



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA &
SUSTENTABILIDADE**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DA INDÚSTRIA
ALIMENTÍCIA PRÉ-TRATADO COM CINZAS DE CALDEIRA**

GLENDIA RODRIGUES DE SOUSA GAIO

Foz do Iguaçu
2023



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA &
SUSTENTABILIDADE**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DA INDÚSTRIA
ALIMENTÍCIA PRÉ-TRATADO COM CINZAS DE CALDEIRA**

GLENDIA RODRIGUES DE SOUSA GAIO

Dissertação apresentada ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre Interdisciplinar em Energia & Sustentabilidade.

Orientadora: Profª. Dra. Andreia Cristina Furtado
Co-orientadora: Profª Dra. Caroline da Costa Silva
Gonçalves

Foz do Iguaçu
2023

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - PTI

G143

Gaio, Glenda Rodrigues de Sousa.

Produção de Biodiesel a partir de óleo residual da Indústria Alimentícia pré-tratado com cinzas de caldeira / Glenda Rodrigues de Sousa Gaio. - Foz do Iguaçu, 2023.
88 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana. Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território. Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade. Foz do Iguaçu-PR, 2023.

Orientador: Profa. Dra. Andreia Cristina Furtado.

Coorientador: Profa Dra. Caroline da Costa Silva Gonçalves.

1. Biocombustível. 2. Biodiesel metílico. 3. Catálise básica. 4. Óleo de fritura. 5. Reaproveitamento industrial. I. Furtado, Andreia Cristina. II. Gonçalves, Caroline da Costa Silva. III. Título.

CDU 620.952

GLEND A RODRIGUES DE SOUSA GAIO

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DA INDÚSTRIA
ALIMENTÍCIA PRÉ-TRATADO COM CINZAS DE CALDEIRA**

Dissertação apresentada ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre Interdisciplinar em Energia & Sustentabilidade.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente



ANDREIA CRISTINA FURTADO
Data: 26/05/2023 08:16:52-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Orientadora: Profa. Dra. Andreia Cristina Furtado
PPGIES / UNILA

Documento assinado digitalmente



CAROLINE DA COSTA SILVA GONCALVES
Data: 25/05/2023 16:37:36-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Coorientadora: Profa. Dra. Caroline da Costa Silva Gonçalves
PPGIES / UNILA

Prof. Dr. Alex Sanches Torquato
UTFPR / Medianeira

Prof. Dr. Marcos Paulo Felizardo
IFMG / Campus Congonhas

Foz do Iguaçu, 23 de fevereiro de 2023.

Dedico este trabalho a Deus e a minha família!

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por todas as oportunidades e conquistas que tenho vivido em Foz do Iguaçu. E aos meus familiares e amigos pelo apoio em todos os momentos, pois direta ou indiretamente vocês tornaram esse trabalho possível.

Agradeço a Universidade Federal da Integração Latino-Americana (Unila), ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território (ILATIT) e ao Programa de Pós - Graduação Interdisciplinar em Energia & Sustentabilidade (PPGIES) por ceder os recursos necessários para a realização dos experimentos e análises, além do apoio financeiro no início da pandemia de Covid 19.

Agradeço, especialmente, às professoras Dra. Andreia e Dra. Caroline pela paciência, atenção e orientação, vocês são mulheres inspiradoras para mim e foram fundamentais na realização desse trabalho. Em especial, agradeço também, ao professor Dr. Alex Sanches Torquato e ao Departamento Acadêmico de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira, pelo apoio nas análises cromatográficas.

E por fim, agradeço aos técnicos dos laboratórios da Unila, em especial Eliandro, Paula e Luciano, por todo suporte. E aos meus professores das disciplinas do PPGIES, vocês são excelentes! E obrigada aos professores Marcos e Alex pela disposição, atenção e orientação nessa banca.

“Desenvolvimento sustentável é satisfazer as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras satisfazerem as suas próprias necessidades”.

Relatório Brundtland – ONU, 1987

RESUMO

Sabe-se que a produção mundial de biodiesel é feita majoritariamente por transesterificação metílica com catálise básica a partir de óleos vegetais de alta qualidade que competem com a alimentação humana e animal, assim existe uma tendência de crescimento da demanda de biodiesel de baixo custo e baixo impacto socioambiental. Nesse contexto, o uso do óleo residual de fritura oriundo de indústrias alimentícias (ORIA) como matéria-prima pode ser uma alternativa. Para ser utilizado na fabricação de biodiesel, o ORIA precisa ser purificado. Essa purificação pode se dar através de materiais adsorventes com caráter básico como as cinzas de caldeiras de biomassa (CCB). Ambos os materiais residuais (CCB e ORIA) se disposto incorretamente no ambiente podem causar desequilíbrio dos solos e poluição das águas. Para tanto, essa pesquisa se propôs a analisar a utilização de CCB de uma unidade de beneficiamento de aves do município de Matelândia/PR – Brasil para o tratamento do seu próprio ORIA, visando a produção de biodiesel. Foi realizada a homogeneização do ORIA, a preparação do CCB e o pré-tratamento do ORIA com CCB, em seguida foi feita a caracterização físico-química do CCB, do ORIA, e do ORIA/CCB obtido, avaliando o tratamento para a melhoria das características do óleo residual. Na caracterização do CCB obteve-se que a área superficial específica era $160,73 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, o volume de poros específico $0,023 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e o diâmetro médio de poros $3,41 \text{ nm}$. Quanto ao ORIA e ao ORIA/CCB foi obtido os seguintes valores médios, respectivamente: massa específica a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (MS) de $912,72$ e $912,33 \text{ kg/m}^3$; índice de acidez (IA) $3,65$ e $3,09 \text{ mgKOH/g}$; índice de saponificação $96,37$ e $97,58 \text{ mgKOH/g}$; índice de peróxido $20,10$ e $19,32 \text{ mEq} \cdot \text{kg}^{-1}$; e viscosidade cinemática a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (VC) de $38,07$ e $42,20 \text{ mm}^2/\text{s}$. Posteriormente foi realizado a síntese do biodiesel, sua purificação e caracterização. Na caracterização do BioORIA e do BioORIA/CCB foi obtido os seguintes valores médios, respectivamente: MS de $876,18$ e $876,00 \text{ kg/m}^3$; IA de $0,40$ e $0,22 \text{ mgKOH/g}$; e VC de $5,23$ e $4,85 \text{ mm}^2/\text{s}$. A análise termogravimétrica e sua derivada nos óleos indicou a presença de moléculas grandes e algumas impurezas. Já para o biodiesel revelou a possível ocorrência da formação de compostos como peróxidos ou hidroperóxidos. E na cromatografia nas amostras de óleo e biodiesel foi revelada que ambas possuem quantidades de ácidos graxos compatíveis com óleo de soja, possivelmente hidrogenado e/ou parcialmente hidrogenado. Mais análises ainda podem ser feitas, mas com esses resultados é possível afirmar que esse processo tem potencial para reduzir o custo de produção do biodiesel, e minimizar os problemas ambientais associados ao descarte desses resíduos (ORIA e CCB).

Palavras-chave: Biocombustível; Biodiesel metílico; Catálise básica; Óleo de fritura; Reaproveitamento industrial.

RESUMEN

Es conocido que la producción mundial de biodiesel se realiza principalmente por transesterificación metilica con catálisis básica a partir de aceites vegetales de alta calidad que compiten con la alimentación humana y animal, por lo que existe una tendencia creciente en la demanda de biodiesel de bajo costo y bajo impacto socioambiental. En este contexto, el uso de aceite residual de fritura de industrias alimentarias (ORIA) como materia prima puede ser una alternativa. Para ser utilizado en la fabricación de biodiesel, ORIA necesita ser purificado. Esta depuración puede realizarse mediante materiales adsorbentes de carácter básico, como las cenizas de calderas de biomasa (CCB). Ambos materiales (CCB y ORIA) si se desechan incorrectamente en el medio ambiente pueden causar desequilibrio del suelo y contaminación del agua. Por lo tanto, esta investigación se propuso analizar el uso de CCB de una unidad de procesamiento de aves en el municipio de Matelândia/PR - Brasil para el tratamiento de su propio ORIA, con el objetivo de la producción de biodiesel. Se realizó la homogeneización de la ORIA, la preparación de la CCB y el pretratamiento de la ORIA con CCB, luego se realizó la caracterización físico-química de la CCB, la ORIA y la ORIA/CCB obtenida, evaluando el tratamiento para la mejora de las características del aceite residual. En la caracterización del CCB se obtuvo que el área superficial específica fue de $160.73 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, el volumen de poro específico $0.023 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y el diámetro promedio de poro 3.41 nm . En cuanto a ORIA y ORIA/CCB, se obtuvieron los siguientes valores medios, respectivamente: masa específica a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (MS) de $912,72$ y $912,33 \text{ kg/m}^3$; índice de acidez (IA) $3,65$ y $3,09 \text{ mgKOH/g}$; índice de saponificación $96,37$ y $97,58 \text{ mgKOH/g}$; índice de peróxidos $20,10$ y $19,32 \text{ mEq} \cdot \text{kg}^{-1}$; y viscosidad cinemática a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (VC) de $38,07$ y $42,20 \text{ mm}^2/\text{s}$. Posteriormente se realizó la síntesis del biodiesel, su purificación y caracterización. En la caracterización de BioORIA y BioORIA/CCB se obtuvieron los siguientes valores medios, respectivamente: MS de $876,18$ y $876,00 \text{ kg/m}^3$; IA de $0,40$ y $0,22 \text{ mgKOH/g}$; y VC de $5,23$ y $4,85 \text{ mm}^2/\text{s}$. El análisis termogravimétrico y su derivado en los aceites indicó la presencia de moléculas grandes y algunas impurezas. En cuanto al biodiesel, reveló la posible ocurrencia de la formación de compuestos como peróxidos o hidroperóxidos. Y en la cromatografía en las muestras de aceite y biodiesel se reveló que ambos tienen cantidades de ácidos grasos compatibles con el aceite de soja, posiblemente hidrogenados y/o parcialmente hidrogenados. Todavía se pueden hacer más análisis, pero con estos resultados es posible afirmar que este proceso tiene el potencial de reducir el costo de producción de biodiesel y minimizar los problemas ambientales asociados con la disposición de este desecho (ORIA y CCB).

Palabras clave: Biocombustible; Biodiésel de metilo; Catálisis básica; Aceite para freír; Reutilización industrial.

ABSTRACT

It is known that the world production of biodiesel is done mainly by methyl transesterification with basic catalysis from high quality vegetable oils that compete with human and animal food, so there is a growing trend in the demand for low-cost biodiesel with few socioenvironmental impacts. In this context, the use of residual frying oil from food industries (ORIA) as a raw material can be an alternative. To be used in the manufacture of biodiesel, ORIA I needs to be purified. This purification can take place through adsorbent materials with a basic character, such as biomass boiler ashes (CCB). Both waste materials (CCB and ORIA) if disposed incorrectly in the environment can cause soil imbalance and water pollution. Therefore, this research proposed to analyze the use of CCB from a poultry processing unit in the municipality of Matelândia/PR – Brazil for the treatment of its own ORIA, aiming the production of biodiesel. The homogenization of the ORIA, the preparation of the CCB and the pre-treatment of the ORIA with CCB were carried out, then the physical-chemical characterization of the CCB, the ORIA, and the ORIA/CCB obtained was carried out, evaluating the treatment for the improvement of the characteristics of the residual oil. In the characterization of the CCB it was obtained that the specific surface area was $160.73 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, the specific pore volume $0.023 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ and the average pore diameter 3.41 nm . As for ORIA and ORIA / CCB, the following mean values were obtained, respectively: specific mass at $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (DM) of 912.72 and 912.33 kg/m^3 ; acidity index (AI) 3.65 and 3.09 mgKOH/g ; saponification index 96.37 and 97.58 mgKOH/g ; peroxide index 20.10 and $19.32 \text{ mEq} \cdot \text{kg}^{-1}$; and kinematic viscosity at $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (KV) of 38.07 and $42.20 \text{ mm}^2/\text{s}$. Subsequently, the synthesis of biodiesel, its purification and characterization were carried out. In the characterization of Bio ORIA and Bio ORIA/CCB, the following mean values were obtained, respectively: DM of 876.18 and 876.00 kg/m^3 ; AI of 0.40 and 0.22 mgKOH/g ; and KV of 5.23 and $4.85 \text{ mm}^2/\text{s}$. Thermogravimetric analysis and its derivative in the oils indicated the presence of large molecules and some impurities. As for biodiesel, it revealed the possible occurrence of the formation of compounds such as peroxides or hydroperoxides. And in the chromatography in the samples of oil and biodiesel it was revealed that both have amounts of fatty acids compatible with soybean oil, possibly hydrogenated and/or partially hydrogenated. More analyzes can still be done, but with these results it is possible to state that this process has the potential to reduce the cost of biodiesel production, and minimize the environmental problems associated with the disposal of this waste (ORIA and CCB).

Key words: Biofuel; Methyl biodiesel; Basic catalysis; Frying oil; Industrial reuse.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Emblema dos ODS 7 e 13.....	16
Figura 2 - Reação global de transesterificação.....	18
Figura 3 - Matérias-primas para a produção de biodiesel no Brasil.....	19
Figura 4 - Processamento para obtenção do óleo de soja bruto e do farelo desengordurado..	21
Figura 5 - Fruto da palma de óleo	24
Figura 6 - Fluxograma do processamento de produtos empanados	25
Figura 7 - Composição química da cinza da lenha (% peso)	28
Figura 8 - Micrografias da cinza da lenha obtida por microscopia eletrônica de varredura ...	29
Figura 9 - Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química	30
Figura 10 - Isotermas do Tipo I ao VI	31
Figura 11 - Repouso de uma das amostras de BioORIA/CCB.....	35
Figura 12 - Rota evaporador usado para secagem.....	36
Figura 13 - Fluxo do processo de obtenção de BioORIA e BioORIA/CCB	38
Figura 14 - Viscosímetro Brookfield - DV3T Extra Rheometer / thermosel	42
Figura 15 - Analisador termogravimétrico da Perkin Elmer - STA 8000.....	43
Figura 16 - ORIA a 25 °C (A) e a 50 °C (B)	45
Figura 17 - Filtragem do ORIA (A) e peneira (B).....	46
Figura 18 - ORIA/CCB em filtro qualitativo e quantitativo	47
Figura 19 - Reação de Etanolise que não ocorreu	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Índice de acidez máximo por tipo de óleo	22
Tabela 2 - Composição percentual de AG presentes no óleo de soja	22
Tabela 3 - Classificação dos poros segundo seu diâmetro.....	31
Tabela 4 - Materiais e equipamentos	32
Tabela 5 - Reagentes utilizados	32
Tabela 6 - Caracterização do CCB pelo método de BET	48
Tabela 7 - Rendimento Mássico BioORIA e BioORIA/CCB.....	51
Tabela 8 - Massa específica a 20 °C do ORIA e ORIA/CCB.....	52
Tabela 9 - Massa específica a 20 °C do BioORIA e BioORIA/CCB.....	53
Tabela 10 - Índice de Acidez do ORIA e ORIA/CCB	54
Tabela 11 - Índice de Acidez do BioORIA e BioORIA/CCB.....	55
Tabela 12 - Índice de saponificação do ORIA e ORIA/CCB	56
Tabela 13 - Índice de peróxido (IP) do ORIA e ORIA/CCB.....	58
Tabela 14 - Viscosidade Cinemática (VC) a 40 °C ORIA e ORIA/CCB	59
Tabela 15 - Viscosidade Cinemática (VC) a 40 °C do BioORIA e BioORIA/CCB.....	60
Tabela 16 - Composição percentual de ácidos graxos presentes no ORIA e ORIA/CCB	65
Tabela 17 - Composição percentual de ácidos graxos presentes no BioORIA e BioORIA/CCB	67
Tabela 18 - Resumo das características do ORIA e ORIA/CCB	69
Tabela 19 - Resumo das características do BioORIA e BioORIA/CCB.....	70
Tabela 20 - Especificação do Biodiesel	20
Tabela 21 - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio.....	23

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Estrutura do Consumo de combustíveis no Setor de Transportes.....	16
Gráfico 2 - Isoterma de fisissorção do CCB	49
Gráfico 3 - Análise do Rendimento Mássico	52
Gráfico 4 - Análise da Massa específica a 20 °C do ORIA e ORIA/CCB	53
Gráfico 5 - Análise de Massa específica a 20 °C do BioORIA e BioORIA/CCB.....	54
Gráfico 6 - Análise do Índice de Acidez do ORIA e ORIA/CCB	55
Gráfico 7 - Análise do Índice de Acidez do BioORIA e BioORIA/CCB.....	56
Gráfico 8 - Análise do Índice de saponificação do ORIA e ORIA/CCB	57
Gráfico 9 - Análises do Índice de peróxido do ORIA e ORIA/CCB.....	58
Gráfico 10 - Análise da Viscosidade Cinemática a 40 °C ORIA e ORIA/CCB.....	59
Gráfico 11 - Análise da Viscosidade Cinemática (VC) a 40 °C do BioORIA e BioORIA/CCB.....	61
Gráfico 12 - Análises Termogravimétricas do ORIA e do ORIA/CCB	62
Gráfico 13 - Termogravimetria Derivada do ORIA e do ORIA/CCB.....	62
Gráfico 14 - Análises Termogravimétricas do BioORIA	63
Gráfico 15 - Termogravimetria Derivada do BioORIA	63
Gráfico 16 - Análises Termogravimétricas do BioORIA/CCB	64
Gráfico 17 - Termogravimetria Derivada do BioORIA/CCB	64
Gráfico 18 - Composição percentual de ácidos graxos presentes no ORIA e ORIA/CCB em comparação com a referência média	66
Gráfico 19 - Composição percentual de ácidos graxos presentes no BioORIA e BioORIA/CCB	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ORIA	Óleo residual de fritura oriundo de indústria alimentícia
CCB	Cinzas de caldeira de biomassa
BioORIA	Biodiesel de óleo residual de fritura oriundo de indústria alimentícia
BioORIA/CCB	Biodiesel de óleo residual de fritura oriundo de indústria alimentícia pré-tratado com cinzas de caldeira de biomassa
ME	Massa específica a 20 °C
IA	Índice de acidez
IS	Índice de saponificação
IP	Índice de peróxidos
VC	Viscosidade cinemática a 40 °C
TG	Análises termogravimétricas
DTG	Termogravimetria derivada
CG	Cromatografia em fase gasosa
BET	Método Brunauer, Emmett, Teller
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AG	Ácidos graxos
AGL	Ácidos graxos livres

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS	14
1.1.1 OBJETIVO GERAL	14
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
2 DESENVOLVIMENTO.....	15
2.1 BIODIESEL E SUSTENTABILIDADE	15
2.2 SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL	17
2.3 MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	18
2.3.1 Óleo de soja.....	19
2.3.2 Óleo de palma.....	23
2.3.3 Óleos residuais de fritura da indústria alimentícia	24
2.4 CINZAS DE CALDEIRA DE BIOMASSA	27
2.4.1 Processo de Adsorção	29
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	32
3.1 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E REAGENTES	32
3.2 HOMOGENEIZAÇÃO DO ORIA	33
3.3 ADEQUAÇÃO DAS CINZAS DE CALDEIRA DE BIOMASSA.....	33
3.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO E PRÉ-TRATAMENTO.....	33
3.5 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	33
3.6 LAVAGEM E SECAGEM	36
3.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	38
3.7.1 Massa específica a 20 °C.....	38
3.7.2 Índice de acidez	39
3.7.3 Índice de Saponificação	40
3.7.4 Índice de Peróxidos	40
3.7.5 Viscosidade Cinemática a 40 °C.....	41
3.7.6 Análises Termogravimétricas (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	42
3.7.7 Análise cromatográfica e quantificação dos ésteres metílicos de AG	43
3.7.8 Área específica BET (Brunauer-Emmett-Teller)	43
3.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 HOMOGENEIZAÇÃO DO ORIA.....	45
4.2 TRATAMENTO DAS CINZAS E O PROCESSO DE ADSORÇÃO	46
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO CCB PELO MÉTODO BET	47

4.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	49
4.5 LAVAGEM E SECAGEM	50
4.6 RENDIMENTO DA REAÇÃO DE TRASESTERIFICAÇÃO	51
4.7. CARACTERIZAÇÃO DO ORIA E BIODIESEL OBTIDO	52
4.7.1 Massa específica a 20 °C	52
4.7.2 Índice de acidez	54
4.7.3 Índice de saponificação	56
4.7.4 Índice de peróxido	57
4.7.5 Viscosidade Cinemática (VC) a 40 °C	58
4.7.6 Análises Termogravimétricas (TGA) e Termogravimetria Derivada (dTG)	61
4.7.7 Análise cromatográfica e quantificação dos ésteres metílicos de AG	64
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
REFERÊNCIAS	12
APÊNDICES	19
APÊNDICE A – CÁLCULO DA MASSA MOLAR DE ORIA.....	19
ANEXOS	20
ANEXO A – ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL	20

1 INTRODUÇÃO

Quando comparados aos combustíveis derivados do petróleo, como o diesel, os biocombustíveis, como o biodiesel, são alternativas promissoras que reduzem as emissões de poluentes e os impactos ambientais. De acordo com a definição técnica da Lei nº 11.097, de 2005, o biodiesel é 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” (BRASIL, 2005) isto, sem requerer grandes adaptações nos motores. Sendo assim um potencial substituto em parte ou completamente ao diesel, principalmente nas frotas de caminhões, o meio de transporte de mercadorias mais importante do país.

Mesmo com o cenário da pandemia de Covid-19 e de sucessivas reduções temporárias da mistura obrigatória de biodiesel no diesel, a produção nacional desse biocombustível avançou 4,98% em 2022 (BRASIL, 2022e). Em 2022, com a alta internacional das oleaginosas o preço do biodiesel disparou, impulsionado pela incerteza sobre o fornecimento de colza/canola e girassol da Ucrânia e da Rússia (que estão em guerra), pelo impacto de uma seca para a soja da América do Sul, e por medidas da Indonésia para conter as exportações de óleo de palma (KUCK, 2022).

Diante desse cenário e de outras conjunturas da política nacional o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) decidiu reduzir novamente o teor obrigatório de biodiesel no diesel em 2022. A mistura foi de 10%, em vez dos 13% previstos (BRASIL, 2022b). Apesar desse contexto econômico global, o Brasil está entre os três maiores produtores de biodiesel no mundo, junto com os EUA e a Indonésia, e ainda existe uma previsão de crescimento da demanda de biodiesel no país devido a tendência de aumento do consumo de diesel e a perspectiva futura da progressão do acréscimo obrigatório, previsto em lei até 2023 (BRASIL, 2022d).

Considerando que a produção industrial de biodiesel no mundo é feita essencialmente por transesterificação metálica com catálise básica a partir de óleos vegetais de elevada qualidade (DIB, 2010; SANLI *et al.*, 2018), é possível perceber que o uso de óleo residual de fritura oriundo de indústrias alimentícias (ORIA) como matéria-prima têm potencial para reduzir o custo do biodiesel e minimizar os problemas ambientais associados ao descarte desse resíduo.

A disposição do ORIA via drenagem (esgoto urbano) ou aterramento sanitário causa poluição das águas, do solo e distúrbios nos ecossistemas (YAAKOB *et al.*, 2013). No

Brasil, grandes poluidores em potencial são obrigados legalmente a fazer um plano de gestão de resíduos mesmo que muitas vezes a logística da comercialização deste resíduo não seja viável. Portanto, a utilização do ORIA como matéria-prima pode minimizar o impacto ambiental causado por ele, pode reduzir os custos de produção do biodiesel para cerca de 60%, diminuindo também o uso de fontes de alimento (como os óleos de soja, milho, palma e canola) e o uso de terras agricultáveis (GUPTA *et al.*, 2015). Conforme Silva (2011) e Diya'uddeen *et al.* (2012) é possível obter biodiesel com um rendimento ótimo, cerca de 99,3%, usando matérias-primas semelhantes ao ORIA isso é, outros óleos residuais de alta acidez.

Para ser utilizado como matéria-prima na fabricação de biodiesel, o ORIA precisa ser purificado. O processo de purificação engloba, principalmente, a filtração, desumidificação e neutralização dos ácidos graxos livres, pois partículas de alimentos, a água e a acidez podem prejudicar o rendimento da reação de transesterificação e posteriormente o desempenho do combustível no motor. Essa purificação pode se dar através de materiais adsorventes com caráter básico como as cinzas de caldeiras de biomassa (CCB). Segundo Bonassa (2019), com CCB obtém-se uma redução, próxima a 52%, na acidez de óleos residuais de fritura.

É possível encontrar vários estudos do emprego de óleos residuais de frituras de comércio de alimentos para a produção de biodiesel, mas se tem pouco precedente literário do uso exclusivo de óleos residuais de fritura industrial para essa produção. Possivelmente porque os avanços tecnológicos já proporcionem o reuso e a reciclagem específica desses óleos. É possível achar alguns estudos do emprego de cinzas como material adsorvente, mas para o tratamento de óleos de fritura foi encontrado poucos, sendo o de Bonassa (2019) o mais promissor. E não se tem estudos da aplicação específica de cinzas de caldeira de biomassa como adsorvente em óleos residuais de fritura industrial.

Assim, essa pesquisa tem o caráter inédito, prevê a utilização de cinzas da caldeira de biomassa de uma unidade de beneficiamento de aves de uma agroindústria do município de Matelândia/PR – Brasil, para o tratamento do seu próprio óleo residual alimentício, visando a produção de biodiesel. Tal feito pode trazer benefícios econômicos, sociais e ambientais para a empresa e para região, pois esse biodiesel poderá ser usado parcial (B15) ou totalmente (B100) na sua frota de caminhões do setor de logística ou em outras empresas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Produção de biodiesel a partir do óleo residual da indústria alimentícia (ORIA) de uma unidade de beneficiamento de aves do município de Matelândia/PR – Brasil, usando como insumos cinzas de caldeira de biomassa (CCB) da própria indústria, a fim de obter energia de forma sustentável de resíduos potencialmente poluentes e abundantes na região.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o óleo residual da indústria alimentícia (ORIA) e as cinzas de caldeira de biomassa (CCB).
- Realizar o pré-tratamento em amostras de ORIA, usando CCB e caracterizar o ORIA/CCB obtido.
- Sintetizar o biodiesel a partir de amostras de ORIA (BioORIA) e de amostras de ORIA pré-tratado com CCB (BioORIA/CCB), e realizar sua adequação após a reação de síntese.
- Avaliar se o pré-tratamento com CCB possibilitou melhoria nas características do ORIA em comparação com o óleo mais usual para a produção de biodiesel no Brasil, o óleo de soja bruto.
- Realizar uma caracterização físico-química do biodiesel obtido e avaliar se o biodiesel obtido atende algumas das principais especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 BIODIESEL E SUSTENTABILIDADE

Em todo o mundo, o setor de transportes ainda é fortemente dependente dos combustíveis fósseis, sendo responsável por cerca de 60% do consumo global de petróleo, e estima-se que um quarto das emissões globais de CO₂ é gerado por esse setor (SILVA, 2011; QUIÑONES; 2021). No Brasil as emissões de Gases do Efeito Estufa (GEE) estão especialmente associadas ao desmatamento e às queimadas, mas os transportes são o segundo maior emissor, seguido pelo setor industrial (EPE, 2021b).

Segundo a Empresa de Pesquisa Energética - EPE no Balanço Energético Nacional (2021a) no setor de transportes brasileiro os combustíveis derivados de petróleo representam 73,2% do total consumido em 2020. O óleo diesel representa 44,4% desses combustíveis, dos quais 29% são importados para suprir a alta demanda do mercado interno (EPE, 2021a). Segundo estudo de Pereira *et al.* (2019), se comparado ao diesel comercial, o biodiesel emite em média 40% menos poluentes como, dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), materiais particulados (MP's), dióxido de carbono fóssil (CO₂), e compostos orgânicos voláteis (COV).

Para reduzir as emissões de GEE desse setor no país, uma das iniciativas tem sido o estímulo ao uso de biocombustíveis, que devem ser produzidos com sustentabilidade, levando em consideração os aspectos econômicos, ambientais e sociais, alinhados a Agenda 2030 e os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) (EPE, 2021b). Principalmente o ODS 7 que recomenda “Energia limpa e acessível: Garantir o acesso a fontes de energia fiáveis, sustentáveis e modernas para todos” (BRASIL, 2022c), e o ODS 13 que recomenda: “Ação contra a mudança global do clima: Adotar medidas urgentes para combater as alterações climáticas e os seus impactos” (BRASIL, 2022c). Os emblemas dos objetivos mencionados estão representados na Figura 1 a seguir e podem ser vistos em diversas iniciativas convergentes ao tema.

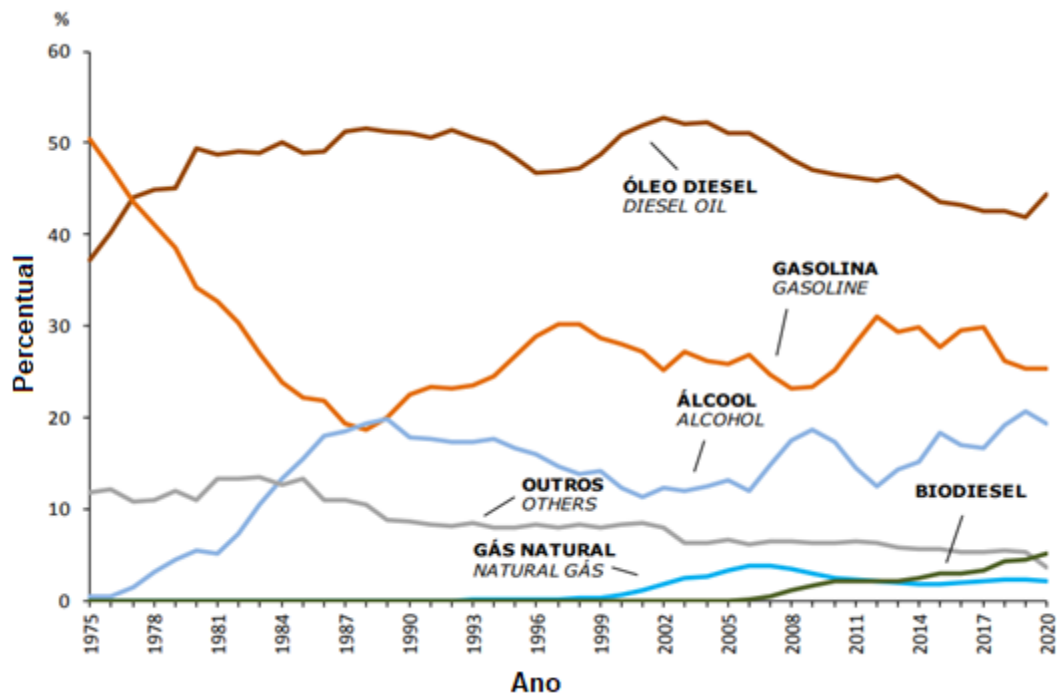
Figura 1 - Emblema dos ODS 7 e 13



Fonte: Adaptado de BRASIL, 2022c.

O Gráfico 1 apresenta série histórica da participação dos combustíveis fósseis e do biodiesel no setor de transportes brasileiro. Desde a instituição do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) em 2005, quando a mistura biodiesel/diesel foi implantada, até o final de 2021, já foram produzidos mais de 53,8 bilhões de litros deste biocombustível (BRASIL, 2022e). Sampaio e Bonacelli (2018) identificaram que, apesar do distanciamento do PNPB de seus objetivos iniciais, o programa obteve êxito em parte de seus incentivos e há perspectivas sólidas de ampliação da produção brasileira do biodiesel.

Gráfico 1 - Estrutura do Consumo de combustíveis no Setor de Transportes



Fonte: Adaptado de EPE, 2021a.

A menor emissão de GEE é apenas um dos aspectos positivos do biodiesel, suas políticas nacionais permitem a produção a partir de diferentes rotas tecnológicas, diversas oleaginosas e materiais graxos, e possibilitam a participação do agronegócio e da agricultura familiar, gerando emprego e renda (PORTELA, 2022; MACEDO, 2022). Mas a área ainda demanda estudos para tornar seus processos mais sustentáveis, além de aperfeiçoar suas características físico-químicas frente ao diesel e mitigar seus possíveis impactos ambientais (BRASIL, 2021; BRASIL, 2022a). Assim, as pesquisas sobre matérias-primas residuais contribuem nesse sentido.

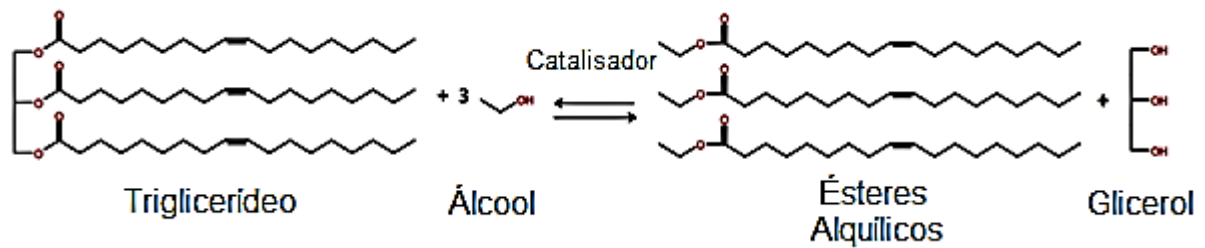
2.2 SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

As formas de melhorar as características físico-químicas de óleos vegetais e materiais graxos para uso em motores diesel, tiveram origem ainda na ocasião da introdução do motor por volta de 1900, se aperfeiçoando ao longo dos conflitos econômicos e escassez dos combustíveis fósseis que afetaram o comércio mundial, como nas décadas de 20, 40 e 70 do século passado (KNOTHE et al., 2006).

A indústria tem utilizado o processo de transesterificação como principal forma para obtenção do biodiesel a partir de óleo vegetal e/ou gordura animal, feita na presença de catalisadores ácidos ou básicos, sendo esses homogêneos ou heterogêneos, utilizando um álcool de cadeia curta, como metanol, etanol, propanol ou butanol (SALTARIN, 2013; CARDOSO *et al.*, 2020). Os catalisadores mais empregados, devido à maior disponibilidade, baixo custo, e ganho de escala (processos tecnológicos mais difundidos), são: o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH), sendo o metanol o álcool com o menor custo operacional e mais rápida separação do glicerol dos ésteres (SILVA, 2011).

Na interação do catalisador com o álcool, ocorre um processo de substituição acílica nucleofílica, onde as moléculas de triglicérides são convertidas em ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol bruto (ZOREL, 2019). A reação de transesterificação alquílica, na presença de um catalisador, ocorre em três etapas reversíveis e consecutivas, como ilustrado na Figura 2. A razão estequiométrica da reação é de 3:1 (álcool:triglicerídeo), mas a irreversibilidade requer álcool em excesso para deslocamento do equilíbrio.

Figura 2 - Reação global de transesterificação



Fonte: Autor, 2022.

Em geral, o catalisador sólido básico é dissolvido no álcool e usado na reação como solução, formando íons alcóxido e água (DIB, 2010). Dependendo da matéria-prima utilizada, a água formada pode afetar o rendimento da transesterificação, e vários fatores também podem influenciar na reação, como: o tempo de reação; o tipo de catalisador e a quantidade utilizada; a razão molar álcool/óleo; a temperatura de reação; a pureza dos reagentes; a velocidade de rotação em que ocorre a reação; e a quantidade de ácidos graxos livres (AGL) na matéria-prima (SANLI *et al.*, 2018).

Ao final da reação de síntese, é relevante industrialmente a recuperação do álcool e do catalisador, quando possível, para reinserção no processo. Após a separação de fases o glicerol bruto é obtido, pré-tratado e geralmente comercializado. Porém mesmo com a extração do excesso desses materiais (álcool, glicerol e catalisador) o éster obtido ainda contém resíduos, impurezas provenientes do processo de reação.

A purificação do biodiesel obtido pode ser feita a seco com lavagem ácida, adição de substâncias secantes ou adição de adsorventes, como peneiras moleculares (KNOTHE *et al.*, 2006). Mas, por ser uma purificação mais técnica e economicamente viável, frequentemente é feita a lavagem úmida, com adição de água tratada, seguida da separação de fases e da secagem térmica em baixa pressão (CHRISTOFF, 2007; SILVA, 2011).

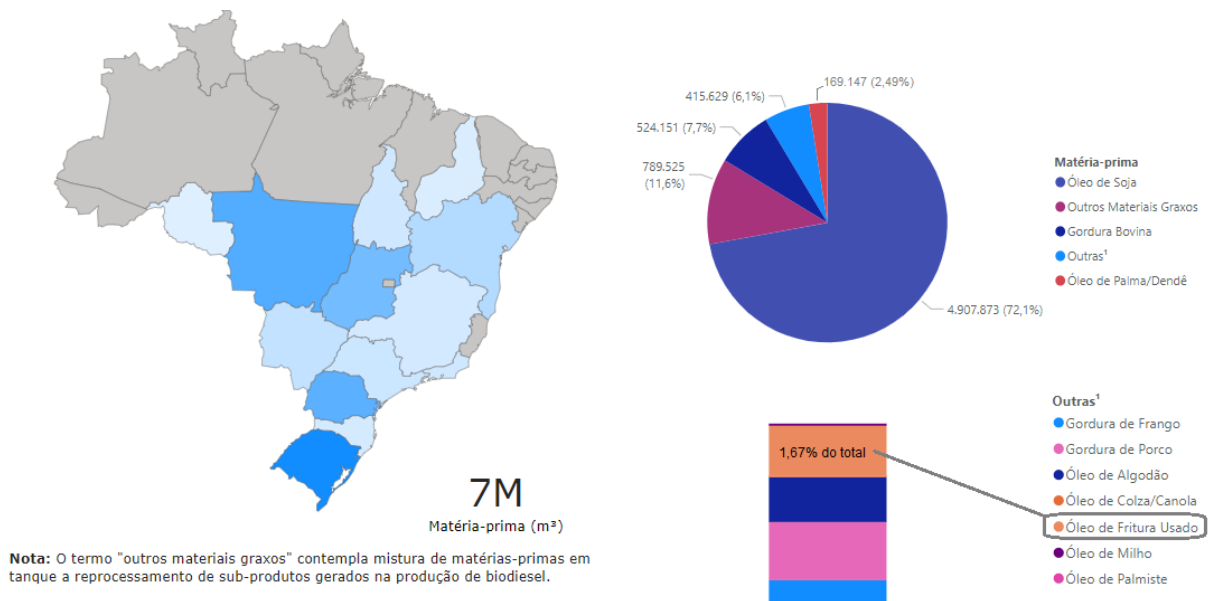
2.3 MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BODIESEL

Os óleos de palma, soja e colza/canola são as fontes de matéria-prima mais importantes para a produção de biodiesel em todo o mundo, sendo 35% de óleo de palma, 26% de soja, 16% de óleo de colza, 11% de óleos de cozinha usados, 7% de gorduras animais e 6% de outras gorduras (UFOP, 2020). São óleos vegetais de qualidade extraídos de oleaginosas que competem com a alimentação humana e animal. Em 2022, com a alta internacional das

oleaginosas o preço do biodiesel disparou e com ele o diesel, impulsionado pela incerteza sobre o fornecimento de colza/canola e girassol da Ucrânia e da Rússia (que estão em guerra), pelo impacto de uma seca para a soja da América do Sul, e por medidas da Indonésia para conter as exportações de óleo de palma (KUCK, 2022).

As principais fontes de triglicerídeos usadas na produção de biodiesel no Brasil são: a soja com 72,1%; a gordura bovina com 7,7%; além de “Outros Materiais Graxos” que contemplam mistura de matérias-primas e reprocessamento de subprodutos gerados na produção de biodiesel, somando 11,6% (BRASIL, 2022e). Na Figura 3 é possível ver a participação dessas matérias-primas. O óleo residual vem ganhando espaço, com 1,67% do total, um aumento de 30% em relação ao ano de 2020. Esse óleo residual é usado em micro instalações ou miscíveis em óleos brutos em indústrias maiores (GROBA, 2018). Os principais estados produtores do país são: Rio Grande do Sul; Mato Grosso; Paraná; e Goiás (BRASIL, 2022e).

Figura 3 - Matérias-primas para a produção de biodiesel no Brasil



Fonte: Adaptado de BRASIL, 2022e.

2.3.1 Óleo de soja

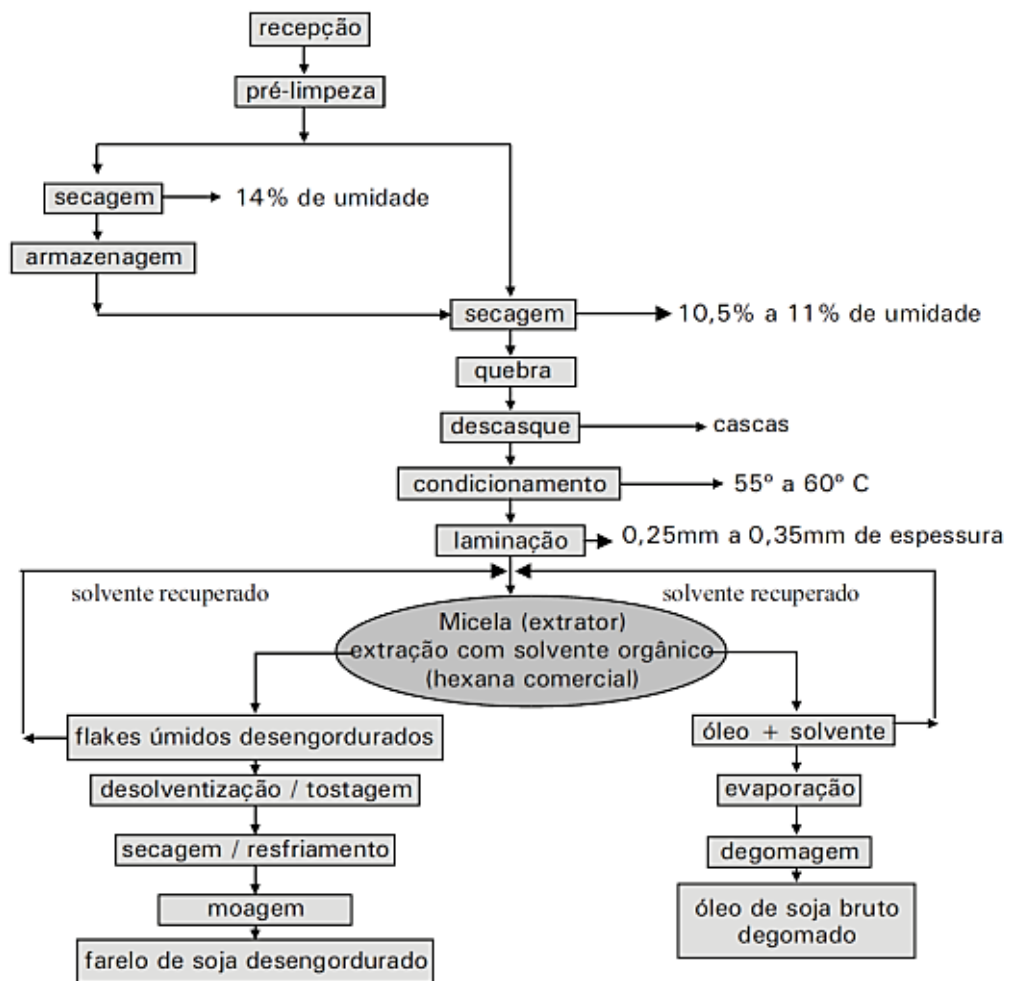
O óleo de soja é obtido das sementes de *Glycine max* (L) Merrill, por extração com solvente (hexano) ou, em menor escala, apenas por prensagem mecânica, mesmo contendo

apenas cerca de 20% de óleo, a soja tem sido a oleaginosa mais importante para a indústria de óleos vegetais no Brasil (D'ARCE, 2006). Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais uma parcela da produção nacional de soja visa o consumo interno, para a fabricação do óleo de soja bruto degomado e óleo de soja refinado, o primeiro tem como principal aplicação os processos de produção industrial: farmacêuticos; de alimentação animal; plásticos; e principalmente na produção de Biodiesel. Enquanto o segundo, tem sido usado essencialmente para as indústrias alimentícias (ABIOVE, 2022).

A Figura 4 apresenta o fluxo do processamento para obtenção do óleo de soja bruto e do farelo desengordurado que, segundo Mandarino *et al* (2015), passa pela obtenção do óleo de soja, onde as sementes colhidas são previamente condicionadas, o que pode passar por uma etapa de pré-limpeza para retirada de impurezas (como material estranho, grãos avariados, pedras e vegetação), que pode ser feita usando peneiras vibratórias ou separadores magnéticos. Na sequência os grãos podem ser secos para armazenamento em silos na entressafra, ou podem seguir direto para a etapa de extração.

Para a extração as sementes podem ser descascadas, trituradas, laminadas, cozidas, e/ou expansão em péletes porosas, na intenção de se desprender a maior quantidade de triglicerídeo possível, por prensa mecânica e solvente (hexano), em seguida o óleo de soja bruto passa por uma etapa de filtração. Posteriormente, se obtém o óleo de soja bruto e o primeiro sub-produto desse processo, o farelo de soja, ambos os produtos devem passar por uma etapa de recuperação do solvente, caso ele tenha sido usado. Em seguida o óleo é degomado, para a retirada dos fosfolípidos (MANDARINO *et al*, 2015).

Figura 4 - Processamento para obtenção do óleo de soja bruto e do farelo desengordurado



Fonte: Mandarino *et al*, 2015.

De modo geral, o refino do óleo de soja bruto, é a retirada dos componentes não-triglicéridicos, consiste em três partes: neutralização dos ácidos graxos livres do óleo; clarificação ou branqueamento; e desodorização. Na sequência o óleo refinado ainda pode ser filtrado e pode ter a adição de ácido cítrico ou antioxidantes (MANDARINO *et al*, 2015). Algumas das principais especificações de qualidade que os óleos de soja devem ter são: densidade relativa a 20°C entre 919 - 925 kg/m³; índice de saponificação entre 189 - 195 mg.KOH/g; índice de peróxido até 10 meq/kg; e o índice de acidez apresentado na Tabela 1 (BRASIL, 1999). A composição típica de ácidos graxos do óleo de soja pode ser vista na Tabela 2.

Tabela 1 - Índice de acidez máximo por tipo de óleo

TIPO DE ÓLEO DE SOJA	ÍNDICE DE ACIDEZ MÁXIMO
Óleo refinado	0,3%
Óleo semi-refinado (neutralizado)	0,5%
Óleo desornado	1,0%
Óleo bruto	2,0%

Fonte: Brasil, 1999.

Tabela 2 - Composição percentual de AG presentes no óleo de soja

ÁCIDO GRAXO	NOMENCLATURA USUAL	PORCENTAGEM
14:0	Ácido mirístico	0,1 - 0,5
16:0	Ácido palmítico	7,0 - 14
16:1N7	Ácido palmitoléico	0,1 - 0,5
18:0	Ácido esteárico	1,4 - 5,5
18:1N9	Ácido oléico	19 - 30
18:2N6	Ácido linoléico	44 - 62
18:3N3	Ácido alfa linolênico	4,0 - 11
20:0	Ácido araquídico	0,3 - 11
22:0	Ácido behêncio	0,3 - 0,5

Fonte: Brasil, 1999.

A exposição contínua dos triglicerídeos ao ar pode causar alterações na sua estrutura química provocando sua degradação. Nas substâncias com alto grau de insaturação, os óleos, existe uma baixa interação entre as cadeias, o que diminui a sua estabilidade oxidativa. Ao passo que nas substâncias de alto grau de saturação das cadeias, as gorduras, existe um aumento na interação das moléculas, o que diminui sua suscetibilidade à oxidação (PINHO; SUAREZ, 2013). Nesse sentido o processo químico de hidrogenação tem sido amplamente utilizado pelas indústrias oleoquímicas, como as de combustíveis (diesel verde HDO), fármacos e alimentos para a eliminação de grupos funcionais insaturados adicionando átomos de hidrogênio (PINHO; SUAREZ, 2013).

O óleo de soja refinado hidrogenado ou parcialmente hidrogenado é bastante usado para dar consistência, textura e palatabilidade a diversos tipos de alimentos industrializados como sorvetes, pães, bolos e frituras. Segundo Pinho e Suarez (2013) o problema associado ao processo de hidrogenação é que parte dos isômeros cis são convertidos em isômeros trans, e quando ingerida, essa gordura ruim produz efeito hipocolesterolêmico,

elevando o colesterol total podendo gerar doenças coronárias (PINHO; SUAREZ, 2013). De acordo com a Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), a partir de 2023, estará banido o uso de gorduras trans para fins de consumo, para tanto, a hidrogenação vem sendo mudada por outras tecnologias alternativas, como a cristalização fracionada (alto grau de saturados), ou a interesterificação (PINHO; SUAREZ, 2013).

2.3.2 Óleo de palma

A palma de óleo, ou dendezeiro (*Elaeis guineensis*) é uma palmeira originária da África que se adapta a climas tropicais, ela é capaz de produzir até dez vezes mais óleo vegetal por hectare do que outras culturas, como a soja (HOMMA, 2016). Atualmente a Malásia e a Indonésia são os maiores cultivadores de óleo de palma do mundo, mas a sua cultura tem sido apontada como nociva à biodiversidade de florestas tropicais da Ásia, África e América Latina (MONTEIRO, 2013; CHINO, 2022). Essa palmeira começa a produzir os frutos a partir de 3 a 4 anos de idade, alcançando sua maturidade próximo dos 10 anos até os 25 anos, quando é cortada pois pode chegar a 15 metros de altura, o que dificulta a coleta dos cachos e afeta sua produtividade (ABRAPALMA, 2015).

Do fruto da palma (Figura 5) é possível obter dois tipos de óleo, o óleo de palma (extraído da polpa - 22% do peso dos cachos) e o óleo de palmiste (extraído da amêndoa da polpa - 3% do peso dos cachos) (BRASIL, 2018). São óleos de características físico-químicas distintas, principalmente pela diferença no teor de ácido láurico, componente predominante do óleo de palmiste, e nos teores de ácido palmítico e ácido oleico que estão em maioria no óleo de palma. O óleo de palmiste, semissólido quando em temperatura ambiente, é mais saturado do que o óleo de palma. Por apresentar baixo grau de insaturação em seus ácidos graxos, ele tem maior estabilidade oxidativa que o óleo de palma. Ambos os óleos ainda podem passar por processos de refino, branqueamento e desodorização para diversas aplicações industriais. (ABRAPALMA, 2015; BRASIL, 2018)

Figura 5 - Fruto da palma de óleo



Fonte: Adaptado de ABRAPALMA, 2015.

Segundo a Associação Brasileira de Produtores de Óleo de Palma – ABRAPALMA (2015), cerca de 80% do óleo de palma produzido e importado pelo Brasil é destinado para indústria de alimentos, principalmente para chocolates, biscoitos, bolos, recheios, margarinas, cremes, gorduras para sorvetes, substitutos de manteiga de cacau e óleo de cozinha. Além da aplicação alimentícia, ele também pode ser usado para a produção industrial de produtos de limpeza, cosméticos, fármacos, produtos de higiene e lubrificantes, sem contar seu emprego em biocombustíveis e bioenergia, com a crescente demanda da indústria de biodiesel na Ásia, América e África (MONTEIRO, 2013; ABRAPALMA, 2015; APROBIO, 2022).

O óleo de palma possui diversas características desejáveis à indústria alimentícia, como: um bom ponto de fusão, conseguindo a forma pastosa sem precisar de hidrogenação, evitando assim a formação de gordura trans; possui textura macia; ele não interfere no sabor e odores dos alimentos, se estiver em boas condições de uso e armazenamento; além de ser um dos poucos óleos que mantêm suas propriedades mesmo em altas temperaturas, sendo amplamente empregado para frituras industriais e comerciais (FOOD INGREDIENTES BRASIL, 2014; ABRAPALMA, 2015).

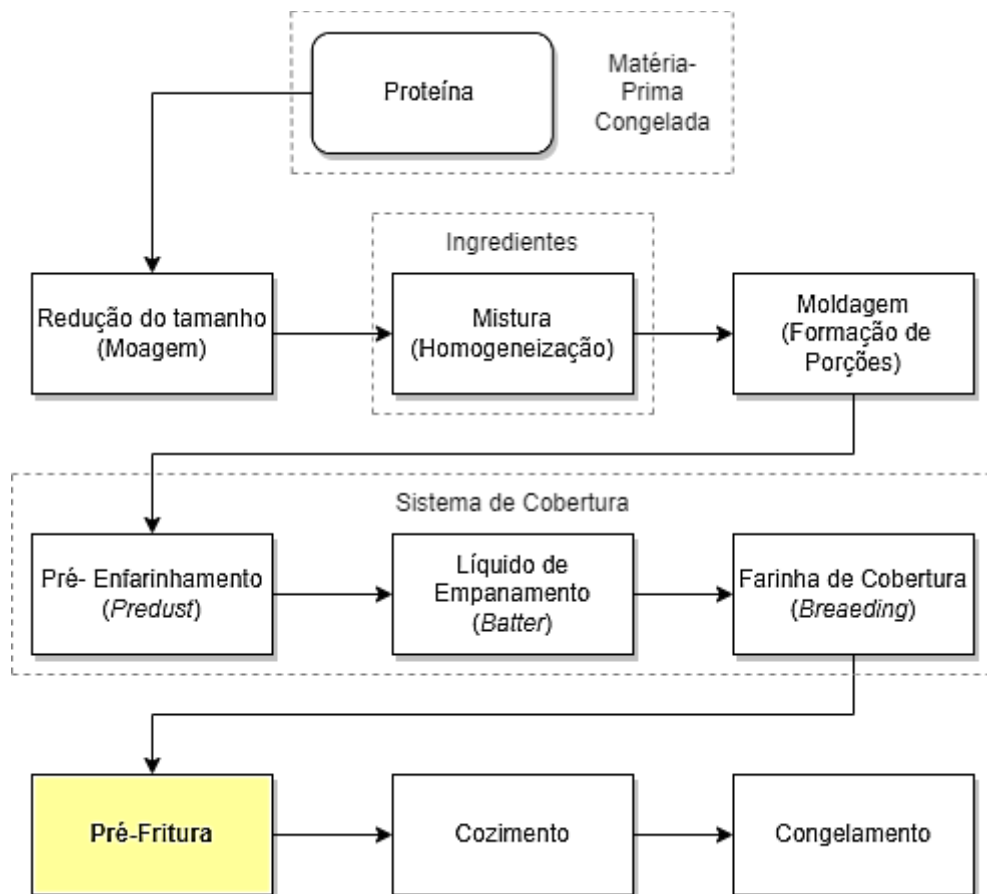
2.3.3 Óleos residuais de fritura da indústria alimentícia

Segundo Barros *et al.* (2020), o empanamento é uma das formas mais comuns dos frigoríficos agregarem valor aos seus produtos, e a demanda por produtos derivados de aves, como os empanados do tipo Steak, estão aumentando por serem fontes de proteína baratas e devido ao estilo de vida da sociedade moderna. A produção de empanados envolve o uso de carne de frango mecanicamente separada (CMS), misturada na sequência com pele de frango e

retalho do peito, cortes de proteína de baixo custo e resgate de itens que seriam desprezados, com possível complementação com proteína vegetal, como derivados de soja (BARROS *et al.*, 2020).

As principais operações que compõem o processamento de produtos empanados estão ilustradas na Figura 6. O contato do óleo é direto com o sistema de cobertura do empanado, em especial com o *breeding* que é a farinha de cobertura final. Segundo Barros *et al.* (2020) o *breeding* pode ser a base de cereal e conter diversos tipos de condimentos, desde farinha de trigo crua a farinha de pão. A operação unitária de fritura baseia-se na imersão do produto em óleo e/ou gordura sob temperaturas entre 180 e 200 °C, por cerca de 20 a 35 segundos (DILL *et al.*, 2009).

Figura 6 - Fluxograma do processamento de produtos empanados



Fonte: Elaboração própria baseada em BARROS (2020).

O óleo mais utilizado na indústria alimentícia para essa finalidade é o óleo de palma, e o intuito dessa pré-fritura é firmar as camadas de cobertura, retirar o excesso da umidade, absorver parte do óleo, além de assegurar estabilidade ao produto frito, conferindo a ele características importantes e desejáveis como, aroma, sabor, cor e a dissolução na boca

(SOORGI *et al.*, 2012).

No Brasil, de 2,5 a 3,5% do óleo vegetal comestível descartado é reciclado (SILVA, 2011). Esse resíduo pode ser reaproveitado de várias maneiras, servindo como matéria-prima para sabões, tintas, óleos para engrenagem, detergentes, ração animal, biodiesel, entre outros (WILDNER; HILLIG, 2012). A utilização de óleos residuais de fritura como matéria-prima, pode reduzir cerca de 60% os custos de produção do biodiesel, diminuindo o uso de fontes de alimento humano e animal (os óleos comestíveis) e o uso de terras agricultáveis (GUPTA *et al.*, 2015). A disposição do ORIA via drenagem (esgoto urbano) ou aterramento sanitário pode causar poluição das águas, do solo e distúrbios nos ecossistemas (YAAKOB *et al.*, 2013).

Segundo Diya'uddeen *et al.* (2012) o óleo de fritura passa por processos que envolvem seu aquecimento, em temperaturas próximas de 200 °C, na presença de oxigênio e água, por tempo variado até que seja descartado, configurando um resíduo. A fritura degrada o óleo por meio das reações de hidrólise, craqueamento térmico e oxidação, favorecendo o aumento da acidez e viscosidade, resultando em uma cor mais escurecida (DIYA'UDDEEN *et al.*, 2012; RODRIGUES, 2016). O contato dos AGs insaturados com o ar (oxigênio), favorece a reação de produção de hidroperóxidos e peróxidos, resultando em compostos voláteis, o que caracteriza o odor de ranço dos óleos de fritura (RAMALHO, 2016; DIYA'UDDEEN *et al.*, 2012; RODRIGUES, 2016).

A presença de água no óleo de fritura pode modificar sua turbidez. A umidade dos alimentos somada ao calor do cozimento favorece a hidrólise dos triglicerídeos aumentando o percentual de AGL, tendo assim uma influência negativa sobre a reação de transesterificação para a obtenção de biodiesel, levando à formação de produtos saponificados, que consome uma parte do catalisador empregado, prejudicando a separação do glicerol do biodiesel e resultando em baixos rendimentos (KIAKALAIEH *et al.*, 2013; RODRIGUES, 2016; YAAKOB *et al.*, 2013).

Vários autores relatam dificuldades típicas da reação envolvendo óleos residuais de fritura, principalmente na transesterificação, tais como: formação de emulsões; saponificação; problemas relacionados a impureza e acidez da matéria-prima; entre outros, mas frequentemente os estudos obtêm rendimentos relevantes, entre 40 e 99,3% (CHRISTOFF, 2007; MACHADO, 2010; SILVA, 2011) e a qualidade do biocombustível obtido atende boa parte das especificações da ANP listadas no ANEXO A.

2.4 CINZAS DE CALDEIRA DE BIOMASSA

As cinzas formadas pela queima de biomassas (lenha, cavaco, briquete, pellets, bagaços, caroços, etc.) são resíduos complexos, de composição química heterogênea, constituídos por partículas como cenosferas, silicatos, e carbono não queimado (CACURO *et al.*, 2015). Segundo o BEN 2021 (EPE, 2021a) a lenha representa 9,7% do consumo de energia do Setor Industrial – Alimentos e Bebidas, 2.359×10^3 toneladas equivalentes de petróleo (1 tep = 0,306 toneladas de lenha). Cerca de 3% da lenha se torna cinzas (BORLINI *et al.*, 2005), o que pode representar $231,27 \times 10^3$ toneladas de cinzas residuais por ano no setor.

As cinzas podem prejudicar o bom funcionamento de uma caldeira, por isso devem ser retiradas com frequência, gerando grandes quantidades de resíduo periodicamente. Após uma avaliação de risco feita por um plano de gestão de resíduos, esse material pode ser destinado a um aterro, à agricultura, ou à construção civil, mas se disposto incorretamente no ambiente pode causar poluição das águas e desequilíbrio dos solos.

Dentre as possibilidades de combustíveis para geração de energia térmica capazes de suprir as demandas de fornos e caldeiras do agronegócio no Paraná, estão: a lenha de reflorestamento de eucalipto, a palha de soja ou de arroz, e o bagaço de cana proveniente da atividade agrícola da região; além do biogás que vem sendo explorado nas atividades de suinocultura. Todavia, atualmente a produção e disponibilidade desses combustíveis tem sido insuficiente para atender demandas constantes, por questões de escala comercial, custo, logística de transportes, e armazenamento. Nesse contexto a lenha se torna o principal combustível para as atividades industriais regionais, e muitas vezes precisa ser obtida de outros estados para suprir essa demanda (PICHELLI, 2017).

No estado a principal produção de lenha vem sendo a de eucalipto, e uma das espécies mais comuns é a *Eucalyptus Saligna* (PARANÁ, 2015; RODIGHIERI; PINTO, 2001). As características das cinzas de lenha de eucalipto têm se mostrado relativamente uniformes, mesmo entre as diferentes espécies. Segundo Borlini *et al.* (2005) a composição química das cinzas de lenha de eucalipto é caracterizada basicamente por maior quantidade de óxido de cálcio (CaO) conhecido como cal virgem, que está relacionada a neutralização de ácidos, e dióxido de silício (SiO₂) conhecido como sílica, que pode ser usado como agente controlador da viscosidade, dessecante e clarificador.

Essas cinzas apresentam ainda quantidades relevantes de K₂O, MgO e SO₃.

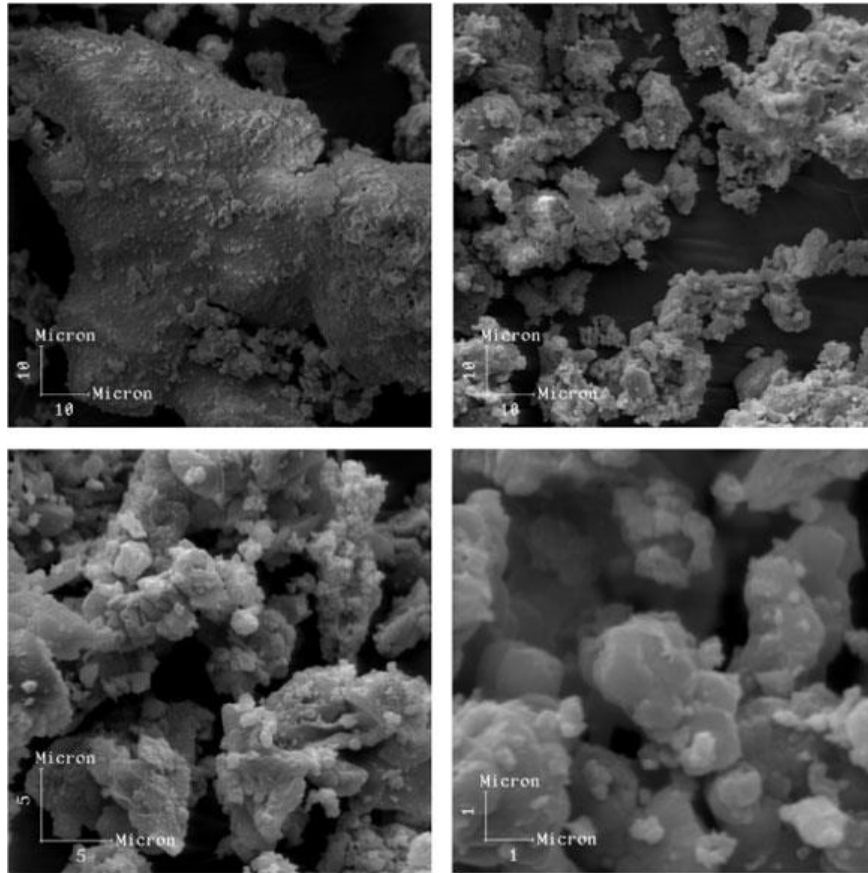
A perda ao fogo de 21,5% (PF) indica uma alta fração de argilominerais (BORLINI *et al.*, 2005). A Figura 7 apresenta essa composição química completa. Através das micrografias apresentada na Figura 8, e de análises complementares Borlini *et al.* (2005) concluíram que a cinza da lenha de eucalipto revela aglomerados de partículas majoritariamente esféricos e porosos, com dimensões médias de 0,15 mm.

Figura 7 - Composição química da cinza da lenha (% peso)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	MnO ₂	Cl	SO ₃	P ₂ O ₅	SrO	PF
16,9	2,7	0,8	7,0	2,4	7,2	32,6	0,39	0,15	4,4	3,7	0,27	21,5

Fonte: Borlini *et al.*, 2005.

Figura 8 - Micrografias da cinza da lenha obtida por microscopia eletrônica de varredura



Fonte: Borlini *et al.*, 2005.

As cinzas podem ser uma alternativa de baixo custo e ambientalmente adequadas para o tratamento do ORIA, devido a seu caráter básico e eficácia no uso como adsorvente (CACURO *et al.*, 2015). Segundo Bonassa (2019), com CCB é possível obter uma redução na acidez de óleos residuais próxima a 52%.

2.4.1 Processo de Adsorção

Segundo Nascimento *et al.* (2014) a adsorção é um processo de transferência de massa, na qual um sólido com partículas porosas concentra em sua superfície alguma substância desejada de um fluido, proporcionando sua separação do fluido, assim os componentes adsorvidos encontram-se na superfície externa do sólido, e quanto maior ela for, mais favorável pode ser a adsorção. A substância acumulada nos poros do sólido é chamada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície do sólido é chamada de adsorvente ou adsorbente

(NASCIMENTO *et al.*, 2014; RUTHVEN, 1984).

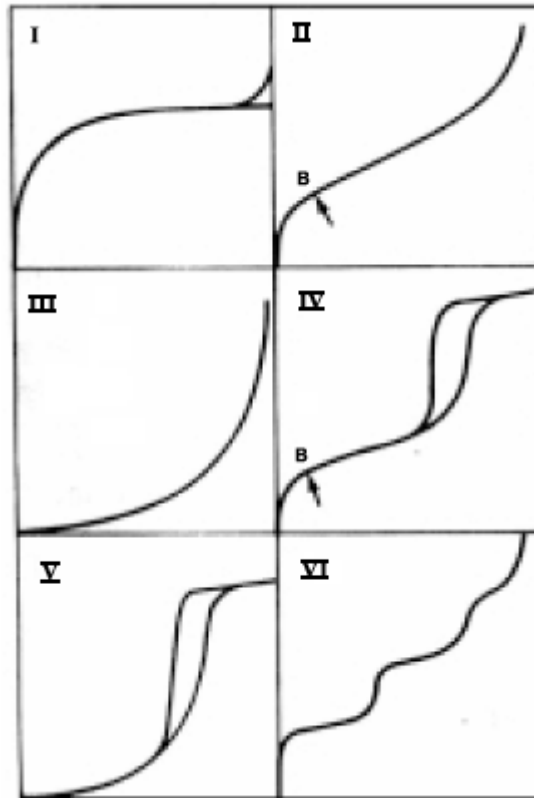
O processo de adsorção pode se dar de duas formas, por quimissorção (adsorção química) e fisissorção (adsorção física). Elas se diferenciam principalmente pela ocorrência e não ocorrência de alterações moleculares nas substâncias envolvidas no processo, respectivamente (TEIXEIRA *et al.*, 2001; YUNES, 1998). A Figura 9 apresenta as características principais desses dois tipos.

Figura 9 - Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química

Adsorção física	Adsorção química
➤ Causada por forças de van der Waals.	➤ Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes.
➤ Não há transferência de elétrons.	➤ Há transferência de elétrons.
➤ Calor de adsorção = 2 - 6 kcal/mol.	➤ Calor de adsorção = 10 - 200 kcal/mol.
➤ Fenômeno geral para qualquer espécie.	➤ Fenômeno específico e seletivo.
➤ A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	➤ A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção.
➤ Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica.	➤ Somente há formação de monocamadas.
➤ Acontece somente abaixo da temperatura crítica.	➤ Acontece também a altas temperaturas.
➤ Lenta ou rápida.	➤ Instantânea.
➤ Adsorvente quase não é afetado.	➤ Adsorvente altamente modificado na superfície.

Fonte: Teixeira *et al.*, 2001; Yunes, 1998.

O efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção pode ser representado por isotermas que mostram a relação entre a quantidade molar de substância adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão (TEIXEIRA *et al.*, 2001). E os tipos mais comuns de isotermas podem ser vistos na Figura 10, onde os sólidos são caracterizados por: Tipo I - com microporosidade; Tipo II - sólidos não porosos; Tipo III e V - as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido; Tipo IV - com poros razoavelmente grandes; Tipo VI - sólido não poroso de superfície quase uniforme (TEIXEIRA *et al.*, 2001; WEBB, 1997). Segundo Gregg *et al.* (1982), a partir desses tipos e características das isotermas é possível classificar os poros do adsorvato por diâmetro como mostrado na Tabela 3.

Figura 10 - Isotermas do Tipo I ao VI

Fonte: Teixeira *et al.*, 2001; Gregg *et al.*, 1982).

Tabela 3 - Classificação dos poros segundo seu diâmetro

CLASSIFICAÇÃO	DIÂMETRO (Å)
Microporos	$\text{Ø} < 20$
Mesoporos	$20 < \text{Ø} < 500$
Macroporos	$\text{Ø} > 500$

Fonte: Teixeira *et al.*, 2001; Gregg *et al.*, 1982.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E REAGENTES

O óleo residual de pré-fritura de empanados (ORIA) e as cinzas de caldeira (CCB) usados foram doados por uma unidade de beneficiamento de aves de uma indústria alimentícia da região oeste do Paraná - Brasil. Na Tabela 4 são listados os materiais e equipamentos usados para obtenção dos ésteres metílicos, aqui denominados de biodiesel. E na Tabela 5 são descritos os principais reagentes utilizados.

Tabela 4 - Materiais e equipamentos

EQUIPAMENTO	MARCA - MODELO
Balança analítica	Bel - M214-AI
Agitador magnético com aquecimento	IKA - C MAG HS 7
Termômetro digital infravermelho	Fermite - TC0069
Bomba de vácuo	Mota - VP290D
Evaporador rotativo	IKA - RV digital
Estufa	Lucadema - Luca 80/480
Papel de filtro qualitativo (folha grande)	Unifil
Capela para exaustão de gases	Spooner - SP60N
Barra magnética média	2 cm
Peneira de análise granulométrica de inox	A Bronzinox - 75 e 300 μ m
Vidrarias (diversas)	-

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 5 - Reagentes utilizados

REAGENTE	MARCA
Álcool etílico absoluto P.A.	SAL - R
Álcool metílico P.A.	SAL - R
Hidróxido de sódio P.A.	Biotec
Hidróxido de potássio P.A.	Biotec

Fonte: Autor, 2022.

3.2 HOMOGENEIZAÇÃO DO ORIA

A amostra de ORIA passou por um processo inicial de homogeneização, que consistiu em aquecê-la sob agitação usando um agitador magnético, à aproximadamente 50 °C por cerca de 5 minutos, até que ficasse completamente fluída. Em seguida, ela foi escoada por uma peneira de análise granulométrica de inox da marca A Bronzinox com tela INOX de abertura de 75 µm para retirar impurezas sólidas, particulados e farináceos provenientes do processo de empanamento da indústria alimentícia.

3.3 ADEQUAÇÃO DAS CINZAS DE CALDEIRA DE BIOMASSA

Essa etapa foi adaptada da metodologia utilizada por Bonassa *et al.* (2019). A amostra de CCB foi seca em estufa à 110 °C durante 24 h, em vidraria larga não volumétrica, aumentando a área de contato para troca térmica. Em seguida a amostra foi moída usando um almofariz e pistilo de porcelana, e peneirada com uma peneira de análise granulométrica de inox da marca A Bronzinox com tela inox de abertura de 300 µm.

3.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO E PRÉ-TRATAMENTO

Em um Erlenmeyer de 250 mL pesou-se cerca de 65 g de ORIA homogeneizado e aqueceu-se até que atingisse 25 °C. Posteriormente, em um vidro de relógio foi pesado 7,5% da massa de óleo, de CCB tratado (m/m). No processo de adsorção, o CCB foi adicionado ao ORIA sob agitação com barra magnética de 2 cm, a aproximadamente 750 rpm por 220 minutos (BONASSA *et al.*, 2019). Em seguida, o óleo com as cinzas passou por um funil de büchner com filtro qualitativo (retenção de partículas de 4 - 12 µm) usando um kitassato adaptado a um sistema de bomba a vácuo para remover as cinzas e as impurezas adsorvidas nela. O processo de adsorção foi conduzido em triplicata.

3.5 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Os parâmetros da reação foram baseados na otimização de transesterificação por catálise alcalina por rota metílica e etílica de Silva (2011), recomendada para óleos residuais de acidez moderada, cerca de 3 mg de KOH g⁻¹ de amostra. Por se tratar de um resíduo

industrial que tipicamente é derivado de óleo de palma, a princípio assumiu-se essa origem para o ORIA, considerando-se a massa molar 849,16 g/mol, calculada no APÊNDICE B. A partir dessa informação foi possível obter as relações molares para os álcoois empregados.

Em Erlenmeyers de vidro de 250 mL pesou-se 50 g de ORIA homogeneizado e 50g de ORIA adsorvido com CCB (aqui denominado de ORIA/CCB), separados e em triplicata para ambas as formas. As amostras foram colocadas uma por vez em aquecimento sob agitação com barra magnética de 2 cm, dentro de uma capela de exaustão de gases, até atingirem a temperatura recomendada para a reação. A preparação da mistura álcool/catalisador ocorreu em um becker de vidro, dissolvendo-se completamente no metanol ou etanol a quantidade de catalisador indicada para cada rota, com o auxílio de um bastão de vidro para agitação, também dentro da capela de exaustão.

Para a produção do biodiesel metílico de ORIA homogeneizado (chamado aqui de BioORIA) primeiramente, foi dissolvido 2% (m/m) de KOH, correspondente a 1 g, em 13,2 g de metanol, razão molar 7:1 (álcool:óleo), para a formação do metóxido. Em seguida a mistura foi adicionada à amostra de 50 g de ORIA, previamente aquecida à 48 °C, sob agitação a aproximadamente 500 rpm, com a vidraria tampada, por 60 minutos.

Ao final da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação onde foi mantida em repouso por 1 hora até a completa separação das fases, glicerol (fase inferior) e ésteres metílicos (fase superior), como mostra a Figura 11. O mesmo procedimento foi repetido para a produção do biodiesel metílico de ORIA adsorvido com CCB (chamado de BioORIA/CCB). Tanto a produção do BioORIA quanto a do BioORIA/CCB foram realizadas em triplicata.

Figura 11 - Repouso de uma das amostras de BioORIA/CCB.



Fonte: Autor, 2022.

Já para a produção do biodiesel etílico de ORIA homogeneizado, foram dissolvidos 2% (m/m) de KOH, correspondente a 1 g, em 19 g de etanol, razão molar 7:1 (alcool:óleo), para a formação do etóxido. Em seguida a mistura foi adicionada à amostra de 50 g de ORIA, previamente aquecida à 35 °C, na rotação de aproximadamente 500 rpm, com a vidraria tampada, por 30 minutos. Também foi repetido o mesmo procedimento para a produção do biodiesel etílico de ORIA adsorvido com CCB.

Ao final dessa reação, é necessária uma etapa de rota- evaporação para a retirada do etanol que dificulta a separação das fases. Este processo foi realizado à pressão reduzida de 100 mmHg, 80 rpm e 80 °C por um período de 20 minutos (SILVA, 2011). Após a retirada do álcool a mistura também foi transferida para um funil de decantação onde ficou em repouso por 1 hora até a separação das fases.

3.6 LAVAGEM E SECAGEM

Após a reação e decantação, o glicerol foi removido, pesado, e reservado para destino adequado. Em seguida o biodiesel passou por um processo de lavagem úmida, para a remoção do excesso de álcool, catalisador, glicerol residual e sabões formados durante a reação. A lavagem ocorreu no próprio funil de separação, com adição de 10 mL de água destilada aquecida a 80 °C, seguido de agitação manual para permitir o melhor contato entre as fases (CHRISTOFF, 2007).

A mistura foi deixada em repouso, à temperatura ambiente, até que esfriasse e a separação ocorresse de forma bem visível. A fase aquosa e mais densa foi retirada por escoamento e armazenada para descarte adequado. Este procedimento foi repetido por cerca de três vezes em cada amostra, com o monitoramento do pH (até que se aproximasse do neutro) e o acompanhamento da transparência da fase inferior. O processo de secagem adotado foi o de Silva (2011), que estudou diversas formas de secagem do biodiesel (sais adsorventes e tratamento térmico) e o processo mais eficiente foi utilizando o evaporador rotativo à pressão reduzida de 100 mmHg, 80 rpm e 80 °C por um período de 60 minutos, equipamento apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Rota evaporador usado para secagem



Fonte: Autor, 2022.

Em seguida, com o biodiesel a temperatura ambiente, pesou-se a amostra,

para obtenção do rendimento mássico utilizando a Equação (1), que expressa o percentual mássico de biodiesel obtido pela massa de ORIA utilizado.

$$\eta = \left(\frac{m_{\text{Bio}}}{m_{\text{ORIA}}} \right) \cdot 100\% \quad (1)$$

Onde:

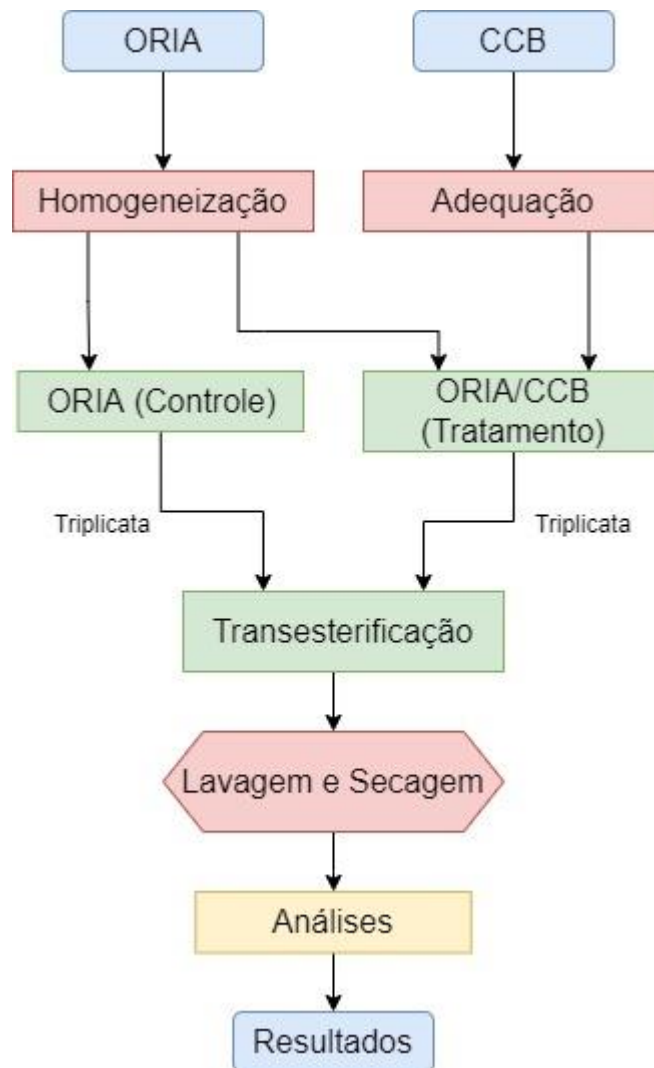
η - Rendimento (%);

m_{BioORIA} ou $m_{\text{BioORIA/CCB}}$ - Massa do biodiesel obtido (g);

m_{ORIA} ou $m_{\text{ORIA/CCB}}$ - Massa do ORIA (g).

De forma resumida, essa pesquisa consistiu na realização do processo em laboratório para a produção de biodiesel de ORIA, que incluiu: a homogeneização do ORIA e pré-tratamento com CCB; a mistura do álcool metílico e etílico com o catalisador (KOH); a reação do ORIA e ORIA/CCB com a mistura álcool/catalisador (reação de transesterificação); a separação entre a fase com ésteres e a fase glicerinada; a lavagem e secagem do biodiesel obtido; e as análises iniciais para verificar os resultados, como esquematizado na Figura 13. A seguir é descrito à metodologia de análise.

Figura 13 - Fluxo do processo de obtenção de BioORIA e BioORIA/CCB



Fonte: Autor, 2022.

3.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

3.7.1 Massa específica a 20 °C

A massa específica do óleo e do biodiesel obtido foi determinada pelo método volumétrico, utilizado por Dib (2010) baseado no método da ASTM D-4052. Com a temperatura do fluido mantida a 20 °C, e usando uma balança analítica tarada com um balão volumétrico de 25 mL calibrado, acrescentou-se o fluido, aferiu-se o volume pelo menisco e obteve-se seu peso. Após esse procedimento, utilizando a Equação (2) foi possível determinar a massa específica do óleo.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (2)$$

Onde:

ρ - Massa específica (kg/m³);

m - Massa da amostra (kg);

v - Volume aferido (m³).

3.7.2 Índice de acidez

O índice de acidez (IA) do óleo e do biodiesel obtido foram determinados por titulação, com base no método da ASTM D-664. Manteve-se a temperatura das amostras acima de 25 °C, para garantir que estejam em fase líquida, e em um Erlenmeyer com capacidade de 250 mL foram pesadas 2 g de amostra. Titulou-se 25 mL de álcool etílico, na presença de 2 gotas de fenolftaleína a 1% m/v, com uma solução de KOH 0,1 mol/L (previamente padronizado com biftalato de potássio - P.A.), até o aparecimento leve da cor rosada.

Em seguida esse álcool foi adicionado ao Erlenmeyer com a amostra, que foi titulada com a mesma solução até a coloração levemente rosada e persistente (SALTARIN, 2013; SILVA, 2011). Em função do volume de solução básica gasta na titulação e a partir da Equação (3), se obtém o IA.

$$IA = \frac{p(v \cdot N)}{m} \quad (3)$$

Onde:

IA – Índice de acidez (mg KOH/g);

N – Normalidade da solução titulante (\pm KOH 0,1 mol/L);

v – Volume gasto da solução titulante em mL;

p – Equivalente-grama da base (56,1056 g);

m – Massa da amostra, em g.

3.7.3 Índice de Saponificação

A obtenção do índice do ORIA e do biodiesel foi feita com base no método da ASTM D-5558 detalhado por Silva (2011). Para a determinação pesou-se 2 g da amostra em um Erlenmeyer 250 mL, as amostras de ORIA foram previamente fundidas, para chegarem ao estado líquido. Em seguida adicionou-se 20 mL de uma solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4% m/v.

Na sequência, usando um Erlenmeyer adaptado a um condensador de refluxo e aqueceu-se o fluido até ebulição branda, durante 30 minutos. Após esse período adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se a mistura a quente com ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da cor rósea. Preparou-se também uma análise em branco, sem a adição de amostras, nas mesmas condições mencionadas. A partir da Equação (4) calculou-se o índice de saponificação, baseado no volume gasto de titulante.

$$IS = \frac{(V_B - V_A) \cdot M_{KOH} \cdot C_{HCL} \cdot f_{HCL}}{m} \quad (4)$$

Onde:

IS - Índice de saponificação (mg de KOH/g de amostra);

V_B - Volume (mL) do ácido clorídrico 0,5 N gasto nas titulações do branco;

V_A - Volume (mL) do ácido clorídrico 0,5 N gasto na titulação da amostra;

m - Massa da amostra (g);

M_{KOH} - Massa molar do KOH;

C_{HCL} - Concentração da solução de HCL;

f_{HCL} - Fator de correção do ácido clorídrico.

3.7.4 Índice de Peróxidos

A determinação do Índice de Peróxidos do ORIA e do biodiesel foi feita com

base no método da AOCS Cd 8-53 descrita pelo Instituto Adolfo Lutz para a análise físico-química de óleos e gorduras (SÃO PAULO, 2008). Pesou-se 5g da amostra em um frasco Erlenmeyer de 250 mL, as amostras de ORIA foram previamente fundidas, para chegarem ao estado líquido. A seguir adicionou-se 30 mL de uma solução ácido acético-clorofórmio 3:2 e agitou-se até a dissolução da amostra. Posteriormente adicionou-se 0,5 mL de uma solução saturada de KI, deixando em repouso ao abrigo da luz por um minuto.

Em seguida acrescentou-se 30 mL de água e 0,5 mL de solução de amido indicadora. Essa mistura foi titulada com constante agitação usando uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 N ou 0,01 N até o completo desaparecimento da coloração azulada. Preparou-se também uma análise em branco, sem a adição de amostras, nas mesmas condições mencionadas. A partir da Equação (5) calculou-se o Índice de Peróxidos.

$$IP = \frac{(V_A - V_B) \cdot N \cdot f \cdot 1000}{m} \quad (5)$$

Onde:

IP - Índice de peróxidos em meq/1000g de amostra;

V_A - Volume da solução titulante gasta para a amostra (mL);

V_B - Volume da solução titulante gasta para o branco (mL);

N - Normalidade da solução titulante;

f - Fator de correção da solução de tiosulfato de sódio;

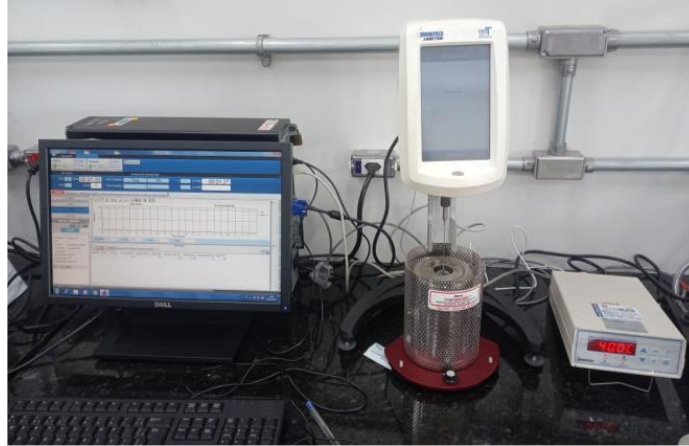
m - Massa da amostra (kg).

3.7.5 Viscosidade Cinemática a 40 °C

Os ensaios de viscosidade do ORIA e do biodiesel obtido foram realizados no viscosímetro da marca Brookfield modelo “DV3T Extra Rheometer”, equipado com uma Thermosel para o aquecimento da amostra à 40 °C, a Figura 14 mostra a imagem do equipamento. Foi aferida a viscosidade dinâmica em centipoise (cP) no sistema CGS de unidades, que é milipascal.segundo (mPa.s), e em seguida encontrou-se a viscosidade

cinemática utilizando a Equação (6).

Figura 14 - Viscosímetro Brookfield - DV3T Extra Rheometer / thermosel



Fonte: Autor, 2022.

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad (6)$$

Onde:

v - Viscosidade cinemática (mm²/s);

μ - Viscosidade dinâmica (m.Pa.s);

ρ - Massa específica encontrada (g/m³).

3.7.6 Análises Termogravimétricas (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimetria e sua derivada são técnicas termo analíticas que resultam em curvas que nos permite analisar, respectivamente: a variação de massa (perda ou ganho) de uma dada amostra em função do tempo ou da temperatura, na presença de um gás de arraste; e a variação de sua derivada primeira (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

Os ensaios termogravimétricos do ORIA e do biodiesel obtido foram realizados no analisador termogravimétrico da marca Perkin Elmer modelo STA 8000. Foram utilizadas 10 mg de amostra por análise em um suporte de amostra de alumina, com amplitude térmica de 30 a 600 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de gás inerte (N₂) de 50

mL/min (CONCEIÇÃO, 2017). Os dados fornecidos pelo equipamento foram tratados em um software de análises de dados científicos. A Figura 15 mostra o equipamento e seu posto de análise.

Figura 15 - Analisador termogravimétrico da Perkin Elmer - STA 8000



Fonte: Autor, 2022.

3.7.7 Análise cromatográfica e quantificação dos ésteres metílicos de AG

Essa análise foi realizada seguindo a metodologia de Torquato (2020). Os ésteres metílicos de AG foram separados em cromatógrafo a gás, com detector de ionização em chama e coluna capilar de sílica fundida Select Fame CP 7420 (100 m, 0,25 mm e 0,25 μm d.i., Agilent J&W), com vazões de 1,10 mLmin⁻¹ para o gás de arraste (He), 40 mLmin⁻¹ para o gás H₂ e 400 mLmin⁻¹ para o ar sintético. Seguindo a metodologia de Torquato (2020), foi assumido a razão de divisão da amostra (split) foi de 1:100. As injeções foram realizadas em triplicatas e o volume das injeções foi de 2,0 μL . A identificação dos AG foi baseada na comparação dos tempos de retenção com os dos ésteres metílicos da mistura padrão contendo os isômeros geométricos dos ácidos linoleico e alfa-linolênico (Sigma Aldrich).

3.7.8 Área específica BET (Brunauer-Emmett-Teller)

A caracterização do material adsorvente, as cinzas de caldeira de biomassa, foi realizada por fisissorção de nitrogênio para análise textural, em equipamento Nova3200e (Marca Quantachrome), na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C), determinando a área específica BET (Brunauer-Emmett-Teller), volume, diâmetro e tamanho de poros. Para análise, a amostra foi submetida à pré-tratamento de 300 °C por 2 horas sob vácuo (BONASSA, 2019).

3.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Tanto a produção do BioORIA quanto a do BioORIA/CCB foram realizadas em triplicata e a maioria das análises foram realizadas também em triplicata, primeiro no óleo, depois no biodiesel. Com a intenção de realizar inferências causais a partir dos resultados, isso é, a partir de um resultado encontrado para uma amostra, realizar a generalização para a população (CHEIN, 2019). Foi aplicado uma Análise de Variância (ANOVA), para a regressão linear simples, aos principais resultados, onde a variável independente é o pré-tratamento do ORIA com o CCB, sobre a hipótese binária de que o coeficiente angular da reta de regressão é zero (não há evidência que o tratamento influencia na variável explicada, estatisticamente falando) ou diferente de zero (onde sim existe evidência de influência do tratamento no resultado). Para todas as análises foi considerado uma significância de 5%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 HOMOGENEIZAÇÃO DO ORIA

No aspecto sensorial foi observado que a amostra de ORIA é de um fluido viscoso, semissólido em temperatura ambiente, como mostra a Figura 16 A sua cor é escura e com odor característico de ranço, devido à extensa utilização na indústria alimentícia e devido a degradação pelo tempo de armazenamento. Na Figura 16 B é possível ver a mesma amostra fundida a 50 °C, o que pode indicar a presença de ácidos graxos saturados de origem animal do steak de frango.

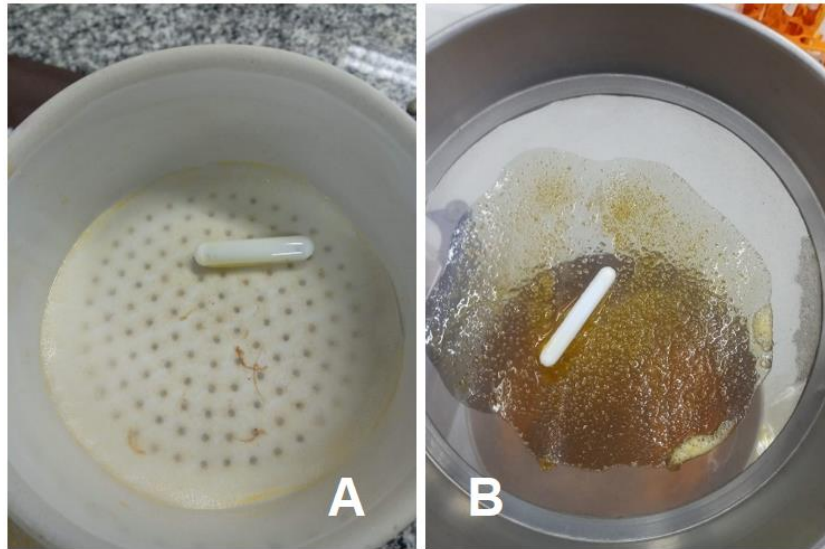
Figura 16 - ORIA a 25 °C (A) e a 50 °C (B)



Fonte: Autor, 2022.

As coletas tinham sedimentos e partículas visíveis, possivelmente provenientes do sistema de cobertura do empanado. Na Figura 17 A é mostrado a filtragem feita no ORIA com filtro qualitativo e bomba a vácuo, arranjo igual ao usado para retirada das cinzas do ORIA/CCB. Em seguida foi feito o escoamento por peneira de 300 μm (Figura 17 B), e ela também reteve bem visualmente os particulados, dispensando o uso do equipamento elétrico. Assim, foi usada a peneira em todas as homogeneizações realizadas no ORIA.

Figura 17 - Filtragem do ORIA (A) e peneira (B)



Fonte: Autor, 2022.

4.2 TRATAMENTO DAS CINZAS E O PROCESSO DE ADSORÇÃO

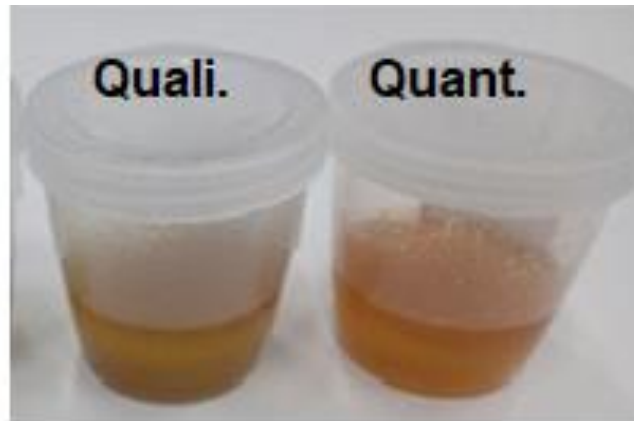
As cinzas de caldeira de biomassa (CCB) precisaram ser secas antes do uso como adsorvente, provavelmente devido ao tempo e condições de armazenamento. Foi retirado da CCB cerca de 6,6% de umidade, o que possivelmente prejudicaria o processo de adsorção e a transesterificação do ORIA/CCB. Essa umidade pode ser evitada caso as cinzas sejam usadas pouco tempo após sua produção e armazenadas próximas à caldeira. Observou-se que, após a adsorção, a filtração comum ou por gravidade seria inviável nesse processo, dadas as dimensões das partículas da cinza. Por esse contexto foi adotado nessa pesquisa a filtração a vácuo.

Além disso, observou-se que a borra retém uma quantidade relevante de ORIA ao final do processo de adsorção. Em média 19,5% do ORIA (cerca de 12,5 g) fica na borra, mesmo ela aparentando estar seca. Pode ser interessante associar uma prensa para obter esse óleo retido. Essa borra também requer análise para seu descarte adequado ou reutilização em algum outro processo para que não se torne um problema ambiental.

No processo de filtração notou-se uma pequena diferença na cor do ORIA/CCB devido a porosidade do filtro usado, o que pode indicar presença de cinzas no óleo tratado. A Figura 18 apresenta um teste feito usando filtro qualitativo e quantitativo. Mesmo assim optou-se pelo uso do filtro qualitativo na obtenção do ORIA/CCB para não encarecer o processo, pois a retirada dessas partículas poderia ser feita na lavagem úmida. É preciso

destacar que, com a mecanização da moagem das cinzas, é possível que elas se fragmentem mais e contamine ainda mais o ORIA/CCB, sendo necessário a adoção do filtro quantitativo.

Figura 18 – ORIA/CCB em filtro qualitativo e quantitativo



Fonte: Autor, 2022.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO CCB PELO MÉTODO BET

Na Tabela 6 é possível ver a área superficial específica (S_{BET}) ($m^2.g^{-1}$), o volume de poros específico (BJH) ($cm^3.g^{-1}$) e o diâmetro médio de poros (BJH) (nm) do CCB, apresentados em comparação com às cinzas de bagaço de cana-de-açúcar proveniente de queima em caldeira, usadas por Bonassa (2019) para obter uma redução próxima a 52% na acidez de óleos residuais, e em comparação ao carvão ativado (referência em adsorção). Ambas as matérias-primas das cinzas são biomassas lignocelulósicas, lenhas e bagaço de cana, que possuem características físico-químicas semelhantes e comportamento equivalente em caldeiras na obtenção de energia térmica (BAZZO, 1995).

Tabela 6 - Caracterização do CCB pelo método de BET

MATERIAL	CARVÃO ATIVADO	CINZAS DE CALDEIRA DE BIOMASSA¹	CCB
Área Superficial Específica (S_{BET}) ($m^2.g^{-1}$)	530 - 560	218,43	160,73
Volume de Poros específico (BJH) ($cm^3.g^{-1}$)	0,01 - 0,16	0,004	0,023
Diâmetro Médio de Poros (BJH) (nm)	mesoporosos (2-50)	2,24	3,41

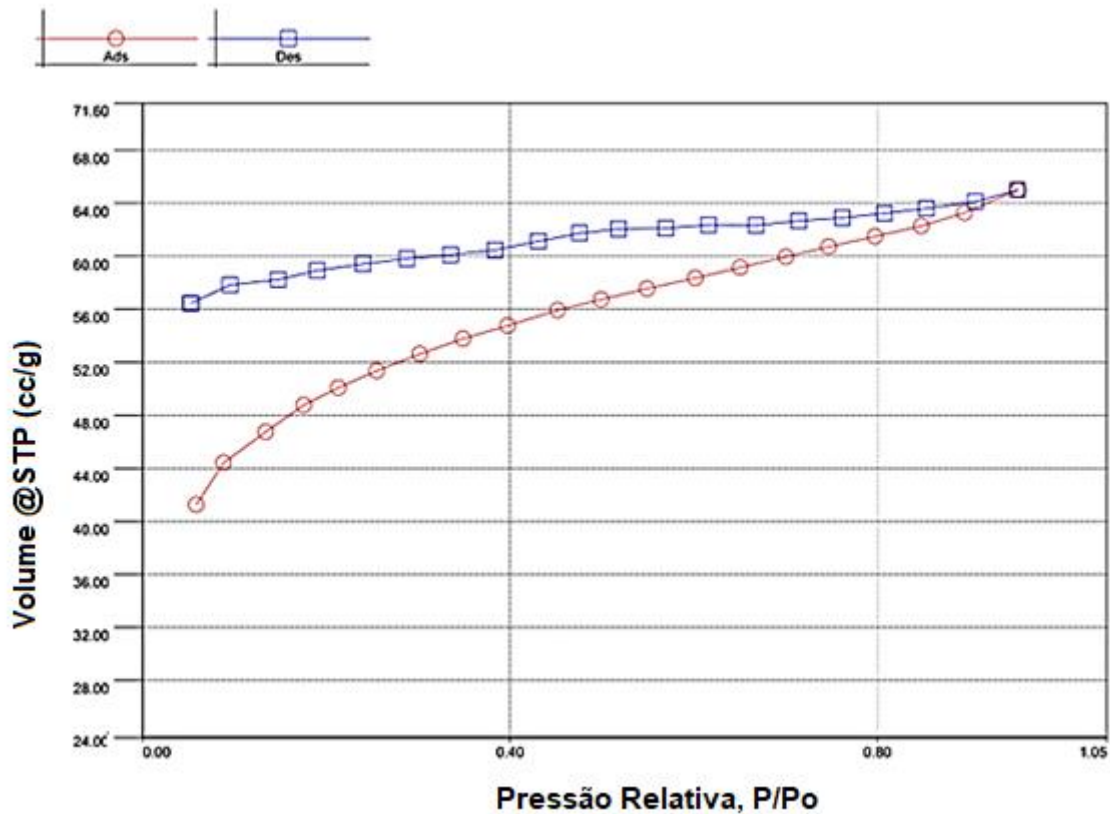
¹Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar proveniente de queima em caldeira.

Fonte: Dados da pesquisa e Bonassa, 2019.

É possível perceber que a CCB possui área superficial específica de $160,73 m^2.g^{-1}$ menor que as cinzas de bagaço de cana e o carvão ativado. Já o volume de poros específico (BJH) de $0,023 cm^3.g^{-1}$ e o diâmetro médio de poros (BJH) de $3,41 nm$ são maiores que as cinzas de bagaço, mas dentro da referência para materiais mesoporosos (2-50 nm). Essas características encontradas favorecem a transferência de massa e o processo de purificação de óleos residuais que possuem ácidos graxos livres de cadeias longas e elevado peso molecular (BONASSA, 2019).

O Gráfico 2 apresenta o comportamento da isoterma de fisissorção de nitrogênio do CCB, que se mostrou semelhante ao observado por Bonassa (2019), também possuindo o fenômeno de condensação capilar, distanciamento e irregularidade das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , se aproximando um pouco do tipo IV da Figura 10, devido a presença de micro e macroporos, em menor quantidade em comparação aos mesoporos. Por efeito de suas fases orgânicas (carbonácea) e inorgânicas (areias), e seus processos de corte e queima sem condições controladas (BONASSA, 2019; MOHEE *et al.*, 2015; PEREIRA *et al.*, 2015; DIÁZ *et al.*, 2015).

Gráfico 2 - Isoterma de fisissorção do CCB



Fonte: Autor, 2022.

4.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Sabe-se que a reação de transesterificação possibilita a melhoria das características físico-químicas dos óleos e gorduras, quebrando as moléculas de triglicerídeos, podendo produzir um combustível semelhante ao diesel, com bom desempenho em motores. Os resultados obtidos demonstraram a melhoria das características físico-químicas do ORIA com a obtenção de éster metílico (Biodiesel).

Observou-se que ambas as amostras de ORIA e ORIA/CCB tiveram um comportamento esperado com a adição da solução de metóxido de potássio, ocorrendo a mudança de cor típica da reação, e sem a formação de emulsão ou sabões. Instantes após o fim da reação, no momento da transferência da amostra para o funil de decantação já era possível ver a separação das fases se formando.

Após o tempo de repouso o glicerol foi drenado, correspondendo em média a 27,73% (BioORIA/CCB) e 30,39% (BioORIA) da mistura óleo e metóxido. O processo de

obtenção do biodiesel por transesterificação gera entre 10 e 20% de glicerol bruto, dependendo da matéria-prima e das condições reacionais (BEATRIZ *et al.*, 2011). Essa diferença pode ter ocorrido devido a presença de substâncias de alto peso molecular que pode ter precipitado junto com o glicerol, como os polímeros provenientes da fritura e as cinzas que podem ter sobrado.

Para a transesterificação com etanol, tanto do ORIA quanto do ORIA/CCB, não houve a separação entre as fases do éster etílico e glicerol. Na Figura 19 A é possível perceber que houve uma mudança na cor da mistura devido a adição da solução catalítica, porém, após a evaporação do álcool não houve a separação das fases. Segundo Silva (2013), isso pode ter ocorrido devido acidez do ORIA, o que pode demandar uma esterificação prévia.

Vários autores relataram dificuldades típicas da reação envolvendo óleos residuais de fritura e Etanol (CHRISTOFF, 2007; FILHO, 2014; SALTARIN, 2013; SILVA, 2010; SILVA, 2011; SOUZA, 2019) tais como: formação de emulsões; saponificação; problemas relacionados a impureza e acidez da matéria-prima; e a instabilidade do etanol. A Figura 19 B mostra que nas amostras não reagidas ocorreu a formação de uma fase semissólida ao fundo, que pode ser o ORIA não reagido se depositando.

Figura 19 - Reação de Etanolise que não ocorreu



Fonte: Autor, 2022.

4.5 LAVAGEM E SECAGEM

Todas as amostras foram purificadas por lavagem úmida, com 3 adições de 10 mL de água à 80 °C, como descrito anteriormente. Também não houve a formação de

emulsões, sabões ou borras nessa etapa em nenhuma amostra. O volume médio de água retirado foi de 30,34 g (BioORIA/CCB) e 26,31 g (BioORIA). Essa água contém resíduos do catalisador, álcool e glicerol, além de resíduos de cinzas, nas amostras tratadas com CCB. De acordo com Grangeiro (2009), as águas de lavagem de biodiesel de fritura mostram maiores valores de pH, turbidez, DQO e DBO se comparadas as águas residuais provenientes do biodiesel de soja.

4.6 RENDIMENTO DA REAÇÃO DE TRASESTERIFICAÇÃO

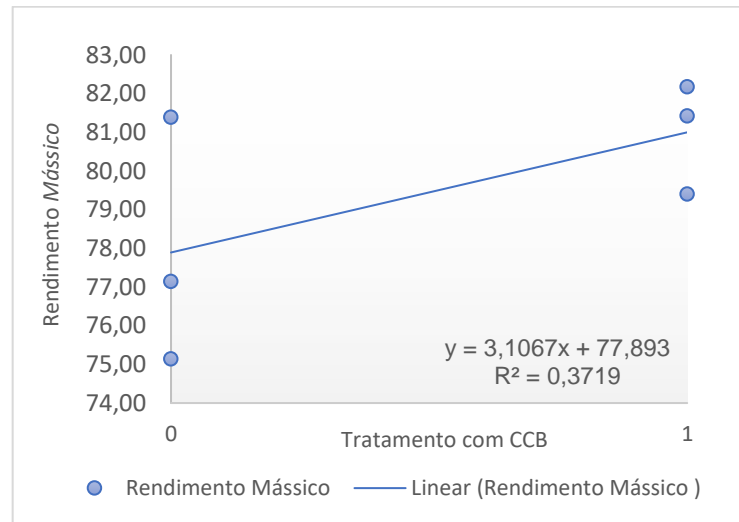
O BioORIA obteve um rendimento mássico de 77,89%, enquanto o BioORIA/CCB obteve 81,00%. Conforme Silva (2011) e Diya'uddeen *et al.* (2012) é possível obter rendimentos ótimos usando a transesterificação metílica de matérias-primas semelhante ao ORIA, com cerca de 99,3%. Mas devido a degradação do ORIA e a possível presença de substâncias oriundas da indústria alimentícia, como aditivos aos empanados, que podem ter provocado uma alta produção de glicerina ou substâncias de mesma densidade, o rendimento de ambas as amostras pode ter sido prejudicado. A Tabela 7 a seguir apresenta o rendimento de cada amostra, e o valor médio obtido.

Tabela 7 - Rendimento Mássico BioORIA e BioORIA/CCB

AMOSTRA	η (%)			Média
	A1	A2	A3	
BIOORIA (%)	81,39	77,14	75,14	77,89 ± 3,19
BIOORIA/CCB (%)	82,17	79,40	81,42	81,00 ± 1,43

Fonte: Autor, 2022.

Apesar do rendimento um pouco abaixo do esperado, empiricamente é possível perceber uma melhora nesse quesito devido ao pré-tratamento do ORIA, possivelmente porque o CCB tenha adsorvido algum percentual de ácidos graxos livres (BONASSA, 2019). Mas no Gráfico 3 a seguir é apresentado a regressão linear da variável explicativa, onde valor-P é de 0,20, então não é possível descartar a hipótese nula isso é, não há evidência que o tratamento influencia na variável explicada, estatisticamente falando.

Gráfico 3 - Análise do Rendimento Mássico

Fonte: Autor, 2022.

4.7. CARACTERIZAÇÃO DO ORIA E BIODIESEL OBTIDO

4.7.1 Massa específica a 20 °C

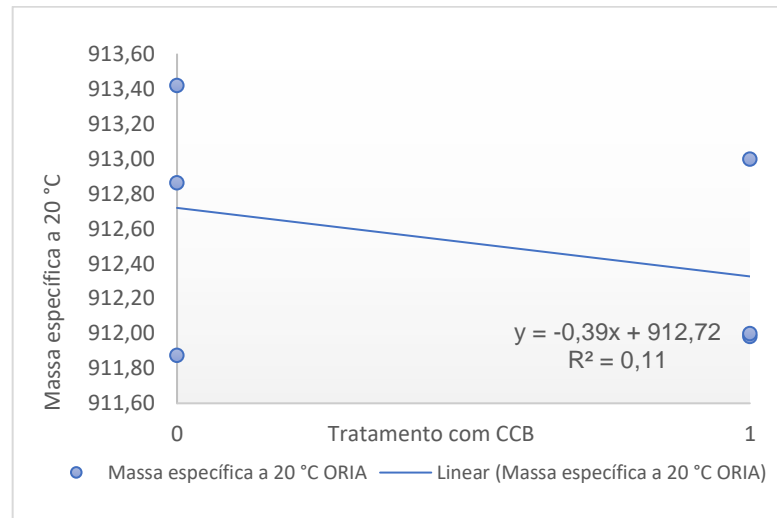
A Tabela 8 apresenta a massa específica média obtida para o ORIA, 912,72 kg/m³ e para o ORIA/CCB, 912,33 kg/m³. O valor é inferior ao limite estabelecido pela ANVISA para óleos de soja (refinado, semi-refinado, degomado e bruto) que, à temperatura de 20 °C, está entre 919 e 925 kg/m³ (BRASIL, 1999). O óleo residual de fritura caracterizado por Silva (2011) obteve 923,4±0,2 kg/m³. Esse resultado para o ORIA e ORIA/CCB provavelmente se deve à degradação do óleo de soja no processo de fritura, o que pode afetar o rendimento da reação de transesterificação.

Tabela 8 - Massa específica a 20 °C do ORIA e ORIA/CCB

AMOSTRA	ρ (kg/m ³)			Média
	A1	A2	A3	
ORIA	912,86	911,87	913,42	912,72 ± 0,78
ORIA/CCB	913,00	911,98	912,00	912,33 ± 0,58

Fonte: Autor, 2022.

No Gráfico 4 a seguir é apresentado a regressão linear da variável explicativa, onde valor-P é de 0,52, então não é possível descartar a hipótese nula.

Gráfico 4 - Análise da Massa específica a 20 °C do ORIA e ORIA/CCB

Fonte: Autor, 2022.

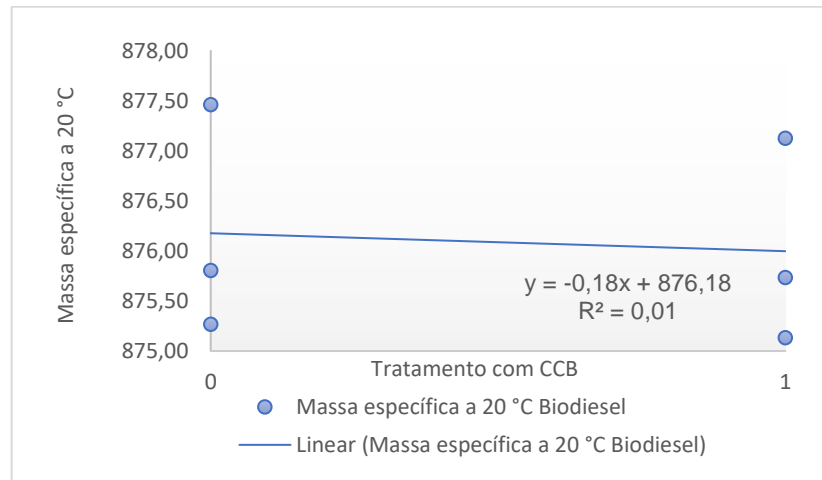
A massa específica a 20 °C do biodiesel obtido pode ser vista na Tabela 9, sendo 876,18 kg/m³ para o BioORIA, e 876,00 kg/m³ para o BioORIA/CCB. O biodiesel metílico obtido por transesterificação alcalina do óleo residual de Silva (2011) obteve um valor próximo, 880,70 kg/m³. Segundo a BRASIL (2014) o biodiesel no Brasil deve ter o valor de massa específica entre 850 e 900 kg/m³. Isso indica que o combustível obtido de ORIA tem potencial para atender às especificações ANP nessa característica.

Tabela 9 - Massa específica a 20 °C do BioORIA e BioORIA/CCB

AMOSTRA	ρ (kg/m ³)			Média
	A1	A2	A3	
BIOORIA	877,46	875,27	875,80	876,18 ± 1,14
BIOORIA/CCB	875,13	877,13	875,73	876,00 ± 1,02

Fonte: Autor, 2022.

No Gráfico 5 a seguir é apresentado a regressão linear da variável explicativa, onde valor-P é de 0,85, então não é possível descartar a hipótese nula.

Gráfico 5 - Análise de Massa específica a 20 °C do BioORIA e BioORIA/CCB

Fonte: Autor, 2022.

4.7.2 Índice de acidez

O Índice de Acidez (IA) expressa a deterioração de óleos e gorduras pela presença de ácidos graxos livres (SÃO PAULO, 2008). Na Tabela 10 é apresentado os valores de IA para as amostras de ORIA e ORIA/CCB, sendo em média 3,65 e 3,09 mgKOH/g respectivamente. O óleo de soja bruto, comumente usado para a produção de biodiesel no Brasil, deve ter o IA próximo a 2,0% (BRASIL, 1999). Já o óleo residual de Silva (2011) obteve IA de 2,65±0,02 mgKOH/g.

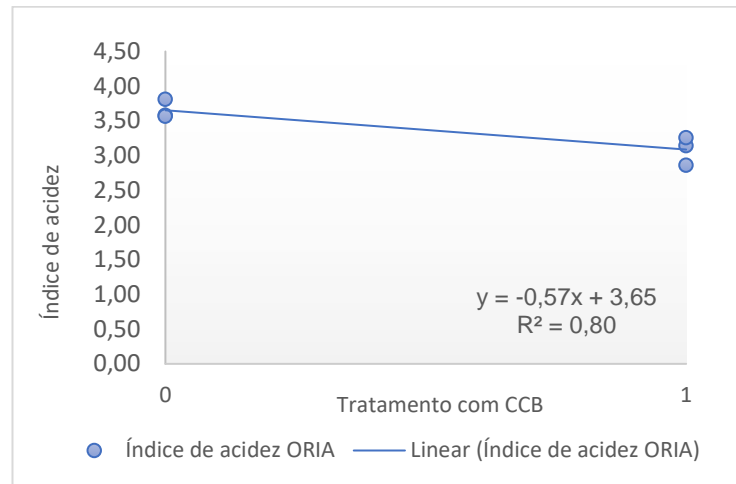
Bonassa (2019) avaliou diversas condições reacionais para o uso de cinzas de caldeira de bagaço de cana como adsorvente na purificação de óleos residuais, em sua melhor condição reacional obteve uma redução de IA que chegou a 52%, e com o emprego de carvão ativado, obteve redução de 49% no IA. O presente estudo teve uma redução de 15% com a adsorção do CCB, devido a elevada acidez, e heterogeneidade das matérias-primas residuais (ORIA e CCB).

Tabela 10 - Índice de Acidez do ORIA e ORIA/CCB
IA (mgKOH/g)

AMOSTRA	A1	A2	A3	Média
ORIA	3,81	3,58	3,57	3,65 ± 0,14
ORIA/CCB	3,14	2,86	3,26	3,09 ± 0,20

Fonte: Autor, 2022.

No Gráfico 6 a seguir é apresentado a regressão linear da variável explicativa, onde valor-P é de 0,02, então é possível descartar a hipótese nula.

Gráfico 6 - Análise do Índice de Acidez do ORIA e ORIA/CCB

Fonte: Autor, 2022.

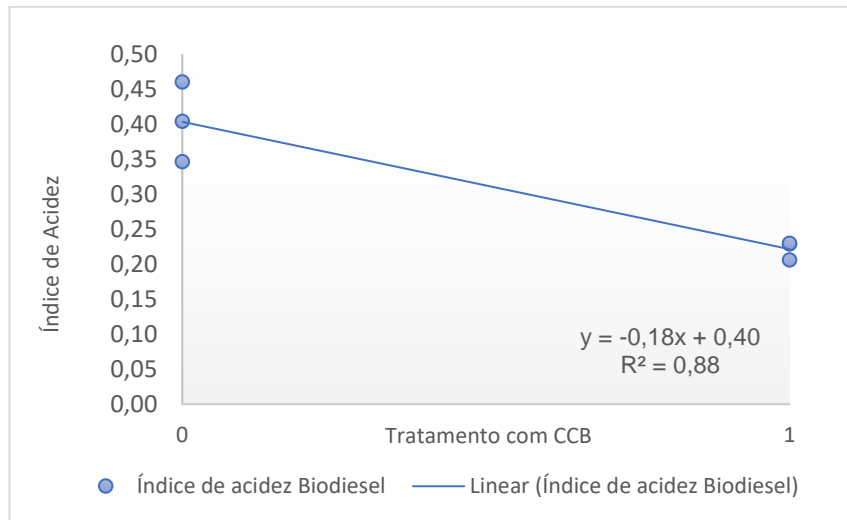
Já o IA das amostras dos ésteres obtidos na reação de transesterificação, após a separação das fases e a purificação, estão apresentados na Tabela 11. O valor médio do IA para as amostras foi de 0,40 mgKOH/g para o BioORIA e de 0,22 mgKOH/g para o BioORIA/CCB. O biodiesel obtido por Silva (2011) obteve IA de 0,29 mgKOH/g. Tais resultados também se encontram dentro dos padrões estabelecidos pela ANP no ANEXO A, que é de 0,50 mgKOH/g, no máximo (BRASIL, 2014).

Tabela 11 - Índice de Acidez do BioORIA e BioORIA/CCB

AMOSTRA	IA (mgKOH/g)			Média
	A1	A2	A3	
BIOORIA	0,40	0,35	0,46	0,40 ± 0,06
BIOORIA/CCB	0,23	0,21	0,23	0,22 ± 0,01

Fonte: Autor, 2022.

É possível perceber que o pré-tratamento do ORIA com o CCB favoreceu a reação de transesterificação proporcionando uma redução de 45% do IA. No Gráfico 7 a seguir é apresentado a regressão linear da variável explicativa, onde valor-P é de 0,01, então é possível descartar a hipótese nula isso é, existe evidência estatística da influência do tratamento no resultado.

Gráfico 7 - Análise do Índice de Acidez do BioORIA e BioORIA/CCB

Fonte: Autor, 2022.

4.7.3 Índice de saponificação

O índice de saponificação (IS) apresenta o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama de amostra, e tem como objetivo analisar a probabilidade de saponificação da amostra, sendo também um indicador da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular (SÃO PAULO, 2008).

A Tabela 12 apresenta os resultados do IS para o ORIA e ORIA/CCB, que são $96,37 \pm 2,03$ e $97,58 \pm 2,86$ mgKOH/g, respectivamente. Os valores obtidos não se apresentaram dentro dos limites determinados pela Anvisa (BRASIL, 1999), de 189 a 195 para óleos de soja, se mostrando um óleo realmente inadequado para o consumo pois possui um baixo percentual de ácidos graxos de baixo peso molecular, isso é, maior a massa molar dos triglicerídeos. O óleo residual de Silva (2011) também obteve IP impróprio, de 199 ± 3 mgKOH/g.

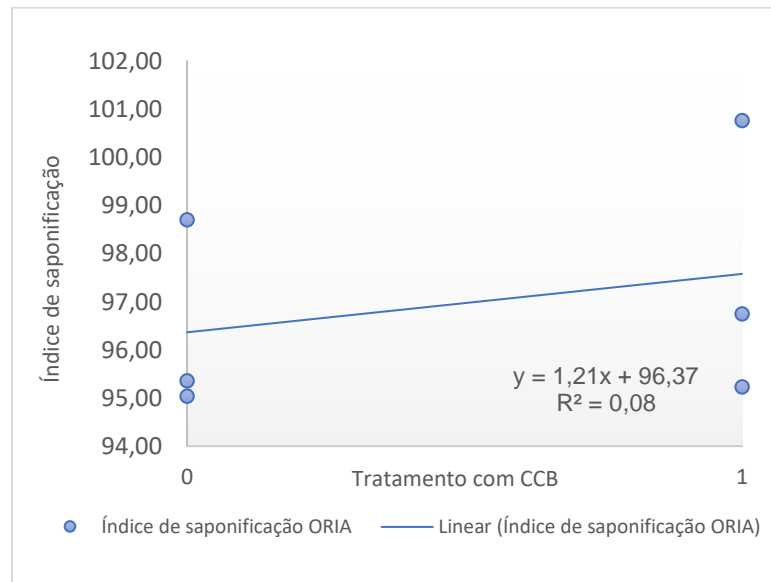
Tabela 12 - Índice de saponificação do ORIA e ORIA/CCB

AMOSTRA	IS (mgKOH/g)			Média
	A1	A2	A3	
ORIA	95,04	95,36	98,70	$96,37 \pm 2,03$
ORIA/CCB	96,74	95,23	100,76	$97,58 \pm 2,86$

Fonte: Autor, 2022.

No Gráfico 8 a seguir é apresentado a regressão linear da variável explicativa, onde valor-P é de 0,58, então não é possível descartar a hipótese nula. Essa análise não se aplica usualmente ao biodiesel.

Gráfico 8 - Análise do Índice de saponificação do ORIA e ORIA/CCB



Fonte: Autor, 2022.

4.7.4 Índice de peróxido

O Índice de Peroxido (IP) determina todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio, os peróxidos ou outros produtos resultantes da oxidação do óleo. É a medida da deterioração oxidativa da amostra em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra ($\text{mEq}\cdot\text{kg}^{-1}$) (SÃO PAULO, 2008).

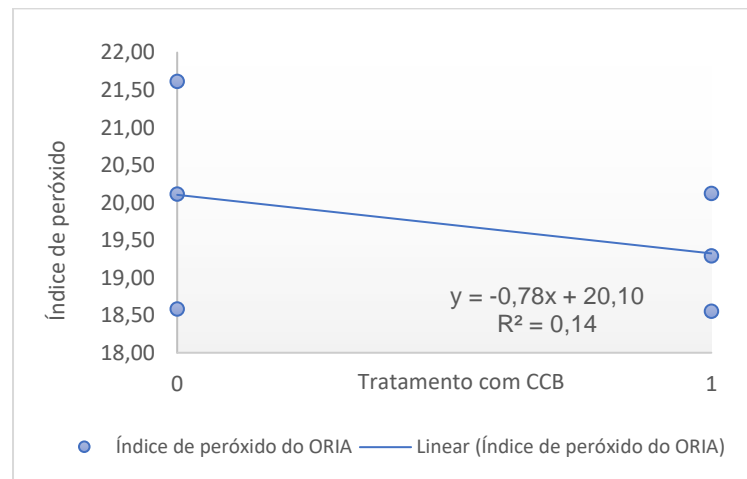
A Tabela 13 mostra o resultado dessa análise para o ORIA e para o ORIA/CCB, que são $20,10 \pm 1,52$ e $19,32 \pm 0,79$ $\text{mEq}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente. Esses valores são bem mais altos do que o recomendado pela Anvisa (BRASIL, 1999), de 10 $\text{mEq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Resultado superior ao de Silva (2011) que foi $14,16 \pm 05$ $\text{mEq}\cdot\text{kg}^{-1}$, devido à alta oxidação da amostra.

Tabela 13 - Índice de peróxido (IP) do ORIA e ORIA/CCB

AMOSTRA	IP (mEq·kg ⁻¹)			Média
	A1	A2	A3	
ORIA	18,58	20,11	21,61	20,10 ± 1,52
ORIA/CCB	18,56	20,13	19,29	19,32 ± 0,79

Fonte: Autor, 2022.

No Gráfico 9 a seguir é apresentado a regressão linear da variável explicativa, onde valor-P é de 0,47, então não é possível descartar a hipótese nula. Essa análise não se aplica usualmente ao biodiesel.

Gráfico 9 - Análises do Índice de peróxido do ORIA e ORIA/CCB

Fonte: Autor, 2022.

4.7.5 Viscosidade Cinemática (VC) a 40 °C

Segundo Silva (2013) a análise da viscosidade revela a medida da resistência ao escoamento, sob ação da gravidade de uma massa de fluido em relação ao seu volume, caracterizando seu atrito interno. Sabe-se que as altas temperaturas, às quais os óleos são submetidos durante o processo de fritura, podem levar a diversas alterações físico-químicas, como a formação de polímeros que podem gerar um aumento dessa resistência ao escoamento (CHRISTOFF, 2007).

A Tabela 14 apresenta os resultados da Viscosidade Cinemática (VC) a 40 °C do ORIA e ORIA/CCB, que são em média $38,07 \pm 0,03$ e $42,20 \pm 0,03$ mm²/s, respectivamente.

Esses valores estão acima do ideal, para o óleo de soja, que é $34 \text{ mm}^2/\text{s}$ (QUEIROZ, 2011). Mas se aproximam, comumente, dos valores encontrados em óleos residuais de fritura recolhidos de lanchonetes e restaurantes, que também são altamente degradados, como o estudado por Silva (2011), com viscosidade cinemática a 40°C de $43,0 \text{ mm}^2/\text{s}$.

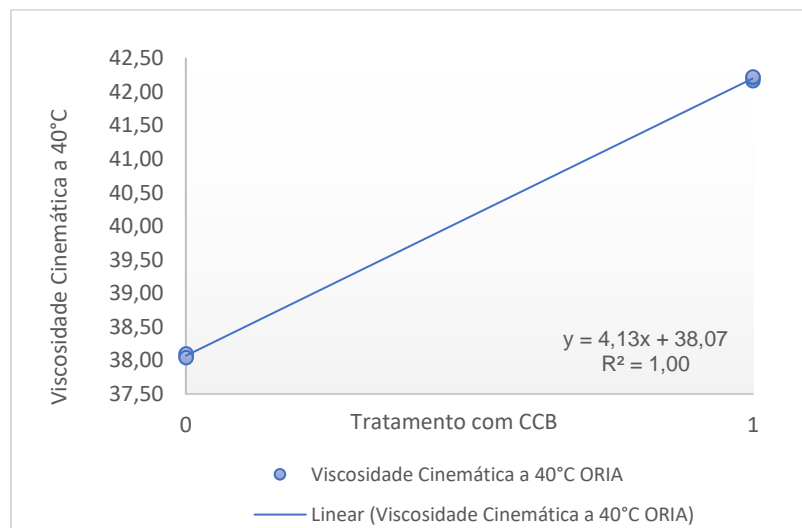
Tabela 14 - Viscosidade Cinemática (VC) a 40°C ORIA e ORIA/CCB

AMOSTRA	VC (mm^2/s)			Média
	A1	A2	A3	
ORIA	38,07	38,10	38,04	$38,07 \pm 0,03$
ORIA/CCB	42,17	42,22	42,33	$42,20 \pm 0,03$

Fonte: Autor, 2022.

No Gráfico 10 a seguir é apresentado a regressão linear da variável explicativa, onde valor-P é de $6,3 \times 10^{-9}$, então é possível descartar a hipótese nula, isso é, quanto ao uso do pré-tratamento, é possível observar um leve aumento na viscosidade, o que pode ter se dado pela presença de micropartículas de CCB no fluido não retidas pelo filtro qualitativo usado.

Gráfico 10 - Análise da Viscosidade Cinemática a 40°C ORIA e ORIA/CCB



Fonte: Autor, 2022.

Como mencionado, a reação de transesterificação é, essencialmente, a redução da viscosidade dos triacilgliceróis presentes em óleos e gorduras, onde as moléculas de triglicerídeos são quebradas em três ésteres, no processo catalítico em meio alcoólico (SILVA, 2011). Assim, o biodiesel obtido deve ter baixa viscosidade quando comparado a sua substância

de origem. Uma matéria-prima de alta viscosidade pode diminuir o rendimento da reação de transesterificação e prejudicar a qualidade do produto, pois essa propriedade está associada ao funcionamento adequado dos sistemas de injeção nos motores diesel (CHRISTOFF, 2007; SILVA, 2011).

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados da Viscosidade Cinemática (VC) a 40 °C do BioORIA e BioORIA/CCB, que são em média $5,23 \pm 0,34$ e $4,85 \pm 0,28$ mm²/s, respectivamente. Esses valores estão dentro das normas da ANP, entre 3,00 e 6,00 mm²/s, e se aproximam do encontrado por Silva (2011) em seu biodiesel metílico com catálise básica obtido de óleo residual, 4,1 mm²/s. Tais resultados mostram que a reação de transesterificação contribuiu para a redução da viscosidade da matéria-prima, tornando-a adequada ao uso como biodiesel, nesse quesito.

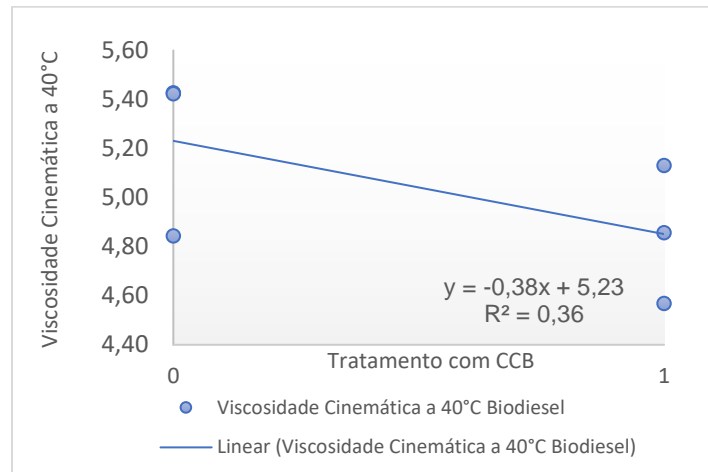
Tabela 15 - Viscosidade Cinemática (VC) a 40 °C do BioORIA e BioORIA/CCB

AMOSTRA	VC (mm ² /s)			Média
	A1	A2	A3	
BIOORIA	4,84	5,43	5,42	$5,23 \pm 0,34$
BIOORIA/CCB	4,86	5,13	4,57	$4,85 \pm 0,28$

Fonte: Autor, 2022.

Sobre o uso do CCB como pré-tratamento, é possível perceber que a viscosidade do BioORIA/CCB foi menor, provavelmente devido a precipitação junto com o glicerol de alguma partícula de CCB não retirada pela filtragem qualitativa, tais partículas podem ter adsorvido ácidos graxos livres ou outras substâncias contaminantes do ORIA representando essa redução (BONASSA, 2019). No Gráfico 11 a seguir é apresentado a regressão linear da variável explicativa, onde valor-P é de 0,21, mas não é possível descartar a hipótese nula.

Gráfico 11 - Análise da Viscosidade Cinemática (VC) a 40 °C do BioORIA e BioORIA/CCB



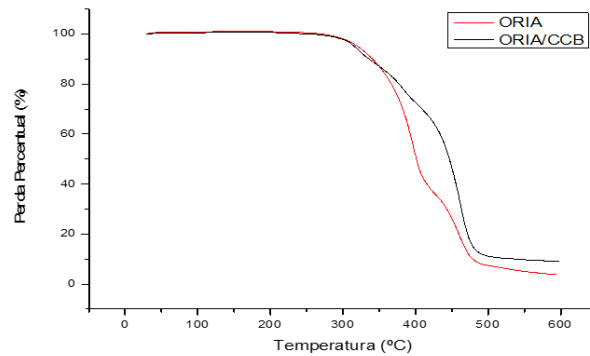
Fonte: Autor, 2022.

4.7.6 Análises Termogravimétricas (TGA) e Termogravimetria Derivada (dTG)

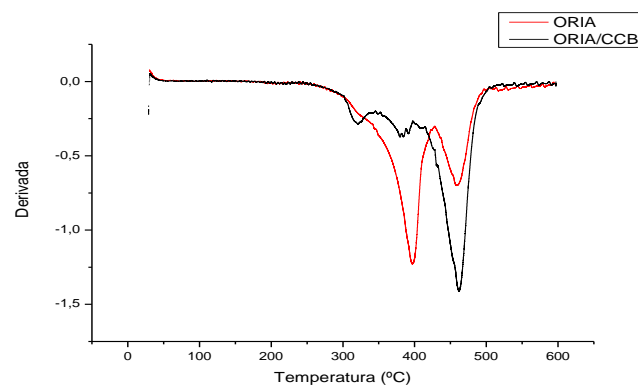
Apesar dessa caracterização não ser obrigatória pela ANP, é interessante analisá-la para, entre outras coisas, identificar a temperatura inicial de degradação do material e suas etapas de decomposição. O Gráfico 12 e o Gráfico 13 apresentam as curvas da TGA e dTG do ORIA e do ORIA/CCB estudado, respectivamente.

O resultado mostra o início da perda de massa em 272 °C para ambas as amostras. O ORIA, curvas na cor vermelha, apresentou duas etapas de perda de massa, em cerca de 397 °C e 460 °C, respectivamente. Já decomposição do ORIA/CCB, curvas em preto, apresentou perda de massa em duas etapas pequenas e uma grande, em cerca de 320 °C, 380 °C e 461 °C, respectivamente. O que indica a heterogeneidade das amostras. A perda total de massa durante a análise ocorreu a aproximadamente 560 °C 96% para o ORIA e 500 °C 91% para o ORIA/CCB.

O comportamento térmico do ORIA se aproxima a estudos feitos com óleos residuais semelhantes, e essa decomposição térmica está associada a volatilização e/ou decomposição dos triglicerídeos, indicando ainda a presença de moléculas grandes e algumas impurezas, o que promove a decomposição máxima do óleo em temperaturas mais elevadas (SILVA, 2011; DANTAS, 2006). Quanto às diferenças entre as curvas do ORIA e ORIA/CCB é possível que as cinzas tenham adsorvido alguns ácidos graxos e impurezas, mas pode ter restado cinzas ou alguma substância dela na amostra, o que pode explicar o terceiro pico mais alongado.

Gráfico 12 - Análises Termogravimétricas do ORIA e do ORIA/CCB

Fonte: Autor, 2022.

Gráfico 13 - Termogravimetria Derivada do ORIA e do ORIA/CCB

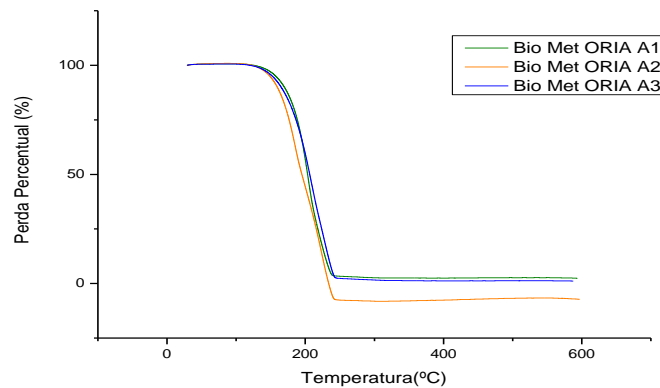
Fonte: Autor, 2022.

Nos Gráfico 14 a Gráfico 17 a seguir, estão as curvas da TGA e dTG do BioORIA e do BioORIA/CCB obtidos, respectivamente. Em cada gráfico foi plotado as análises da triplicata, que revelam a tendência geral da amostra. O resultado mostra o início da perda de massa em 100 °C para ambas os grupos de amostras. O BioORIA, apresentou uma tendência de perda de massa em duas pequenas etapas entre 188 °C e 232 °C. A decomposição do BioORIA/CCB foi semelhante, apresentou uma tendência de perda de massa em duas etapas pequenas, entre de 190 °C e 235 °C. A perda total de massa durante a análise ocorreu a aproximadamente 250 °C e foi de 98% para o BioORIA e BioORIA/CCB.

Os dois grupos de amostras são bem semelhantes, o que indica certa homogeneização da transesterificação, bem como a conversão dos triglicerídeos em ésteres,

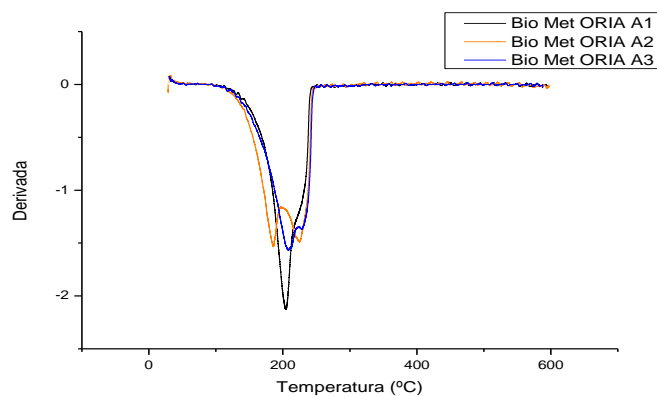
moléculas menores. Esse comportamento térmico do BioORIA e BioORIA/CCB se aproxima de outros biodieseis metílicos de óleo residual, e segundo Silva (2011) essa decomposição pode revelar a ocorrência de formação de compostos secundários na reação térmica do biodiesel, como a formação de peróxidos ou hidroperóxidos, que diminui o tempo de estocagem e qualidade do combustível, podendo prejudicar o sistema de injeção dos motores diesel.

Gráfico 14 - Análises Termogravimétricas do BioORIA

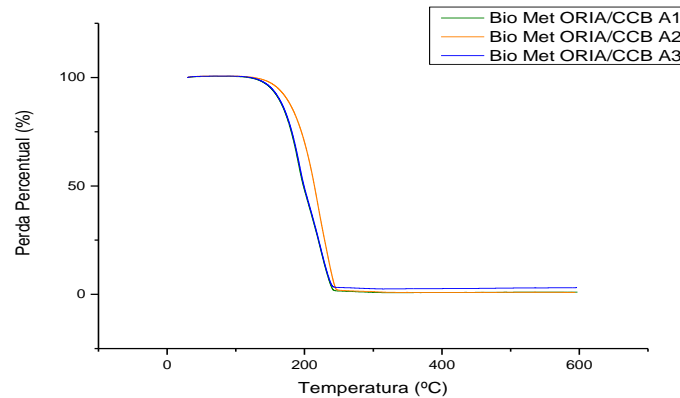


Fonte: Autor, 2022.

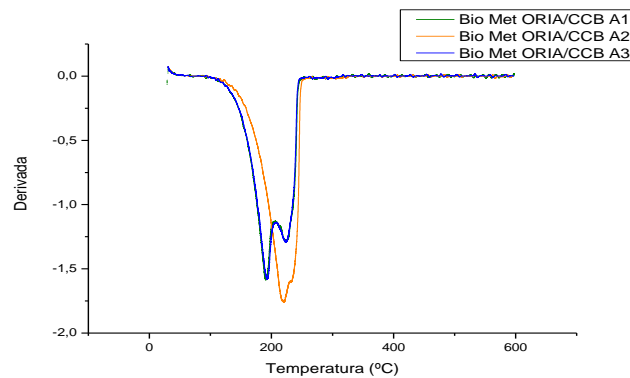
Gráfico 15 - Termogravimetria Derivada do BioORIA



Fonte: Autor, 2022.

Gráfico 16 - Análises Termogravimétricas do BioORIA/CCB

Fonte: Autor, 2022.

Gráfico 17 - Termogravimetria Derivada do BioORIA/CCB

Fonte: Autor, 2022.

4.7.7 Análise cromatográfica e quantificação dos ésteres metílicos de AG

Na Tabela 16 e no Gráfico 18 a seguir, é apresentado a composição percentual em ésteres metílicos de ácidos graxos presentes no ORIA e ORIA/CCB obtidos pela análise. Observa-se muita semelhança entre os valores médios dos óleos com e sem o tratamento com CCB, ambos possuem maiores quantidades dos ácidos oleico, palmítico, linoleico, palmitoleico e esteárico respectivamente, com a presença do ácido graxo *trans* elaidico característico dos processos de hidrogenação. O que indica que essa matéria-prima industrial é de origem de soja e possivelmente hidrogenada e/ou parcialmente hidrogenada.

Pela Tabela 16 também é possível perceber a comparação da composição média do ORIA e ORIA/CCB com os valores de referência indicados pela Anvisa para o óleo

de soja (BRASIL, 1999), e em comparação com a composição do óleo de soja residual de fritura oriundo de comércios, estudado por Sousa (2013), reforçando sua origem. Os óleos estudados aqui são cerca de 31,53% composto por cadeias lipídicas saturadas, e aproximadamente 68,47% composto por cadeias insaturadas, por isso possui alta viscosidade e é impróprio para o consumo.

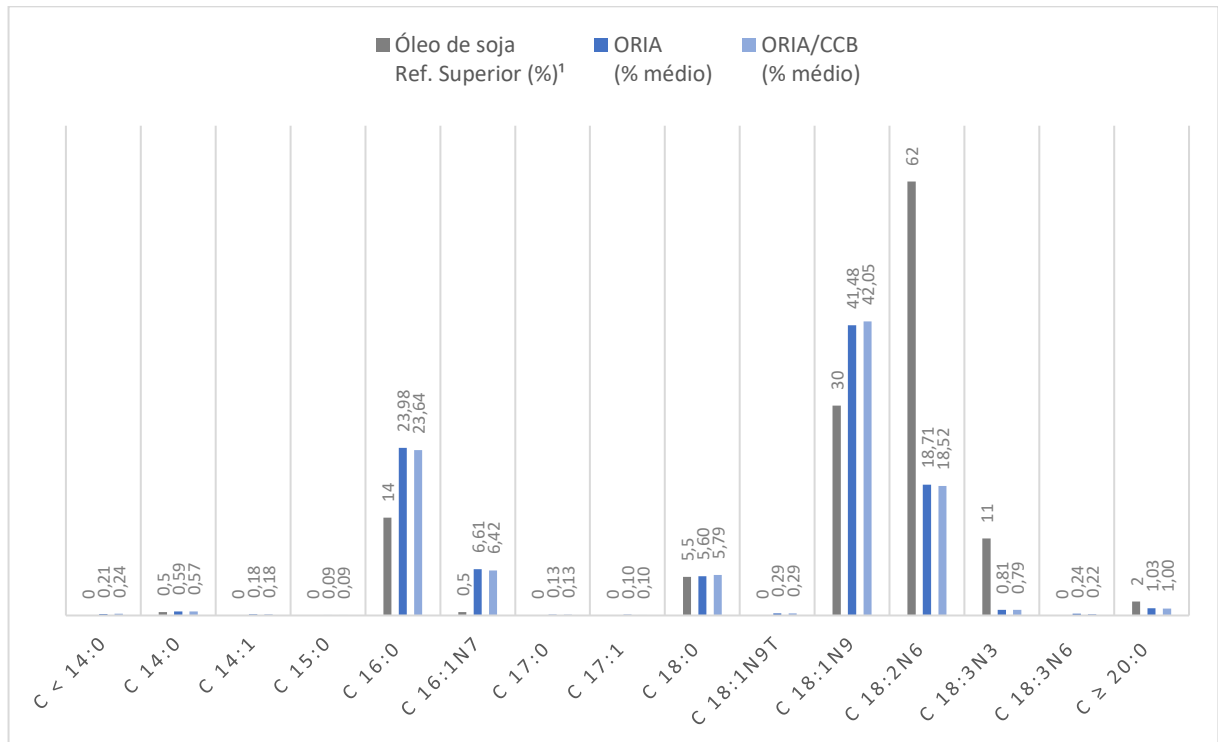
Tabela 16 - Composição percentual de ácidos graxos presentes no ORIA e ORIA/CCB

ÁCIDO GRAXO	NOMENCLATURA USUAL	ÓLEO DE SOJA(%) ¹	ORF(%) ²	ORIA (%MÉDIO)	ORIA/CCB (%MÉDIO)
C < 14:0	-	-	-	0,21	0,24
C 14:0	Ácido mirístico	0,1 - 0,5	1,2	0,59	0,57
C 14:1	Ácido fiseterico	-	-	0,18	0,18
C 15:0	Ácido pentadecílico	-	-	0,09	0,09
C 16:0	Ácido palmítico	7 - 14	20,8	23,98	23,64
C 16:1N7	Ácido palmitoléico	0,1 - 0,5	-	6,61	6,42
C 17:0	Ácido margarica	-	-	0,13	0,13
C 17:1	Ácido cis- 10-Heptadecanóico (IUPAC)	-	-	0,10	0,10
C 18:0	Ácido esteárico	1,4 - 5,5	6,6	5,60	5,79
C 18:1N9T	Ácido elaidico	-	-	0,29	0,29
C 18:1N9	Ácido oleico	19 - 30	41,4	41,48	42,05
C 18:2N6	Ácido linoleico	44 - 62	19,3	18,71	18,52
C 18:3N3	Ácido alfa linolênico	4 - 11	-	0,81	0,79
C 18:3N6	Ácido gama linolênico	-	-	0,24	0,22
C ≥ 20:0	-	0,2 - 2	-	1,03	1,00

¹BRASIL, 1999. ²SOUSA *et al*, 2013.

Fonte: Autor, 2022.

Gráfico 18 - Composição percentual de ácidos graxos presentes no ORIA e ORIA/CCB em comparação com a referência média



¹BRASIL, 1999.

Fonte: Autor, 2022.

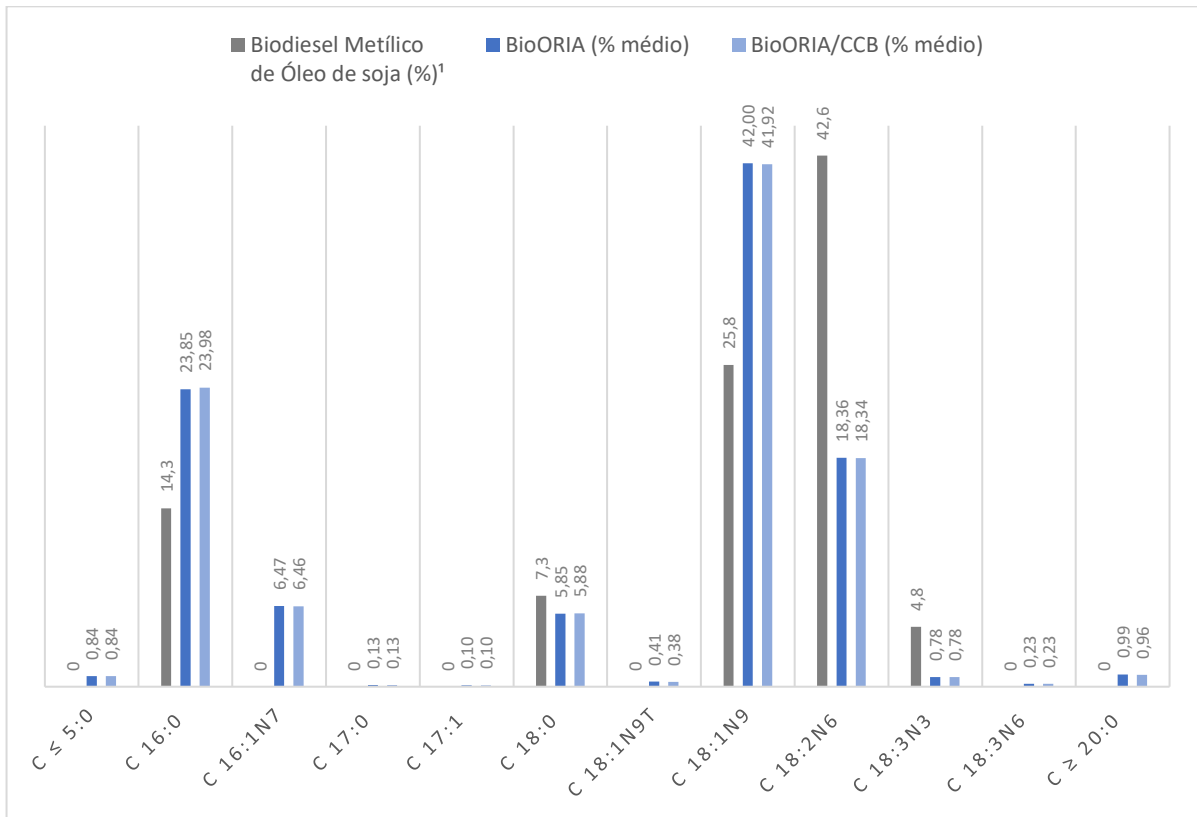
Já nos dados apresentados na Tabela 17 e Gráfico 19, é possível observar que os ácidos graxos com o maior percentual, para ambos os biodieseis, são os mesmos, ácido oleico, palmítico, linoleico, palmitoleico e esteárico respectivamente, com resquícios do ácido graxo *trans* elaidico, e estão em comparação com o biodiesel metílico de Silva (2011), feito a partir de óleo residual de fritura que também tem origem em comércios de alimentos e residências. As diferenças entre ácido oleico e linoleico podem se dar por transgenia ou blends de óleos para uso industrial.

Tabela 17 - Composição percentual de ácidos graxos presentes no BioORIA e BioORIA/CCB

ÁCIDO GRAXO	NOMENCLATURA USUAL	BIODIESEL METÍLICO DE ÓLEO DE SOJA (%)¹	BIOORIA (%MÉDIO)	BIOORIA/CCB (%MÉDIO)
C ≤ 5:0	-	-	0,84	0,84
C 16:0	Ácido palmítico	14,3	23,85	23,98
C 16:1N7	Ácido palmitoléico	-	6,47	6,46
C 17:0	Ácido margarica	-	0,13	0,13
C 17:1	Ácido cis- 10-Heptadecanóico (IUPAC)	-	0,10	0,10
C 18:0	Ácido esteárico	7,3	5,85	5,88
C 18:1N9T	Ácido elaidico	-	0,41	0,38
C 18:1N9	Ácido oleico	25,8	42,00	41,92
C 18:2N6	Ácido linoleico	42,6	18,36	18,34
C 18:3N3	Ácido alfa linolênico	4,8	0,78	0,78
C 18:3N6	Ácido gama linolênico	-	0,23	0,23
C ≥ 20:0	-	-	0,99	0,96

Fonte: Autor, 2022.

Gráfico 19 - Composição percentual de ácidos graxos presentes no BioORIA e BioORIA/CCB



Fonte: Autor, 2022.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho foi realizada a homogeneização do ORIA, a preparação do CCB e o pré-tratamento do ORIA com CCB. A amostra de ORIA foi aquecida à 50 °C por 5 minutos sob agitação, e escoada por uma peneira de 75 µm de abertura. A amostra de CCB foi seca em estufa à 110 °C durante 24 horas, e moída obtendo partículas menores que 300 µm. No pré-tratamento, foi adsorvido 7,5% (m/m) de CCB no ORIA a 25 °C sob agitação de 750 rpm por 220 minutos, em seguida o fluido foi escoado em filtro qualitativo, com retenção de partículas de 4 - 12 µm obtendo assim o ORIA/CCB.

Posteriormente, foi feita a caracterização do CCB, do ORIA, e do ORIA/CCB obtido, e avaliou-se o tratamento quanto a melhoria das características do óleo residual. Na caracterização do CCB obteve-se que a área superficial específica era 160,73 m².g⁻¹, o volume específico de poros 0,023 cm³.g⁻¹ e o diâmetro médio de poros 3,41 nm. A Tabela 18 apresenta o resumo das características do ORIA e ORIA/CCB em comparação com o óleo de soja bruto.

Tabela 18 - Resumo das características do ORIA e ORIA/CCB

CARACTERÍSTICA	ÓLEO DE SOJA BRUTO ¹	ORIA	ORIA/CCB
MASSA ESPECÍFICA A 20 °C (kg/m ³)	919 - 925	912,72 ± 0,78	912,33 ± 0,58
ÍNDICE DE ACIDEZ (mgKOH/g)	2,0%	3,65 ± 0,14	3,09 ± 0,20
ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO (mgKOH/g)	189 - 195	96,37 ± 2,03	97,58 ± 2,86
ÍNDICE DE PERÓXIDO (meq.kg ⁻¹)	< 10	20,10 ± 1,52	19,32 ± 0,79
VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40 °C (mm ² /s.)	34 ⁽²⁾	38,07 ± 0,03	42,20 ± 0,03

¹Obtido de Brasil (1999). ²Obtido de QUEIROZ, 2011

Fonte: Autor, 2022.

Nesse estudo também foi realizada a síntese do biodiesel, sua purificação e caracterização. Dissolveu-se 2% (m/m) de KOH em metanol a 7:1 (alcool:óleo), formando

metóxido. Em seguida adicionou-se a mistura ao ORIA e ORIA/CCB, previamente aquecidos à 48 °C, 500 rpm, por 60 minutos em vidraria tampada. Após esse período ocorreu a decantação por 1 hora, e a lavagem se deu adicionando cerca de 15% (m/m) de água destilada à 80 °C no BioORIA e BioORIA/CCB, e seguiu-se a separação da água por escoamento, por 3 vezes. A secagem foi feita utilizando o evaporador rotativo à pressão reduzida de 100 mmHg, 80 rpm e 80 °C por um período de 60 minutos. O BioORIA obteve um rendimento médio mássico de 77,89%, enquanto o BioORIA/CCB obteve 81,00%, ambos tiveram especificações técnicas dentro das normas da ANP como mostra a Tabela 19 a seguir.

Tabela 19 - Resumo das características do BioORIA e BioORIA/CCB

CARACTERÍSTICA	BIODIESEL REFERÊNCIA ¹	BioORIA	BioORIA/CCB
MASSA ESPECÍFICA A 20 °C (kg/m ³)	850 - 900	876,18 ± 1,14	876,00 ± 1,02
ÍNDICE DE ACIDEZ (mgKOH/g)	0,50	0,40 ± 0,06	0,22 ± 0,01
VISCOSIDADE CINEMÁTICA 40 °C (mm ² /s)	3,0 a 6,0	5,23 ± 0,34	4,85 ± 0,28

¹Obtido de BRASIL (2014).

Fonte: Autor, 2022.

Na análise termogravimétrica e sua derivada para os óleos obteve-se que o início da perda de massa foi em 272 °C para ambas as amostras, apresentando duas etapas de perda de massa para o ORIA e duas etapas pequenas e uma grande para o ORIA/CCB, entre 320 e 461 °C, indicando a presença de moléculas grandes e algumas impurezas. No biodiesel obtido identificou-se o início da perda de massa em 100 °C, com perda de massa em duas pequenas etapas entre 188 °C e 235 °C para ambos os grupos de amostras, o que pode revelar a ocorrência de formação de compostos como peróxidos ou hidroperóxidos (SILVA, 2011). A cromatografia nas amostras de óleo e biodiesel mostrou que ambos possuem maiores quantidades dos ácidos oleico, palmítico, linoleico, palmitoleico e esteárico respectivamente, com a presença do ácido graxo trans elaidico o que indica que essa matéria-prima industrial é de origem de soja e possivelmente hidrogenada e/ou parcialmente hidrogenada.

Mesmo com os altos valores de P, que tem relação com a baixa amostragem, é possível perceber que com a realização do pré-tratamento usando CCB observou-se uma

melhoria discreta nas características físico-químicas analisadas, mas que ainda não estão dentro dos parâmetros do óleo de soja bruto. Já quanto a acidez, houve uma melhoria significativa, obtendo uma redução de 15% em comparação com o ORIA, essa é uma característica importante para o sucesso e rendimento da reação de transesterificação, bem como para a estocagem e utilização do combustível.

Apesar da reação etílica não ter ocorrido, devido as dificuldades inerentes à reação de transesterificação entre esse álcool e óleos residuais degradados, da reação metílica foi possível obter indícios de viabilidade técnica e qualidade do combustível. É importante ressaltar que a partir da matéria-prima, com e sem tratamento foi possível sintetizar o biodiesel e tratá-lo após a reação, sem saponificação aparente e com rendimento mássico satisfatório. Assim, esse processo tem potencial para reduzir o custo de produção do biodiesel, e minimizar os problemas ambientais associados ao descarte desses resíduos (ORIA e CCB), visando uma redução futura dos gastos com combustível da frota de caminhões da indústria doadora das amostras.

Outras análises ainda podem ser feitas no ORIA e no biodiesel obtido por esses processos apresentados, e discutidas em trabalhos futuros, como cinza sulfatada, teor de água e de metais, e estabilidade oxidativa. Poderia ser feito também uma otimização da adsorção com essas matérias-primas. Além de caracterizar o CCB com o MEV e DRX. Mas, como estudo inicial do ORIA e CCB como matéria-prima de uma unidade de beneficiamento de aves do município de Matelândia/PR – Brasil, os resultados se mostraram promissores.

REFERÊNCIAS

ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. **Estatística**. São Paulo/SP: ABIOVE, 2022. Disponível em: <https://abiove.org.br/estatisticas/>. Acesso em: 20 de out. 2022.

ABRAPALMA - Associação Brasileira de Produtores de Óleo de Palma. **Óleo da palma no dia a dia**. [2015] Disponível em: <http://www.abrapalma.org/pt/oleo-da-palma-no-dia-a-dia/> Acesso em: 20 de fev. 2022.

APROBIO - Associação dos Produtores de Biocombustíveis do Brasil. **Óleo de Palma no Brasil e suas potencialidades para as indústrias de alimentos, biodiesel e cosméticos**. 2017. Disponível em <https://aprobio.com.br/noticia/oleo-de-palma-no-brasil-e-suas-potencialidades-para-as-industrias-de-alimentos-biodiesel-e-cosmeticos>. Acesso em: 20 de out. 2022.

BARROS, E. L. S.; BARROSO, N. G.; CAMELO-SILVA, C.; SANCHES, M. A. R.; VERRUCK, S.; VIDIGAL, M. C. T. R. Tecnologias envolvidas no processamento de empanados. In: **Avanços em ciência e tecnologia de alimentos**. Volume 2, Edição 1, dez, 2020. 508P.

BAZZO, Edson. **Geração de vapor**. Editora da Universidade Federal de Santa Catarina, 1995

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Revista Química Nova**, v.34, n.2, p.306-319, 2011.

BONASSA, G.; SCHNEIDER, L. T.; TELEKEN, J. G. Avaliação do potencial das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar no tratamento de óleo residual. **Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 34, n. 2, p. 209-216, abril-junho, 2019.

BORLINI, M. C.; SALES, H. F.; VIEIRA, C. M. F.; CONTE, R. A.; PINATTI, D. G.; MONTEIRO, S. N. Firewood ash for application in red ceramic. part I: characteristics of the ash. **Revista Cerâmica**, v51, p.192-196, 2004.

BRASIL, ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **ANP faz audiência pública sobre especificações e controle de qualidade do biodiesel**. 2022a Disponível em: https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/anp-faz-audiencia-publica-sobre-especificacoes-e-controle-de-qualidade-do-biodiesel. Acesso em: 08 mar. 2022.

BRASIL, ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. **Especificação do Biodiesel**. 2014. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>. Acesso: 4 jan. 2022.

BRASIL, ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Seminário Nacional de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos. 2021** Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/aceso-a-informacao/agenda-eventos/seminario-nacional-de-biocombustiveis-e-qualidade-de-produtos>. Acesso em: 18 mar. 2022.

BRASIL, ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Painel Dinâmico de Produtores de Biodiesel**. 2022e. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiOTlkODYyODctMGJjNS00MGlyLWJmMWItNGJlNDg0ZTg5NjBlliwiidCI6IjQ0OTlmNGZmLTI0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzIxMyJ9&pageName=ReportSection8aa0cee5b2b8a941e5e0%22>. Acesso em: 20 de fev. 2022.

BRASIL. Governo Federal. **MME reafirma o acerto da decisão do CNPE de manter o teor de biodiesel no diesel em 10% ao longo de 2022**. 2022b Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mme-reafirma-o-acerto-da-decisao-do-cnpe-de-manter-o-teor-de-biodiesel-no-diesel-em-10-ao-longo-de-2022>. Acesso em: 20 de fev. 2022.

BRASIL, Governo Federal. **Indicadores Brasileiros para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**. 2022c. Disponível em: <https://odsbrasil.gov.br/>. Acesso em: 18 mar. 2022.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, p. 8-13, 14 jan. 2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Diagnóstico da Produção Sustentável da Palma de Óleo no Brasil**. Brasília: Mapa/ACE, 2018. 58 p.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Análise de conjuntura dos biocombustíveis Ano 2021**. Brasília, DF, agosto de 2022d.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999**. Brasília, DF. 1999.

CACURO, T. A.; WALDMAN, W. R. Cinzas da Queima de Biomassa: Aplicações e Potencialidades. **Revista Virtual de Química**, v.7, p.2154-2165, 2015.

CHEIN, F. **Introdução aos modelos de regressão linear: um passo inicial para compreensão da econometria como uma ferramenta de avaliação de políticas públicas**. Brasília: Enap, 2019.

CAMPESTRE. **Óleo de Palma – Ficha Técnica**. 2017. Disponível em: <https://www.campestre.com.br/oleos-vegetais/oleo-de-palma/oleo-de-palma-ficha-tecnica/>. Acesso em: 20 mar. 2022.

CHINO, D. **Óleo de palma na Amazônia: energia sustentável ou risco de desmatamento**. 2022. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/materia-prima/dende/oleo-de-palma-na-amazonia-energia-sustentavel-ou-risco-de-desmatamento-290322>. Acesso em: 05 de abr. 2022.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. estudo de caso: Guaratuba, litoral Paranaense**. 2006. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC, Instituto de Engenharia do Paraná – IEP, Curitiba, 2007.

CONCEIÇÃO, R. C. **Estudo da avaliação térmica e oxidativa do óleo, biodiesel e de misturas biodiesel/diesel de espécies amazônicas**. 2017. 97f. Tese (Doutorado) - Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, AM, 2017

DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (*Zea mays* L.)**. 2006. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PB, 2006.

D'ARCE, M. A. B. R. O processamento industrial do óleo vegetal e do farelo. **Visão Agrícola**. n.5 p.140-141. jan/jun 2006.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: IQSC, 2012.

DÍAZ, J. M. R.; GARCÍA, J. O. M.; SÁNCHEZ, L. R. B.; SILVA, M. G. C.; SILVA, V. L.; PÉREZ, L. E. A. Comprehensive Characterization of Sugarcane Bagasse Ash for Its Use as an Adsorbent. **BioEnergy Research**, v.8, n.4, p.1885-1895, 2015.

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 motogerador**. 2010. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Ilha Solteira, SP, 2010.

DILL, D. D.; SILVA, A. P., LUVIELMO, M. M. **Processamento de empanados: sistemas de cobertura**. Estudos tecnológicos, v.5, p. 33-49, 2009.

DIYA'UDDEEN, B. H. *et al.* Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: a review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 9, n. 3, p. 164-179, May 2012.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional (2020/2021)**. 2021a. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-596/BEN2021.pdf>. Acesso em: 8 fev. 2022.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. **Mudanças climáticas e Transição energética**. 2021b. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/clima-e-energia#:~:text=%5BPor%20que%20a%20temperatura%20m%C3%A9dia,a%20ver%20com%20aquecimento%20global%3F%5D&text=A%20temperatura%20m%C3%A9dia%20do%20planeta,at%C3%A9%20o%20final%20desse%20s%C3%A9culo>. Acesso em: 10 fev. 2022.

FILHO, S. C. S. **Aproveitamento dos óleos de fritura do município de São Paulo para obtenção de biodiesel**. 2014. 134f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014

FOOD INGREDIENTES BRASIL. **Óleo de palma e derivados para a indústria de alimentos**. Disponível em: https://revista-fi.com.br/upload_arquivos/201606/2016060140375001466789854.pdf. Acesso em: 20 de fev. 2022.

GRANGEIRO, R. V. T. **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel**. 2009. 53f. Dissertação (Mestrado). Centro Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa - PB, 2009.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; Adsorption, Surface Area and Porosity; **Academic Press**, London, p.41, 1982.

GROBA, P. **Biocombustíveis: aliados do Brasil na transição para a energia limpa**. [2018]. Disponível em: <https://ubrabilio.com.br/2018/08/30/biocombustiveis-aliados-do-brasil-na-busca-da-transicao-para-a-energia-limpa/>. Acesso em: 05 de fev. 2022.

GUPTA, A. R; YADAV, S. V; RATHOD, V. K. Enhancement in biodiesel production using waste cooking oil and calcium diglyceroxide as a heterogeneous catalyst in presence of ultrasound. **Fuel**, v. 158, p. 800-806, 2015.

HOMMA, A. K. O. **Cronologia do cultivo do dendzeiro na Amazônia**. Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2016. 48 f.

KIAKALAEH, A. T.; AMIN, N. A. S.; MAZAHERI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v. 104, p. 683-710, 2013.

KNOTHE, G. *et al.* **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006. 352 p.

KUCK, Denis. **Fome no Brasil pode sentir efeitos da guerra na Ucrânia**. 2022. Disponível em: <https://valor.globo.com/brasil/noticia/2022/04/05/fome-no-brasil-pode-sentir-efeitos-da-guerra-na-ucrania.ghtml>. Acesso em: 05 Abr. 2022.

MACEDO, F. **Biodiesel: remuneração do setor é 16% superior ao da média da agroindústria**. 2022. Disponível em: <https://www.canalrural.com.br/alianca-da-soja/biodiesel-remuneracao-setor-agroindustria/>. Acesso em: 10 abr. 2022.

MACHADO, A. B. **Caracterização de Sistemas Envolvidos nos Processos de Purificação de Biodiesel**. 2010. 180f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2010.

MANDARINO, J. M. G.; HIRAKURI, M. H.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. [recurso eletrônico]: 2.ed. Londrina: Embrapa Soja, 2015.

MOHEE, R.; BOOJHAWON, A.; SEWHOO, B.; RUNGASAMY, S.; SOMAROO, G. D.; MUDHOO, A. Assessing the potential of coal ash and bagasse ash as inorganic amendments during composting of municipal solid wastes. **Journal of Environmental Management**, v.159, p.209–217, 2015.

MONTEIRO, K. F. G; HOMMA, A. K. O. **Diferentes sistemas de produção com palma de óleo (Elaeis Guineensis Jaq.) E a participação do brasil no cenário internacional**. [2013]. Disponível em: Fonte: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/110671/1/palma-oleo.pdf>. Acesso em: 25 de fev. 2022.

NASCIMENTO, R. F.; *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

PARANÁ (estado). Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento. Instituto de Florestas do Paraná. **Mapeamento dos Plantios Florestais do Estado do Paraná: Pinus e Eucalyptus.** Curitiba: 2015

PEREIRA, R. C., BRANCHI, B. A., FERREIRA, D. H. L. Avaliação de custos completos: combustíveis para transporte coletivo urbano de Campinas/SP. **R. Tecnol. Soc.**, Curitiba, v. 15, n. 36, p. 39-57, abr./jun. 2019.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. A hidrogenação de óleos e gorduras e suas aplicações. **Rev. Virtual Quim**, v.5, N.1, p.47-62, 2023.

PICHELLI, K. Embrapa Florestas - Agroenergia Florestas e Silvicultura. **Oeste do Paraná discute gargalos da produção florestal para geração de energia.** 20/12/2017. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/30806729/oeste-do-parana-discute-gargalos-da-producao-florestal-para-geracao-de-energia>. Acesso em: 7 de maio 2022.

PORTELA, M. E. **Produção de biodiesel gera 19 mil empregos diretos em 2021.** 2022. Disponível em: <https://www.metropoles.com/brasil/economia-br/producao-de-biodiesel-gera-19-mil-empregos-diretos-em-2021>. Acesso em: 30 mar. 2022.

QUEIROZ, D. S. **Transesterificação de triacilglicerol de óleos de milho e de soja: análise quimiométrica do processo e propriedades físico-químicas essenciais do produto, para uso como biodiesel.** Doutorado, Programa Multi institucional de Doutorado em Química da UFG / UFMS / UFU, Uberlândia, 2011.

QUIÑONES, Laura. **COP26: transporte livre de combustíveis fósseis e propostas para texto final.** 2021. Disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2021/11/1770042>. Acesso em: 13 jan. 2022.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Quím. Nova**, v.29, n.4, São Paulo, SP, 2006.

RODRIGUES, C. V. **Produção biotecnológica de hidrogênio a partir do glicerol, bioproduto da produção do biodiesel.** 2016. 151f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo, 2016.

RODIGHERI, H. R.; PINTO, A. F. (responsáveis técnicos). **Comunicado técnico, 57: desempenho de *Eucalyptus Grandis*, *E. Saligna* e *Citriodora*, com e sem preparo de solos em pastagem degradada, em Santana Do Itararé/PR.** EMBRAPA Colombo, PR, novembro, 2001.

SALTARIN, M. J. **Produção de biodiesel em laboratório a partir de óleo e gordura residual pela rota etílica com hidróxido de sódio.** 2013. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2013.

SAMPAIO, R. M.; BONACELLI, M. B. M. Tecnologias renováveis: interação entre políticas públicas e iniciativa privada, a partir da produção brasileira de biodiesel. **R. Tecnol. Soc.**,

Curitiba, v. 14, n. 34, p. 17-34, out./dez. 2018.

SANLI, H.; ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Production of Fuel Quality Ethyl Ester Biodiesel: 1. Laboratory-Scale Optimization of Waste Frying Oil Ethanolysis, 2. Pilot-Scale Production with the Optimal Reaction Conditions. **Waste and Biomass Valorization**, v.10, n.7, p. 1889–1898, 2018.

SÃO PAULO (estado). Secretaria de Estado da Saúde. Coordenadoria de Controle de Doenças. Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. São Paulo: 2008.

SILVA, T. A. R. **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais**. 2011. 152 f. Tese (Doutorado) - Programa Multi - Institucional de Doutorado em Química - UFG/UFMS/UFU, Uberlândia, MG, 2011.

SILVA, N. L. S. **Produção de biodiesel: processo e caracterizações**. 2010. 201 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2010.

SILVA, T. A. R. Reciclagem de óleo de fritura para produção de biodiesel: caracterização físico-química e análise termogravimétrica. **Sodebras**, v.8, n.85, p.58-62, 2013.

SILVEIRA, R.; VÁGULA, J. M.; FIGUEIREDO, I. L.; CLAUS, T.; GALUCH, M. B.; SANTOS JUNIOR, O. O.; VISENTAINER, J. V. apud TORQUATO, 2020. Rapid methodology via mass spectrometry to quantify addition of soybean oil in extra virgin olive oil: A comparison with traditional methods adopted by food industry to identify fraud. **Food Research International**, v.102, p.43–50, 2017.

SOORGI, M.; MOHEBBI, M.; MOUSAVI, S.M.; SHAHIDI, F.; Effect of Methylcellulose, Temperature, and Microwave Pretreatment on Kinetic of Mass Transfer During Deep Fat Frying of Chicken Nuggets. **Food Bioprocess Technology**. v.5, p. 1521-1530, 2012.

SOUZA, V. H. *et al.* Viabilidade do uso de óleos vegetais usados em frituras para a produção de biodiesel e possibilidade de uso do tema em sala de aula. **Tecno-Científica**. v2, n.1, p.27-34, [2019].

SOUSA, L. C.; ROCHA, E. D.; ROCHA, C. P. Análises de óleos vegetais e óleo residual bruto por cromatografia gasosa visando à produção do biodiesel. **Conexão ci.: r. cient.** UNIFOR-MG, Formiga, v. 8, n. 2, p. 85-91, jul./dez. 2013

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de Divinilbenzeno. **Revista Química Nova**, v.24, n.6, p.808-818, 2001.

TORQUATO, A. S. **Steaks de carne de frango pré-fritos industrialmente: qualidade do óleo e análise sensorial**. 2020. 97 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Departamento de Química. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2020.

UFOP - UNION ZUR FÖRDERUNG VON OEL- UND PROTEINPFLANZEN. **Report on**

Global Market Supply 2019/2020. 2020. Disponível em:

https://www.ufop.de/files/7215/7953/0161/WEB_UFOP_Global_Supply_Report_A5_EN_19_20.pdf. Acesso em: 05 mar. 2022.

WILDNER, L.B.A.; HILLIG, C. Reciclagem de óleo comestível e fabricação de sabão como instrumentos de educação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v5, n°5, p.813-824, 2012.

WEBB, P. A.; ORR, C.; Analytical Methods in Fine Particle Technology. **Micromeritics Instruments Corp.**, Norcross, p.2,1997.

YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K. Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 184-193, 2013.

YUNES, S.; Explanation and Application of the Physisorption and the Chemisorption Techniques in the Characterization of Solids in General and Catalysts in Particular. **Micromeritics Instruments Corp.** Norcross, p.5, 1998.

ZOREL, J. A. **Avaliação da fermentação de glicerol por *enterobacter sp.* para a produção de hidrogênio e etanol.** 2019. 156 f. Tese (Doutorado) - programa de Pós-Graduação do Núcleo de Pesquisas em Ciências Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2019.

APÊNDICES

APÊNDICE A – CÁLCULO DA MASSA MOLAR DE ORIA

Ácidos Graxos	Estrutura	Massa Molar (g/mol)	Valores de Referência (%)	Contribuição em Massa (g/mol)
Ácido Mirístico	C14:0	228,37	1,25	2,854625
Ácido Palmítico	C16:0	256,4	44	112,816
Ácido Esteárico	C18:0	284,48	5	14,224
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	282,47	40	112,988
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	280,4472	9,25	25,941366
Ácido Eicosenoico	C20:1	312,5304	0,5	1,562652
			<i>Média Ponderada</i>	270,37

Fonte: Adaptado de Campestre, 2017.

Assumindo que na estrutura do triglicerídeo tem-se a junção de três ácidos graxos menos o átomo de hidrogênio e na estrutura do glicerol menos três hidroxilas (C3H5) temos que a massa média do triglicerídeo é igual a:

$$\text{Massa TG} = (3 \times 270,37) - 3 + 41 = \mathbf{849,16 \text{ g/mol.}}$$

ANEXOS

ANEXO A – ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Tabela 20 - Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
(Redação dada pela Resolução ANP Nº 51 DE 25/11/2015):					
Contaminação Total, máx. (13)	mg/kg	24	15995	-	EN12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)

Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11) (Redação dada pela Resolução ANP N° 798 DE 01/08/2019).	hora	12	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

Fonte: BRASIL, 2014.

Nota:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

(3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

(4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.

(8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

(Revogado pela Resolução ANP N° 798 DE 01/08/2019):

(12) A estabilidade à oxidação a 110°C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1° de novembro de 2014.

(13) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EN 12662:1998 ou EN 12662:2008) (Nota acrescentada pela Resolução ANP N° 51 DE 25/11/2015).

Tabela 21 - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO,°C											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Fonte: BRASIL, 2014.