

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS CAMPO MOURÃO
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS
CURSO ENGENHARIA DE ALIMENTOS

BEATRIZ FERNANDA BONFIM DE SOUZA

**UTILIZAÇÃO DE ARGILA RESIDUAL RECUPERADA COMO MEIO
ADSORVENTE DE ÓLEO DE FRITURA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2015

BEATRIZ FERNANDA BONFIM DE SOUZA

**UTILIZAÇÃO DE ARGILA RESIDUAL RECUPERADA COMO MEIO
ADSORVENTE DE ÓLEO DE FRITURA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de conclusão de curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso de Engenharia de Alimentos do Departamento Acadêmico de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Campo Mourão, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheira de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Ailey Aparecida Coelho Tanamati.

CAMPO MOURÃO

2015



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Campo Mourão

Departamento Acadêmico de Alimentos
Engenharia de Alimentos



TERMO DE APROVAÇÃO

UTILIZAÇÃO DE ARGILA RESIDUAL RECUPERADA COMO MEIO ADSORVENTE DE ÓLEO DE FRITURA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

por

BEATRIZ FERNANDA BONFIM DE SOUZA

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado dia 25 de novembro de 2015 como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof^a. Dra^a Ailey Aparecida Coelho
Tanamati

Prof. Dr. Augusto Tanamati

Prof. Dr. Paulo Henrique Março

Nota: O documento original e assinado pela banca examinadora encontra-se na coordenação de Engenharia de Alimentos da UTFPR campus Campo Mourão.

DEDICO

*A Deus, que pela sua infinita bondade me
capacitou a realizar mais um sonho,*

*Aos meus pais, Sônia e João pelo amor
incondicional, apoio e confiança,*

*Aos meus irmãos, Laís e João Gabriel, pela
compreensão e apoio em momentos difíceis.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado coragem, força e paciência para chegar ao fim de mais essa etapa. Sem Sua presença constante em minha vida certamente não teria permanecido até o fim nesta caminhada.

Aos meus pais, Sônia e João, meus eternos amores, espelhos e exemplos de vida. Obrigada por todo apoio psicológico e financeiro, por terem renunciado infinitos sonhos para que eu pudesse realizar o meu. Como vocês sempre me dizem “Podem tirar-lhe tudo, menos o conhecimento”, obrigada por terem feito o possível e o impossível para que eu atingisse mais um degrau na minha vida. Sem vocês eu não conseguiria chegar até aqui. Muito obrigada por terem sido mais do que pais no decorrer dessa caminhada, acima de tudo serem meus amigos e por acreditarem tanto em mim quando eu mesma não acreditava mais. Aos meus irmãos, Laís e João Gabriel, por estarem presentes em todas as minhas vitórias e vibrarem com cada uma delas, por entenderem minha ausência e minha falta de paciência. A toda minha família, tios (as), primos (as), avós e agregados pelo apoio, carinho e torcida incondicional mesmo longe. A vocês, meu amor e gratidão eternos!

Agradeço imensamente minha querida orientadora prof^a Dr^a Ailey Aparecida Coelho Tanamati, por confiar em meu trabalho desde o início da graduação, por toda paciência, disponibilidade, apoio em momentos críticos e por todos os ensinamentos passados a mim tão carinhosamente. É meu grande exemplo de mestre e, principalmente de pessoa íntegra e comprometida.

Como não agradecer a família que conquistei nesses anos de graduação. Minhas amigas desde o primeiro dia de aula, Valriane Suelen e Karine Kaufmann, obrigada pela amizade verdadeira, pelo carinho e todas as risadas compartilhadas, por se tornarem irmãs de coração e terem sido sempre meu socorro presente. Tenho certeza que nossa amizade permanecerá após a faculdade. À Tatiana Carlin, Thais Craveiro, Thais Yoshida, Isabella Oliveira, Milena Severino, Fernando Anjo, Kézia Piccoli, Patrícia Macário, Carina Theodoro e Mayara Cavalcante, obrigada pela amizade, companheirismo, pelas noites e dias de estudo, pelo apoio nas horas

difíceis, pelo ombro amigo e pelas risadas, vou sentir saudades do convívio diário. Vocês são especiais.

Agradeço as minhas amigas de longa data e que sempre estiveram presentes em vários momentos, mesmo que virtualmente, Luana Pilotti, Thaís Christiano e Jéssica Cardoso. Minhas eternas amigas, obrigada pelo apoio, confiança e por entenderem todas as vezes que não pude estar presente em momentos especiais para vocês. Agradeço ao Newton Neto, que ouviu muitas vezes meus desabafos e por vezes me fez enxergar além, hoje eu sei que os puxões de orelha foram necessários. Obrigada pela paciência e pela amizade.

À banca, prof^o Dr. Augusto Tanamati e prof^o Dr. Paulo Henrique Março por todas as sugestões, críticas construtivas e ensinamentos que tornaram esse trabalho de conclusão de curso melhor.

Aos técnicos e estagiários do laboratório da UTFPR - CM agradeço imensamente a ajuda e paciência, em especial ao Michel Rocha Baqueta que se dispôs a me auxiliar em minhas análises, sempre me socorrendo e tentando me acalmar quando algo não saía como o esperado.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Campo Mourão e a todos os meus professores que além de mestres foram amigos, acompanharam e deram a base para chegar onde estou.

Enfim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas,
mesmo expondo-se ao fracasso,
do que alinhar-se com os pobres de espírito,
que nem gozam muito nem sofrem muito,
porque vivem numa penumbra cinzenta,
onde não conhecem nem vitória,
nem derrota.”

Theodore Roosevelt

RESUMO

SOUZA, B. F. B de. **Utilização de argila residual recuperada como meio adsorvente de óleo de fritura para produção de biodiesel**. 2015. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

Para que os óleos atinjam qualidade sensorial desejada, os mesmos passam por etapas de refino. A clarificação é uma destas etapas, onde são usadas argilas clarificantes que adsorvem pigmentos indesejados naturais do óleo, tornando-o visualmente mais atraente para os consumidores. O problema está no descarte incorreto dado a essas argilas que são dispostas em aterros sanitários causando danos ao meio ambiente. Da mesma forma, óleos residuais de fritura trazem problemas quando descartados em pias e ralos, comprometendo lençóis freáticos. Assim, uma solução para este inconveniente seria a produção de biodiesel, já que este é produzido através de óleos e gorduras, mesmo em estado de deterioração desde que atingidos os padrões físico-químicos do controle de qualidade. O presente trabalho teve por objetivos ativar termicamente a argila residual, analisar em infravermelho próximo as argilas virgem, residual e ativada, purificar o óleo residual na argila recuperada, fazer o controle de qualidade do óleo residual e purificado através de análises físico-químicas e, posteriormente, produzir via transesterificação ácida o biodiesel do óleo residual e do óleo purificado, analisando os índices de acidez e índices de saponificação de ambos. Atingiram-se valores de acidez no óleo purificado e óleo residual dentro dos padrões estipulados pela ANVISA, porém, o índice de peróxidos apresentou-se acima dos valores recomendados, demonstrando que o óleo encontrava-se em deterioração. Mesmo assim, o óleo residual de fritura foi uma boa alternativa para a produção de biodiesel através da reação de transesterificação via catálise ácida.

Palavras-chave: argila clarificante, clarificação, óleos, biodiesel.

ABSTRACT

SOUZA, B. F. B. de. **Use of recovered residual Clay as filtering médium for frying oil to produce biodiesel.** 2015. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

To achieve the desired sensorial quality for oils, they undergo refining steps. Clarification is one such stages where is used as a filter, by a making adsorve unwanted from oil, making it more visually appealing to consumers. The problem is the incorrect disposal given to these clays that are disposed in landfills causing harm to the environment. Similarly, waste oil frying bring problems when disposed of in sinks and drains, compromising groundwater. Thus, a solution to that problem would be the production of biodiesel, since it is produced by oils and fats, even in a state of decay since it met the physical and chemical standards. This study aimed to thermally activate the residual clay, analyze in the near infrared virgin clay, residual and on, purify the residual oil recovered in this clay, do quality control of residual oil and purified through physical-chemical analyzes and, then generating acid through transesterification the biodiesel and the residual oil purified oil, analyzing the saponification and acid values of both indexes. Acidity values were achieved in the purified oil and residual oil within the standards set by ANVISA, but peroxide value above the recommended values, indicating that the oil was in decay. Even so, the residual frying oil is a good alternative for the production of biodiesel through the transesterification reaction via acid catalysis.

Key-words: clay clarifier, clarification, oils, biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da molécula de triacilglicerol.....	17
Figura 2 - Degomagem do óleo bruto.....	19
Figura 3 - Reação de transesterificação.....	23
Figura 4 - Reação de esterificação.....	25
Figura 5 - Transesterificação metílica via catálise ácida.	31
Figura 6 - Saponificação do biodiesel.....	33
Figura 7 - Primeira derivada dos espectros de infra-vermelho próximo.	34
Figura 8 - Scores PC 1 versus PC 2 das argilas virgem, residual e ativada, onde V – argila virgem, U – argila usada e A – argila ativada.	35
Figura 9 - Gráfico de PC 1 x Comprimento de onda.....	36
Figura 10 - Gráfico de PC 2 x Comprimento de onda.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análises físico-químicas do óleo residual.	39
Tabela 2. Análises físico-químicas do óleo residual purificado com a argila ativada.	39
Tabela 3. Acidez do biodiesel obtido do óleo purificado e óleo residual.	40

NOMENCLATURA

AA – Argila ativada

AR – Argila residual

AV – Argila virgem

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

A.O.C.S - American Oil Chemist's Society

IA – Índice de Acidez

IP – Índice de Peróxidos

NIR – Near-Infrared

OP – Óleo Purificado

OR – Óleo Residual

PCA – Principal Component Analysis

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Óleos e Gorduras	17
3.2 Refino de Óleos Vegetais	18
3.2.1 Degomagem	18
3.2.2 Neutralização	19
3.2.3 Clarificação ou branqueamento	20
3.2.4 Desodorização	20
3.3 Argilas Clarificantes	21
3.4 Óleo residual de fritura	22
3.5 Biodiesel	22
3.5.1 Transesterificação	23
3.5.2 Esterificação	24
3.6 Impactos ambientais	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 Amostragem	27
4.2 Ativação térmica da argila (AA)	27
4.3 Análise das argilas na região do infravermelho próximo (NIR)	27
4.4 Purificação do óleo residual (OR)	27
4.5 Controle de qualidade do óleo residual (OR)	28
4.5.1 Umidade	28
4.5.2 Determinação do índice de acidez	29

4.5.3 Determinação do índice de peróxidos.....	29
4.5.4 Determinação de impurezas insolúveis em éter	30
4.6 Síntese do Biodiesel	31
4.7 Índice de saponificação do biodiesel.....	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1 Análise das argilas na região do infravermelho próximo (NIR)	34
5.2 Análises físico-químicas do óleo purificado e do óleo residual	37
5.3 Análises do controle de qualidade do biodiesel	40
6. CONCLUSÕES.....	42
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43

1 INTRODUÇÃO

O óleo vegetal passa por diversas etapas até transformar-se em produto final. Estas etapas consistem em: degomagem (hidratação), neutralização (desacidificação), branqueamento (clarificação) e desodorização. A importância crucial do branqueamento é que este remove pigmentos que conferem cor indesejável ao óleo (AMARAL; JAIGOBIND, 2006). Através do branqueamento pode-se atingir o padrão de qualidade exigido pelos consumidores, que optam por um óleo mais claro quando comparado a outros por meio de embalagens transparentes no momento da compra (OLIVEIRA, 2001). No processo de branqueamento, o óleo degomado é colocado em contato com uma quantidade de adsorvente pré-determinada. Comumente são empregadas argilas naturais e/ou modificadas quimicamente e/ou termicamente, tendo por finalidade adsorver os pigmentos e outras impurezas sobre a superfície ou no interior das cavidades do material sólido (BARAÚNA, 2006).

Argila é uma rocha constituída por minerais que recebem o nome de argilominerais (silicatos hidratados de Al, Fe e Mg). Assim como as diferentes argilas, as quatro dezenas de argilominerais recebem um nome específico (SANTOS, 2007). Possuem características adsorventes, são capazes de remover pigmentos, traços de metais, fosfolipídios, sabões e produtos de oxidação (NETO et al., 2000). As argilas são amplamente utilizadas em diversos ramos, desde a fabricação de objetos cerâmicos até aplicações tecnológicas, como meio adsorvente em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, além de recuperação de óleos isolantes e automotivos, remoção de fenol e de corantes em efluentes (CAVALCANTI, 2009).

Toda argila utilizada na clarificação do óleo é descartada e esta contém entre 30% a 50% de óleo residual. Este material é considerado resíduo da indústria e a grande sistemática está no seu descarte incorreto, pois são dispostos em aterros sanitários causando grande impacto ao meio ambiente. Sendo assim, vários estudos têm sido feitos para recuperar a argila, retirando o óleo residual impregnado através de extração com solventes e calcinação (GAROFALO, 2011). Os óleos insaturados

que permanecem retidos na argila são oxidados rapidamente quando expostos ao contato atmosférico, desenvolvendo odor desagradável e podendo sofrer combustão espontânea (FOLETTTO, 2003).

Assim como as argilas, óleos residuais domésticos são descartados incorretamente contribuindo para o aumento da poluição ambiental. A pequena solubilidade dos óleos vegetais na água constitui um fator negativo no que se refere à sua degradação em unidades de tratamento de despejos por processos biológicos e, quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público, causam problemas no tratamento da água (DABDOUB, 2006).

Como o óleo residual é uma matéria-prima barata tem atraído a atenção de produtores de biodiesel por seu baixo custo. A reciclagem do óleo de fritura não somente tiraria um composto poluente do meio ambiente, mas também permitiria a geração de uma fonte de energia renovável e mais limpa. Por isso, o biodiesel tem se tornado uma promissora alternativa não apenas por ter sua produção oriunda de oleaginosas, mas principalmente pela possibilidade de reaproveitamento de óleos residuais para obtenção de óleo combustível (DIB, 2010).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência da argila residual do processo de clarificação de óleo de soja recuperada termicamente como meio adsorvente de óleos de fritura empregados na produção de biodiesel.

2.2 Objetivos Específicos

- Submeter a argila residual à ativação térmica;
- Utilizar a argila ativada como adsorvente de compostos de degradação do óleo de fritura;
- Determinar os índices de umidade, acidez, peróxidos e insolúveis em éter nos óleos de fritura antes e após o processo de filtração;
- Obter os espectros na região do infravermelho próximo (NIR) das argilas;
- Realizar a síntese do biodiesel do óleo de fritura purificado e não purificado;
- Determinar os índices de acidez e saponificação no biodiesel obtido.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Óleos e Gorduras

Quimicamente, os óleos e gorduras animais e vegetais consistem de moléculas de triacilglicerídeos, as quais são constituídas de três ácidos graxos de cadeia longa ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol (GERIS et al., 2007). Os triacilgliceróis (Figura 1) são compostos insolúveis em água e em temperatura ambiente, possuem uma consistência de líquido para sólido. Quando estão sob forma sólida são chamados de gorduras e quando estão sob forma líquida são chamados de óleos (GAROFALO, 2011). Os ácidos graxos insaturados são, na maioria, líquidos à temperatura ambiente, pois a presença de insaturação nas cadeias de ácido carboxílico dificulta a interação intermolecular, enquanto que os ácidos graxos saturados que têm uma maior facilidade de empacotamento intermolecular, são sólidos (REDA e CARNEIRO, 2007).

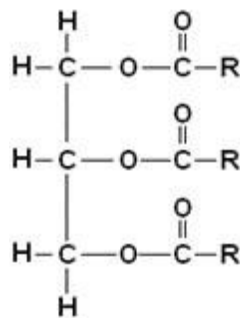


Figura 1 - Estrutura da molécula de triacilglicerol (Fonte: GAROFALO, 2011).

Além de possuírem ácidos graxos e glicerídeos em sua composição, os óleos vegetais também são constituídos de algumas substâncias como esteróis, tocoferóis, fenóis, flavonóides, compostos voláteis, vitaminas, pigmentos, etc (APARÍCIO, 2000)

3.2 Refino de Óleos Vegetais

Para que se consiga obter óleos de alta qualidade é necessário que as condições de cultivo, preparo e armazenamento das sementes sejam as mais adequadas possíveis, pois além de proporcionar produtos de qualidade, também melhora o rendimento. Caso contrário, pode ocorrer auto-aquecimento das sementes, aumentando assim, a acidez dos óleos produzidos bem como o escurecimento, as modificações sensoriais e as alterações estruturais dos mesmos (PEREIRA, 2007).

3.2.1 Degomagem

O óleo bruto extraído é composto por uma mistura de triglicerídeos (uma molécula de glicerol unida a três radicais de ácidos graxos), ácidos graxos livres, fosfatídeos (lecitina), compostos oxigenados, pigmentos (caroteno, xantofilas, clorofilas), gossipol, quinonas, dicetonas, voláteis diversos, dentre outros (LOPES, 2008).

O processo de degomagem ilustrado na Figura 2 tem a finalidade de remover do óleo bruto os fosfatídeos, tais como a lecitina (que possui valor comercial), as proteínas e as substâncias coloidais. A degomagem reduz a quantidade de álcali a ser utilizado durante a subsequente etapa de neutralização. A quantidade de fosfatídeos no óleo bruto de soja pode alcançar teor em torno de 3%. Os fosfatídeos e as substâncias coloidais chamadas “gomas”, são facilmente hidratáveis e tornam-se insolúveis no óleo (EMBRAPA, 2001).

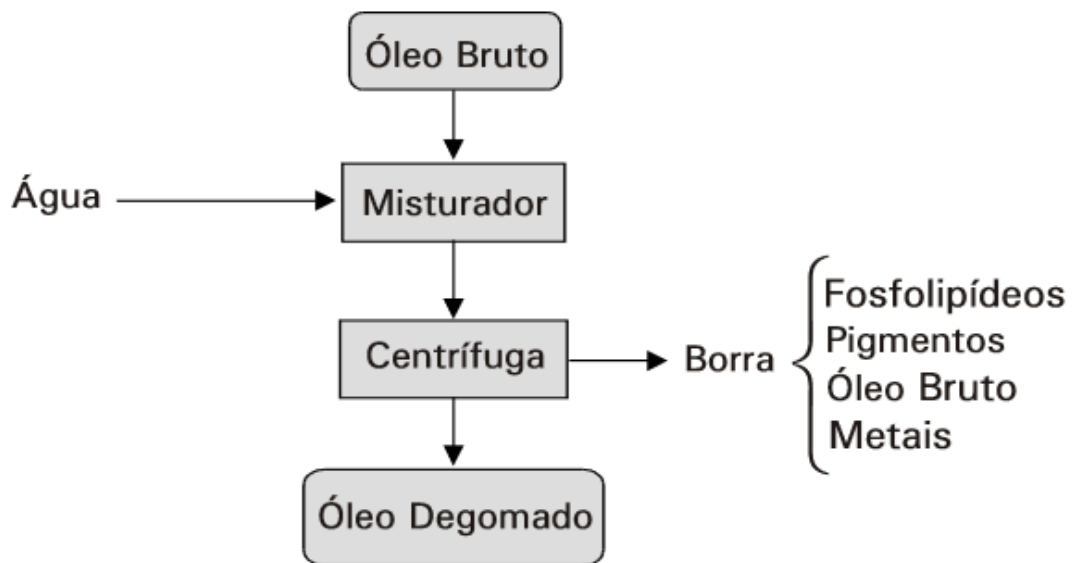


Figura 2 - Degomagem do óleo bruto (Fonte: EMBRAPA, 2001).

3.2.2 Neutralização

A finalidade da neutralização do óleo bruto é a eliminação de ácidos graxos livres em que se utilizam soluções alcalinas de soda cáustica ou, em casos raros, de carbonato de sódio. Os ácidos graxos neutralizados transformam-se em sabões e são separados dos glicerídeos pela diferença de peso específico (PRADO et al., 2014).

A neutralização ocorre na interface do óleo e solução alcalina. Existem dois métodos principais de neutralização: o mais antigo, o descontínuo e o mais moderno, o contínuo. De acordo com o conteúdo de ácidos graxos livres no óleo bruto, aplicam-se várias concentrações de solução alcalina e apropriadas condições de processo. O processo descontínuo encontra-se atualmente em poucas fábricas de pequeno porte (MORETTO e FETT, 1998).

3.2.3 Clarificação ou branqueamento

O branqueamento é a terceira etapa do refino. Este processo tem a finalidade de diminuir a quantidade de impurezas e substâncias que conferem cor ao óleo. Algumas dessas substâncias são agentes catalíticos que podem ser prejudiciais à sua estabilidade (OLIVEIRA, 2001). O processo de degomagem já remove certa quantidade de corantes presentes no óleo e a neutralização com álcalis também exibe um efeito branqueador, devido à ação química (FRÉ, 2009).

Para realização da clarificação, são utilizadas terras ou argilas clarificantes e carvão ativo que, através do processo de adsorção, removem do óleo bruto a coloração indesejável. Este material adsorvente pode ser empregado na forma natural ou ativado. As terras ativadas são preparadas de silicatos de alumínio por aquecimento com o ácido clorídrico ou sulfúrico, seguido por lavagem, moagem e secagem. As terras naturais têm poder clarificante bem inferior ao das terras ativadas, porém seu custo é bem mais baixo e retêm menos óleo (MORETTO & FETT, 1998).

As principais impurezas retiradas do óleo são pigmentos; como a clorofila e seus derivados, caroteno, etc; fosfolípidos; sabões; produtos de oxidação tais como peróxidos, além de metais e umidade (ERICKSON, 1995).

3.2.4 Desodorização

Segundo EMBRAPA (2001), a última etapa da refinação do óleo de soja visa à remoção dos sabores e odores indesejáveis. Durante essa etapa são removidos:

a) compostos desenvolvidos na armazenagem e processamento dos grãos e do próprio óleo, tais como, aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenóides, esteróis, fosfatídeos e outros;

- b) substâncias naturais presentes no óleo, tais como hidrocarbonetos insaturados e ácidos graxos de cadeia curta e média;
- c) ácidos graxos livres e peróxidos.

Esta etapa é definida como um processo de destilação a vapor em alta temperatura e alto vácuo e seus principais objetivos consistem em remover compostos com gosto e odor indesejáveis para se produzir óleos mais brandos; reduzir o conteúdo de ácidos graxos livres a valores mínimos; destruir os peróxidos presentes para melhorar a estabilidade do óleo e melhorar a cor pela destruição de certos pigmentos termosensíveis, como os carotenóides. Na desodorização, os ácidos graxos livres permanecem em torno de 0,01 a 0,03%. (SILVA, 2013).

3.3 Argilas Clarificantes

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina que tem como característica sua plasticidade, quando umedecida com água e tracionada. Compostos argilosos são formados principalmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio (JUNIOR, 2007).

As estruturas das argilas são formadas, normalmente, em extratos complexos advindos de componentes com cátions de coordenação tetraédrica e octaédrica. Todos são silicatos hidratados, que ao sofrerem aquecimento elevado perdem a água absorvida e a de sua constituição, portanto são reconhecidamente materiais refratários (DEER et al., 1992).

Os termos “argila descorante”, “terra descorante”, “argila clarificante” ou ainda “argila adsorvente” são utilizados nas indústrias de óleos para designar argilas que, no estado natural ou após ativação química através de ácidos orgânicos ou ativação térmica, apresentam a propriedade de adsorver as matérias corantes dissolvidas de óleos minerais, vegetais e animais (LIMA, 2003).

3.4 Óleo residual de fritura

Após a sua utilização, em geral, os óleos residuais apresentam partículas em suspensão (resíduos provenientes dos alimentos fritos) e tem composição química alterada (CHRISTOFF, 2006). As frituras são geradas diariamente, e, assim, decorrente desses processos, são originadas grandes quantidades de resíduos do óleo de cozinha em residências e estabelecimentos alimentícios (SANTOS, 2009). Segundo MELO et al. (2012) estima-se que nacionalmente sejam produzidos quatro bilhões de litros de óleo de fritura por ano, sendo boa parte utilizada no preparo de alimentos que são descartados de forma incorreta, causando danos ambientais.

O Brasil não possui nenhum regulamento que defina legalmente o descarte para óleos e gorduras no processo de fritura. As normas, que regulamentam a adequação de um óleo para o consumo no Brasil, as NTA 50 (Normas Técnicas de Alimentos), abrangem alguns itens físico-químicos para controle da adequação do óleo, tais como: índice de iodo, valor de peróxido e índice de acidez, no entanto não se referem aos óleos e gorduras de fritura (RODRIGUES, 2008).

3.5 Biodiesel

A Lei nº 11.097/2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, definiu biodiesel como sendo um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (ENCARNAÇÃO, 2008).

Quimicamente, o biodiesel pode ser definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa,

proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animal e/ou residual, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (CANDEIA, 2008).

O biodiesel é considerado uma mistura de monoésteres alquílicos de ácidos graxos (ésteres graxos) que podem ser obtidos por esterificação de ácidos graxos ou por transesterificação de óleos e gorduras (SUAREZ et al., 2007).

3.5.1 Transesterificação

A síntese de biodiesel por transesterificação (Figura 3), também conhecida como alcoólise, consiste em reagir um triglicerídeo com um álcool para formar ésteres e glicerol (glicerina) (MACHADO, 2013).

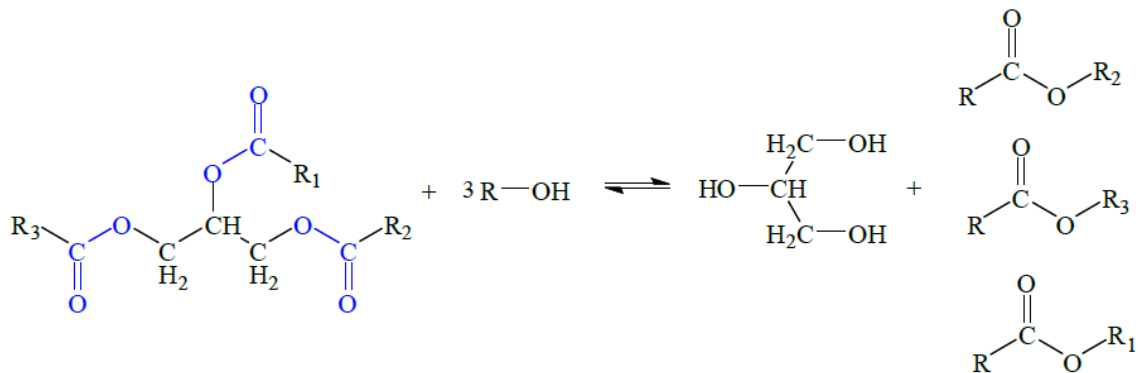


Figura 3 - Reação de transesterificação. (Fonte: MACHADO, 2013).

Para a obtenção de maiores rendimentos na reação de transesterificação costuma-se utilizar um excesso de álcool e após a separação de fases, remoção da glicerina. Para o metanol, a razão molar comumente empregada é de 6:1, enquanto que para o etanol, a razão é de 9:1 a 12:1 (SHARMA et al., 2008). A escolha do etanol ou metanol se justifica pelo fato de serem economicamente viáveis, apesar de o etanol possuir maior custo que o metanol (PAIVA, 2010).

A reação de transesterificação de óleos ou gorduras é realizada na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos. Os catalisadores mais empregados são os catalisadores homogêneos alcalinos, que são mais eficientes, promovendo altos rendimentos. Dentre estes, os alcóxidos são mais ativos, resultando em rendimentos superiores a 98% na reação de transesterificação, porém são mais sensíveis à presença de água. Os hidróxidos de sódio e de potássio, embora menos ativos, apresentam menor custo, promovem rendimentos satisfatórios e têm sido mais amplamente empregados (GERIS, 2007).

3.5.2 Esterificação

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. Assim, o uso de reações de esterificação está associado ao desenvolvimento de processos híbridos, mesmo porque ácidos graxos representam matérias-primas de alto valor agregado, dificilmente compatível com a realidade do setor de biocombustíveis (RAMOS et al., 2011).

A reação de esterificação consiste na reação de um ácido carboxílico, na presença de um catalisador ácido, formando ésteres, como pode ser observado na Figura 4. A produção de biodiesel através da reação de esterificação é normalmente realizada quando a matéria-prima possui alto índice de acidez. O rendimento desta reação pode ser aumentado através da remoção da água na mistura reacional (DEMIRBAS, 2008). É uma reação reversível, cuja cinética é regida pelo Princípio de Le Chatelier. Assim, o progresso da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos, por meio da otimização de todas as variáveis, como temperatura, concentração do catalisador, seu caráter ácido e a quantidade de reagentes (VIEIRA, 2011).

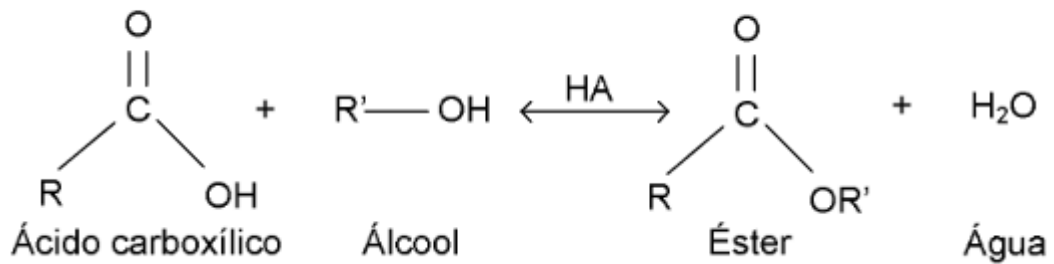


Figura 4 - Reação de esterificação. (Fonte: ALVES, 2012).

3.6 Impactos ambientais

Todos os dias óleos residuais são descartados de forma errônea em pias e vasos sanitários, indo parar no sistema de esgoto. Isso se deve em grande parte a falta de informação da população e/ou a carência da disseminação de idéias ambientalistas. O descarte inadequado pode causar, além do entupimento dos encanamentos e filtros das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), o encarecimento do tratamento e ainda poluindo e desoxigenando a água (DIB, 2010). Os óleos vegetais residuais têm sido investigados por se apresentarem como alternativa para a geração descentralizada de energia (produção de biodiesel), para geração adicional de renda (produção de sabão) e, por serem considerados resíduos de grande impacto ambiental quando descartados inadequadamente (CHRISTOFF, 2006).

A argila utilizada na clarificação do óleo (torta) é encaminhada a aterros para ser rejeitada junto ao lixo hospitalar, residencial como também de outras indústrias. A umidade e temperatura elevadas favorecem os riscos de combustão acarretando poluição do ar e também do solo e caso haja chuva, essa torta mistura-se ao solo podendo chegar até os lençóis freáticos, comprometendo a qualidade da água (LIMA, 2003).

A produção do biodiesel a partir de óleos residuais de fritura possui vantagens, como baixo custo da matéria-prima e, conseqüentemente, do biodiesel,

além dos benefícios ambientais (FILHO, 2010). Desta forma, realizando a coleta do óleo de fritura usado é necessário pensar na elaboração de alternativas sustentáveis, como o reaproveitamento do mesmo para fabricação de biodiesel, sabão, tintas, etc, além de afastar a degradação do meio ambiente, cumpre com o papel de evitar gastos escassos, voltados aos setores ambientais, humanos, econômicos e financeiros e promove a conscientização e educação ambiental da população (COSTA, 2011).

Assim, a utilização de óleo residual de fritura e argila residual recuperada pode colaborar com a proteção ao meio ambiente e geração de energia através da produção de um biocombustível limpo e de fonte renovável.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem

As argilas, residual (AR) e virgem (AV) foram adquiridas em uma Cooperativa localizada na região Noroeste do Paraná e o óleo residual (OR) foi coletado em estabelecimento doméstico.

4.2 Ativação térmica da argila (AA)

A ativação térmica foi realizada utilizando aproximadamente 5 g de argila residual (AR), acondicionada em cadinho de porcelana e colocada em mufla JUNG (modelo 0112) a 500°C por 60 minutos.

4.3 Análise das argilas na região do infravermelho próximo (NIR)

As amostras de argila virgem (AV), residual (AR) e ativada (AA) foram analisadas num espectrômetro de infravermelho próximo JDSU MicroNIR e posteriormente, tratadas através de Análise de Componentes Principais (PCA).

4.4 Purificação do óleo residual (OR)

A purificação consistiu no aquecimento de 50 mL de óleo residual (OR) com 10% de argila, por 10 minutos, sob agitação magnética, mantendo-se a temperatura a 50°C. Este processo foi feito tanto para a argila ativada (AA) como para a virgem (AV). O óleo foi filtrado em bomba à vácuo TECNAL (TE-0581) com o auxílio de um

papel de filtro e posteriormente utilizado para as análises físico-químicas e para síntese do biodiesel.

4.5 Controle de qualidade do óleo residual (OR)

As análises descritas a seguir foram realizadas em triplicata para as amostras de óleo residual (OR) antes e após a purificação com a argila ativada (AA). Todos os métodos físico-químicos foram realizados de acordo com o INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2005) e A.O.C.S – American Oil Chemist's Society (2003).

4.5.1 Umidade

A determinação de umidade foi realizada com base no método de perdas por dessecação em estufa a 105°C, conforme descrito nos métodos analíticos para análise de alimentos do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2005). O resultado foi expresso em porcentagem de umidade conforme Equação (1).

$$Umidade(\%) = \frac{(P1 - P2) \times 100}{P} \quad (1)$$

Onde:

P1= massa inicial do cadinho + amostra (g)

P2= massa final do cadinho + amostra após sair da estufa (g)

P= massa da amostra (g)

4.5.2 Determinação do índice de acidez

A determinação do índice de acidez foi realizada de acordo com os métodos analíticos descritos no INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2005), onde o índice de acidez é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra de óleo. A Equação (2) representa a acidez titulável em g de ácido oléico/100g de óleo presente na amostra.

$$Acidez = \frac{V \times f \times 0,0282}{P} \quad (2)$$

Onde:

V= volume de NaOH 0,1 mol. L⁻¹ gasto na titulação (mL)

f= fator de correção da solução

P= massa da amostra (g)

4.5.3 Determinação do índice de peróxidos

O índice de peróxido determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas respectivas condições do teste, conforme mostra a Equação (3).

$$IP = \frac{(A - B) \times M \times f \times 1000}{P} \quad (3)$$

Onde:

A= volume da solução de tiosulfato de sódio 0,1 ou (0,01 mol. L⁻¹) gasto na titulação da amostra (mL)

B= volume da solução de tiosulfato de sódio 0,1 ou (0,01 mol. L⁻¹) gasto na titulação do branco (mL)

M= molaridade da solução de tiosulfato de sódio

f= fator da solução de tiosulfato de sódio

P= massa da amostra (g).

4.5.4 Determinação de impurezas insolúveis em éter

Este método determina sujidades e/ou outras substâncias estranhas insolúveis em éter de petróleo. Foi utilizado o resíduo resultante da determinação da umidade. Adicionou-se 50 mL de éter de petróleo no resíduo e este foi aquecido em banho-maria para dissolver a gordura. Posteriormente foi filtrado em cadinho de Gooch com ajuda de vácuo e lavado com cinco porções de 10 mL de éter de petróleo a quente. O cadinho foi seco até peso constante em estufa a (101 ± 1)°C, esfriado em dessecador até a temperatura ambiente e pesado. O resultado foi expresso em porcentagem como mostra a Equação (4).

$$\text{Impurezas (\%)} = \frac{p \times 100}{P} \quad (4)$$

Onde:

p = massa das impurezas insolúveis no éter de petróleo (g)

P = massa da amostra seca (g)

4.6 Síntese do Biodiesel

O biodiesel foi obtido por transesterificação metílica via catálise ácida empregando uma razão de (1:6) de óleo, utilizando 2% de ácido sulfúrico concentrado como catalisador da reação. A mistura foi mantida sob agitação magnética por 3 horas a 60 °C, em sistema de refluxo, conforme mostrado na Figura 5. Em seguida o material foi transferido para um funil de separação, ficando em repouso por 12 horas. Então, a glicerina (fase inferior do funil) foi retirada e foram feitas 4 lavagens com água destilada a 50°C do biodiesel. O biodiesel foi armazenado para realização da análise posterior de controle de qualidade quanto ao índice de acidez e saponificação. A síntese foi realizada utilizando óleo purificado em argila ativada (AA) e óleo residual (OR) não purificado.

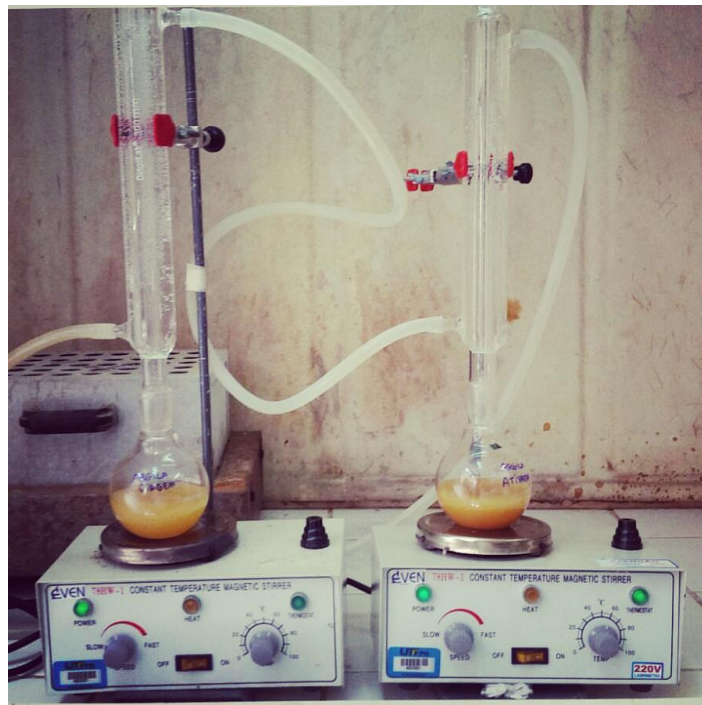


Figura 5 - Transesterificação metílica via catálise ácida.

4.7 Índice de saponificação do biodiesel

O índice de saponificação expressa o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama de amostra, calculado conforme Equação (5).

Foi pesado 5g do biodiesel da argila ativada e também do biodiesel do óleo residual sem purificar. Adicionou-se 50 mL de solução alcoólica de KOH em um balão de fundo chato. O condensador foi conectado até o início de fervura suave para completa saponificação da amostra por aproximadamente uma hora. A partir da amostra já esfriada, adicionou-se 1 mL de indicador fenolftaleína e procedeu-se a titulação com a solução de ácido clorídrico 0,5 mol. L⁻¹ até o desaparecimento da coloração rósea.

O índice de saponificação fornece o peso molecular médio dos ácidos graxos esterificados ao glicerol na molécula de triacilglicerol (JORGE; LUIZA, 2012).

$$IS = \frac{28,06 \times f \times (B - A)}{P} \quad (5)$$

Onde:

A= volume gasto na titulação da amostra (mL)

B= volume gasto na titulação do branco (mL)

f= fator da solução de HCl 0,5 mol. L⁻¹

P= massa da amostra (g).



Figura 6 - Saponificação do biodiesel.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise das argilas na região do infravermelho próximo (NIR)

A fim de se obter resultados e informações que demonstrasse a viabilidade da reutilização de argilas provenientes da indústria de refino do óleo, aplicou-se a técnica de Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR).

A partir dos dados dos espectros foram feitos tratamentos matemáticos para extrair as informações com mais eficiência. Nesse sentido foi determinada a primeira derivada dos espectros brutos obtidos das amostras de argila virgem (AV), argila ativada (AA) e argila residual (AR) para melhor compreensão dos resultados, conforme Figura 7. Nota-se que existem picos próximos as regiões de 900 a 1000 nm, 1400 nm e 1600 nm.

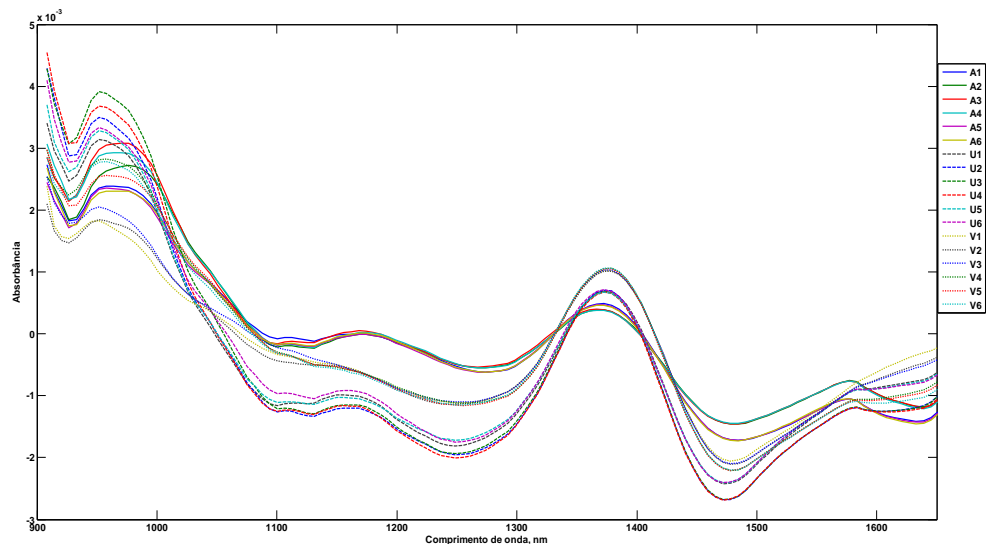


Figura 7 - Primeira derivada dos espectros de infra-vermelho próximo.

Através da técnica de Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) é possível obter uma ampla gama de informações, muitas vezes essas respostas se mostram sobrepostas, dificultando a interpretação dos resultados. Sendo assim,

tratamentos quimiométricos apresentam-se como uma alternativa para interpretação destes tipos de dados.

Segundo Ferrarini (2004), um problema real que se tem ao trabalhar com dados da espectroscopia NIR é o processamento e a interpretação das informações. Como os espectros contêm um grande número de variáveis, que seriam difíceis de serem analisadas (centenas de pontos), é preciso uma ferramenta para se aplicar e retirar as informações necessárias para a análise.

O uso do PCA diminui a dimensão dos dados sem que haja a perda de informações relevantes facilitando a verificação das semelhanças e diferenças das amostras. Esse tratamento foi empregado para avaliar o comportamento das argilas e as respostas podem ser vistas na Figura 8.

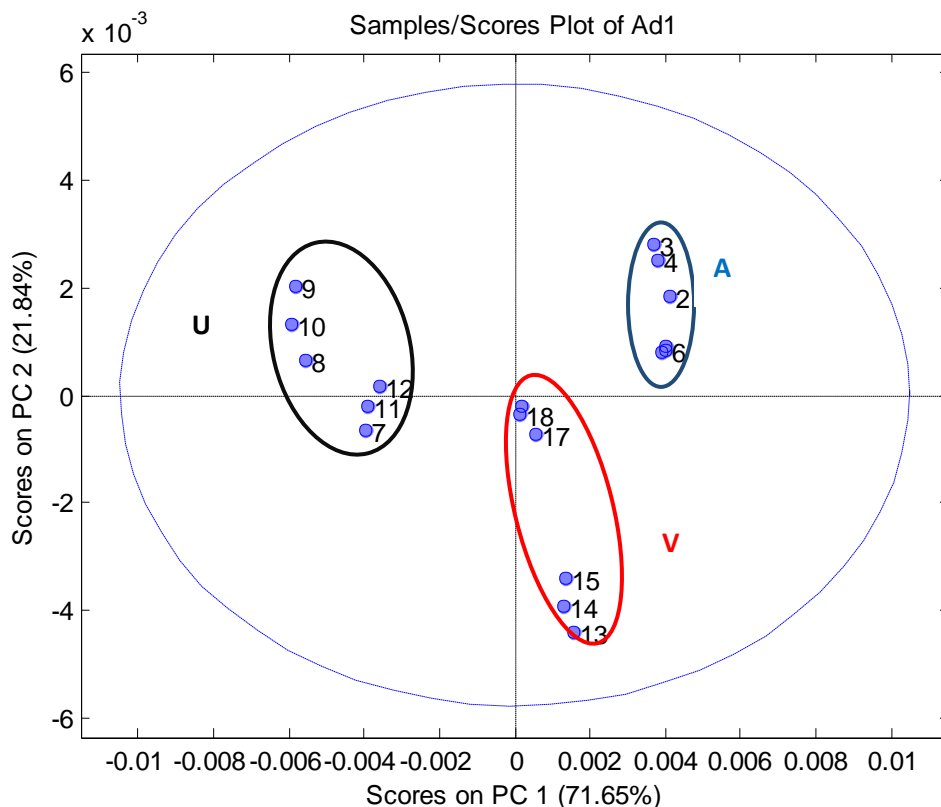


Figura 8 - Scores PC 1 versus PC 2 das argilas virgem, residual e ativada, onde V – argila virgem, U – argila usada e A – argila ativada.

A Figura 8 demonstra o agrupamento das amostras de argilas em três grupos distintos: ativada (AA), virgem (AV) e residual (AR). Cada grupamento está localizado em um quadrante distinto, indicando que deve existir diferenças entre os

grupos formados. Observando os valores dos grupamentos com relação a PC 1, nota-se que essa componente descreve 71,65% da variância dos dados, demonstrando um padrão de semelhança entre as argilas virgem (AV) e ativada (AA). Quando os grupamentos são analisados em PC 2 a porcentagem é de 21,84% pois ambas apresentam valores positivos em PC 1. Esta separação mostra quais comprimentos de onda as amostras U tem em comum com as amostras A.

As Figuras 9 e 10, expressam os loadings de PC 1 e PC 2 e, portanto, o comportamento dos dados agrupados em PC 1 e PC 2.

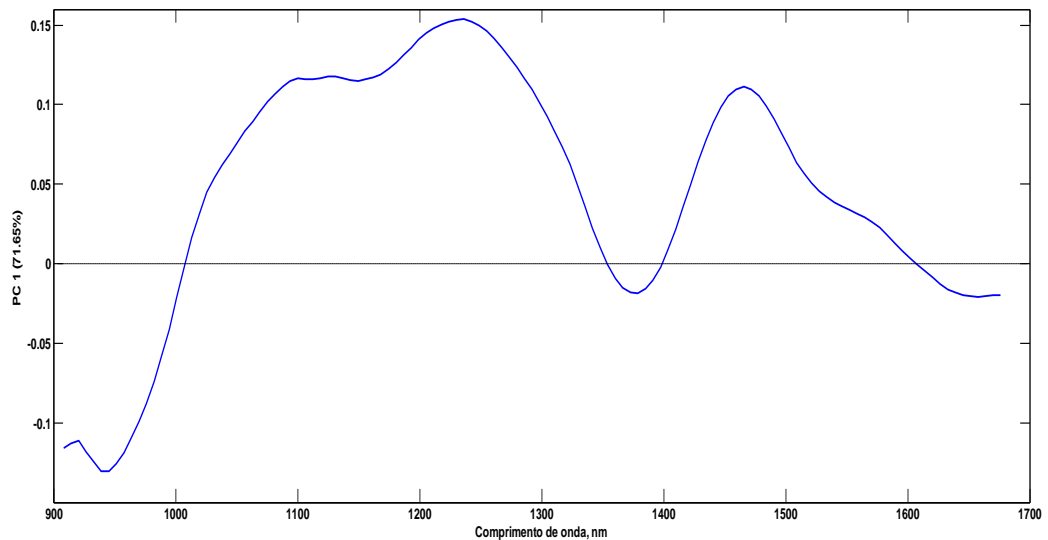


Figura 9 - Gráfico de PC 1 x Comprimento de onda.

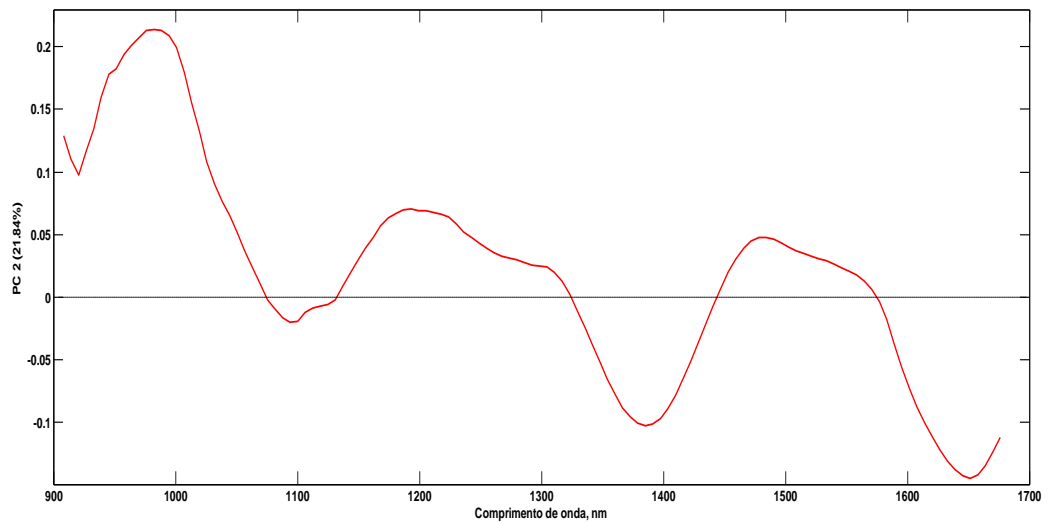


Figura 10 - Gráfico de PC 2 x Comprimento de onda.

5.2 Análises físico-químicas do óleo purificado e do óleo residual

As análises físico-químicas de umidade, acidez, índice de peróxidos e insolúveis em éter foram realizadas em triplicata nas amostras de óleo residual não purificado e com o óleo residual purificado na argila ativada (AA) termicamente, estão expressos na Tabela 1.

Segundo a ANVISA (1999), o óleo refinado deve conter no máximo 0,3 g ácido oléico/100g de óleo e índice de peróxidos igual ou inferior a 10 meq/kg. Porém, no Brasil não há legislação específica para descarte e utilização de óleo de fritura residual.

Observa-se na Tabela 1, que o valor médio encontrado para a acidez no OR foi de 0,15 g ácido oléico/100g de óleo, estando abaixo do estipulado pela ANVISA para óleos refinados.

O valor médio encontrado para o índice de peróxidos (IP) foi de 15,12 meq/kg, portanto apresenta-se maior que o recomendado pela ANVISA, demonstrando que o óleo já encontrava-se em processo de oxidação. Conforme CECCHI (2003), este é

um dos métodos mais utilizados para medir o estado de oxidação de óleos e gorduras.

Para SANIBAL & MANCINI FILHO (2002) a acidez e o índice de peróxidos isolados não são medidas recomendadas para avaliação da deterioração de óleos e gorduras de fritura, mesmo assim são os únicos parâmetros químicos escolhidos pela norma brasileira para regulamentar a adequação de óleo para o consumo no país.

Quando os óleos vegetais são submetidos aos processos de fritura, acontecem muitas reações que degradam o material e afetam as qualidades funcionais desses óleos, alterando as propriedades físico-químicas. Já a mudança química mais relevante no processo é a rancificação, que pode ser hidrolítica ou oxidativa. Na rancidez hidrolítica, tem-se a hidrólise de óleos e gorduras, da qual se originam os ácidos graxos livres. Esse tipo de deterioração pode ser provocado por enzimas, agentes químicos (ácidos ou bases), umidade e altas temperaturas. Na rancificação oxidativa, tem-se a auto-oxidação dos triacilgliceróis com ácidos graxos insaturados pelo oxigênio do ar, formando-se hidroperóxidos e peróxidos. Estes, por sua vez, originam compostos voláteis, como aldeídos e cetonas (COSTA NETO, 2000; MORETTO & FETT, 1998).

Não se sabe qual a composição do óleo residual utilizado, porém o mesmo contém gordura animal, provinda da fritura de carnes, o que pode ter alterado o índice de acidez deste óleo. O mau armazenamento, deixando esse óleo exposto a luz e oxigênio, que são catalisadores da reação de rancidez oxidativa, podem ter aumentado o índice de peróxidos.

Tabela 1. Análises físico-químicas do óleo residual.

	Umidade (%)	Acidez (g. 100 g⁻¹)	Peróxidos (Meq. Kg⁻¹)	Insolúveis em Éter (%)
1	1,11	0,15	15,03	0,00
2	0,94	0,15	15,07	0,00
3	1,09	0,15	15,25	0,00
Média	1,05±0,093	0,15±0,001	15,12±0,117	0,00

O óleo apresentou teor médio de umidade baixo de 1,05% (Tabela 1), o que pode ter contribuído para a acidez não ser tão elevada mesmo se tratando de um óleo residual de fritura com alto teor de degradação. Segundo LIMA LOBATO et al. (2011), a umidade elevada do óleo pode favorecer a reação de hidrólise, a qual quebra as ligações de éster glicérido, ocorrendo à formação de ácidos graxos livres, monoacilglicéridos, diacilglicéridos e glicerol, promovendo o aumento da acidez.

Tabela 2. Análises físico-químicas do óleo residual purificado com a argila ativada.

	Umidade (%)	IA (g ácido oléico/100g óleo)	IP (meq/kg)	Insolúveis em Éter (%)
1	0,99	0,16	19,45	0
2	1,09	0,16	18,61	0
3	1,14	0,16	18,98	0
Média	1,07±0,076	0,16±0,001	19,01±0,421	0

Para o óleo residual purificado com AA os valores de acidez e peróxidos apresentaram um pequeno aumento em relação ao OR, conforme mostra a Tabela

2. Porém, o IA permaneceu dentro dos padrões estabelecidos para óleos refinados segundo a ANVISA (1999) e índice de peróxidos (IP) elevado 19,01 meq/kg da mesma forma que para o óleo não purificado. Esse aumento pode ser justificado pelo aquecimento utilizado durante o processo de purificação. Segundo DEL RÉ e JORGE (2006), durante o aquecimento convencional e por microondas, o óleo sofre diversas reações químicas com formação de: monoacilgliceróis e diacilgliceróis, peróxidos, hidroperóxidos, dienos conjugados, epóxidos, hidróxidos e cetonas.

Tanto para o óleo purificado (OP) como para o óleo residual (OR), não foram encontrados valores expressivos para os insolúveis em éter, demonstrando que não houve sujidades e impurezas que são insolúveis no éter de petróleo. Este fato pode ser explicado pelas alíquotas pegadas durante as análises, sempre da parte superior do óleo residual (OR) e não da parte inferior decantada.

5.3 Análises do controle de qualidade do biodiesel

Embora as reações de transesterificação catalisadas por ácidos necessitem de um longo tempo de reação e temperaturas altas, os catalisadores ácidos possuem uma importante vantagem com respeito aos catalisadores básicos: o desempenho dos catalisadores ácidos não é fortemente afetado pela presença de ácidos graxos livres no óleo, sendo mais eficientes que os catalisadores alcalinos, quando a quantidade de ácidos graxos livres no óleo excede 1% (ZHENG et al., 2006).

Tabela 3. Acidez do biodiesel obtido do óleo purificado e óleo residual.

	Acidez (%) OR	Acidez (%) OP
1	0,03	0,05
2	0,04	0,05
3	0,03	0,04
Média	0,04±0,0003	0,05±0,0006

O índice de saponificação foi calculado através da Equação 5, para o biodiesel do óleo residual (OR) e do óleo purificado (OP) em argila ativada, obtendo 343,69 mg KOH/g e 331,39 mg KOH/g, respectivamente. Tais valores se aproximam ao encontrado por ROSSITTO et al., (2009), que obtiveram valor médio de 322,97 mg KOH/g, mas diferem expressivamente do mencionado por SILVA (2012), que é de 220,3 mg KOH/g.

De acordo com a portaria n° 255 de 15 de setembro de 2003 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) o índice de acidez aceitável é de 0,80% para o biodiesel. Os valores de IA nas amostras de biodiesel obtido do OR e OP (Tabela 3) estão abaixo do estipulado, demonstrando que mesmo obtendo o biodiesel através de catálise ácida, as lavagens com água a 50°C conseguiram eliminar o ácido sulfúrico residual que poderia aumentar o índice de acidez deste biocombustível, tornando-o impróprio para o uso, visto que, uma alta acidez danifica e corrói os motores.

6. CONCLUSÕES

A ativação térmica da argila proveniente do processo de refino de óleo é uma boa alternativa para sua reutilização, reduzindo a quantidade de material contaminante do meio ambiente quando despejado diretamente em aterros sanitários de tratamento. A ação da argila recuperada como meio purificante de óleos residuais de fritura, ainda precisa ser mais estudada para ser utilizada como adsorvente de compostos de degradação nos óleos e gorduras degradados. Outra variável que deve ser considerada, óleos residuais apresentam características complexas e distintas em função da temperatura em que foram submetidos, seu reuso, os alimentos que foram fritos, entre outros fatores que os tornam diferentes do óleo refinado virgem.

Produzir biodiesel a partir destes óleos residuais de fritura traz grandes vantagens no âmbito tecnológico, ambiental, econômico e social, já que se trata de um biocombustível de fonte renovável provindo de uma matéria-prima barata e altamente poluente se descartada incorretamente.

Neste sentido, ainda há parâmetros a serem observados mais atentamente no que diz respeito às condições de ativação destas argilas para posterior uso como meio adsorvente, bem como as condições empregadas para produção de biodiesel, já que este foi obtido por transesterificação via catálise ácida que não é a mais utilizada por usinas produtoras de biodiesel devido ao tempo de reação mais longo que a catálise básica, porém a catálise básica se utilizada em óleos com elevada taxa de ácidos graxos livres e umidade produzem sabões, inviabilizando o processo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, C. T. **Transesterificação de óleos e gorduras residuais via rotas metálica e etílica utilizando o catalisador aluminato de zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Industrial) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

AMARAL. L.; JAIGOBIND. S. J. **Dossiê técnico-óleo de soja**. Curitiba PR, 2006.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA. A.O.C.S., 2003.

APARÍCIO, R.; APARICIO-RUÍZ R. Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques. **Journal of Chromatography**, v. 881, p. 93-104, 2000.

BARAÚNA, O. S. **Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectitas ácido-ativadas**. 2006. 173 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Distrito Federal. **ANP**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=472>> Acesso em: 15 nov de 2015.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: Síntese, degradação e misturas binárias**. 2008. 132 p. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

CAVALCANTI, J. V. F. L.; ABREU, C. A. M.; SOBRINHO, M. A. M.; BARAÚNA, O. S.; PORTELA, L. A. P. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. **Química Nova**. V. 32, n. 8, p. 2051-2057. 2009.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2 ed. Campinas, 207 p., 2003.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**. v. 23, n. 4. 2000.

COSTA, F. P. **Viabilidade da utilização de óleo de fritura para fabricação de biodiesel e demais produtos**. VII Congresso Nacional de Excelência em Gestão. 2011.

DABDOUB, M.J. **Biodiesel em casa e nas Escolas: Programa coleta de óleos de fritura**. Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **Minerais Constituintes das Rochas: Uma Introdução**. 2ed. Lisboa-Portugal. Ed. CalousteGulbenkian, 1992.

DEL RÉ, P.; JORGE, N. Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, p. 56-63, 2006.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative For Diesel Engines**. Londres: Springer-Verlag, v. 1, 2008.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. 2010. 114 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2010.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. 1 ed. Londrina, 2001. Disponível em <<http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840855/LOQ4023/Extracaooleodesoja.materialsuplementar.pdf>> Acesso em: 10 de novembro de 2015.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. 2008. 144 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ERICKSON, D. R. **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. St. Louis – Missouri, 564 p. 1995.

FERRARINI, H. **Determinação de teores nutricionais do milho por espectroscopia no infravermelho e calibração multivariada**. 2004. 107 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2004.

FILHO, J.B.S. **Produção de Biodiesel Etílico de Óleos e Gorduras Residuais (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo**. 2010. 73 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

FOLETTTO, E. L.; ALVES, C. C. A.; PORTO, L. M. Regeneração e reutilização de uma argila comercial utilizada na clarificação de óleo vegetal. **Cerâmica Industrial**. V. 8, n. 1, p. 43-45. 2003.

FRÉ, N. C. da. **Obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação de borra de neutralização de óleo de soja**. 2009. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

GAROFALO, M. N. **Regeneração de argilas clarificantes da indústria de refino de óleos vegetais**. 2011. 77 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

GERIS, R.; SANTOS, N.; AMARAL, B.; MAIA, I.; CASTRO, V.; CARVALHO, Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. **Química Nova**, Salvador – BA, vol. 30, Nº05. 1369-1373, 2007.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3 ed., São Paulo, 2005.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Óleos e gorduras. In: Zenebon O, Pascuet NS, Tiglea P., coordenadores. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz; 2008.

JORGE, N.; LUZIA, D. M. M. Caracterização do óleo das sementes de *Pachira aquática* Aublet para aproveitamento alimentar. **Acta Amazonica**. V. 42, n. 1, p. 149-156. 2012.

JUNIOR, W. M. C. **Avaliação da reutilização da argila bentonítica na purificação do biodiesel**. 2007. 40 p. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Industrial Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

LIMA LOBATO, A. K. C.; SOUZA, D. R. Q. A.; MORAES, V. C. M. L.; COSTA, T. S. M.; CARNEIRO JÚNIOR, J. A. M.; ALMEIDA, D. F.; PONTES, L. A. M.; SANTOS, I. T. V.; TEIXEIRA, L. S. G. Caracterização de misturas de óleos de mamona e soja visando a produção de biodiesel. **Anais do 6º Congresso de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás**, UFSC. 2011. Disponível em: <<http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/6/publicacoes/repositorio/trabalhos/01200720052011495.pdf>> Acesso em: 15 nov. 2015.

LIMA, N. Da. S. **Recuperação de rejeitos da clarificação de óleos vegetais por dessorção/extração**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

LOPES, K. da S. **Avaliação da etapa de clarificação do óleo de soja através de planejamento composto central e investigação do potencial de melhoria energética no processamento da soja**. 2008. 156 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Térmicos e Químicos) Pós-Graduação em Engenharias (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

MACHADO, S. A. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomiaaculeata*) pela rota etílica**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

MELO, R. A. A.; SANTOS, P. T.; LACÔRTE, A. P.; MATA, A. F.; CAMPOS, J. T. O.; SOUZA, K. T.; SANTIAGO, A. K. C.; VILARINHOS, A. M. N. Análise da destinação do óleo de cozinha residual na região oeste de Belo Horizonte/MG. **52º Congresso**

Brasileiro de Química. 2012. Disponível em: < <http://www.abq.org.br/cbq/2012/trabalhos/13/267-13266.html> > Acesso em: 17 nov 2015.

MORETTO, E.; FETT, R.; **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos.** São Paulo: Ed. Varela, 1998.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova.** V. 23, n. 4, p. 531-537. 2000.

OLIVEIRA, C. G. **Proposta de modelagem transiente para a clarificação de óleos vegetais – experimentos cinéticos e simulação do processo industrial.** 2001. 164 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

PAIVA, E. J. M. **Estudo da Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Babaçu e Etanol utilizando a Transesterificação Alcalina Tradicional com Agitação Mecânica e Assistida por Ultrassons.** 2010. 173 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

PEREIRA, A. F. da C. **Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria NIR, calibração multivariada e seleção de variáveis.** 2007. 59 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

PRADO, E. R. de A.; LEMOS, F. L.; LARA, I.; CLARO, E. de O.; JORGE, L. M. de M. Refino de óleos vegetais utilizando lavagem ácida com recirculação. **ENGEVISTA.** v. 16. n. 3, p. 384-391. 2014.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R. da.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Rev. Virtual Química.** V. 3, n. 5, p. 385-405. Curitiba. 2011.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. **Revista Analytica.** p. 60-67. 2007.

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em 10 de outubro de 2015.

RODRIGUES, V. **Desenvolvimento de nova metodologia para a produção de biodiesel em meio ácido com indução por micro-ondas**. 2008. 117 p. Dissertação (Mestrado em Física Ambiental) – Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2008.

ROSSITTO, C. N.; NASCIMENTO, R. B.; JERMOLOVICIUS, L. A. **Cálculo do rendimento na preparação do biodiesel**. Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia. 2009.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI FILHO, J. Alterações físicas, químicas e nutricionais de alimentos submetidos ao processo de fritura. **Food Ingredients South America**. p. 64-71, 2002.

SANTOS, P. S.; COELHO, A. C. V. Argilas especiais: o que são, características e propriedades. **Química Nova**. V. 30, n. 1, p. 146-152. 2007.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. **Advancements in development and characterization of biodiesel: A review**. 2008.

SILVA, C. N. da. **Obtenção de biocombustível a partir da reutilização de óleo vegetal de uso culinário**. Centro Universitário Fundação Santo André, Santo André-SP, 2012.

SILVA, W. L. T. da. **Otimização e avaliação do impacto ambiental de uma unidade de extração e purificação de óleo de mamona**. 2013. 78 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental), Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2013.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**. v. 30, n. 3, p. 667-676. 2007.

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos.** 2011. 117 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

ZHENG, S.; KATES, M.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D. **Biomass and Bioenergy.** p. 267-272, 2006