

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
COORDENAÇÃO DE TECNOLOGIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
CÂMPUS CAMPO MOURÃO - PARANÁ

JULIANE CRISTINA RAMOS GOLDONI

**ANÁLISE DO EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO COM SÍLICA NAS  
CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO RESIDUAL  
DE FRITURA E SEU POTENCIAL USO COMO MATÉRIA-PRIMA  
NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO  
2014

JULIANE CRISTINA RAMOS GOLDONI

**ANÁLISE DO EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO COM SÍLICA NAS  
CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO RESIDUAL  
DE FRITURA E SEU POTENCIAL USO COMO MATÉRIA-PRIMA  
NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de conclusão de curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos da Coordenação dos Cursos de Tecnologia e Engenharia de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, câmpus Campo Mourão, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel Aparício Rodríguez.

CAMPO MOURÃO

2014



**Ministério da Educação**  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
**Departamento Acadêmico de Alimentos**



---

---

### **TERMO DE APROVAÇÃO**

ANÁLISE DO EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO COM SILICA NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA E SEU POTENCIAL USO COMO MATÉRIA-PRIMA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

POR

Juliane Cristina Ramos Goldoni

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado em 19/02/2015 às 13:00 como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi argüida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Miguel Angel Aparício Rodriguez

Orientador

---

Profa. Dr<sup>a</sup>. Angela Maria Gozzo

Membro da banca

---

Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup> Alberto Cavalcanti Vitorio

Membro da banca

---

**Nota:** O documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da UTFPR *Campus* Campo Mourão.

## **AGRADECIMENTOS**

Sou grata primeiramente a Deus, por amavelmente me amparar, por estar sempre ao meu lado, principalmente nos momentos mais difíceis. Por iluminar meu coração, meus dias, minhas conquistas.

À minha heroína mãe que além do apoio, sempre me fortaleceu com suas palavras e com seu exemplo.

Ao meu pai, que apesar das dificuldades me fortaleceu e que para mim sempre foi muito importante.

Aos meus irmãos, sobrinho e amigos por serem minha força e minha base em todos os momentos da minha vida.

Em especial ao Thiago que me deu força quando a minha já era pequena e por sempre acreditar na minha vitória. Pelo amor, carinho e cuidado dedicado.

Ao Professor Miguel pela sua orientação neste trabalho e, por meio dele, a toda a coordenação de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Câmpus Campo Mourão, não apenas por me proporcionarem o conhecimento mas por terem me feito aprender, serei eternamente grata.

Aos professores da banca examinadora, pela atenção e contribuição dedicadas a este trabalho.

E a todos que me ajudaram direta ou indiretamente, o meu muito obrigado.

## RESUMO

GOLDONI, J.C.R. **Análise do efeito do pré-tratamento com sílica nas características físico-químicas do óleo residual de fritura e seu potencial uso como matéria-prima na produção de biodiesel.** 2014. 27 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

Este trabalho teve como principal objetivo avaliar o efeito do tratamento de óleo residual de fritura com sílica natural, obtida de resíduos agroindustriais, de modo a torná-la uma matéria-prima adequada à produção de biodiesel. Inicialmente foram produzidas sílica de arroz e sílica de trigo por um processo que envolveu as seguintes etapas: acidificação (ácido clorídrico 3 mol/L) seguido de lavagem, secagem do material residual por 12 horas à 105°C e posterior calcinação em forno mufla a 1000°C por 12 horas. Este processo foi repetido duas vezes para a obtenção da sílica. O pré-tratamento do óleo de fritura consistiu no uso de um eletrólito para a separação da umidade, decantação, secagem em dessecador e tratamento com 0,5% da sílica produzida anteriormente, seguido de filtração. Efeitos positivos na qualidade da matéria-prima são observados em três das variáveis analisadas (umidade, impurezas insolúveis em éter e peróxidos), apenas não houve nenhum efeito dos tratamentos na variável acidez. Os resultados indicam que os tratamentos propostos com sílica de arroz e trigo são similares e positivos no enquadramento da matéria-prima para produção de biodiesel.

**Palavras-Chave:** Sílica, Biodiesel, Óleo residual.

## ABSTRACT

GOLDONI, J.C.R. **Analysis of effect of pretreatment with silica in the physical and chemical characteristics of residual oil cooking and its potential use as raw material in biodiesel production.** 2014. 27 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

This study was conducted to evaluate the effect of the treatment of residual oil frying with natural silica, obtained from agro-industrial waste in order to make it raw material for the biodiesel production. Initially, were produced rice silica and wheat silica with processes involving acidification (hydrochloric acid 3 mol/L), followed by washing, drying of the waste material for 12 hours at 105°C and calcination in a muffle at 1000°C for 12 hours. This process was repeated twice for the obtainment of the silica. The pre-treatment of the oil used for frying, consisted in the use of an electrolyte, decantation, drying in a desiccator and treatment with 0,5% of silica produced previously, and then was filtrated. The results indicate that the treatment proposed with rice silica and wheat silica are similar and positive in the frame of raw material for the biodiesel production.

**Key-words:** silica, biodiesel, residual oil.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	8
2. OBJETIVOS E METAS .....	10
2.1 Objetivo Geral.....	10
2.2 Objetivos Específicos.....	10
3. REVISÃO DE LITERATURA .....	11
3.1 Casca de arroz e casca de trigo .....	11
3.1.1 Casca de Arroz.....	11
3.1.2 Casca de Trigo.....	12
3.2 Obtenção de sílica a partir de casca de arroz.....	12
3.3 Óleos residuais na produção de biodiesel .....	13
4. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS .....	14
4.1 Material.....	14
4.2 Caracterização da matéria-prima bruta (óleo residual sem tratamento) .	14
4.3 Produção da sílica a partir de resíduos agroindustriais .....	14
4.4 Pré-tratamento dos óleos e gorduras residuais de processo de fritura, utilizando as sílicas obtidas da casca de arroz e da casca de trigo.....	15
4.5 Caracterização da matéria-prima tratada.....	16
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	17
5.1 Produção da sílica a partir dos resíduos agroindustriais.....	17
5.2 Caracterização da matéria-prima bruta e efeito dos tratamentos .....	19
5.3 Análise estatística.....	20
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	23
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	24

## 1. INTRODUÇÃO

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural, que se trata de uma fonte limitada e poluente, por esse motivo a pesquisa focada em combustíveis alternativos tem aumentado constantemente (FERRARI et al., 2005).

O biodiesel é um biocombustível em ascensão e é definido pela Lei nº 11.097, como um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão (motores a diesel) ou que possa ser utilizado para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil, estando sempre ligado ao um balanço positivo em termos socioambientais (BRASIL, 2005).

O óleo e a gordura vegetal usados nos processos de fritura por imersão (OGRs) representam um grave risco de poluição ambiental, pois a maioria dos estabelecimentos comerciais e residenciais descartam o óleo residual na rede de esgoto, dificultando assim o tratamento destes. Entretanto, este material pode ser utilizado como matéria-prima na produção de biodiesel (TIRITAN et al., 2007; CASTELLANELLI, 2008).

Os resíduos lipídicos provenientes de processos de frituras se caracterizam por uma variação significativa na quantidade de água, materiais sólidos, compostos polares e ácidos graxos livres, de acordo com a origem da matéria-prima e as condições operacionais as quais foram submetidas (JORGE et al., 2005; KULKARNI et al., 2006; GONÇALVES, 2009).

Estas impurezas interferem diretamente no processo de produção de biodiesel, pois diminuem o rendimento do processo, aumentam os subprodutos secundários e dificultam os processos de separação e purificação do biodiesel e do glicerol, em especial quando se utiliza catalisadores convencionais como hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e metilato de sódio (WUST, 2004; KULKARNI et al., 2006).

A presença de umidade promove a desativação de catalisadores, que conseqüentemente resulta na formação de ácidos graxos livres e sabões (CANDEIA, 2008). Além disso, a presença de água no combustível pode



provocar a corrosão nos motores que o utilizarem (KNOTHE et al., 2006). Para evitar tais problemas é necessário que a umidade da matéria-prima seja no máximo 0,05%. Este não é o caso dos óleos e gorduras residuais de fritura (ANP, 2012).

Como já dito anteriormente outras impurezas presentes nos OGRs também podem interferir negativamente no processo de transesterificação. Assim, para se obter resultados significativos na produção do biodiesel, a partir de óleos residuais, esta matéria-prima deve sofrer um pré-tratamento de modo a diminuir a um nível aceitável o conteúdo dos contaminantes citados (DAMMY e JORGE, 2000).

## 2. OBJETIVOS E METAS

### 2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do tratamento de óleo residual de fritura com sílica natural, obtida de resíduos agroindustriais, de modo a torná-la uma matéria-prima adequada à produção de biodiesel.

### 2.2 Objetivos Específicos

Com a finalidade de atingir o objetivo geral apresentado foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Adquirir amostras da matéria-prima de diversos restaurantes e lanchonetes localizadas no município de Campo Mourão (óleo e gordura residual de fritura);
- ✓ Caracterizar em termos físico-químicos o óleo residual de fritura sem tratamento;
- ✓ Obter sílica adsorvente a partir de resíduos agroindustriais (arroz e trigo);
- ✓ Realizar o pré-tratamento do óleo residual, utilizando dois tipos de sílicas obtidas de resíduos agroindustriais (arroz e trigo);
- ✓ Caracterizar em termos físico-químicos a matéria-prima tratada com sílica.
- ✓ Avaliar o efeito do pré-tratamento sobre as características físico-químicas do óleo residual de fritura;
- ✓ Identificar se os parâmetros obtidos são adequados para o uso deste óleo residual como matéria-prima no processo de produção de biodiesel.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Casca de arroz e casca de trigo

##### 3.1.1 Casca de Arroz

O arroz é um dos alimentos mais consumidos pela população de muitos países, incluindo a do Brasil, impondo o plantio deste cereal como uma das principais culturas agrícolas. Das primeiras operações de beneficiamento do grão, obtém-se a casca como principal subproduto, com aproximadamente 200 gramas de casca por quilograma de arroz (PEDROZO, 2008).

Na indústria do arroz temos como subproduto mais volumoso, as cascas, as quais podem ser aproveitadas de diversas maneiras. Como a cinza contém alto teor de sílica (> 92%), isto a torna um resíduo valorizado. No entanto, essa sílica só terá alto valor econômico se tiver alta qualidade, mensurada pela alta superfície específica, pureza e tamanho da partícula (JOÃO et al., s/d).

Morfologicamente, a casca do arroz constitui-se de quatro camadas que podem ser fibrosas, esponjosas ou celulares, que são ricas em sílica. Acredita-se que a sílica é transportada pela planta a partir do solo, como ácido monossílico, e concentra-se na casca e no caule devido à evaporação de água, e por fim, polimeriza-se formando uma membrana sílico-celulósica. A composição química da casca, em base anidra, é de 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica (PEDROZO, 2008; SILVA, 2011).

Na casca de arroz, encontra-se até seis vezes mais dióxido de silício (ou sílica) do que em outros cereais, composto químico, cristalino e abundante na crosta terrestre, a sílica é responsável por uma espantosa versatilidade no uso da casca: a partir dela, pode-se produzir borracha, cimento e até chips eletrônicos (MORAES, 2011).

### 3.1.2 Casca de Trigo

O trigo (*Triticum*) é, desde a pré-história, o mais importante dos cereais. No grão identificam-se duas partes muito distintas: o pericarpo e a semente. O pericarpo, recobre a semente e se adere firmemente à capa da semente. Na semente predomina o endosperma ao qual está aderido o germe ou embrião, o conjunto é recoberto pela fina camada de aleurona. A cariopse de todos os cereais se encontra envolta por diversas camadas celulósicas denominadas em conjunto glumas. Do ponto de vista tecnológico, o grão de trigo pode ser dividido em três partes distintas: o endosperma (83%), farelo (14%) e germe (3%) (EMBRAPA,2006)

Cada parte compreende dois ou mais tecidos anatomicamente diferentes. O endosperma inclui o endosperma amiláceo e a camada de aleurona, o farelo consiste de pelo menos seis tecidos diferentes e o germe geralmente inclui o escutelo e o embrião. Os constituintes não se distribuem uniformemente pelo grão. O pericarpo é rico em pentosanas, celulose e cinzas. A aleurona é uma camada rica em cinzas (fósforo, fitato), proteínas, lipídios, vitaminas (niacina, tiamina, riboflavina, piridoxina e ácido pantotênico, além de tocoferol) e enzimas. O endosperma é composto basicamente de amido, mas sua parte mais externa (subaleurona) contém mais proteínas que a porção interna. O germe tem alto conteúdo de proteínas, lipídios, açúcares redutores e cinzas(EMBRAPA,2006).

### 3.2 Obtenção de sílica a partir de casca de arroz

A grande produção de arroz estabelece um volume muito grande de resíduos, tornando-se passível de aproveitamento como fonte biológica de sílica, que é bioacumulada, principalmente, nos caules, folhas e cascas. Plantas como o arrozeiro chegam a apresentar 18% em peso de sílica nas cascas, e a obtenção destas é a partir da combustão da casca de arroz ou através da extração por substâncias químicas em meio aquoso (CHAVES,2008). Apesar do processo de obtenção por via térmica ser simples, o produto apresenta grande variabilidade de propriedades devido à dificuldade

em controlar parâmetros do processo (temperatura, tempo e atmosfera de combustão). Neste contexto, a obtenção por via de extração química pode ser mais eficaz no controle das propriedades, resultando em um produto com maior valor agregado (CHAVES,2008).

### **3.3 Óleos residuais na produção de biodiesel**

O biodiesel é um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais. Dezenas de espécies vegetais presentes no Brasil podem ser usadas na produção do biodiesel, entre elas soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. Entretanto, o óleo vegetal “in natura” é bem diferente do biodiesel, que deve atender à especificação estabelecida pela Resolução ANP nº 07/2008. Para se tornar compatível com os motores a diesel, o óleo vegetal precisa passar por um processo químico chamado transesterificação (BIODIESEL,2014)

Os óleos e gorduras utilizados imersos em frituras sofrem degradação por reações tanto hidrolíticas quanto oxidativas,a degradação é potencializada devido à alta temperatura do processo(COSTA NETO e FREITAS, 2006)

Diariamente esse resíduo é descartado 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 ideias ambientalistas. O descarte inadequado pode causar, além do entupimento dos encanamentos e filtros das estações de tratamento de esgoto, o encarecimento do tratamento,poluindo e desoxigenando a água (DIB, 2010)

## **4. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS**

### **4.1 Material**

Como matéria-prima foram utilizados cinco litros de óleo vegetal residual de fritura arrecadado no estabelecimento Gelo Campo-Campo Mourão-PR, o qual foi utilizada na fritura de frango e peixes no período de abril de 2014, sendo o mês de maio recolhido o óleo para análise. Este óleo foi acondicionado em uma garrafa de plástico de cinco litros.

Foram utilizadas sílicas produzidas de resíduos agroindustriais, especificamente: casca de arroz e casca de trigo. A colheita do trigo e do arroz foram realizados em 2013. Ambas amostras recolhidas no período de abril de 2014, sendo que os grãos estavam armazenados em silos.

O trabalho foi realizado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão-Paraná.

### **4.2 Caracterização da matéria-prima bruta (óleo residual sem tratamento)**

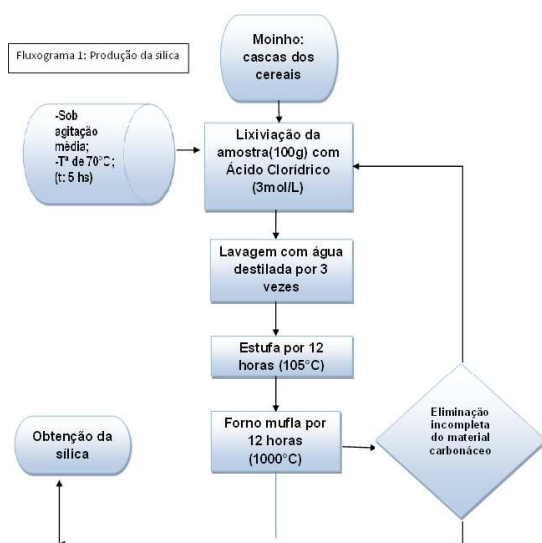
As análises de umidade/voláteis, índice de peróxidos, índice de acidez e determinação de impurezas insolúveis em éter foram realizadas de acordo com a metodologia preconizada pelo Adolf Lutz (IAL, 2005). Sendo todas as análises realizadas em triplicata.

### **4.3 Produção da sílica a partir de resíduos agroindustriais**

Para obtenção da sílica inicialmente a casca dos cereais passou por um moinho para diminuir seu volume. Pesou-se uma amostra de 100 g de casca (tanto para a de trigo quanto para de arroz) e submeteu-as em um processo de lixiviação com uma solução de ácido clorídrico (volume total de 500 mL) com concentração de 3 mol/L (para cada 375 mL de água adicionou 125 mL de ácido clorídrico PA) sob agitação e temperatura de 70 °C durante 5 horas. Após o processo de tratamento com o ácido o material foi lavado três vezes com água destilada (250 mL) para retirar o excesso de ácido e seco em

estufa por 12 horas à 105 °C. Após o tratamento pré vio, a casca de arroz foi submetida à calcinação em forno mufla pré-aquecido a 1000°C durante 12 horas.

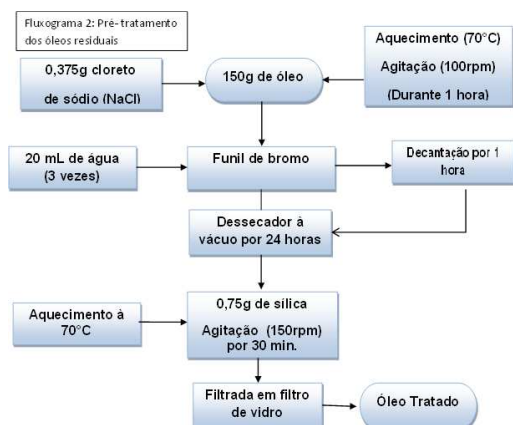
Ao final deste tratamento se observou que devido ao volume da amostra (100 g de casca) a eliminação do material carbonáceo foi incompleta. Assim, o material foi submetido novamente ao tratamento ácido, lavagem, secagem e calcinação descritos anteriormente. Obtendo-se ao final a sílica desejada.



#### 4.4 Pré-tratamento dos óleos e gorduras residuais de processo de fritura, utilizando as sílicas obtidas da casca de arroz e da casca de trigo

Primeiramente pesou-se 150 g de óleo e adicionou-se 0,375 g de cloreto de sódio (NaCl) – 0,25% do peso da amostra, colocando esta mistura em erlenmeyer. Em seguida a amostra foi aquecida em chapa de aquecimento/agitação até 70°C sob agitação (100 rpm) durante uma hora. Após este tempo, a mistura foi transferida para um funil de bromo, onde adicionou-se 20 mL de água, agitando suavemente (3 vezes) e deixando decantar por uma hora para proceder a separação da fase aquosa. A amostra

foi levada para o dessecador à vácuo por 24 horas. A seguir, a amostra foi pesada e aquecida até 70°C (usando a chapa de aquecimento/agitação) e adicionada 0,75 g da sílica sob agitação (150 rpm) durante 30 minutos. Posteriormente esta nova mistura foi filtrada em filtro de vidro sintetizado com papel quantitativo, para separação do óleo e da sílica. Finalmente o óleo pré-tratado foi transferido para um recipiente escuro e identificado (produto, data e responsável).



#### 4.5 Caracterização da matéria-prima tratada

Foram novamente realizadas as análises mencionadas no item 4.2 verificando assim, se o óleo residual tratado atende as características mínimas necessárias para poder ser utilizado como matéria-prima na produção do biodiesel.

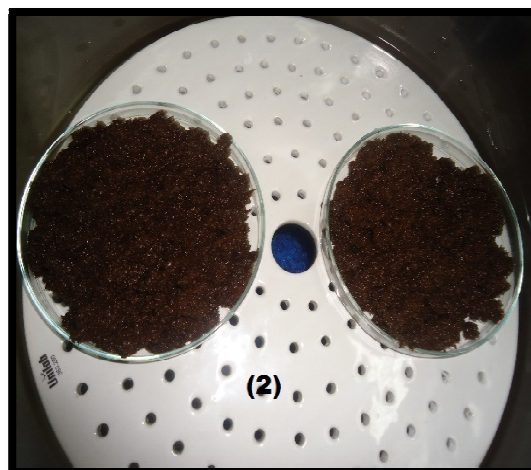
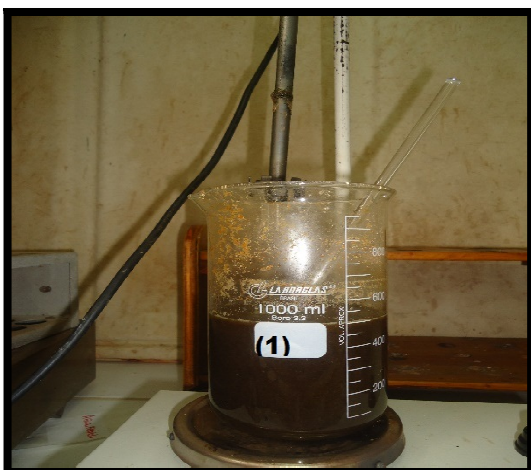
Todas as análises e procedimentos descritos anteriormente foram realizados em triplicata, obtendo-se assim um resultado mais preciso.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Produção da sílica a partir dos resíduos agroindustriais

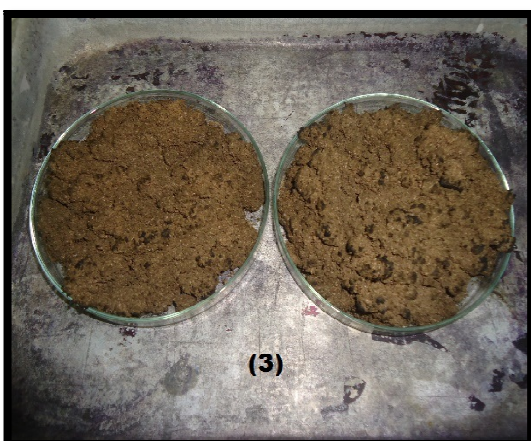
A sílica foi obtida através da metodologia prescrita no item 4.3. Na Figura 1, as cascas de trigo e arroz foram submetidas à ação do ácido clorídrico sob aquecimento e agitação. Na Figura 2 apresenta-se a casca de trigo/arroz posterior a lavagem, antes de ser levada a estufa.



**Figura 1:** Lixiviação da casca de trigo/arroz.

**Figura 2:** Casca de trigo/arroz, após 1ª lavagem.

Na Figura 3 observa-se a casca após a secagem na estufa. Em seguida (Figura 4), a sílica já formada.



**Figura 3:** Casca de trigo/arroz após a 1ª secagem na estufa. **Figura 4:** Sílica arroz/trigo após tratamento duplo.

Todas as análises e procedimentos descritos anteriormente foram realizados em triplicata, obtendo-se assim um resultado mais preciso.

A sílica gel ou pó de sílica, pode ser obtida a partir de cinza de casca de arroz por um método simples que consiste, basicamente, em submeter cascas de arroz a um tratamento químico, geralmente utilizando ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, seguida por aquecimento que varia, dependendo do processo. A partir destes processos pode-se obter uma sílica de alta pureza, variando de 99,5 a 99,66% de  $\text{SiO}_2$  (dióxido de silício) e com superfície específica elevada, caracterizando uma boa reatividade (KALAPATHY et al., 2002)

A cinza de casca de arroz (CCA) contém carbono e, por essa razão, tende a ser preta. Entretanto, CCA pode ser também cinza, púrpura ou branca, dependendo das impurezas presentes e das condições de queima. A análise química de várias amostras de CCA, provenientes de várias regiões do mundo, mostram que o conteúdo de sílica varia de 90 a 95%. Os álcalis,  $\text{K}_2\text{O}$  (Óxido de potássio) e  $\text{Na}_2\text{O}$  (Óxido de sódio), ocorrem como a principal impureza. O conteúdo de  $\text{K}_2\text{O}$  pode variar entre 1 e 5%, dependendo do tipo e quantidade de fertilizante utilizado na plantação. Pequenas quantidades (menos que 1%) de outras impurezas, tais como  $\text{CaO}$  (Óxido de cálcio),  $\text{MgO}$  (Óxido de magnésio) e  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Pentóxido de fósforo), também são encontradas (HOUSTON, 1972).

Quando as CCA entram em contato com a solução ácida ocorre reação química entre esta e os óxidos metálicos, os quais são dissociados, solubilizados e posteriormente removidos pelas lavagens subsequentes, resultando em uma cinza livre de sais, porém com alto conteúdo de matéria orgânica, evidenciado pela coloração preta predominante, (Figuras 1 e 2).

Para que o conteúdo da matéria orgânica seja eliminado, as amostras lixiviadas foram queimadas com o objetivo de remover a maior quantidade possível de matéria orgânica por combustão, e, desta forma aumentar o percentual de sílica. Os resultados obtidos mostram uma melhora significativa, já que ambas as sílicas (feita a partir de casca de arroz e casca de trigo) apresentaram colorações semelhantes, (Figura 4). Esses resultados se devem ao tratamento duplo de acidificação, lavagem, secagem e calcinação.

## 5.2 Caracterização da matéria-prima bruta e efeito dos tratamentos

Observa-se pela Figura 5 a melhora na cor do óleo após o tratamento. A observação visual indica uma melhora significativa após o tratamento com sílica em especial com a sílica de trigo.

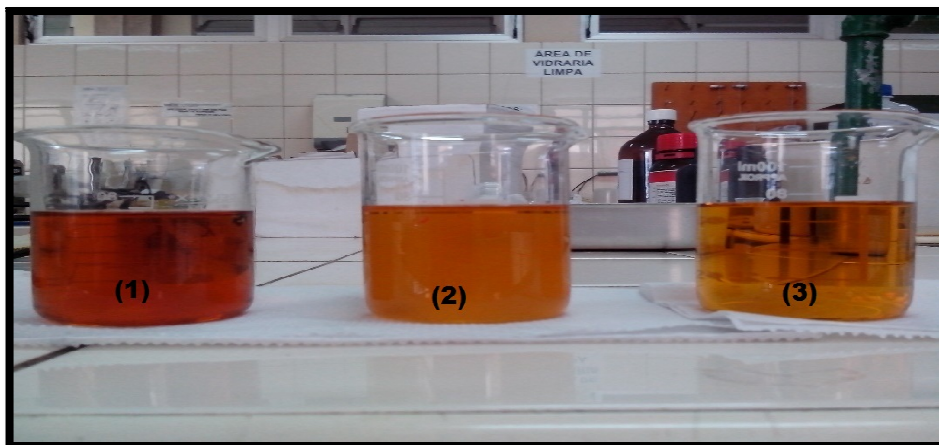


Figura 5: Óleos: 1-sem tratamento; 2-tratado com casca de arroz; 3- tratado com casca de trigo.

Os resultados gerais das análises de umidade/voláteis, índice de peróxidos, índice de acidez e determinação de impurezas insolúveis em éter da matéria-prima bruta são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Caracterização da matéria-prima bruta

Tratamento	Umidade [mg.Kg <sup>-1</sup> ] (média)	Acidez [mg.KOH/g] (média)	Índice de Peróxidos [meq/Kg] (média)	Impurezas Insol. em Éter [g/100g] (média)
Sem tratamento	4,557 ± 0,141	3,733 ± 0,225	15,690 ± 0,992	1,893 ± 0,733
Valores adequados	Máximo de 0,5% (ANP)	0,80 mg KOH/g (ANP)	Máximo de 15 meq/Kg(MAPA)	Máximo 1% (LIMA et al.1994)

Observa-se que os valores referentes a umidade e peróxidos são elevados, sendo que estas impurezas interferem diretamente no processo de produção de biodiesel. Estas impurezas interferem diretamente no processo de produção de biodiesel, pois diminuem o rendimento do processo, aumentam os subprodutos secundários e dificultam os processos de separação e purificação do biodiesel e do glicerol, em especial quando se utiliza catalisadores

convencionais: NaOH (hidróxido de sódio), KOH (hidróxido de potássio) e  $\text{CH}_3\text{NaO}$  (metóxido de sódio) (WUST,2004; KULKARNI et al.,2006).

### 5.3 Análise estatística

Para acidez (Tabela 3), foi possível verificar pelo teste de análise de variância ANOVA que não houve diferenças significativas ao nível de 5%, pois o valor de F tabelado (5,14) é maior que o valor de F calculado (0,75). Por isso não é necessário o Teste de Tukey.

Já para umidade (Tabela 2), impurezas insolúveis em éter (Tabela 4) e índice de peróxidos (Tabela 5), foi possível verificar pelo teste de análise de variância que houve diferenças significativas ao nível de 5%.

A Tabela 2 apresenta os resultados das análises de umidade ( $\text{mg.Kg}^{-1}$ ) (em triplicata) da matéria-prima bruta e da mesma após os dois tipos de tratamentos (sílica de arroz e sílica de trigo). É possível observar que ambos os tratamentos tem efeito positivo na diminuição do percentual de água presente nas amostras. Entretanto não há diferença significativa para uso da sílica de arroz ou sílica de trigo.

**Tabela 2:** Análise estatística para umidade [ $\text{mg.Kg}^{-1}$ ] (média)

Sem tratamento	Sílica Arroz	Sílica Trigo
$(4,557 \pm 0,141)^a$	$(0,036 \pm 0,006)^b$	$(0,006 \pm 0,002)^b$

Nota: letras diferentes na mesma linha indicam que há diferença significativa ao nível de 5% pelo teste de Tukey. Os resultados expressos na tabela são referentes às médias das análises o respectivo desvio padrão de cada uma delas.

A quantidade de água presente nos óleos para produção de biodiesel afeta negativamente a eficiência da transesterificação, contribuindo para uma produção excessiva de sabões (RITA, 2010).

Os resultados obtidos com tratamentos propostos são promissores, pois segundo Gerpenet al.(2004), a matéria-prima lipídica para produção de biodiesel deve ter abaixo de 1% de umidade.

Observou-se que o teor de umidade obtido após o tratamento é relativamente baixo, pois de acordo com Barros, Wust e Meier (2008) e Silva Filho (2010), óleo recém-refinados apresentam teores de umidade inferiores a 0,5%.

Na Tabela 3 são apresentados os valores médio da acidez (mg de KOH/g) da matéria-prima bruta e das amostras tratadas com sílica de arroz e sílica de trigo. Os resultados indicam que os tratamentos propostos não tem efeito sobre o teor de acidez presente na matéria-prima tratada. Entretanto, de acordo com Geris et al.(2007) pode-se utilizar catálises básicas em óleos com acidez até 5 mg KOH/g.

**Tabela 3:** Análise estatística para acidez [mg.KOH/g] (média)

Sem tratamento	Sílica Arroz	Sílica Trigo
(3,733 ± 0,225) <sup>a</sup>	(3,627 ± 0,212) <sup>a</sup>	(3,433 ± 0,296) <sup>a</sup>

Nota: letras diferentes na mesma linha indicam que há diferença significativa ao nível de 5% pelo teste de Tukey. Os resultados expressos na tabela são referentes às médias das análises o respectivo desvio padrão de cada uma delas.

Na Tabela 4 são apresentados resultados referentes as impurezas insolúveis em éter (g/100g). Observa-se que os dois tratamentos propostos tem efeito positivo na diminuição de impurezas presentes, contudo não há diferença significativa entre os mesmos.

**Tabela 4:** Análise estatística para impurezas insolúveis em éter[g/100g] (média)

Sem tratamento	Sílica Arroz	Sílica Trigo
(1,893 ± 0,733) <sup>a</sup>	(0,693 ± 0,061) <sup>b</sup>	(0,627 ± 0,040) <sup>b</sup>

Nota: letras diferentes na mesma linha indicam que há diferença significativa ao nível de 5% pelo teste de Tukey. Os resultados expressos na tabela são referentes às médias das análises o respectivo desvio padrão de cada uma delas.

Na Tabela 5 são apresentados resultados referentes ao índice de peróxidos (meq/kg). O efeito foi positivo em relação a variável analisada, com as sílica de arroz e sílica de trigo. Entretanto o uso de uma sílica ou outra novamente é indiferente.

**Tabela 5:** Análise estatística para índice de peróxidos[meq/kg] (média)

---

Sem tratamento	Sílica Arroz	Sílica Trigo
$(15,690 \pm 0,992)^a$	$(8,163 \pm 1,168)^b$	$(6,813 \pm 0,798)^b$

---

Nota: letras diferentes na mesma linha indicam que há diferença significativa ao nível de 5% pelo teste de Tukey. Os resultados expressos na tabela são referentes às médias das análises o respectivo desvio padrão de cada uma delas.

## **6. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Os resultados indicam que os tratamentos propostos com sílica de arroz e trigo são similares e positivos no enquadramento da matéria-prima para produção de biodiesel por sínteses alcalinas

No futuro poderiam ser realizados estudos que avaliem as características como área superficial, tamanho e formato dos poros, acidez entre outros. Também poderia ser analisado o efeito da variação no teor de sílica adicionada no pré-tratamento.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP- **AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.** Resolução ANP 15/2006. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br).

BARROS, António A. C.; WUST, Elizane; MEIER, Henry F. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos.** Eng. Sanit. Ambient. v.13, n. 3, p. 255-262,.

BIODIESEL. Agencia Nacional de Pétroleo. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=472>.

BRASIL. **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Lei nº 11.097,** de 13 de Janeiro de 2005 Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20-%202005.xml>.

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

CASTELLANELLI, C. A. (2008). **Estudo da viabilidade de produção do biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado, na cidade de Santa Maria** – RS. 2008. 92 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade e Produtividade) – Programa de Pós graduação em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Maria, RS/Brasil.

CHAVES, M.R.M. **Preparação de sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz, com capacidade adsorvente de íons metálicos.** Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.

COSTA NETO, P.R.; FREITAS, R.J.S. **Purificação de óleo de fritura.** Boletim CEPPA, 1996.14.163,2006.

DAMMY, P. C.; JORGE, N.(2000). **“Determinação físico-químicas dos óleos de soja durante o processo de fritura descontínua”**, In: XVII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Fortaleza, SBCTA, vol.2, cap.5.

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.** Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. 114p, 2010.

EMBRAPA, 2006. Passo Fundo-RS. Disponível em: [http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p\\_do74\\_2.htm](http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do74_2.htm)

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S. e SCABIO, A, “**Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia**”. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 19-23. 2005.

GERIS, Regina. et. al.(2007)**Biodiesel de Soja-Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica.** Química Nova, v.30, n.5, p. 1369-1373.

GERPEN, J.V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G.**Biodiesel Production Technology.**USA:National Renewable Energy Laboratory-NREL/SR-510-36244,2004.110p.

GONÇALVES, A. V.; SOARES, J; Brasil, A.N. e NUNES, D.L. **Determinação do índice de acidez de óleos e gorduras residuais para produção de biodiesel.** In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, III,2009, Brasília/DF.

HOUSTON, D.F. **Rice, chemistry and technology.**American Association of Cereal Chemical.St. Paul. Minnesota, USA, 1972, p. 301-351

IAL- Instituto Adolfo Lutz (2005). **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz – Métodos Físicos e Químicos para análise de Alimentos - 4ªed.** São Paulo: IAL.

JOÃO, J.J; OLIVEIRA, D.C.; SILVEIRA,M.H.L.; SKORONSKI, E. **Obtenção de sílica a partir da cinza da casca do arroz utilizando misturas de hidróxido e bicarbonato de sódio como catalisadores.** Sociedade Brasileira de Química (SBQ)30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Universidade do Sul de Santa Catarina, Grupo de Pesquisas em Catalise Enzimática e Síntese Orgânica-GRUCENSO Tubarão, SC, s/d.

JORGE, N.; SOARES, B. B. P.; LUNARDI, V.M. e MALACRIDA, C.R. (2005). **Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras.** Química Nova, v.28, n.6, p.947-951.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J.; **An improved method for production of silica from rice hull ash.***Bioresour. Technol.* 2002.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel.** São Paulo: Blücher, 2006.

KULKARNI, M. G.; GOPINATH, R; MEHER, L.C.e DALAI, A.K. (2006). **Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterificacion.** *Green Chemistry.* V.8, n.2,p.1056-1062.

LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. G. Parâmetros de avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura. *Química Nova*, São Paulo, v. 17, n. 5, p. 392-396, 1994.

MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. SISLEGIS. Sistema de Legislação Agrícola Federal. Instrução Normativa número 49, de 22 de dezembro de 2006.

MORAES, K. **O valor da casca de arroz. Nosso mundo sustentável.** 2011. Disponível em: <http://www.clicrbs.com.br/especial/sc/nossomundo/19,997,3417155,O-valor-da-casca-de-arroz.html>

PEDROZO, E.C. **Estudo da utilização de cinza da casca do arroz residual em concretos estruturais: uma análise da durabilidade aos cloretos.** Dissertação Universidade Federal de Santa Maria, 2008.

RITA, M.G.C. **Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados por via alcalina: o caso de estudo da FCT-UNL.** Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, para obtenção do Grau de Mestre em Energia e Bioenergia, 106p, 2010.

SILVA FILHO, João B. da. **Produção de biodiesel etílico de óleos e Gorduras residuais (ogr) em reator químico de baixo custo.** 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

SILVA, T. A. R.; **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanolise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais.** Tese doutorado Universidade Federal de Uberlândia, 133p, 2011.

TIRITAN, M. G. e FERREIRA, E. S. (2007). **Produção de biocombustível de óleo de fritura com etanol hidratado utilizando planejamento fatorial**. In: Anais II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, 2007.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. 2004. Dissertação Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental-Universidade Regional de Blumenau.