasil pode se tornar o segundo maior produtor e consumidor de biodiesel do mundo**. Disponível em: <<https://www.biomassabioenergia.com.br/imprensa/brasil-pode-se-tornar-o-segundo-maior-produtor-e-consumidor-de-biodiesel-do/20180713-160815-k561>>. Acesso em: 13 dez. 2018.

BIOMASSA E BIOENERGIA. **Mme publica resolução com aumento gradual da mistura de biodiesel ao diesel para 15%**. Disponível em: <<https://www.biomassabioenergia.com.br/imprensa/mme-publica-resolucao-com-aumento-gradual-da-mistura-de-biodiesel-ao-diesel-para/20181113-135403-y060>>. Acesso em: 13 dez. 2018.

BIZERRA, A.M.C.; SEGUNDO, J.F.B. **Minimizando impactos ambientais: reaproveitamento de óleos e gorduras residuais transformando-os em fonte de limpeza**. In: IX CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO IFRN. Tecnologia e Inovação para o Semiárido. Disponível em <<file:///C:/Users/Andressa.Andressa-PC/Downloads/1360-2519-1-PB.pdf>>. Acesso em: 12 set. 2017.

BRASIL. **Resolução nº 16, de 29 de outubro de 2018**. Autoriza a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP a fixar o percentual de adição de até 15% (quinze por cento), em volume, de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final. Diário Oficial da União, Brasília, DF, Resolução CNPE n. 16, de 29 de out. 2018. Disponível em <<http://www.in.gov.br/consulta>>. Acesso em: 13 dez. 2018.

CONAB. Boletim de Grãos. **ACOMPANHAMENTO DA SAFRA BRASILEIRA**, Brasília, v. 6, n. 2, p. 1-142, nov. 2018. Disponível em: <<file:///C:/Users/Bruna/Downloads/BoletimZGraosZnovembroZ2018.pdf>>. Acesso em: 03 dez. 2018.

EMBRAPA SOJA. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. Londrina: 2015.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Econômica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FREIRE, B.; GABIATTI, J.C.; RODRIGUES, H.; PRENTICE, C. **Composição de subprodutos do abate para produção de isolados proteicos de frango**. Trabalho apresentado no 13ª Mostra da Produção Universitária, Rio Grande do Sul, Brasil, 2014.

GARCIA, C. M. Transesterificação de óleos vegetais. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Setor de química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2006.

GOMES, M.; **Obtenção de Biodiesel a partir de resíduos gordurosos obtidos de gordura animal – vísceras de frango**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

KIWJAROUN, C., T., C., P., P., LCA studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods. **Journal of Cleaner Production** 17, 2009.

MAIONCHI, I. A. **Processo Cavitation – Inovação em Refino de Óleo de Soja**. 28 f. Trabalho de Graduação (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG, 2017.

MARCINIUK, L.L. Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Setor de química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Matéria prima da agricultura familiar é utilizada na produção de biodiesel**. Disponível em:

<<http://www.mda.gov.br/sitemda/noticias/mat%a9ria-prima-da-agricultura-familiar-%a9-utilizada-na-produ%a7%a3o-de-biodiesel>>. Acesso em: 02 abr. 2019.

MÉTODO FÍSICO-QUÍMICOS PARA ANÁLISE DE ALIMENTOS. Instituto Adolfo Lutz 4ª Edição 1ª Edição Digital. São Paulo, 2008.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel**: uma aventura tecnológica num país engraçado, Fortaleza: Tecbio, 2003. 20-22 p.

PIPOLO, A.E.; HUNGRIA, M.; FRANCHINI, J.C.; JUNIOR, A..A.B.; DEBIASI, H.; MANDARINO, J.M.G. **Teores de óleo e proteína em soja: fatores envolvidos e qualidade para a indústria**. Londrina-PR: EMBRAPA, 2015. Comunicado técnico.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; NETO, P. R. C.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P. **QUÍMICA NOVA**, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, Salvador - BA, Brasil, v. 32, n. 3, p. 793-808, mar. 2009.

RAMOS, L.P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual Química**, Curitiba, v. 3, n. 5, 2011.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; OLIVEIRA, O. M. A. F.; WYPYCH, M. A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, Curitiba-PR, v. 9, n. 1, p. 317-369, out./dez. 2016.

REBELO, M. D. A. **Produção de biodiesel: aumento do rendimento por utilização de ácidos gordos livres residuais**. 66 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente) – Departamento de Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2015.

ROQUE, D. V. **Avaliação do efeito da temperatura, ciclos de aquecimento e adição de metais na estabilidade oxidativas de óleos vegetais**. 36 f. Trabalho de Graduação (Bacharelado em Engenharia Química) – Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017.

SECCO, W.; SILVA, C.; AWADALLAK.; SILVA, E. A. Transesterificação do Óleo de Frango Empregando Diferentes Catalisadores. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 38, n. 1, p. 03-10, jan./jun. 2017.

SILVA, T. A. R.; NETO, W. B. Estudo da redução da acidez do óleo residual para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial fracionado. **Revista Virtual de Química**, 2013, 5 (5), 828-839, 20 de junho de 2013.

VALLE, P. W. P. A. Produção de Biodiesel via transesterificação do óleo de nabo Forrageiro. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009.

APÊNDICE 1 – PREPARO DAS SOLUÇÕES

SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,1 Mol/L (Marca: Alphatec, Lote: 21337)

Em capela de exaustão de gases, pesou-se aproximadamente, quatro gramas de NaOH, dissolveu-se completamente o reagente com quantidade suficiente de água destilada (aproximadamente 200 mL), agitando-o com um bastão de vidro, esperou-se resfriar, e em seguida, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 1000 mL, onde completou-se o volume com água destilada até a marca de aferição; homogeneizou completamente a solução contida no balão, com movimentos de inversão com a tampa bem fechada; finalizado o preparo da solução, esta foi colocada em um frasco de plástico previamente limpo, seco e devidamente identificado. Cálculo do preparo da solução.

$$1 \text{ mol NaOH} \text{ ————— } 40 \text{ g}$$

$$0,1 \text{ mol NaOH} \text{ ————— } x \text{ g}$$

$$X = 4 \text{ gramas}$$

PADRONIZAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE SÓDIO (NaOH) COM BIFTALATO DE POTÁSSIO (KHP)

Após o preparo das soluções de NaOH 0,1 Mol/L, foi realizada a padronização do NaOH afim de obter resultados confiáveis. Calculou-se a massa 0,1 g de biftalato de potássio (massa molar 204.2212 g/mol), necessária para reagir com a solução de NaOH recém preparada; pesou-se em triplicata exatamente a massa calculada e transfere-se para um erlenmeyer de 250 mL; foi adicionado 100 mL de água destilada, 3 gotas de fenolftaleína e titulou-se com uma solução recém preparada de NaOH, até a viragem. E em seguida, calcula-se a concentração exata do NaOH.

PREPARO DA SOLUÇÃO ÉTER – ÁLCOOL

Para o preparo da solução de éter - álcool (2:1), misturou-se 666 mL de éter e 333 mL de álcool, totalizando 1000 mL de solução éter – álcool.

TIOSSULFATO DE SÓDIO 0,1 Mol/L (Marca Impex; Lote: 00866/12)

Pesou-se aproximadamente 24,818 gramas de cristais de tiosulfato de sódio, dissolvendo completamente o reagente com quantidade suficiente de água destilada, agitando a mistura com um bastão de vidro; transferiu-se a solução quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL, completou o volume com água destilada até a marca de aferição, homogeneizou-se completamente a solução contida no balão, com movimentos de inversão, certificando-se de que a tampa estava bem fechada; finalizou-se o preparo e a solução foi pousada em frasco âmbar previamente limpo, seco e identificado. Calculo para o preparo da solução.

$$1 \text{ mol } \underline{\hspace{2cm}} \quad 248,18 \text{ g}$$

$$0,1 \text{ mol } \underline{\hspace{2cm}} \quad \times \text{ g}$$

$$X = 24,818 \text{ g}$$

PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TIOSSULFATO DE SÓDIO ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) COM DICROMATO DE POTÁSSIO ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

Após 3 horas de estufa e resfriado em dessecador, pesou-se 0,14 a 0,16 gramas de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), dissolvendo em cerca de 50 mL de água; posteriormente foram adicionados 2 g de solução aquosa de iodeto de potássio (KI), e 8 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado; para evitar erros adicionou-se o KI somente no início da titulação. Titulou-se com tiosulfato de sódio, com agitação, até que a coloração castanha converteu-se a amarela; ainda se adicionou 3 mL de amido (indicador), e continua-se a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Foi anotado o volume consumido de tiosulfato de sódio; a titulação se deu em triplicata, para em seguida calcular a concentração da solução padrão de tiosulfato.

PREPARO DA SOLUÇÃO DE ACÉTICO – CLOROFÓRMIO (3:2)

Para o preparo da solução de acético-clorofórmio (3:2) misturou-se 300 mL ácido acético e 200 mL de clorofórmio, totalizando 500 mL de solução acético-clorofórmico.

SOLUÇÃO SATURADA DE IODETO DE POTÁSSIO (Marca Biotec; Lote: 36725)

Abalançou-se aproximadamente 148,4 gramas de iodeto de potássio, diluiu-se em 100 mL de água destilada ou em quantidade suficiente para garantir que os últimos cristais do sal sejam solvidos, mas sem excesso. Observação, a Solubilidade do iodeto de potássio: 148,4 g/100 mL de água a 25 °C.

SOLUÇÃO DE AMIDO 1% (Marca Biotec; Lote: 37088)

Foram aquecidos 1000 mL de água destilada até o início da ebulição; em seguida, pesou-se 10 g de amido em béquer de 100 mL e adicionou cerca de 80 mL de água destilada, misturando com um bastão de vidro, até formar uma pasta homogênea; transferiu-se lentamente, em pequenas porções, para o béquer contendo a água destilada em ebulição, agitando-se com um bastão de vidro, dando sequência ao aquecimento por mais 5 minutos. Após o preparo, a solução foi resfriada em água fria ou gelada; e posteriormente, foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL, onde completou-se o volume da solução até a linha de referência, ainda foram adicionados 0,2 g de ácido salicílico para estabilização e conservação. A solução foi acondicionada em frasco de vidro âmbar, sobre resfriamento.