



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

EDNALDO DE SANTANA SOUZA

**INFLUÊNCIA DA DEGRADAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS NO PROCESSO DE  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Recife  
2019

**EDNALDO DE SANTANA SOUZA**

**INFLUÊNCIA DA DEGRADAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS NO PROCESSO DE  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

**Área de concentração:** Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

**Orientador:** Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

**Coorientador:** Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler

Recife

2019

Catálogo na fonte

Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

- S729i Souza, Ednaldo de Santana.  
Influência da degradação de óleos vegetais no processo de produção de biodiesel /  
Ednaldo de Santana Souza. - 2019.  
152 folhas, il., abr., sigl. e símb.
- Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu.  
Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler.
- Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.  
Inclui Referências e Apêndices.
1. Engenharia Química. 2. Aproveitamento de resíduos. 3. Biodiesel. 4. Óleo residual  
de fritura. 5. Óleos vegetais. I. Abreu, César Augusto Moraes (Orientador).  
II. Schuler, Alexandre Ricardo Pereira (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-234

**EDNALDO DE SANTANA SOUZA**

**INFLUÊNCIA DA DEGRADAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS NO PROCESSO DE  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**Linha de Pesquisa:** Processos Químicos Industriais

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 08 de maio de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu/DEQ-UFPE  
(Orientador)

---

Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler/DEQ-UFPE  
(Coorientador)

---

Prof. Dr. Antônio Demóstenes de Sobral/DEQ-UFPE  
(Examinador Externo)

---

Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales/DTE-POLI-UPE  
(Examinador Interno)

---

Prof. Dr. Frederico Augusto Dantas de Araújo/DEQ-UFPE  
(Examinador Externo)

---

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE  
(Examinador Interno)

---

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/DEQ-UFPE  
(Examinador Interno)

Dedico este trabalho a minha família e a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a sua realização.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço inicialmente a Deus, pela saúde e força para realização dos meus sonhos.

A todos os meus familiares, especialmente a minha esposa Maria Cristina e a minha filha Valentina pela companhia em todos os momentos.

Aos meus queridos orientadores Prof. Dr. Cesar Abreu e Prof. Dr. Alexandre Schuler, pelas imprescindíveis orientações na realização deste trabalho, pela paciência constante e atenção na condução do mesmo e principalmente por serem exemplos de profissionais e pessoas, que busco seguir na minha vida de Docente.

A todos os meus companheiros de Doutorado, pelos momentos de superação e de conquistas ao longo do curso.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE.

A todos os Professores do Departamento de Engenharia Química da UFPE pelos grandiosos ensinamentos transmitidos ao longo de minha jornada acadêmica.

Ao Laboratório de Cromatografia do Departamento de Engenharia Química da UFPE e a todos os seus integrantes, pelo apoio e disponibilização da estrutura necessária para que este trabalho pudesse ser desenvolvido.

Ao Centro Universitário Brasileiro, ao Centro Universitário dos Guararapes e a Faculdade Metropolitana, pelo suporte financeiro, a todos os meus amigos de trabalho e aos Coordenadores e Diretores de cursos pelo suporte dado nos momentos de realização das pesquisas.

A todos os não citados aqui, mas que contribuíram de alguma forma para que este trabalho fosse realizado.

## RESUMO

A busca constante por soluções alternativas aos combustíveis fósseis converge na presente abordagem, em termos ambientais e de custos, para a valorização química e/ou energética de resíduos gerados durante o processamento de alimentos, em particular os óleos usados em processos de fritura. Neste trabalho, ao se avaliar os principais impactos do processamento térmico em fritura sobre os óleos vegetais com vistas seus aproveitamentos para a produção de biodieseis foi adotada metodologia operando-se com os óleos de algodão, canola, girassol, milho e soja, os quais foram aquecidos a 180° C, durante 300 min de operação, com e sem a presença de oxigênio, e em processos de fritura. A cada 30 min amostras foram coletadas e as características dos óleos foram determinadas. Para estes óleos as características acidez, ácidos graxos livres, densidade, viscosidade, compostos polares, teor de ésteres, índices de refração, iodo, peróxido e saponificação foram medidas. Identificadas como matéria prima, cada amostra, de acordo como o tempo de pré processamento térmico (0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 min) foi transesterificada para a produção dos biodieseis nas condições de velocidade de agitação de 200 rpm, razão molar álcool:óleo de 9:1, concentração de catalisador (NaOH) igual a 1% em massa. No processo de transesterificação alcalina dos óleos de fritura uma avaliação da cinética nas condições de velocidade de agitação de 200 rpm, razão molar álcool:óleo de 9:1, concentração de catalisador igual a 1%, temperatura de 60°C, cerca de 85% da conversão de óleo de fritura em biodiesel foi realizada em um tempo de reação de 20 minutos. De forma quantitativa foi estabelecida a cinética de produção dos biodieseis por transesterificação alcalina considerando as características individuais de cada óleo e de suas características após o pré processamento térmico. De um modo geral para todos os óleos pré processados, foi observada uma redução gradativa nos valores das velocidades específicas de reação ( $k'' = [0,0339 - 0,0111] \text{ s}^{-1}$ ) com o incremento do tempo de operação de até duas horas. As características físico-químicas utilizadas na caracterização das matérias-primas podem servir de base para a determinação das qualidades dos óleos usados, e fornecem estimativas dos valores de rendimento e qualidade do produto biodiesel da transesterificação. Os elementos evidenciados

podem beneficiar as unidades produtoras de biodiesel, assim como viabilizar de forma mais consistente o uso de óleos residuais de fritura para esta finalidade.

Palavras-chave: Aproveitamento de resíduos. Biodiesel. Óleo residual de fritura. Óleos vegetais.

## ABSTRACT

The constant search for alternative solutions to fossil fuels converges in the present approach, in environmental and cost terms, for the chemical and / or energetic valorization of residues generated during food processing, in particular the oils used in frying processes. In this work, when evaluating the main impacts of frying thermal processing on vegetable oils with a view to their use for biodiesel production, a methodology was adopted using cotton, canola, sunflower, corn and soybean oils. Heated up to 300 min of operation, with and without the presence of oxygen, and in frying processes. Every 30 min samples were collected and the characteristics of the oils were determined. For these oils the characteristics acidity, free fatty acids, density, viscosity, polar compounds, ester content, refractive index, iodine, peroxide and saponification were measured. Each sample, according to the thermal pre-processing time (0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 min) was transesterified for the production of biodieses in the samples. Stirring speed conditions of 200 rpm, alcohol: oil molar ratio of 9: 1, catalyst concentration equal to 1%. In the alkaline transesterification process of the frying oils an evaluation of the kinetics under stirring speed conditions of 200 rpm, alcohol: oil molar ratio of 9: 1, catalyst concentration equal to 1%, temperature of 60° C, about 85 % conversion of frying oil into biodiesel was performed at a reaction time of 20 minutes. Quantitative kinetics of biodiesel production were established by alkaline transesterification considering the individual characteristics of each oil and its characteristics after thermal preprocessing. In general, for all pre-treated oils, a gradual reduction in the values of the specific reaction rates ( $k = [0,0339- 0.0111] \text{ s}^{-1}$ ) was observed with the increase in the operating time of up to two hours. The physical-chemical characteristics used in the characterization of the raw materials can serve as a basis for the determination of the qualities of the waste oils and provide estimates of the yield and quality values of the transesterification biodiesel product. The evidenced elements can benefit the biodiesel producing units, as well as to make more consistent use of residual frying oils for this purpose.

Keywords: Biodiesel. Frying oil. Use of waste. Vegetable oils.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Projeção para a produção global de petróleo.....	25
Figura 2 –	Evolução da adição de biodiesel no óleo diesel.....	27
Figura 3 –	Evolução da produção de biodiesel (B100) – (2008-2017).....	28
Figura 4 –	Capacidade nominal e produção de biodiesel por regiões – 2017.....	29
Figura 5 –	Matérias-primas utilizadas na produção europeia de biodiesel.....	31
Figura 6 –	Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) – (2008/2017).....	33
Figura 7 –	Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel.....	34
Figura 8 –	Produção de biodiesel por matéria-prima (x1000 m <sup>3</sup> ).....	34
Figura 9 –	Produção global de óleos vegetais (em milhões de toneladas métricas).....	36
Figura 10 –	Produção global de óleos vegetais .....	37
Figura 11 –	Delineamento da degradação do óleo durante a fritura .....	42
Figura 12 –	Indicadores importantes para o processo de fritura.....	44
Figura 13 –	Alterações físicas e químicas do óleo durante o processo de fritura.....	45
Figura 14 –	Esquema elementar da reação de transesterificação.....	49
Figura 15 –	Comparativo entre os modelos chinês e o japonês para reciclagem de óleos de fritura.....	54
Figura 16 –	Fontes de matérias-primas para a produção de biodiesel na região sudeste .....	55
Figura 17 –	Reação de hidrólise de triacilgliceróis.....	60
Figura 18 –	Mecanismo das reações para determinação do índice de peróxido...	65
Figura 19 –	Mecanismo das reações para determinação do índice de iodo.....	67
Figura 20 –	Mecanismo das reações para determinação do índice de saponificação.....	68
Figura 21 –	Recipiente utilizado durante o aquecimento.....	70
Figura 22 –	Recipiente utilizado durante o aquecimento.....	70
Figura 23 –	Fritura das batatas em óleo.....	71

Figura 24 –	Amostras de óleos vegetais.....	77
Figura 25 –	Evolução do índice de acidez dos óleos processados termicamente em fritura.....	79
Figura 26 –	Evolução do percentual de ácidos graxos livres dos óleos processados termicamente em fritura.....	79
Figura 27 –	Evolução das massas específicas para óleos processados termicamente em fritura.....	81
Figura 28 –	Evolução do índice de refração dos óleos processados termicamente em fritura.....	82
Figura 29 –	Evolução da viscosidade para óleos processados termicamente em fritura.....	83
Figura 30 –	Evolução da viscosidade para óleo de soja conforme a temperatura.....	84
Figura 31 –	Evolução do índice de peróxido nos processamentos térmicos dos óleos em fritura.....	85
Figura 32 –	Evolução do índice de iodo para óleos processados termicamente em fritura.....	86
Figura 33 –	Evolução do índice de saponificação dos óleos processados termicamente em fritura.....	87
Figura 34 –	Evolução dos valores médios de compostos polares dos óleos utilizados em fritura.....	88
Figura 35 –	Cromatogramas dos diferentes biodieseis produzidos a partir dos óleos processados termicamente em fritura.....	91
Figura 36 –	Evolução dos rendimentos na produção de biodiesel para o óleo de algodão.....	93
Figura 37 –	Evolução dos rendimentos na produção de biodiesel para o óleo de canola.....	93
Figura 38 –	Evolução dos rendimentos na produção de biodiesel para o óleo de girassol.....	94
Figura 39 –	Evolução dos rendimentos na produção de biodiesel para o óleo de milho.....	95

Figura 40 – Evolução dos rendimentos na produção de biodiesel para o óleo de soja.....	95
Figura 41 – Rendimentos da produção de biodiesel com óleos submetidos à degradação térmica.....	97
Figura 42 – Comparativo dos rendimentos calculado e experimental para a produção de biodiesel após degradação térmica.....	98
Figura 43 – Rendimentos da produção de biodiesel com óleos submetidos à degradação térmica-oxidativa.....	99
Figura 44 – Comparativo dos rendimentos calculado e experimental para a produção de biodiesel após degradação térmica-oxidativa.....	100
Figura 45 – Etapas do processo de fritura em óleos vegetais.....	100
Figura 46 – Rendimentos da produção de biodiesel com óleos submetidos ao processo de fritura.....	101
Figura 47 – Comparativo dos rendimentos calculado e experimental para a produção de biodiesel após fritura.....	102
Figura 48 – Análise dos impactos das variáveis tempo de fritura e índice de acidez no rendimento da reação.....	104
Figura 49 – Análise dos impactos das variáveis tempo de fritura e ácidos graxos livres no rendimento da reação.....	104
Figura 50 – Análise dos impactos das variáveis tempo de fritura e massa específica no rendimento da reação.....	105
Figura 51 – Análise dos impactos das variáveis tempo de fritura e índice de refração no rendimento da reação.....	106
Figura 52 – Análise dos impactos das variáveis tempo de fritura e viscosidade no rendimento da reação.....	107
Figura 53 – Análise dos impactos das variáveis tempo de fritura e índice de peróxido no rendimento da reação.....	107
Figura 54 – Análise dos impactos das variáveis tempo de fritura e índice de iodo no rendimento da reação.....	108
Figura 55 – Gráficos de dispersão para a correlação entre o índice de iodo e o rendimento na conversão de óleo de algodão, canola, girassol, milho e soja em biodiesel.....	109

Figura 56 –	Análise dos impactos das variáveis tempo de fritura e índice de saponificação no rendimento da reação.....	110
Figura 57 –	Gráficos de dispersão para a correlação entre o índice de saponificação e o rendimento na conversão de óleos de algodão, canola, girassol, milho e soja em biodiesel.....	111
Figura 58 –	Análise dos impactos das variáveis tempo de fritura e média de compostos polares no rendimento da reação.....	112
Figura 59 –	Análise dos impactos das variáveis tempo de fritura e teor de saturados no rendimento da reação.....	113
Figura 60 –	Gráficos de dispersão para a correlação entre o teor de saturados e o rendimento na conversão de óleos de algodão, canola, girassol, milho e soja em biodiesel.....	114
Figura 61 –	Análise dos impactos das variáveis tempo de fritura e teor de insaturados no rendimento da reação.....	115
Figura 62 –	Sistema reacional para produção de biodiesel via transesterificação.	115
Figura 63 –	Cinética do processo de produção de biodiesel de óleo de fritura.....	120
Figura 64 –	Comparativo dos rendimentos calculado e experimental para a produção de biodiesel após fritura.....	127
Figura 65 –	Gráfico de pareto dos efeitos standarizados.....	129
Figura 66 –	Análise dos impactos das variáveis de operação sobre o rendimento.....	130
Figura 67 –	Análise dos impactos das variáveis massa específica e média dos compostos polares no rendimento da reação.....	131
Figura 68 –	Comparativo dos rendimentos calculado e experimental baseado na massa específica e nos compostos polares para a produção de biodiesel após fritura.....	132
Figura 69 –	Análise dos impactos das variáveis índice de acidez e média dos compostos polares no rendimento da reação.....	133
Figura 70 –	Comparativo dos rendimentos calculado e experimental baseado no índice de acidez e nos compostos polares para a produção de biodiesel após fritura.....	134

Figura 71 –	Análise dos impactos das variáveis índice de saponificação e média dos compostos polares no rendimento da reação.....	134
Figura 72 –	Comparativo dos rendimentos calculado e experimental baseado no índice de saponificação e nos compostos polares para a produção de biodiesel após fritura.....	135

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Teor de óleo e Produtividade da produção de biodiesel para diferentes fontes vegetais.....	32
Tabela 2 –	Produção de biodiesel por matéria-prima (x1000 m <sup>3</sup> ).....	35
Tabela 3 –	Principais ácidos graxos presentes em óleos vegetais.....	38
Tabela 4 –	Composição química dos óleos de algodão, canola, girassol, milho e soja.....	38
Tabela 5 –	Produção de resíduos provenientes de óleos vegetais.....	41
Tabela 6 –	Compostos formados durante o processo de fritura em óleos de acordo com as alterações.....	46
Tabela 7 –	Orientações para controle do uso de óleos de fritura em diferentes países.....	47
Tabela 8 –	Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em janeiro de 2017.....	55
Tabela 9 –	Características dos tipos de óleos e gorduras residuais.....	56
Tabela 10 –	Matérias-primas utilizadas para o estudo.....	57
Tabela 11 –	Planilha para cálculo da massa molar da matéria-prima óleo de fritura.....	73
Tabela 12 –	Composições centesimais predominante dos ésteres dos biodieseis obtidos de óleos processados termicamente.....	92
Tabela 13 –	Teor de ésteres durante o processo de fritura (em %).....	96
Tabela 14 –	Resultados do rendimento da produção de biodiesel para óleos após degradação térmica-oxidativa (%).....	98
Tabela 15 –	Resultados do rendimento da produção de biodiesel para óleos de fritura (%).....	101
Tabela 16 –	Características físicas (Go) e parâmetros cinéticos (k,n) de evolução na degradação por aquecimento em fritura.....	123
Tabela 17 –	Resultados do rendimento (%) da produção de biodiesel para óleos após degradação térmica em fritura. Tempo de operação 60 min.....	125

Tabela 18 – Parâmetros cinéticos da formação de biodiesel de óleos processados termicamente.....	126
Tabela 19 – Resultados da correlação entre as variáveis estudadas.....	128

## LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

AGL	Ácidos graxos livres
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
D	Densidade
DAG	Diacilglicerol
EUA	Estados Unidos da América
FAMEs	Metil ésteres de ácidos graxos
GL	Glicerina
MAG	Monoacilglicerol
MetE	Metil-éster
MetOH	Metanol
MetONa	Metóxido de Sódio
MME	Ministério de Minas e Energia
PUFAs	Ácidos graxos polinsaturados
TAG	Triacilglicerol
USDA	United States Department of Agriculture

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C_B$	Concentração do biodiesel	g/L
$C_{CO}$	Concentração inicial de catalisador	g/L
$C_{Dag}$	Concentração de diacilglicerol	g/L
$C_{Gl}$	Concentração de glicerina	g/L
$C_J$	Concentração dos produtos de degradação	g/L
$C_{Mag}$	Concentração de monoacilglicerol	g/L
$C_{MeOH}$	Concentração de metanol	g/L
$C_{MetE}$	Concentração de metil ésteres	g/L
$C_{Tag}$	Concentração de triacilglicerol	g/L
$IA$	Índice de acidez	%
$r_B$	Taxa de produção de biodiesel	mol/L.s
$\rho$	Massa específica	g/mL
$t_F$	Tempo de fritura	Min
$\nu$	Viscosidade cinemática	CST
$V$	Volume gasto de solução titulante	mL
$V_M$	Volume da mistura óleo e álcool	mL
$W$	Massa de amostra utilizada no ensaio	g

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	22
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	25
2.1	O BIODIESEL.....	25
2.2	O MERCADO DO BIODIESEL.....	26
2.3	MATÉRIAS-PRIMAS.....	29
2.4	PRINCIPAIS ÓLEOS VEGETAIS.....	35
<b>2.4.1</b>	<b>Algodão</b> .....	38
<b>2.4.2</b>	<b>Canola</b> .....	39
<b>2.4.3</b>	<b>Girassol</b> .....	39
<b>2.4.4</b>	<b>Milho</b> .....	40
<b>2.4.5</b>	<b>Soja</b> .....	40
2.5	ÓLEOS DE FRITURA.....	40
2.6	PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	47
<b>2.6.1</b>	<b>Cinética da Transesterificação</b> .....	49
2.7	PRODUÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA.....	51
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	57
3.1	MATÉRIAS-PRIMAS.....	57
3.2	REAGENTES.....	58
3.3	EQUIPAMENTOS.....	59
3.4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	59
<b>3.4.1</b>	<b>Caracterização dos óleos vegetais</b> .....	59
3.4.1.1	<i>Percentual de Ácidos Graxos e Índice de Acidez</i> .....	60
3.4.1.2	<i>Massa Específica</i> .....	62
3.4.1.3	<i>Índice de Refração</i> .....	63
3.4.1.4	<i>Viscosidade</i> .....	64
3.4.1.5	<i>Índice de Peróxido</i> .....	64
3.4.1.6	<i>Índice de Iodo</i> .....	66
3.4.1.7	<i>Índice de Saponificação</i> .....	68
3.4.1.8	<i>Compostos Polares</i> .....	69
<b>3.4.2</b>	<b>Aquecimento dos Óleos</b> .....	69

3.4.2.1	<i>Degradação térmica</i> .....	69
3.4.2.2	<i>Degradação térmica e oxidativa</i> .....	70
3.4.2.3	<i>Degradação durante a fritura</i> .....	71
3.4.3	<b>Determinação da massa molar do óleo</b> .....	71
3.4.4	<b>Método “industrial” para Transesterificação de triacilgliceróis</b> .....	74
3.4.5	<b>Determinação da pureza e Eficiência para a Produção de biodiesel.</b>	75
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	77
4.1	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS</b> .....	77
4.1.1	<b>Evolução do Percentual de Ácidos Graxos e Índice de Acidez dos Óleos Processados Termicamente</b> .....	78
4.1.2	<b>Evolução das Massas Específicas dos Óleos Processados Termicamente</b> .....	80
4.1.3	<b>Evolução dos Índices de Refração dos Óleos Processados Termicamente</b> .....	81
4.1.4	<b>Evolução da Viscosidade dos Óleos Processados Termicamente</b> .....	82
4.1.5	<b>Evolução do Índice de Peróxido dos Óleos Processados Termicamente</b> .....	84
4.1.6	<b>Evolução do Índice de Iodo dos Óleos Processados Termicamente</b> .....	85
4.1.7	<b>Evolução do Índice de Saponificação dos Óleos Processados Termicamente</b> .....	86
4.1.8	<b>Evolução do Teor de Compostos Polares dos Óleos Processados Termicamente</b> .....	87
4.1.9	<b>Evolução dos Teores de Ésteres dos Óleos Processados Termicamente</b> .....	88
4.2	<b>ESTABELECIMENTO DE CORRELAÇÃO TEMPORAL PARA OS EFEITOS DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA SOBRE A PRODUÇÃO DE BIODIESEL</b> .....	96
4.3	<b>ESTABELECIMENTO DE CORRELAÇÃO TEMPORAL PARA OS EFEITOS DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA E OXIDATIVA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL</b> .....	98

4.4	ESTABELECIMENTO DE CORRELAÇÕES PARA AS OPERAÇÕES DO PROCESSO DE FRITURA NA PRODUÇÃO DE BODIESEL.....	100
4.4.1	<b>Correlação temporal para os efeitos do processo de fritura na produção de biodiesel.....</b>	100
4.4.2	<b>Correlação entre a acidez do óleo pré processado termicamente e o rendimento na produção de biodiesel.....</b>	103
4.4.3	<b>Correlação entre a massa específica do óleo pré processado termicamente e o rendimento da produção de biodiesel.....</b>	105
4.4.4	<b>Correlação entre o índice de refração do óleo pré processado termicamente e o rendimento da produção de biodiesel.....</b>	105
4.4.5	<b>Correlação entre a viscosidade do óleo pré processado termicamente e o rendimento da produção de biodiesel.....</b>	106
4.4.6	<b>Correlação entre o índice de peróxido do óleo pré processado termicamente e o rendimento da produção de biodiesel.....</b>	107
4.4.7	<b>Correlação entre o índice de iodo do óleo pré processado termicamente e o rendimento da produção de biodiesel.....</b>	108
4.4.8	<b>Correlação entre o índice de saponificação do óleo pré processado termicamente e o rendimento na produção de biodiesel.....</b>	110
4.4.9	<b>Correlação entre os compostos polares do óleo pré processado termicamente e o rendimento da produção de biodiesel.....</b>	111
4.4.10	<b>Correlação entre o teor de saturados e insaturados do óleo pré processado termicamente e o rendimento da produção de biodiesel...</b>	112
4.5	AVALIAÇÃO CINÉTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BODIESEL.....	115
4.5.1	CORRELAÇÃO ENTRE CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS ÓLEOS VEGETAIS E EVOLUÇÃO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA.....	121
4.5.2	CORRELAÇÃO ENTRE O PROCESSO DE FRITURA E O RENDIMENTO NA PRODUÇÃO DE BODIESEL.....	124
4.6	CORRELAÇÃO GLOBAL ENTRE OS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E O RENDIMENTO NA PRODUÇÃO DE BODIESEL.....	128
4.7	CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	

	ENVOLVIDOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	131
5	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	136
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	137
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	138
	<b>APÊNDICE A – EVOLUÇÕES DAS CARACTERÍSTICAS DOS ÓLEOS VEGETAIS.....</b>	148
	<b>APÊNDICE B – OPERAÇÕES DA TRANSESTERIFICAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS.....</b>	152
	<b>APÊNDICE C – SISTEMAS E DISPOSITIVOS DE MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	154

## 1 INTRODUÇÃO

As diferentes formas de energia podem ser armazenadas, convertidas ou ampliadas para serem usadas com suas fontes, podendo ser classificadas em renováveis ou não renováveis (DEMIRBAS, 2008).

O consumo global de energia vem aumentando rapidamente desde a revolução industrial, recorrendo ao uso exagerado dos recursos naturais, promovendo o aumento da poluição. Os diversos prejuízos provocados ao meio ambiente fizeram com que a humanidade buscasse novas tecnologias mais limpas e seguras como fontes de energia. Neste contexto, os combustíveis fósseis aparecem como um elemento crítico, fazendo com que a busca por formas renováveis de combustíveis líquidos, tais como etanol e biodiesel, seja amplamente incentivada (BAHARAK; ABDUL; HAMIDREZA, 2016).

O desenvolvimento de tecnologias baseadas no uso da biomassa como matéria-prima para produção de combustíveis teve início por volta do século XIX. Um dos processos mais utilizado para esta produção foi a transesterificação de matérias-primas como os óleos vegetais e as gorduras animais. Este processo foi de início proposto em 1853 conduzido pelos químicos E. Duffy e J. Patrick. Estas pesquisas ganharam ainda mais destaque após o ano de 1893, quando Dr. Rudolph Diesel publicou o artigo “A teoria e construção de um motor de calor reacional”, através do qual o motor produzido funcionaria originalmente utilizando óleos vegetais.

Dessa forma, o termo biodiesel (do grego, bio: vida + diesel: de Rudolph Diesel), diz respeito a um equivalente do diesel, mas como um combustível processado a partir de fontes biológicas (DEMIRBAS, 2008).

Para a produção do biodiesel, diferentes tipos de óleos vegetais podem ser utilizados, cuja escolha variando de acordo com o clima e as condições geográficas. Por exemplo, merecem destaque o óleo de colza no Canadá, óleo de soja nos Estados Unidos e no Brasil, óleo de palma na Ásia e óleo de girassol na Europa. Entretanto, visto que os óleos vegetais comestíveis apresentam uma importância significativa na alimentação da população mundial, se fez necessária a busca por óleos vegetais não

comestíveis como matéria-prima para a produção de biodiesel (BANKOVIĆ-ILIĆ, STAMENKOVIĆ, VELJKOVIĆ, 2012).

Teoricamente existem quatro grupos básicos de matérias-primas para a produção de biodiesel: Óleos vegetais comestíveis, óleos vegetais não-comestíveis, gorduras animais e óleos residuais de fritura (BALAT, 2011; FAN; BURTON, 2009). Em particular, o óleo usado em fritura surge como uma matéria-prima promissora e uma boa alternativa para a produção de biodiesel, levando-se em consideração os altos custos, o meio ambiente e os problemas crescentes relacionados à alimentação mundial. Este efluente de processos alimentares também é classificado como um óleo não comestível, é mais barato, e ainda apresenta benefícios ao meio ambiente devido ao seu não descarte (GOPAL *et al.*, 2014).

Anualmente cerca de 117 milhões de toneladas de óleos e gorduras são produzidas em todo o mundo, as quais representam 17 *commodities*, sendo 13 de origem vegetal e apenas 4 de origem animal. Dos óleos vegetais, basicamente todos são utilizados para fins alimentícios, principalmente como insumos em diversos tipos de alimentos, como sorvetes e margarinas, assim como nos processos de fritura e cozimento de alimentos (SULIMAN, BIRGHILA, DUMBRAVA; 2018).

A fritura é um dos mais antigos e aparece como o método mais comum no mundo para o preparo de alimentos, tratando-se de um processo que envolve em destaque fenômenos de transferência de calor e massa. Quando um óleo é aquecido repetidamente, o que se dá devido sua reutilização em frituras, ocorrem mudanças nas suas características físicas e químicas, como por exemplo aumento da viscosidade, da cor e alteração na composição de ácidos graxos (SAEED; EID, 2014; SANTOS; SANTOS; SOUZA, 2005).

Indicadores físicos e químicos da qualidade dos óleos vegetais podem ser utilizados para a identificação das suas condições de uso alimentício, tanto quanto de suas características como efluente possuidor de potencial para outros usos diversos. Assim, os indicadores baseados nos parâmetros de índice de acidez, de peróxido, de refração, do número de iodo e de saponificação, massa específica, ácidos graxos livres e o teor de compostos polares, podem qualificar um óleo puro ou usado para diferentes fins.

Justifica-se assim, no caso dos óleos usados, o desenvolvimento de pesquisas no sentido de se buscar os melhores indicadores para a qualidade destes materiais, associando estes à praticidade em termos operacionais para o trabalho em restaurantes e unidades produtoras de alimentos.

Neste contexto, considerando a possibilidade de valorização energética destes efluentes, tem-se como objetivo geral deste estudo:

- Analisar a influência do processo de fritura de óleos vegetais na produção de biodieseis produzidos a partir deles. Se considera que ocorrem alterações provocadas por processos de aquecimento em fritura nos diferentes óleos vegetais, e se estabelecem relações com os biodieseis produzidos utilizando estes óleos modificados como matérias-primas.

Para tal tem-se os seguintes objetivos específicos:

- Realizar o processamento térmico em fritura de óleos vegetais;
- Caracterizar os óleos por análises físico-químicas;
- Realizar a produção de biodiesel por transesterificação alcalina;
- Estabelecer correlações entre o tempo de processamento térmico em fritura, as características dos óleos e os rendimentos de produção dos biodieseis.

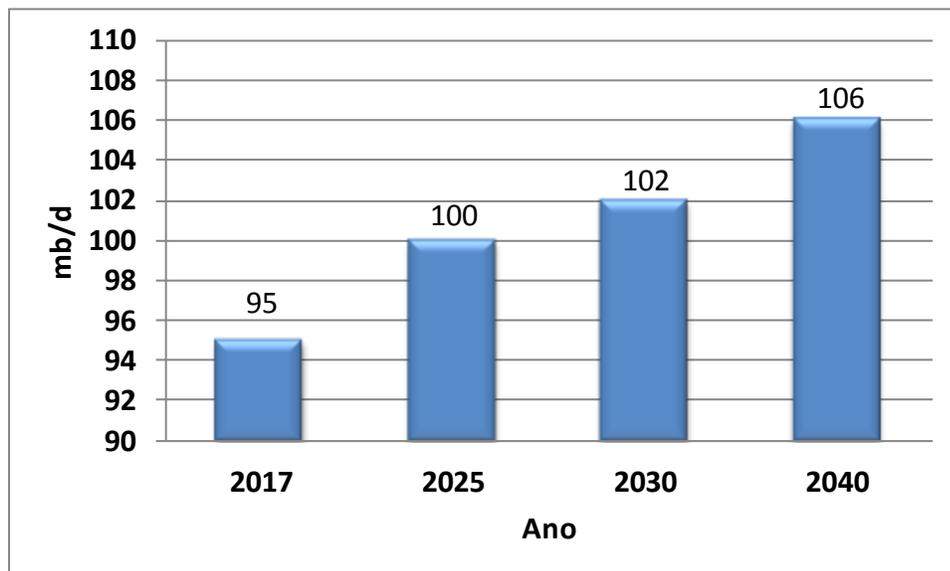
## 2 REVISÃO DA LITERATURA

O esgotamento das reservas mundiais de combustíveis fósseis, associada com o aumento dos efeitos negativos ao meio ambiente provocados pelo uso destes tipos de fontes de energia, fez com que os estudos sobre formas renováveis e mais limpas ganhassem importância. A dependência mundial de combustíveis fósseis é motivo de uma busca crescente por soluções alternativas, estes estudos requerem resultados em curto prazo para obtenção de produtos que possam apresentar características similares às existentes nos combustíveis derivados de petróleo e que possam se integrar com as infra-estruturas energéticas existentes, além de permitir a operação dos motores utilizados atualmente (BEHÇET ; YUMRUTAS; OKTAY, 2014).

### 2.1 O BIODIESEL

Cerca de 80% do fornecimento mundial de energia são provenientes dos combustíveis fósseis, porém a tendência para as novas fontes de energia no futuro são evidentes, graças aos recentes desenvolvimentos tecnológicos. A Figura 1 apresenta uma projeção do cenário global para a produção de petróleo baseado em dados atuais ( IEA, 2017).

Figura 1 – Projeção para a Produção Global de Petróleo



Fonte: IEA (2017)

Este aumento provocado pelo crescimento constante da atividade industrial, assim como o crescimento no uso de veículos motorizados exige que a sociedade possua novas rotas para a obtenção dos combustíveis necessários. O biodiesel surge como uma excelente opção, já que comparado com combustível diesel apresenta um alto ponto de fulgor, em sua queima gera uma menor emissão de poluentes, é mais fácil de usar, mais seguro para o manuseio, biodegradável, mais sustentável e pode ser utilizado nos motores atuais (ULRICH; BOROVIKSKAYA; RESCHETILOWSKI, 2016; ZAO *ET AL.*, 2016; CHUAH *ET AL.*, 2015).

Segundo Singh e Singh (2010), o termo biodiesel foi introduzido nos Estados Unidos no ano de 1992 pelo National Soy Diesel Development Board, pioneiro na comercialização deste material nos EUA. O biodiesel pode ser usado em qualquer tipo de mistura com o diesel obtido a partir do petróleo, já que apresenta muitas características similares ao mesmo, porém com menores emissões de gases poluentes. Já a portaria nº 14 da Agência Nacional do Petróleo (ANP), define biodiesel como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal (BRASIL, 2012). De acordo com Dogan (2016), o biodiesel é um combustível produzido a partir de uma reação entre óleos na presença de um catalisador e um álcool de cadeia curta, como por exemplo o metanol ou etanol.

## 2.2 O MERCADO DO BIODIESEL

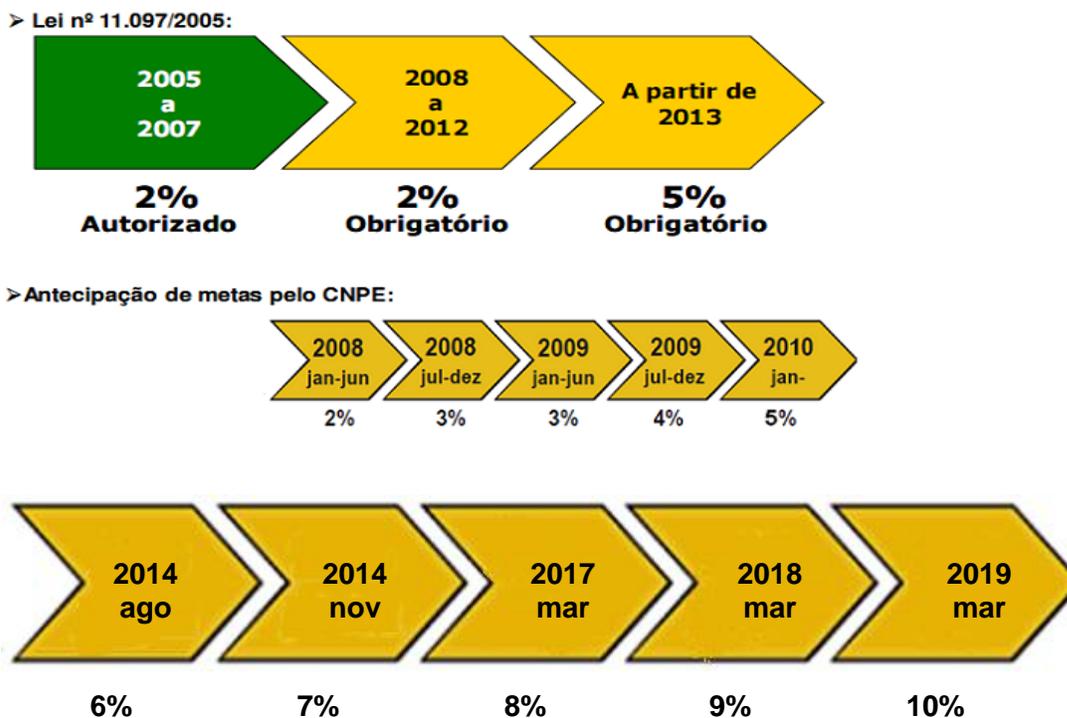
Conforme relata Uzun *et al.* (2012) a produção de biodiesel vem recebendo atenção mundial a partir do momento em que houve um aumento nos preços do petróleo e seus derivados. Logicamente, como o biodiesel vem ganhando demanda considerável, torna-se necessário o estabelecimento de padrões para sua comercialização e introdução no mercado. O comércio de biodiesel em muitos países vem sendo acompanhado pelo desenvolvimento de padrões adequados para garantir uma elevada qualidade do produto e aumentar a confiança no seu uso.

A Diretiva Europeia 2009/28/CE, trata sobre a regulação da utilização de biocombustíveis (biodiesel e bioetanol), orientando uma substituição de 10% com

biocombustíveis no consumo total até o ano de 2020 (CE, 2009). No Brasil a Lei nº 11.097 publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e a partir do segundo semestre de 2008 houve a inclusão de 2% de biodiesel no volume do óleo diesel comercializado no território brasileiro. A Resolução nº 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008, aumentou este percentual para 3%. A resolução nº 6 do CNPE antecipou para janeiro de 2010 a adição de 5% de biodiesel em volume no diesel nacional (MME/ANP, 2012). A Lei nº 13263/2016 alterou a Lei nº 13033/2014, determinando um cronograma de aumento do teor de biodiesel a partir de 2017, obedecendo aos seguintes passos: aumento no percentual de adição obrigatória em volume, de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, 8% até março de 2017, 9% até março de 2018 e 10% até março de 2019.

A figura 2 apresenta um resumo da orientação do governo nacional:

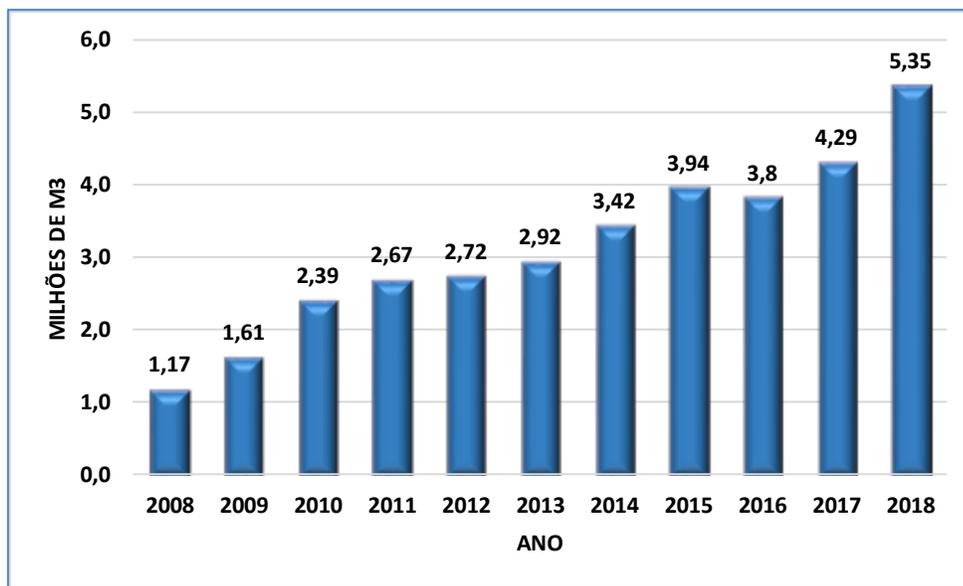
Figura 2 - Evolução da adição de biodiesel no óleo diesel.



Fonte: MME/ANP (2012)

Segundo dados da ANP (2019), no ano de 2018 foi obtido um aumento de mais de 25% para a produção nacional de biodiesel, atingindo a marca de 5,35 milhões de  $m^3$ , representando uma média mensal de mais de 445,83 mil  $m^3$  de biodiesel produzido. Além disso observou-se que a produção mais que triplicou nos últimos dez anos do programa. O gráfico abaixo apresenta a evolução nacional da produção de biodiesel:

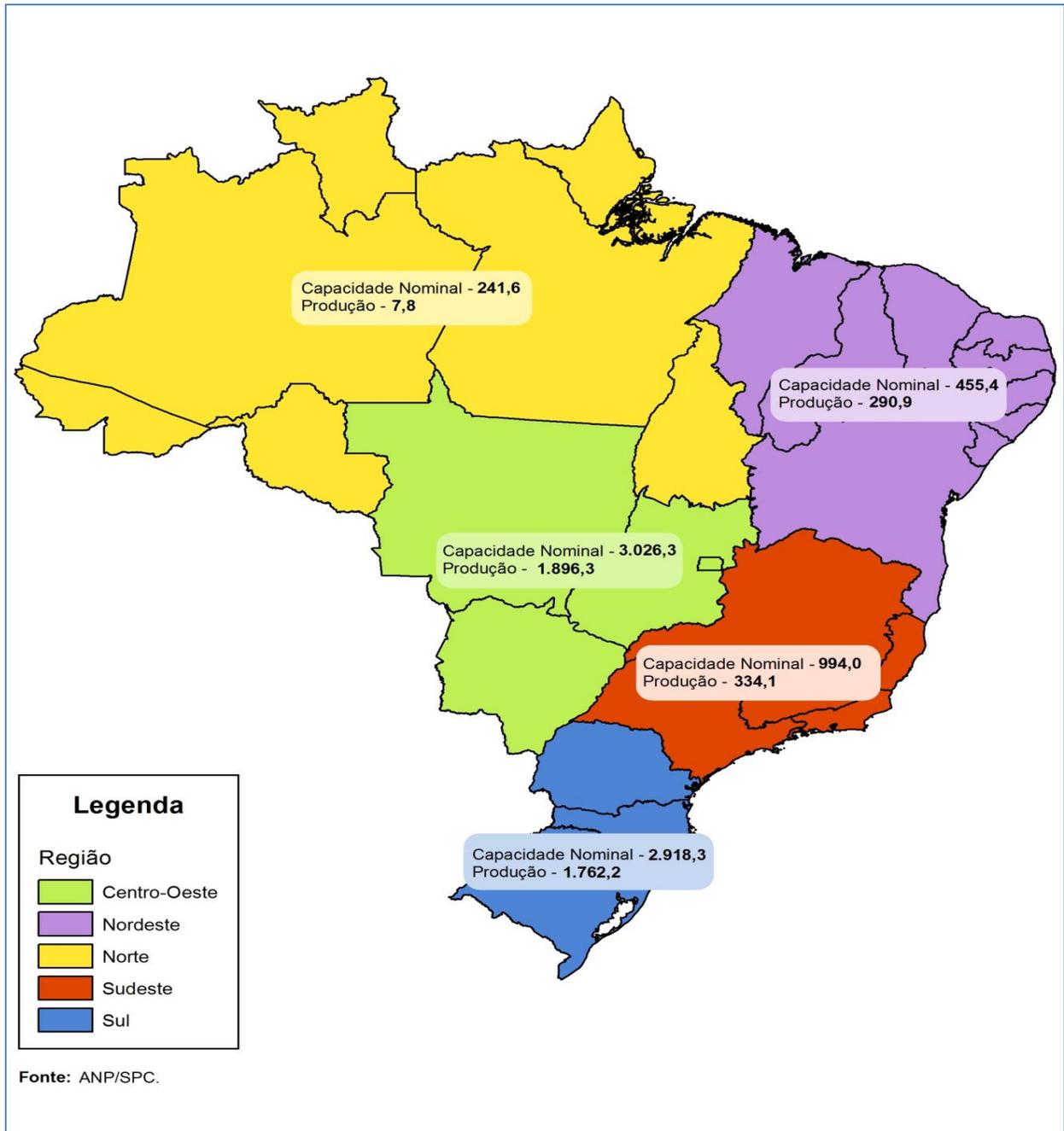
Figura 3 – Evolução da produção de Biodiesel (B100) – (2008-2018)



Fonte: ANP (2018)

No Brasil existem 51 unidades produtoras de Biodiesel, com uma capacidade nominal de produzir 7,79 milhões de  $m^3$ . Considerando os dados do ano de 2017, observa-se que a produção foi de cerca de 55% da capacidade instalada. As regiões Centro-oeste e Sul possuem a maior produção, sendo responsáveis juntas por 85%. Por outro lado a região Norte apresenta um uso de menos de 3% da capacidade nominal que a mesma possui (ANP, 2018). A Figura 4 apresenta as capacidades e as produções obtidas no ano de 2017, por regiões.

Figura 4 – Capacidade nominal e produção de biodiesel por regiões – 2017



Fonte: ANP (2018)

## 2.3 MATÉRIAS-PRIMAS

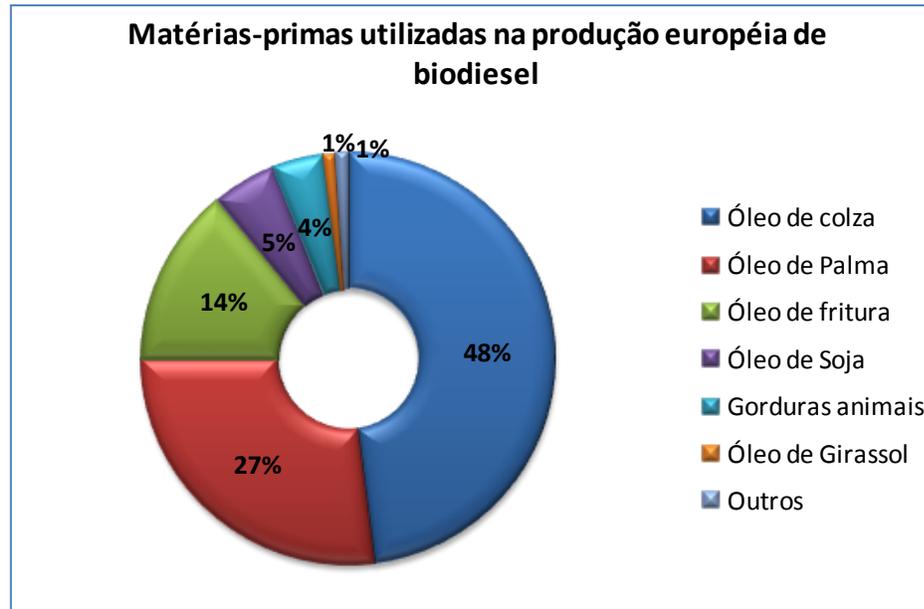
A produção de biocombustíveis pode ser classificada em três categorias, conforme os insumos utilizados. A primeira categoria envolve derivados de colheita de

alimentos, como grãos, sementes e plantações. A segunda é feita a partir de resíduos de não-alimentos e biomassa (lignocelulósica), por fim a terceira categoria envolve o uso de algas como matérias-primas (HO; WONG; CHANG, 2014).

Já para Sajjadi, Raman e Arandiyani (2016) a classificação pode ser realizada em quatro categorias: Óleos vegetais comestíveis, óleos não comestíveis, óleos residuais e gorduras animais. Atualmente, cerca de 95% do biodiesel produzido é proveniente de óleos vegetais comestíveis, sendo as principais matérias-primas o óleo de colza, óleo de girassol e o óleo de soja. Porém, devido à gravidade do problema da fome mundial, novos insumos estão sendo considerados na produção de biodiesel, como os óleos residuais de fritura, e os óleos não-comestíveis como os derivados de semente de karanja, semente de seringueira, farelo de arroz, semente de mahua, semente de tabaco, algodão de seda e babaçu. O uso desses insumos pode minimizar as questões associadas ao embate alimento x combustível, além de ainda colaborar com questões ambientais e econômicas. Reforçado pelo fato de que nos óleos comestíveis a demanda supera a oferta doméstica. Outro ponto relevante é que as culturas que originam os óleos não-comestíveis estão bem adaptadas às condições adversas do solo, exigem baixa fertilidade e demanda de umidade para crescer, podendo ser empregadas em áreas improdutivas e florestas degradadas (ATABANI *ET AL.*, 2013).

Na Figura 5 pode-se observar as principais matérias-primas utilizadas na produção europeia de biodiesel no ano de 2016. Observa-se que o óleo de colza foi responsável por 48% das fontes utilizadas, enquanto que o óleo de palma aparece em segundo lugar com 27% da produção. Os óleos residuais de fritura aparecem em terceiro lugar, sendo que esta fonte é utilizada por 14% da produção europeia de biodiesel.

Figura 5 – Matérias-primas utilizadas na produção europeia de biodiesel



Fonte: Bioenergy Internacional (2017)

Atualmente mais de 26 espécies de plantas que apresentam capacidade de extração de óleos não vegetais foram catalogadas como fontes potenciais para a produção de biodiesel, além dos óleos vegetais as gorduras animais também podem ser utilizadas para a produção de biodiesel, inclusive com a vantagem de um preço mais baixo. Porém, existem fatores limitantes como a sua baixa disponibilidade comparada com os óleos, o que conseqüentemente fazem com que esta opção não seja suficiente para que se possa substituir os óleos vegetais (GONZALEZ; GALLEGO, 2011; AZAM; WARIS; NAHAR, 2005).

Valente et al. (2011), relata que no Brasil diversos materiais foram usados para produção de biodiesel. Pode-se destacar soja, mamona, palmeira, girassol, pinhão-manso, babaçu e amendoim. Além destes merecem destaque também a gordura animal e os óleos residuais de fritura. Essa variedade na escolha das fontes decorrem das diferentes condições de cada região, como disponibilidade do insumo, preço e conformidade com as especificações necessárias para a aplicação em motores. Nesse sentido, a pesquisa e obtenção de informações sobre as propriedades físico-químicas das muitas fontes de biodiesel se torna em uma questão fundamental para que possam ser tomadas decisões sobre investimentos na produção das culturas, processamento,

controle de qualidade das matérias-primas. Em termos gerais o custo dos óleos vegetais pode representar até 75% do custo de produção do biodiesel (UZUN *ET AL.*, 2012).

Na Tabela 1 é possível observar a relação existente entre os diferentes óleos vegetais, desde sua origem com a composição das sementes, até o resultado final em termos de produção de biodiesel por hectare de área plantada. Observa-se que existe na maioria dos pontos uma certa similaridade nos resultados obtidos com uma variação de aproximadamente 10% nos resultados. Com exceção do óleo de Girassol, onde Issariyakul obteve uma faixa de variação bastante ampla de 280 a 700 kg de biodiesel produzido para cada hectare, diferentemente dos demais autores listados que relataram valores situados entre 800 e 946 kg para cada hectare. Em geral Merece destaque o óleo de Canola com alta produtividade observada nos diferentes autores.

Tabela 1 - Teor de óleo e Produtividade da produção de biodiesel para diferentes fontes vegetais

FONTE VEGETAL	% DE ÓLEO DA SEMENTE			PRODUTIVIDADE DE BIODIESEL (Kg bd/ha/ano)			
	REFERÊNCIAS			REFERÊNCIAS			
	Mata (2010)	Issariyakul (2014)	Karmakar (2010)	Mata (2010)	Issariyakul (2014)	Karmakar (2010)	Santori (2012)
<b>Algodão</b>	-	18	18 - 25	-	-	300	273
<b>Canola</b>	41	35	38 - 46	862	600 - 1000	1044	1000
<b>Girassol</b>	40	44 - 51	25 - 35	946	280 - 700	848	800
<b>Milho</b>	44	-	48	152	-	150	145
<b>Soja</b>	18	21	15 - 20	562	300 - 450	397	375

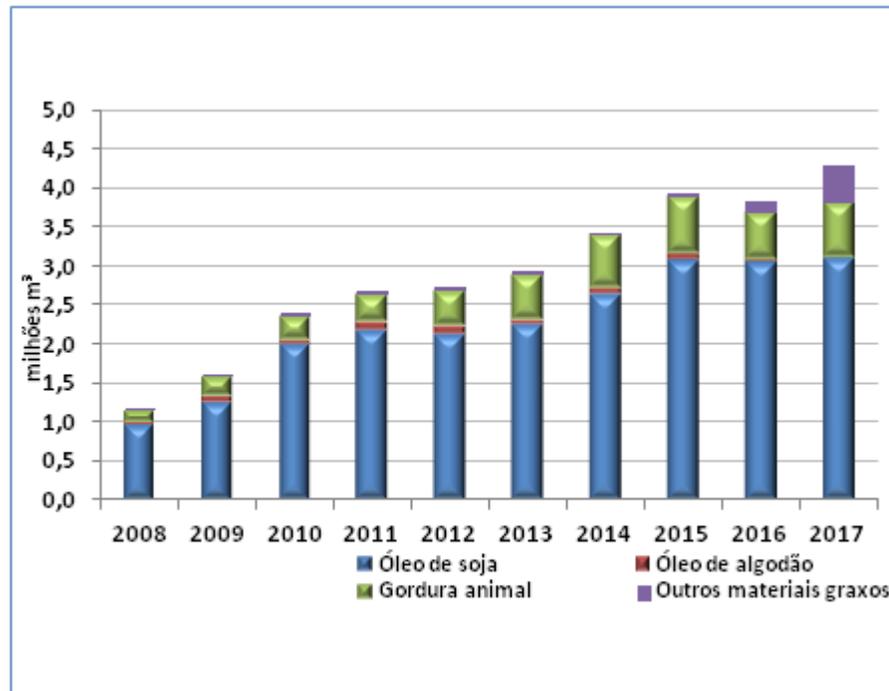
Fonte: Adaptado de Mata (2010), Issariyakul (2014); Karmakar (2010); Santori (2012)

De acordo com a ANP (2018) a produção nacional de biodiesel utiliza diferentes matérias-primas. No gráfico apresentado na Figura 6 pode-se observar a evolução dos principais insumos utilizados. Pode-se identificar que o óleo de soja se apresenta como o principal componente utilizado na produção do biodiesel no Brasil, seguido pela gordura animal.

Verifica-se que ao se comparar os anos de 2016 com 2017 os outros materiais graxos apresentaram um crescimento de 260%. No ano de 2016 foram utilizados aproximadamente 134 mil m<sup>3</sup> deste insumo, enquanto que em 2017 utilizou-se cerca de

483 mil m<sup>3</sup>. Este foi o maior crescimento comparado com os demais grupos de matérias-primas utilizados. Por outros materiais graxos entende-se, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo-forrageiro, óleo de mamona, óleo de girassol, óleo de fritura e outros materiais graxos.

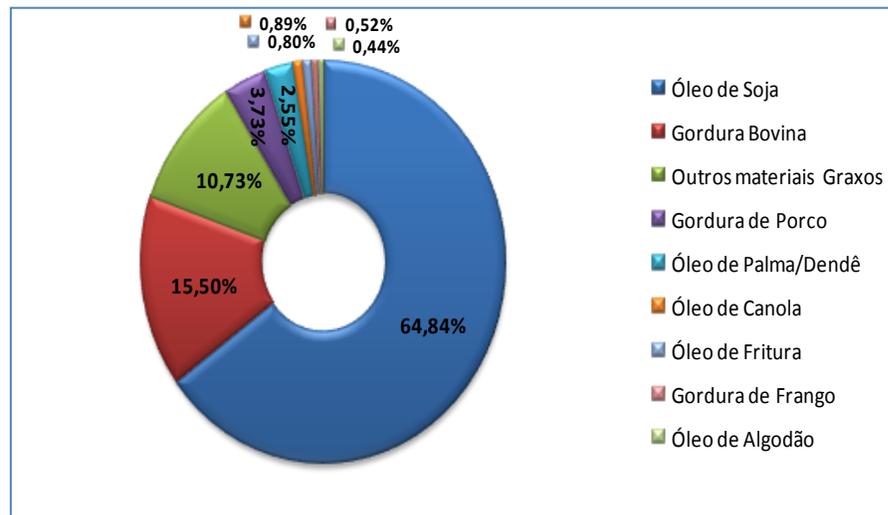
Figura 6 – Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) – (2008/2017).



Fonte: ANP (2018)

No último boletim emitido pela ANP(2018)cujos resultados podem ser observados na Figura 7, o item “Outros materiais Graxos” era separado de outros óleos. Observa-se que o primeiro representava 10,73% das fontes de matérias-primas para o biodiesel., enquanto que o segundo era composto por óleo de canola, óleo de fritura, gordura de frango e óleo de algodão,todos representando pouco mais de 2,6 % das matérias-primas.

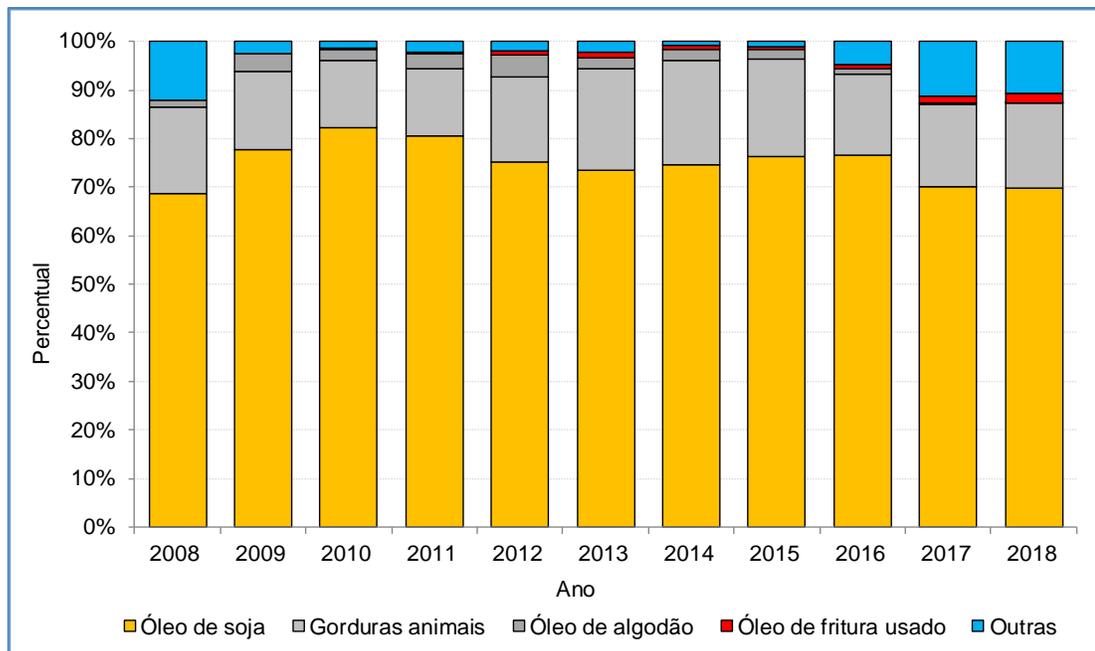
Figura 7 – Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel em janeiro de 2017.



Fonte: ANP (2017)

A Figura 8 apresenta a evolução das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil entre os anos de 2008 a 2018. Pode-se observar que o óleo de soja apresentou o maior percentual, seguido por gorduras animais e óleo de algodão. Observa-se que o uso do óleo de fritura apresentou um crescimento nos últimos anos.

Figura 8 - Produção de biodiesel por matéria-prima (x1000 m³)



Fonte: ANP (2017)

Ao analisar-se mais detalhadamente os valores utilizados de óleo de fritura para a produção de biodiesel (Tabela 2), observa-se que o ano de 2017 apresentou um aumento de mais de 110% com relação ao ano anterior. Neste mesmo período observou-se que o óleo de soja cresceu apenas 3%, enquanto que as gorduras animais tiveram um incremento de 13%. Observou-se ainda que até o mês de maio de 2018 (data de fechamento dos dados referentes ao ano atual), indicam uma projeção para este ano superior ao utilizado no ano de 2017.

Tabela 2 - Produção de biodiesel por matéria-prima (x1000 m<sup>3</sup>)

Matéria-prima	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
<b>Óleo de soja</b>	801,3	1250,6	1960,8	2152,3	2041,7	2143,0	2553,6	3008,6	2910,8	3007,5	1368,3
<b>Gorduras animais</b>	207,0	258,0	330,6	367,6	481,2	612,1	732,4	791,7	638,8	726,0	342,9
<b>Óleo de algodão</b>	18,4	59,6	57,5	84,7	123,2	66,0	81,7	77,3	40,6	12,9	2,4
<b>Óleo de fritura usado</b>	0,0	0,0	4,8	13,0	17,8	30,7	26,0	17,5	27,8	59,4	34,3
<b>Outras</b>	140,5	40,2	32,7	55,1	53,5	65,8	28,5	42,1	183,4	485,4	211,1
<b>Total</b>	<b>1167,1</b>	<b>1608,4</b>	<b>2386,3</b>	<b>2672,8</b>	<b>2717,5</b>	<b>2917,5</b>	<b>3422,2</b>	<b>3937,3</b>	<b>3801,4</b>	<b>4291,3</b>	<b>1958,9</b>

Fonte: ANP (2017)

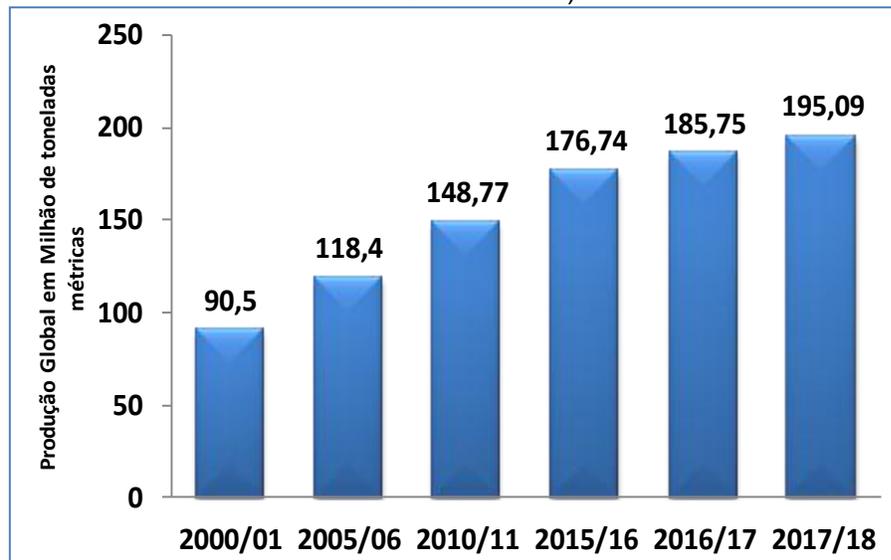
## 2.4 PRINCIPAIS ÓLEOS VEGETAIS

O grupo conhecido como óleos e gorduras, assim como seus derivados, sempre possuíram uma importância enorme na história da humanidade. Este grupo, se caracteriza basicamente por ser formado por ácidos graxos. Estas substâncias se destacam entre os primeiros recursos naturais utilizados pelos homens para fins não alimentares, tanto na forma *in natura* como após modificações químicas. Como exemplo pode-se listar a civilização egípcia, que até o século XIX utilizava óleos e gorduras como uma das principais fontes de combustíveis líquidos para sistemas de iluminação, além de lubrificantes para engrenagens mecânicas. Também é observado como conhecimento antigo o uso de óleos e gorduras para a produção de pigmentos e sabões. Porém, assim como outros insumos vegetais o uso não comestível de óleos e gorduras sofreu uma grande concorrência no Século XX dos produtos derivados de

petróleo. Isso veio a mudar devido ao crescimento do impacto proveniente do uso destes materiais a base de petróleo, assim como do declínio das reservas internacionais o que provocou uma alta considerável em seu preço (MELO; SUAREZ, 2012; RAMALHO; SUAREZ, 2013).

O gráfico abaixo apresenta a produção mundial de óleos vegetais de 2000 a 2018.

Figura 9 – Produção global de óleos vegetais (em milhões de toneladas métricas).

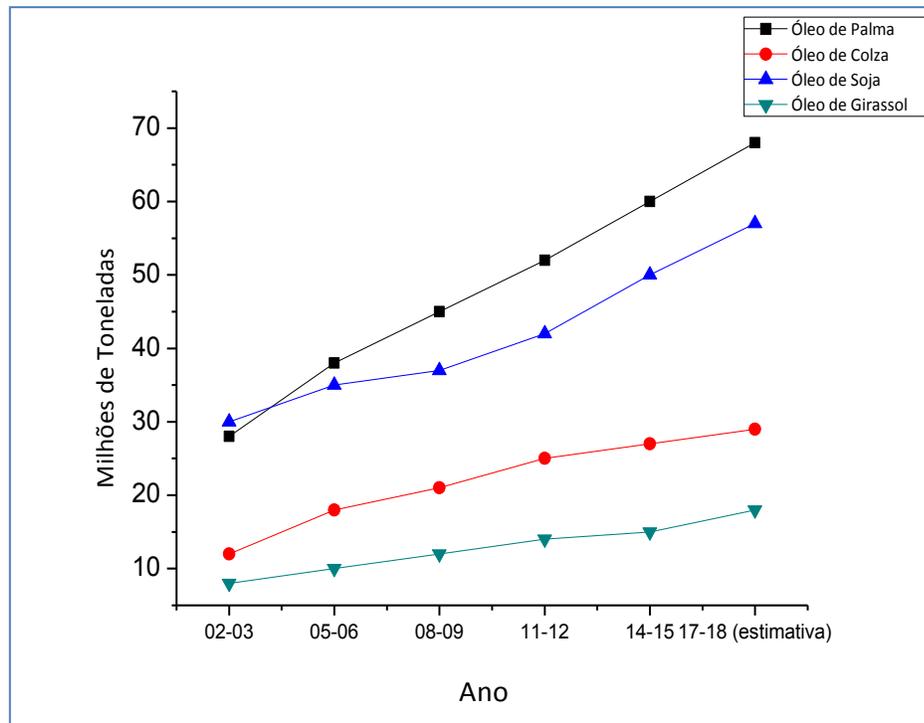


Fonte: Statista (2018)

Conforme afirma O'Brien (2009), óleos vegetais são substâncias derivadas de plantas oleaginosas. Os óleos são formados por triglicerídeos que apresentam em sua composição triglicerídeos compostos por ácidos graxos saturados, mono e polinsaturados e que são extraídos principalmente a partir das sementes dos vegetais.

Dentre os óleos vegetais mais produzidos podem-se listar os óleos de palma, soja, canola e girassol. Merecem destaque ainda os óleos de amendoim, algodão e oliva. Pode-se observar na figura 10 a evolução dos principais óleos vegetais produzidos no mundo, onde se pode observar que são produzidos mais de 60 milhões de toneladas de óleo de palma e mais de 50 milhões de toneladas de óleo de soja por ano, o que combinado representa mais de 60% da produção total de óleos vegetais.

Figura 10 – Produção global de óleos vegetais



Fonte: USDA/AMI (2018)

Os óleos vegetais apresentam uma composição e características próprias dependendo de sua origem, por exemplo os óleos de semente de algodão e soja estão entre os que apresentam maior grau de insaturados, assim como milho, colza e girassol. O óleo de soja está entre os óleos vegetais polinsaturados mais consumidos no mundo, sendo bastante utilizado em frituras. O óleo de algodão apresenta uma relação 2:1 de ácidos graxos polinsaturados e saturados (MOHDALY *et al.* 2017).

As Tabelas 3 e 4 apresentam respectivamente os principais ácidos graxos que estão presentes nos óleos vegetais mais importantes, e a composição média dos ácidos graxos presentes nos óleos de algodão, canola, girassol, milho e soja.

Tabela 3: Principais ácidos graxos presentes em óleos vegetais.

Nome do Ácido Graxo	Nomenclatura Química	Estrutura <sup>(1)</sup>	Fórmula Química
Láurico	Dodecanóico	C12:0	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
Mirístico	Tetradecanóico	C14:0	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
Palmítico	Hexadecanóico	C16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Estearico	Octadecanóico	C18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
Oléico	9-Octadecanóico	C18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Linoleico	9,12-Octadecadienóico	C18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Linolênico	6,9,12-Octadecatrienóico	C18:3	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>

(1) CX:Y, sendo X o número de átomos de carbono (incluindo o da carboxila) e Y o de insaturações (C=C).

Fonte: Adaptado de Santori *et al.* (2012) e Singh (2010)

Tabela 4: Composição química dos óleos de algodão, canola, girassol, milho e soja

Ácidos Graxos	Algodão	Canola	Girassol	Milho	Soja
C14:0	1,50	-	-	-	-
C16:0	17,0 - 31,0	5,30	3,0 - 10,0	8,0 - 19,0	2,0 - 11,0
C16:1	-	-	-	-	0,0 - 1,0
C18:0	5,00	2,60	1,0 - 10,0	3,00	2,4 - 6,0
C18:1	13,0 - 44,0	62,00	14,0 - 65,0	19,0 - 50,0	23,3 - 31,0
C18:2	33,0 - 59,0	24,50	20,0 - 75,0	34,0 - 62,0	44,0 - 62,0
C18:3	0,1 - 2,1	5,00	0,1 - 0,7	4,0 - 11,0	2,0 - 10,5

Fonte: Adaptado de Rinaldi, et al. (2007); Oliveira, et al. (2008) e Marottia (2017)

#### 2.4.1 Algodão

Conforme relatado, pode-se concluir que muitas sementes de oleaginosas não comestíveis passaram a ter um destaque maior na produção de combustíveis. O óleo de algodão é um importante componente neste contexto, a semente de algodão é um subproduto da planta de algodão, que basicamente é cultivada para a extração de sua fibra. Anualmente são produzidos cerca de 35 milhões de toneladas de algodão, sendo que os principais produtores são a China, EUA, Índia, Paquistão, Uzbequistão e o Brasil, que é o maior produtor global (SEAL *et al.*, 2015).

De acordo com Arslan *et al.* (2013), o óleo de semente de algodão é um dos óleos que em sua composição apresenta maior teor de compostos insaturados, juntamente com os óleos de soja, milho, canola e girassol. Apesar de que o nível de ácidos graxos saturados fornece um grau de estabilidade ao óleo, tornando-o adequado para aplicações em fritura de alimentos em altas temperaturas.

#### **2.4.2 Canola**

A canola é uma das culturas de oleaginosas mais importantes no mundo. O óleo de canola se caracteriza por ser pobre em gorduras saturadas e apresenta altas quantidades de gorduras monoinsaturadas, sendo rico em ômega-3 e ômega-6, elementos importantes na dieta humana o que torna esse óleo importante no mercado global de óleos comestíveis (SZYDLOWSKA-CZERNIAK *et al.*, 2010; FARHOOSH; KENARI; POORAZRANG, 2009).

Estas características são reforçadas por Achary *et al.* (2014), Aladedunye e Przybylski (2012), que reforçam a importância do óleo de canola para os processos de cozinhar e fritar alimentos e que confirmam que em termos da composição de ácidos graxos saturados e insaturados, que tornam o desempenho deste óleo ruim para frituras prolongadas.

#### **2.4.3 Girassol**

Segundo Giuffre *et al.* (2017) o óleo de semente de girassol é um dos óleos mais utilizados em fritura principalmente pelo seu preço relativamente baixo, pois este é um dos principais parâmetros na escolha para uso em *fast foods*. Por conta deste uso, o óleo de girassol é o quarto óleo vegetal mais produzido no mundo. Esse óleo passou também a ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel, inclusive após o uso em processos de fritura. Neste caso o óleo deve atender a certos requisitos de qualidade, como por exemplo: acidez baixa, baixo teor de água e composição em termos de triglicerídeos saturados, características estas que estão relacionadas com o tempo em que o óleo foi submetido ao aquecimento.

#### 2.4.4 Milho

O óleo de milho é extraído a partir da semente do milho. Sendo inodoro, que apresenta pouco sabor e um elevado ponto de fumaça o que torna este óleo adequado para ser submetido a processos de fritura (SAEED; EID, 2014). Para O'Brien (2009), o óleo de milho apresenta características nutricionais importantes pois é uma excelente fonte de ácidos graxos essenciais, principalmente do ácido linoléico (C18:2).

#### 2.4.5 Soja

O óleo de soja é um dos óleos mais utilizados mundialmente para o preparo de alimentos. Assim como também muito utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel. Em sua composição química existe a predominância do ácido linoléico, sendo também elementos importantes: o oléico, o palmítico e o linolênico (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

Embora seja rico em ácidos graxos polinsaturados (PUFAs), o óleo de soja é tradicionalmente utilizado em fritura principalmente por possuir a vantagem de um baixo preço, tornando-o apenas inferior em termos de consumo mundial ao óleo de palma (ZHANG; SALEH; SHEN, 2016).

### 2.5 ÓLEOS DE FRITURA

Para Giuffre *et al.* (2017), a fritura é um método de cozimento rápido e que atribui ao alimento sabor e consistência. Restaurantes e indústrias produzem o óleo residual de fritura, que pode ser considerado uma matéria-prima de baixo custo para a produção de biodiesel. Além disso, a utilização deste resíduo também é uma excelente maneira de reduzir a poluição ambiental, tanto porque o óleo não será descartado no ambiente, como também pelo fato de que não será necessária energia para produzir a matéria-prima do biodiesel, apenas a sua retificação.

Da mesma forma Bansal *et al.* (2009) relatam que a fritura é um dos métodos de preparação de alimentos mais utilizados em todo o mundo. Sendo sua popularidade atribuída principalmente devido à suas propriedades favoráveis, como um curto período de tempo do processo, fácil manuseio, baixo custo de investimento, além de conferir cor

e sabor agradáveis ao produto final. No entanto, cuidados referentes às mudanças ocorridas no óleo durante o processo de fritura precisam ser tomados, com atenção especial com a sensibilidade dos óleos vegetais aos efeitos térmicos, o aquecimento contínuo e intermitente, o material das fritadeiras e as interações do óleo com os alimentos.

Os óleos vegetais são amplamente utilizados pela indústria alimentícia, sua utilização para a produção de combustíveis não é algo considerado econômico nem prático. O óleo residual é gerado em grandes quantidades em todos os países e são indevidamente liberados em diversas situações no meio ambiente, podendo causar problemas ambientais. Desta forma o uso dos óleos residuais de fritura como matéria-prima para a produção de biodiesel é uma realidade promissora (DOGAN, 2016).

Segundo Charpe e Rathod (2011) estes resíduos são gerados em grandes quantidades em cadeias de *fast-foods*, grandes restaurantes, hotéis e refeitórios. São cerca de 4,1 kg de óleo consumido por pessoa ao ano, considerando a população mundial, teríamos mais de 30 milhões de toneladas de óleos residuais gerados. No entanto, a grande maioria deste material vai para o lixo sem nenhum tipo de processamento ou reaproveitamento (PATIL et al., 2012; KULKARNI; DALAI, 2006).

Na Tabela 5 são apresentadas as quantidades de óleos residuais produzidas em diferentes países.

Tabela 5: Produção de resíduos provenientes de óleos vegetais

<b>País</b>	<b>Quantidade (Milhões de Toneladas / ano)</b>	<b>Fonte do óleo</b>
<b>Estados Unidos</b>	10	Óleo de soja
<b>China</b>	4,5	Gorduras animais , Óleos de salada
<b>Brasil</b>	3,7	Óleos de soja, algodão e palma
<b>Inglaterra</b>	1,6	Óleos de soja e canola
<b>Japão</b>	0,45-0,57	Óleo de soja, palma e gorduras animais
<b>Malásia</b>	0,5	Óleo de palma
<b>Irlanda</b>	0,15	Óleo de colza
<b>Canadá</b>	0,12	Óleo de canola e gordura animal
<b>Taiwan</b>	0,07	óleos de soja, palma, gorduras animais

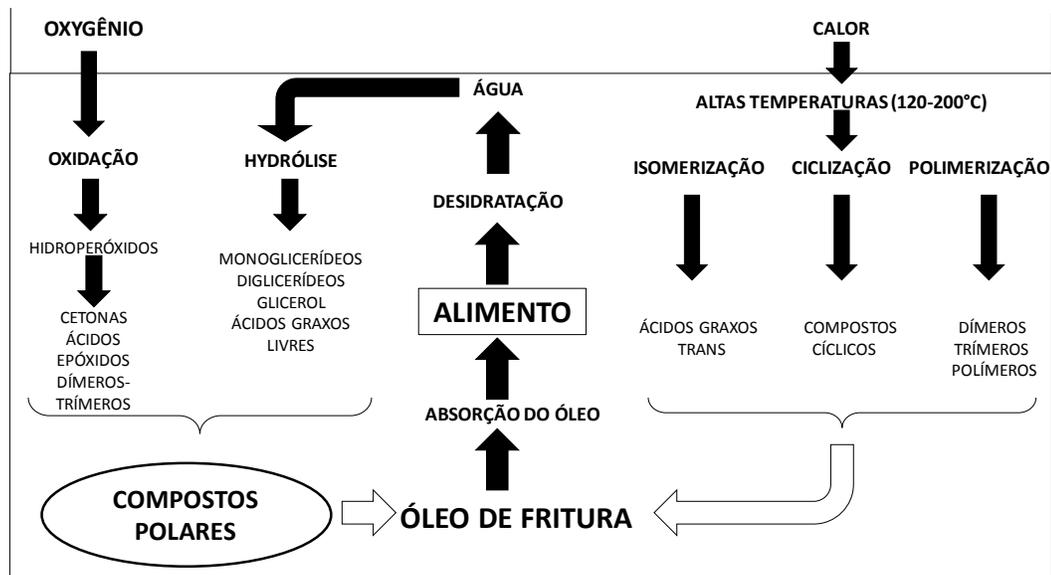
(1) em Milhões de Toneladas / ano.

Fonte: Adaptado de Yaakob *et al.* (2013)

Segundo Hosseini, Ghorbani e Meshginfar (2016) quando os óleos e gorduras são utilizados em processos de fritura, a degradação térmica e oxidativa ocorrem, podendo resultar na produção de compostos voláteis e alguns produtos de degradação não-voláteis. Estes compostos estão diretamente ligados às condições em que a fritura foi realizada, como por exemplo, a característica do alimento, o tempo em que o mesmo ficou imerso no óleo, a temperatura e o tempo da fritura, o contato entre o óleo e o oxigênio, se o processo de fritura é contínuo ou intermitentes, a limpeza da fritadeira e a qualidade inicial do óleo. Geralmente, os óleos com maior teor de insaturados tendem a oxidar mais rapidamente, o que promove a busca por óleos mais estáveis através de modificação na composição de ácidos linoléico e linolênico e aumento no ácido oléico (ALADEDUNYE; PRZYBYLSKI, 2013).

Durante o processo de fritura algumas reações químicas ocorrem nos óleos, como por exemplo oxidação, hidrólise, ciclização e polimerização, conforme pode ser observado na Figura 11. Os produtos gerados pelas reações podem alterar as condições físicas e também características químicas dos óleos usados, tais como os compostos polares totais, a viscosidade e a composição dos ácidos graxos presentes (BALTACIOGLU, 2017).

Figura 11- Delineamento da Degradação do óleo durante a fritura



Fonte: Adaptado de Ziaifar *et al.*(2008)

Segundo Aladedunye(2015) os componentes gerados em decorrência das reações que ocorrem no processo de fritura geralmente levam a uma deterioração progressiva do óleo vegetal. Após o ano 2000, a pesquisa se voltou para compreender o processo de fritura com o objetivo de aumentar a vida útil do óleo e garantir uma melhor segurança e qualidade do alimento produzido. Os vários fatores interligados à estabilidade e ao desempenho de um óleo podem ser classificados em externos e internos, ou seja podem ser dependentes do processo de operação ou do óleo utilizado na fritura.

A acessibilidade ao oxigênio é um dos fatores externos mais impactantes, pois a oxidação lipídica afeta consideravelmente a vida útil do óleo comestível. Um processo de fritura onde existe uma grande quantidade de oxigênio dissolvido no óleo, por exemplo em um sistema em que existe uma grande relação superfície/volume (TOTANI *et al.*, 2008).

Hossen et al.(2016), reforçam que a oxidação lipídica ocorre no processo de fritura, deteriorando o óleo e inclusive afetando a qualidade do alimento, seu sabor, validade e composição de nutrientes. Os tocoferóis e tocotrienóis presentes normalmente nos óleos são suficientes para a proteção dos mesmos contra a deterioração provocada pelo oxigênio durante o armazenamento à temperatura ambiente, porém quando estes óleos são submetidos à temperaturas mais elevadas, como ocorre no processo de fritura outros métodos de proteção são necessários (FARHOOSH; TAVASSOLI-KAFRANI, 2010).

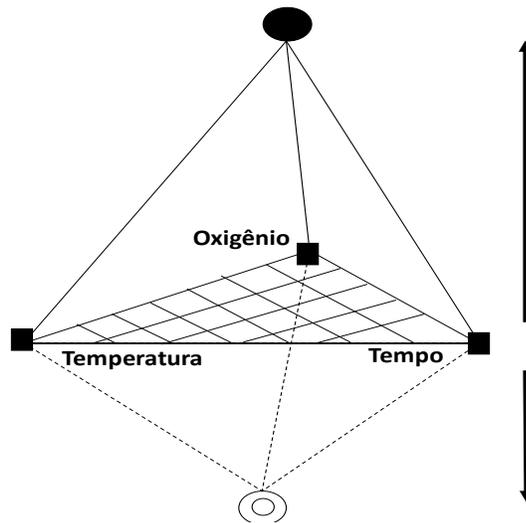
Outro fator importante foi relatado por Marmesat *et al.* (2010), trata-se da temperatura. O aumento neste indicador promove a oxidação térmica, assim como reações de oligomerização, onde compostos peptídicos produzem complexos proteicos.

O tempo de fritura também é um componente importante a ser considerado. Embora a fritura seja um método rápido para o preparo de alimentos, o tempo em que o alimento está em contato com o óleo é um indicador crítico e deve estar equilibrado com a temperatura da fritura, principalmente em processos de frituras contínuas e repetidas, como por exemplo em operações industriais e comerciais. Mesmo sabendo-se que é geralmente aceita-se que a presença do alimento em contato com o óleo reduz sua deterioração, quando comparado ao aquecimento sem o

alimento. O que nos traz um novo indicador para os processos de fritura: O preparo do alimento. Dessa forma o tipo de alimento, a sua composição, seu formato e tamanho, podem afetar significativamente a estabilidade deste óleo (ALADEDUNYE, 2015; FARHOOSH; TAVASSOLI-KAFRANI, 2010; BANSAL et al., 2010; RANI; REDDY; CHETANA, 2010; DOBARGANES; MARQUEZ-RUIZ; VELASCO, 2000).

A figura 12 apresenta um modelo bipirâmide trigonal contendo os três indicadores impactantes no processo de fritura que são mais susceptíveis a variação. A base listrada apresenta a região ótima para maior estabilidade do processo de fritura, levando-se em consideração a adequação do óleo e a qualidade do produto. Para valores mais altos, representados pelas linhas contínuas tem-se a diminuição da estabilidade do óleo, enquanto que valores baixos, apresentarão perda na qualidade dos alimentos.

Figura 12 – Indicadores importantes para o processo de fritura



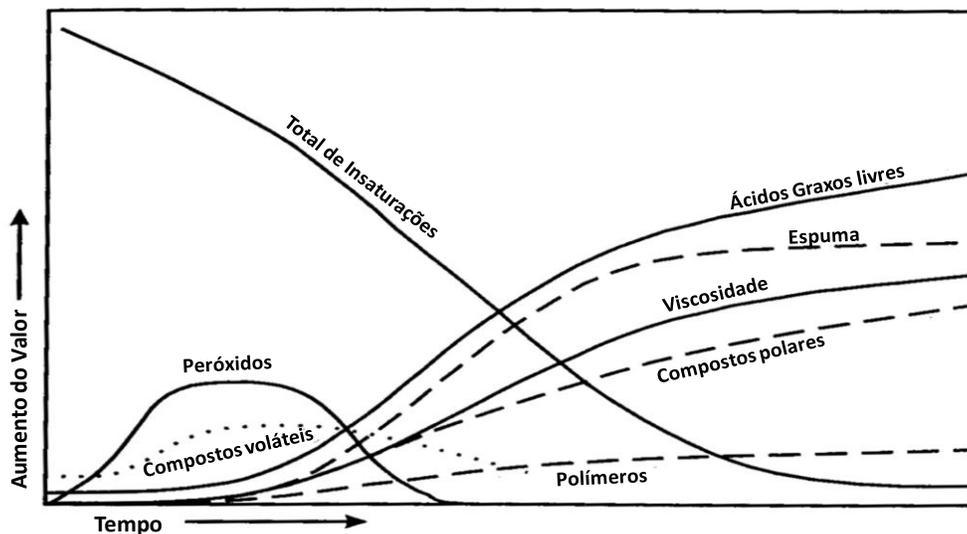
Fonte: Adaptado de Aladedunye (2015)

A fritura é um processo que envolve a imersão do alimento em um óleo quente (150 a 190°C), que ocorre em contato com o ar. Dessa forma ocorre a transferência simultânea de calor e massa de óleo, alimento e ar durante este processo. Os fenômenos de hidrólise, oxidação e polimerização do óleo são reações que comumente ocorrem durante a fritura e que produzem compostos voláteis ou não voláteis, a maior parte dos compostos voláteis evaporam e os que não evaporam passam por novas

reações ou são absorvidos pelos alimentos fritos. Por outro lado os compostos não-voláteis afetam a qualidade e a estabilidade do alimento frito durante o armazenamento.

O processo de hidrólise merece um destaque pois na medida em que o alimento é frito em óleo, a umidade presente no mesmo forma vapor, que diminui com o passar do tempo. Água, vapor e oxigênio iniciam uma sequência de reações químicas no óleo de fritura e no alimento. A água ataca a ligação ester dos triacilgliceróis e produz di e monoacilgliceróis, glicerol, e ácidos graxos livres. Este último aumenta de acordo com o número de frituras realizadas. Durante a fritura ocorre a redução dos compostos insaturados, aumenta a produção de espuma, a cor, a viscosidade, a densidade, o percentual de ácidos graxos livres, os compostos polares e ocorre a formação de polímeros, conforme pode ser observado na Figura 13 (CHOE; MIN, 2007; CHUNG ET AL., 2004).

Figura 13 - Alterações Físicas e Químicas do Óleo durante o processo de fritura



Fonte: Choe e Min (2007)

Os processos de degradação oxidativa, térmica e por hidrólise são ocasionados pela ação de variáveis específicas e podem ocasionar a formação de compostos variados, tais como monômeros oxidados, polímeros, compostos voláteis, isômeros trans e ácidos graxos livres, conforme descrito na Tabela 6.

Tabela 6 – Compostos formados durante o processo de fritura em óleos de acordo com as alterações

<b>Alterações</b>	<b>Variáveis</b>	<b>Compostos Formados</b>
Oxidação	Ar	Monômeros oxidados, Dímeros, Polímeros, Compostos voláteis
Térmica	Temperatura	Dímeros e Polímeros, Monômeros Cíclicos, Compostos oxidados, Isômeros trans
Hidrólise	Umidade	Ácidos Graxos livres, Diglicerídeos e Monoglicerídeos

Fonte: Bordinet *al.* (2013)

A indústria alimentícia, juntamente com os órgão de fiscalização buscam aplicar métodos analíticos e definir parâmetros de especificação para garantir a conformidade dos óleos usados em fritura. Porém um dos componentes ideais para a solução dos problemas decorrentes do uso inadequado dos óleos vegetais é o controle realizado em restaurantes, refeitórios e *fastfoods*. O principal empecilho é que os métodos analíticos são demorados e necessitam de equipamentos específicos, o que gerou a necessidade do desenvolvimento de métodos rápidos e práticos para a determinação da qualidade do óleo de fritura. Alguns métodos foram desenvolvidos e muitos inclusive já estão disponíveis em produtos comerciais. Alguns países, sobretudo da Europa, vem demonstrado preocupação com esta situação e já começa a existir um maior controle para normatizar este setor. A Tabela 7 mostra alguns desses países e as orientações aplicadas pelos mesmos para o trabalho com frituras.

Tabela 7 – Orientações para controle do uso de óleos de fritura em diferentes países

PAÍS	Tipo de Orientação <sup>(1)</sup>	Temp. (Max. °C)	Ponto de Fumaça (MIN °c)	ÁGL <sup>(2)</sup> (MAX %)	Polares (MÁX %)	Polímeros (MAX %)	Viscos.à 50°C (MÁX mPa.s)
África do Sul	LEG				25	16	
Alemanha	REC		170		24	12	
Áustria	REC		180		27	12	
Bélgica	REC	180	170	2,5	25	10	27
Brasil	REC			0,9	25		
Chile	LEG		170	2,5	25		
EUA	REC		204 / 190				
França	LEG				25	14	
Itália	LEG				25	14	
Portugal	LEG		180		25		

(1) Depende do tipo de alimento (LEG: Legislação; REC: Recomendação).

(2) Ácidos Graxos Livres.

Fonte: Adaptado de Kalogianni *et al.* (2016)

## 2.6 PRODUÇÃO DO BIODIESEL

A utilização direta de triglicerídeos como combustíveis não apresenta resultados satisfatórios, sobretudo devido a sua alta viscosidade e conseqüente baixa qualidade de compressão. Desta forma muitos processos foram sugeridos para contornar os principais problemas associados a estas características para que os óleos vegetais pudessem ser utilizados como alternativas para o óleo diesel convencional, como por exemplo pode-se citar a diluição, a pirólise, a microemulsificação e a transesterificação (MORADI; DEHGHANI; GHANEI, 2012).

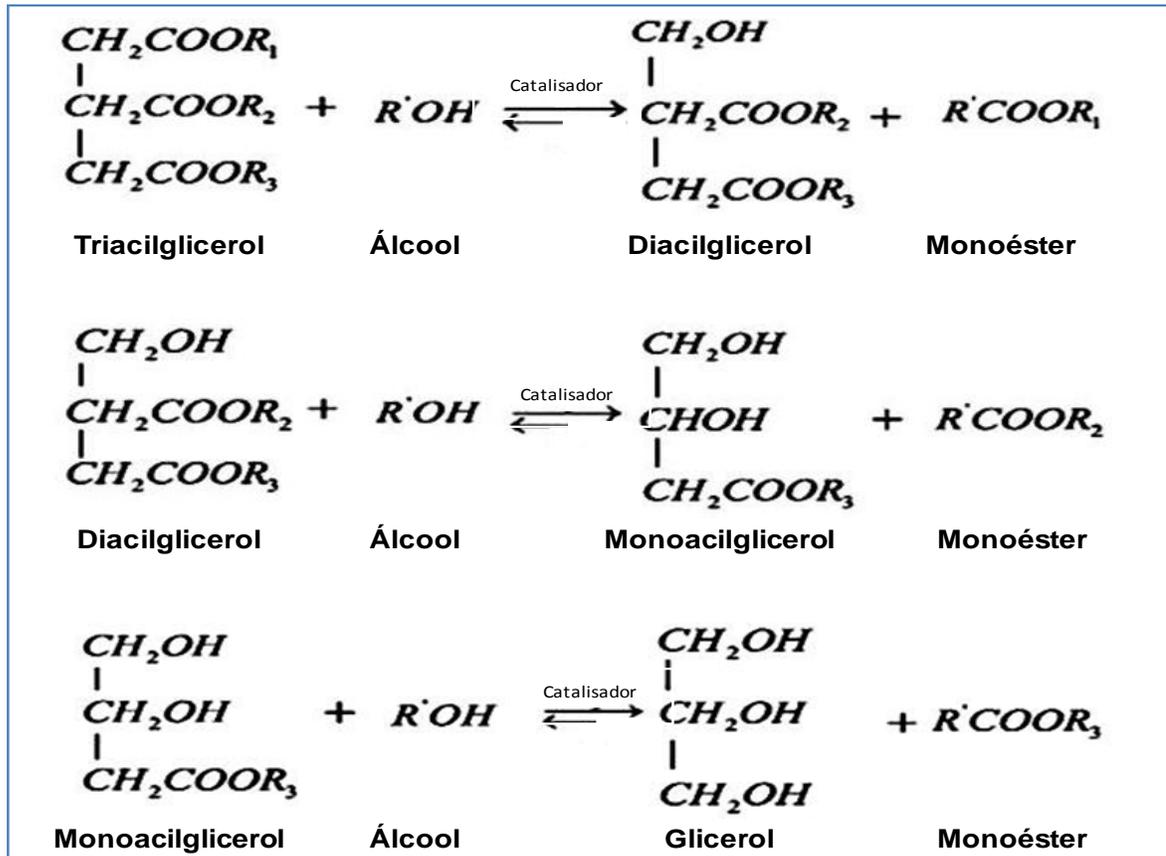
O processo de transesterificação consiste em uma reação de múltiplas etapas, incluindo três que são reversíveis em série, onde ocorre a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, que por sua vez são convertidos em monoglicerídeos e estes são convertidos em ésteres (biodiesel) e glicerol que é um subproduto desta reação.

Para que esta reação ocorra os óleos são usados como reagentes, juntamente com um álcool de cadeia curta (normalmente o metanol). Também existe a necessidade de se adicionar um catalisador (geralmente o NaOH). Teoricamente a relação álcool:óleo é de 3:1, porém é comum adicionar-se uma proporção maior para que a reação ocorra com precisão. Assim como a relação entre massa de matéria-prima que

entra e a do produto (biodiesel) que sai é de cerca de 1:1, de onde teoricamente a partir de 1 kg de óleo vegetal, deve-se produzir 1 kg de biodiesel (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010). Kai *et al.* (2014) relatam que os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais são transformados em metil ésteres de ácidos graxos (FAMES) por transesterificação com metanol. Sendo o principal processo de produção industrial a catálise homogênea, onde são usados basicamente NaOH, KOH ou NaOCH<sub>3</sub>, estes são dissolvidos no metanol e usados na reação. Esta reação de metanólise dos triglicerídeos produz o glicerol, que não se mistura de forma homogênea com o biodiesel. O esquema apresentando as principais reações que ocorrem no processo de transesterificação está descrito na Figura 14.

Pereira *et al.* (2012) reforçam este conceito da realização da transesterificação utilizando o metanol e um catalisador alcalino, principalmente o NaOH e KOH. Após a produção a glicerina gerada pode ser separada do éster por processos de centrifugação ou decantação. No produto final são realizados repetidos processos de lavagem até que o biodiesel se torne límpido. Neste processo as principais desvantagens são a presença de água no meio e o teor elevado de ácidos graxos livres (AGL) na matéria-prima, o que pode ocasionar o desenvolvimento de uma reação de saponificação no lugar da transesterificação esperada. Ainda segundo os autores pode-se desenvolver o processo de transesterificação por uso de catalisadores ácidos que não apresentam as desvantagens do teor de água e de ácidos graxos livres, porém estes necessitam de tempos maiores para reação. Assim como também existem estudos baseados no uso de catalisadores não homogêneos, que apresentaram melhorias no processo de lavagem e separação do produto final.

Figura 14 – Esquema elementar da Reação de Transesterificação



Fonte: Adaptado de Chong *et al.* (2013) e Issariyakul (2014)

### 2.6.1 Cinética da Transesterificação Homogênea Alcalina

Pode-se observar pelas equações (1), (2) e (3), onde são apresentados as etapas reacionais presentes na transesterificação de óleos vegetais (DIASAKOU *et al.* 1998). Considera-se que o processo de transesterificação é realizado com metanol (FREEDMAN *et al.*, 1986). Na etapa (1) o triacilglicerol (TAG) reagirá com o metanol (MetOH), considerando que o mesmo já formou o metóxido de sódio (Gerado pela reação  $\text{MetOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{MeONa} + \text{H}_2\text{O}$ ), esta reação produzirá uma molécula de um diacilglicerol (DAG) e em uma molécula de um metil-éster (MetE). Na etapa (2), o diacilglicerol produzido anteriormente reagirá com o metanol, gerando um monoacilglicerol (MAG) e outra molécula de um metil-éster (MetE). Por fim, na etapa (3) o monoacilglicerol é convertido em glicerina (GL) e outra molécula de um metil-éster.



Onde:

$k_1$  = constante cinética direta da reação 1;

$k_2$  = constante cinética inversa da reação 1;

$k_3$  = constante cinética direta da reação 2;

$k_4$  = constante cinética inversa da reação 2;

$k_5$  = constante cinética direta da reação 3;

$k_6$  = constante cinética inversa da reação 3.

A avaliação do sistema reacional descrito foi realizada seguindo o ponto de vista numérico, baseado no modelo desenvolvido por Nouredini e Zhu (1997), que estudaram a cinética da transesterificação do óleo de soja, realizada com catalisador alcalino (NaOH à 2%), utilizando metanol e considerando nas condições práticas as reações como reversíveis. Foram elaboradas as equações que representam a cinética da reação, onde a representação “ $C_j$ ” significa a concentração da espécie “j”.

$$\frac{dC_{Tag}}{dt} = -k_1 C_{Tag} C_{MeOH} + k_2 C_{Dag} C_{MetE} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{Dag}}{dt} = k_1 C_{Tag} C_{MeOH} - k_2 C_{Dag} C_{MetE} - k_3 C_{Dag} C_{MetOH} + k_4 C_{Mag} C_{MetE} \quad (5)$$

$$\frac{dC_{Mag}}{dt} = k_3 C_{Dag} C_{MeOH} - k_4 C_{Mag} C_{MetE} - k_5 C_{Mag} C_{MeOH} + k_6 C_{Gl} C_{MetE} \quad (6)$$

$$\frac{dC_{MetE}}{dt} = k_1 C_{Tag} C_{EtOH} - k_2 C_{Dag} C_{MetE} + k_3 C_{Dag} C_{MetOH} - k_4 C_{Gl} C_{MetE} + k_5 C_{Mag} C_{MetE} - k_6 C_{Gl} C_{MetE} \quad (7)$$

$$\frac{dC_{Gl}}{dt} = k_5 C_{Mag} C_{MeOH} - k_6 C_{Gl} C_{MetE} \quad (8)$$

Para se desenvolver a simulação para as equações de (4) a (8), foi considerado que inicialmente faziam parte do sistema apenas os triglicerídeos e o metanol, não ocorrendo ainda a atuação dos componentes monoacilglicerol, diacilglicerol, metil ésteres e glicerina.

## 2.7 PRODUÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA

Devido ao desenvolvimento das indústrias, muitos resíduos perigosos começaram a ser gerados, apresentando impactos negativos ao meio ambiente e à saúde humana. Com o objetivo de reduzir estes impactos a reciclagem e a reutilização dos resíduos surgem como uma boa solução, e isto ocorre com os óleos residuais de fritura, estes óleos podem ser classificados em três grupos principais: óleos de cozinha de resíduos vegetais, gorduras animais e resíduos industriais. Geralmente a produção de biodieseis é realizada a partir de óleos comestíveis que tem baixo teor de ácidos graxos, o que aumenta o custo do biodiesel produzido. O uso de óleos residuais para biodiesel pode reduzir consideravelmente o custo do processo (BEHÇET; YUMRUTAS; OKTAY, 2014).

Segundo Marchetti e Errazu (2008), o objetivo principal do uso do biodiesel ainda não seria competir com o diesel comum, principalmente por conta do seu preço mais alto. Este preço está muito relacionado com os custos de produção, sobretudo com o proveniente das matérias-primas. Este custo poder ser reduzido com o uso de insumos mais baratos, como por exemplo o óleo usado em frituras.

Neste contexto alguns estudos foram realizados com o objetivo de otimizar a síntese de biodiesel a partir deste insumo. Maddikeri, Pandit e Gogate (2012) desenvolveram uma pesquisa com o objetivo de apresentar condições para que o óleo

de fritura se torne uma matéria-prima adequada para a produção de biodiesel. Foi observado que o pré-tratamento exerce um papel importante neste processo e que pode apresentar variações dependendo do conteúdo desejado, podendo ser realizados procedimentos como filtração, lavagem, secagem ou adsorção.

Esta variação na matéria-prima também foi estudada por Knothe e Steidley (2009), num estudo onde foram coletadas amostras de óleo de fritura provenientes de 16 restaurantes localizados em Peoria, Illinois. Os resultados obtidos demonstraram que as propriedades investigadas para os óleos não poderiam ser correlacionadas quantitativamente devido à dispersão entre os dados, porém foi observada uma tendência de alteração nos valores de acidez, viscosidade e no perfil de ácidos graxos após o processo de fritura.

Abd Rabu, Janajreh e Honnery (2013) desenvolveram um estudo onde foi otimizado o processo de transesterificação de óleos residuais de fritura. Nesta pesquisa foram coletados óleos provenientes de restaurantes em Abu Dhabi, que foram submetidos à transesterificação alcalina, onde foi utilizado NaOH como catalisador. As variáveis do processo foram tempo de reação, razão molar álcool/óleo e concentração do catalisador e a reação foi conduzida à 60°C. Os melhores resultados foram obtidos para as configurações com razão molar 12:1, 1% e 2% de catalisador e em 2h de reação.

Estudo similar foi desenvolvido por Tanawannapong, Kaewchhada e Jaree (2013), onde foi utilizado óleo de fritura proveniente da cantina da Kasetsart University localizada na Tailândia. Este óleo apresentava elevado teor de acidez e foi submetido à reação de produção do biodiesel (esterificação e transesterificação) em um reator micro tubo. As variáveis para o processo de transesterificação foram 1% de catalisador (KOH), temperatura de 65°C, tempo de reação de 5s, e razão molar álcool:óleo de 6:1 a 12:1. Observou-se uma produção ótima para um tempo bem reduzido comparando o reator micro tubo com os processos tradicionais de reatores de batelada, além de uma melhora substancial no % de acidez do biodiesel para a razão molar de 9:1.

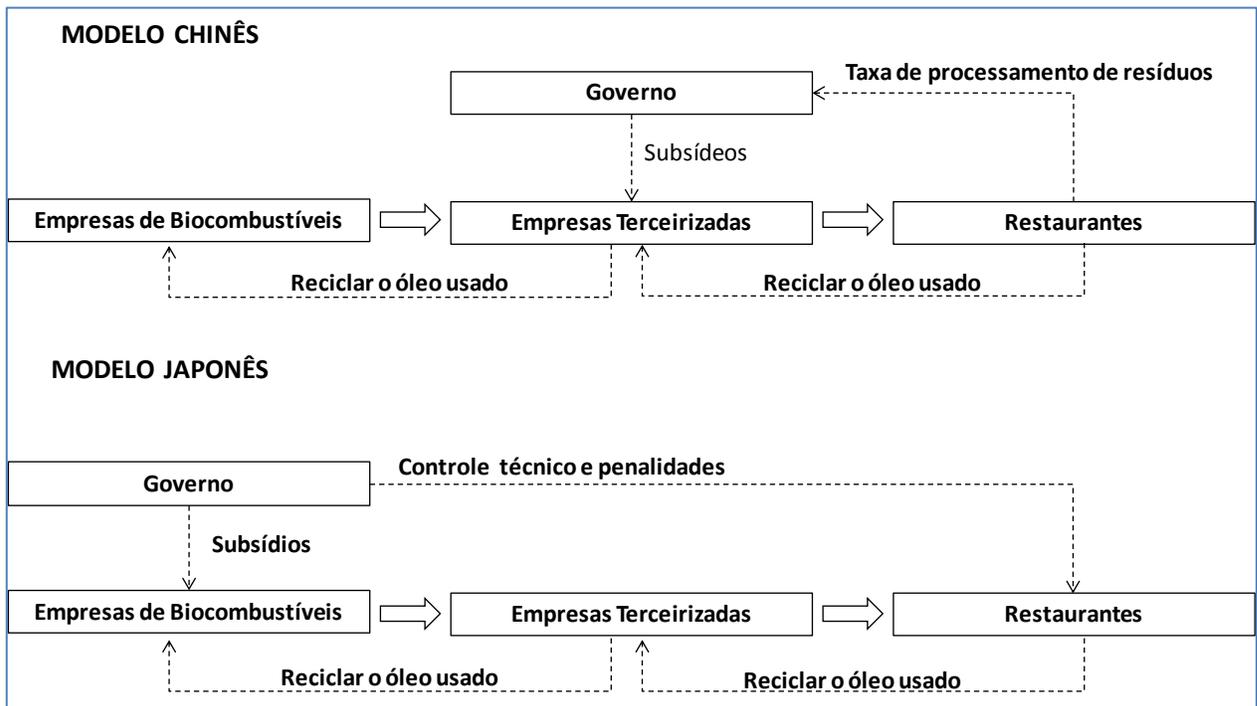
Chuah *et al.* (2015) realizaram um estudo com o objetivo de compreender os impactos das variáveis do processo de conversão de óleo de fritura em biodiesel. O óleo de fritura foi adquirido em uma empresa da Malásia e foram testadas variáveis

como fração molar álcool/óleo (4:1 a 7:1), percentual de catalisador (0,5 a 1,25%), temperatura da reação (50 a 65°C) e tipo de reator (Cavitação hidrodinâmica e agitação mecânica). Foram obtidos os melhores e mais rápidos rendimentos para processo realizado à 6:1 de razão molar, 60°C, e 1% de catalisador, sendo a reação conduzida no reator de cavitação hidrodinâmica.

Dogan (2016) por sua vez buscou compreender a correlação entre as condições em que a fritura é realizada com a qualidade do biodiesel produzido. Foi observado que propriedades físicas como viscosidade cinemática, densidade, Ponto de fumaça, Ponto de fluidez, compostos polares totais e composição de ácidos graxos do biodiesel tendem a se modificar significativamente quando o teor de sal, teor de água, tempo de cozimento e temperatura de cozimento aumentam.

Alguns modelos diferentes para a logística do processo de produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura vem sendo empregados, Zhan *et al.*(2015) desenvolveram um estudo visando aumentar a taxa de recuperação de resíduos de óleo de cozinha no qual comparou os modelos de reciclagem do Japão com o da China. No Japão a operação de produção inclui quatro *stakeholders*: empresas produtoras de biodiesel, restaurantes, o governo e as empresas de transporte. Cada um atuando separadamente, sendo que o governo fornece subsídios para as empresas de biodiesel. Enquanto que no modelo chinês os recicladores são relacionados com as empresas de biodiesel através de uma rede de reciclagem e de compartilhamento tecnológico. Neste modelo os subsídios para os recicladores vêm do lixo e das taxas de eliminação cobradas sobre os restaurantes. A Figura 15 apresenta uma comparação entre os modelos japonês e chinês para produção de biodiesel.

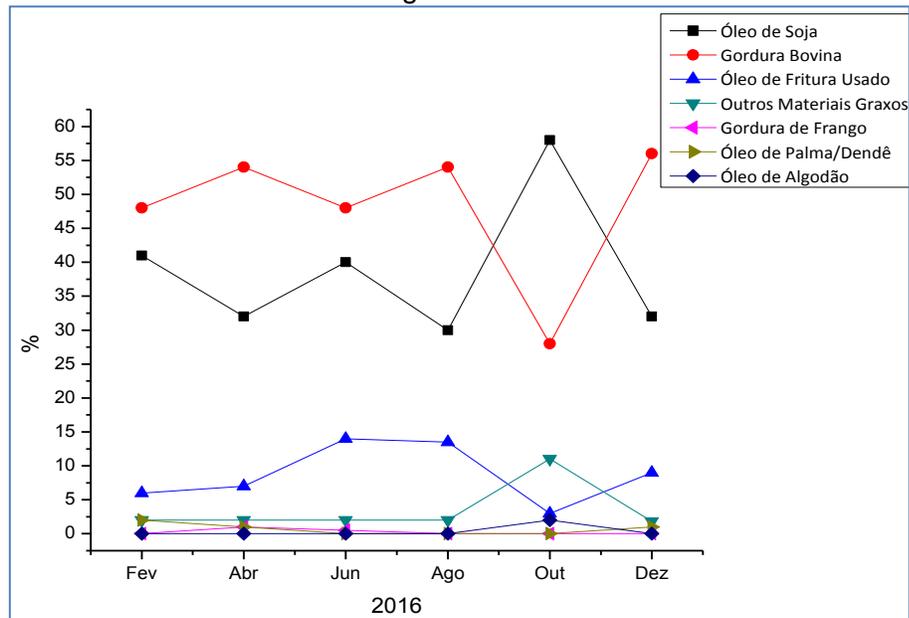
Figura 15 – Comparativo entre os modelos Chinês e o japonês para reciclagem de óleos de fritura.



Fonte: Adaptado de Zhan *et al.* (2015)

No Brasil o óleo de fritura já apresenta um papel importante como matéria-prima para a produção de biodiesel. Segundo dados da ANP (2018) no ano de 2017 foram produzidos cerca de 60 mil m<sup>3</sup> de biodiesel a partir desta fonte. Merecendo destaque especial a região Sudeste, na qual pode-se observar a partir da Figura 16 que este insumo se consolida em vários meses como a terceira matéria-prima mais utilizada para a produção de biodiesel, tendo chegado no mês de julho de 2016 a 14% do total.

Figura 16 – Fontes de matérias-primas para a produção de biodiesel na região sudeste.



Fonte: ANP (2017)

Ao se realizar uma análise mais detalhada dos dados apresentados pela ANP para as principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel observa-se na Tabela 8 que na região sudeste este insumo aparece com considerável destaque, sendo responsável por 7,3% da produção, ficando atrás apenas do óleo de soja, da gordura bovina e do óleo de palma.

Tabela 8 – Percentual das Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em janeiro de 2017

Matéria-Prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja		47,0%	75,7%	26,7%	65,4%
Gordura Bovina	100,0%	20,6%	4,1%	52,3%	18,6%
Óleo de Algodão		5,8%			
Outros Materiais Graxos		0,0%	20,1%	1,4%	2,8%
Óleo de Fritura Usado			0,1%	7,3%	0,1%
Gordura de Porco			0,1%	0,0%	9,7%
Gordura de Frango			0,0%	1,2%	1,1%
Óleo de Palma Dendê		19,5%	0,0%	11,1%	
Óleo de Colza/Canola					2,3%

Fonte: ANP (2017)

Na Tabela 9, são apresentadas as principais fontes de óleos e gorduras residuais que podem ser utilizados para a produção de biodiesel, além de suas principais características.:

Tabela 9 - Características dos tipos de óleos e gorduras residuais

<b>Óleo/Gordura Residual</b>	<b>Custo</b>	<b>Qualidade</b>	<b>Volume</b>	<b>Preparo</b>
<b>Fritura Comercial</b>	Satisfatório	Boa	Muito Alto	Adequado
<b>Fritura Residencial</b>	Satisfatório	Muito Boa	Baixo	Muito Adequado
<b>Fritura Industrial</b>	Alto	Boa	Muito Alto	Adequado
<b>Matadouros</b>	Satisfatório	Baixa	Muito Alto	Complexo
<b>Tratamento de Esgotos</b>	Bom	Muito Baixa	Alto	Muito Complexo

Fonte: Adaptado de Bejan e Silva(2010)

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Estão descritos neste capítulo as matérias-primas, reagentes e equipamentos que foram utilizados para o desenvolvimento deste estudo. Assim como também os métodos experimentais seguidos para caracterização das matérias-primas, dos produtos e para a produção do biodiesel.

#### 3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Neste trabalho foram utilizadas amostras de cinco tipos de óleos diferentes, estes óleos, assim como suas principais características estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Matérias-primas utilizadas no estudo

<b>Tipo de Óleo</b>	Algodão	Canola	Girassol	Milho	Soja
<b>Marca</b>	Flor de Algodão	Salada	Salada	Qualitá	Soya
<b>Fabricante</b>	Icofort Agroindustrial LTDA	Bunge Brasil	Bunge Brasil	GPA	Bunge Brasil
<b>Fabricação</b>	Nov/2015	Dez/2015	Out/2015	Nov/2015	Dez/2015
<b>Apresentação</b>					

Fonte: O autor (2019)

As amostras foram adquiridas no comércio da Região Metropolitana do Recife em Junho de 2016.

### 3.2 REAGENTES

Para a realização das análises de caracterização da matéria-prima, dos efeitos do processo de fritura, das características do biodiesel gerado, assim como dos rendimentos da reação, os seguintes reagentes foram utilizados:

- Ácido Acético marca VWR Chemicals;
  - Ácido Clorídrico marca Vetec;
  - Ácido Sulfúrico P.A. marca F. Maia;
  - Álcool Etilico anidro P.A. marca F. Maia;
  - Álcool Metílico P.A. marca F. Maia;
  - Amido marca Quimibras
  - Cloreto de Sódio P.A. marca F. Maia;
  - Cloreto de Amônio P.A. marca F. Maia;
  - Clorofórmio marca Synth;
  - Éter Etilico P.A. marca F. Maia;
  - Fenolftaleína P.A. marca F. Maia;
  - Hidróxido de Sódio P.A. marca F. Maia;
  - Iodeto de potássio marca Quimex;
  - kit de análise de óleos, OleoTest
  - Pentano marca Dinâmica;
  - Solução de Wijs marca QEEL;
  - Sulfato de Sódio anidro P.A. marca F. Maia;
  - Tiosulfato de Sódio marca Synth;
- Padrões cromatográficos dos seguintes ésteres metílicos de ácidos graxos existentes nas matérias-primas, marca Supelco: Miristato de metila, Palmitato de metila, Palmitoleato de metila, Estearato de metila, Oleato de metila, Linoleato de metila, Linolenato de metila, Heptadecanoato de metila e Ricinoleato de metila.

### 3.3 EQUIPAMENTOS

Para a realização da determinação das características do biodiesel produzido, do rendimento das reações de transesterificação realizadas, assim como das análises de caracterização da matéria-prima, dos efeitos do processo de fritura, os seguintes equipamentos foram utilizados:

- Reator de vidro, com capacidade para 1 litro, dotado de camisa de aquecimento (circulação de fluido aquecido). Marca FGG;
- Agitador eletro-mecânico com controle de rotação marca Fisatom, modelo 713D;
- Cromatógrafo a gás modelo CG-Master, com detector de ionização por chama;
- Balança eletrônica ( $s = 0,001$  g) Shimadzu, modelo Libror EB-330H;
- Chapa de aquecimento com agitação magnética Fisatom, Modelo 752A;
- Banho termostático Bunker;
- Refratômetro Portátil Digital AR-200Reichert, Marca Tecnal;
- Viscosímetro capilar, marca Schott;
- Unidade de medida de viscosidade, marca Schott, modelo AVS 350;
- Banho de termostático, Marca Schott, modelo CT 53;
- Capilares tipo Cannon-Fenske.

### 3.4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os métodos utilizados durante este estudo foram aplicados durante as etapas de Caracterização da amostra, produção do biodiesel e determinação das alterações provocadas nos óleos em decorrência do processo de fritura. Os mesmos apresentam-se descritos nas seções subsequentes.

#### **3.4.1 Caracterização dos óleos vegetais**

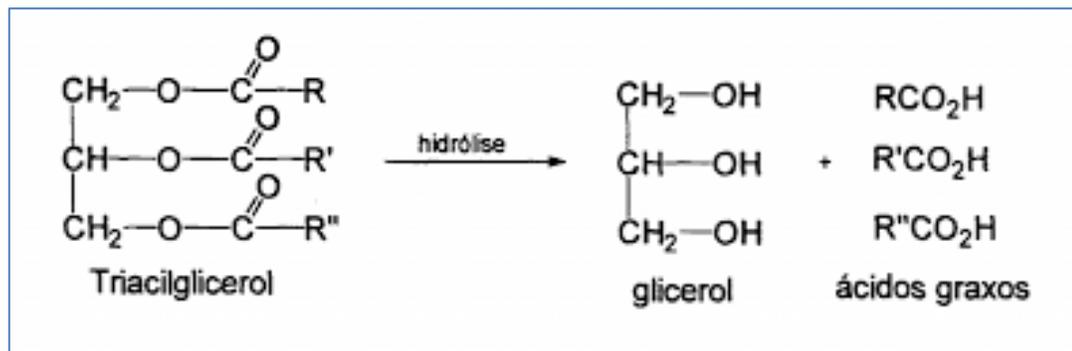
Com o objetivo de se conhecer as principais características das matérias-primas utilizadas no estudo foi realizada a etapa de caracterização das amostras. Esta etapa é

importante antes de realizar qualquer reação pois assim pode-se identificar quais os tratamentos primários necessários para que a transesterificação seja adequada. Da mesma forma estes parâmetros foram medidos ao longo do processo de fritura para que se possa conhecer as alterações provocadas nos óleos e determinar a correlação que as mesmas apresentam com o rendimento da produção do biodiesel.

### 3.4.1.1 Percentual de Ácidos Graxos e Índice de Acidez

Segundo Ngaassapaa, *et al.*(2012) o índice de acidez representa um parâmetro importante para avaliação do nível de degradação da qualidade do óleo, sendo o mesmo proveniente da hidrólise do triacilglicerol, assim como da decomposição adicional de hidroperóxidos. Este processo é acelerado pelo aquecimento ou exposição à luz, ou seja avalia também o estado de conservação do óleo. Um valor elevado para o índice de acidez é um indicativo de que a amostra analisada sofreu quebras em sua cadeia, e que ocorreu a liberação de seus constituintes principais: os ácidos graxos, reação esquematizada na figura 17. Sendo assim, a determinação deste índice é fundamental para a avaliação do estado de deterioração (rancidez hidrolítica) do óleo ou gordura. Este indicador determina a massa de NaOH em mg, necessário para neutralizar 1g da amostra.

Figura 17 – Reação de Hidrólise de Triacilgliceróis



Fonte: O autor (2019)

### Procedimento

- a) Inicialmente foi realizada a pesagem de 2 g da amostra em balança com sensibilidade mínima de 0,001 em um erlenmeyer de 125 mL;
- b) Logo após adicionam-se 25 mL de uma solução éter etílico-álcool etílico (2:1) e 3 gotas de fenolftaleína;
- c) Foi realizada a titulação do material preparado com NaOH (0,01 M) até o aparecimento de uma coloração rósea (que deve persistir por pelo menos 30 segundos para o fim da titulação seja considerado).

A equação 9 foi utilizada para determinação do Índice de Acidez:

$$IA = \frac{40 \times V \times N}{W} \quad (9)$$

Onde:

40: Corresponde a massa molecular do NaOH;

V: Volume gasto de solução titulante (em mL),

M: Molaridade (mol/L) da solução titulante

W: Massa de amostra utilizada no ensaio (g).

Para a determinação do %AGL considera-se que o mesmo foi expresso em ácido oléico, que apresenta massa molecular igual a 282,46 g/mol. Considerando-se que são necessários 1 mol do ácido oléico para reagir com 1 mol do NaOH, obtem-se:

$$mAGL = \frac{282,46 \times V \times N}{1000} \quad (10)$$

Reagrupando obtem-se:

$$\%AGL = \frac{282,46 \times V \times N}{W \times 10} \quad (11)$$

$$\frac{\%AGL}{IA} = \frac{282,46 \times W \times V \times N}{40 \times W \times V \times N \times 10}, \quad (12)$$

Simplificando tem-se:

$$\frac{\%AGL}{IA} = \frac{282,46}{400} \quad (13)$$

Resolvendo-se, a seguinte expressão é obtida:

$$\%AGL = 0,7 \times IA \quad (14)$$

#### 3.4.1.2 Massa específica

Este método determina a razão da massa da amostra em relação à da água por unidade de volume a 25°C e é aplicável a todos os óleos e gorduras líquidas. As variações de massa específica com o aquecimento denotam acréscimos de outros componentes no mesmo volume de óleo, que podem ser devido ao aumento de ácidos graxos livres no óleo.

#### Procedimento:

- a) Inicialmente foi realizada a filtração da amostra com papel de filtro;
- b) Em seguida pesou-se o picnômetro vazio;
- c) Adicionou-se a amostra e se realizou a pesagem do picnômetro com a amostra.
- d) A densidade da amostra foi determinada através da equação.

$$\rho = \frac{m_{\text{picnômetro}+\text{óleo}} - m_{\text{picnômetro vazio}}}{V_{\text{picnômetro}}} \quad (15)$$

Na qual:

$\rho$  – densidade (g/mL);

m – massa da amostra (g);

V – volume ocupado pela amostra (mL)

### 3.4.1.3 Índice de Refração

De acordo com Veronezi (2015), a determinação do índice de refração possibilita obter-se uma mensuração do grau de saturação apresentado pelo óleo, assim como da relação de ácidos graxos insaturados presentes no mesmo. Asuquo, Anusiem e Etim (2012) também relatam a importância deste parâmetro, para se obter a indicação do nível de saturação do óleo. O índice de refração é característico para cada tipo de óleo, dentro de certos limites, mas é afetado por outros fatores tais como: teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico.

#### **Procedimento:**

- a) Como primeira etapa foi realizada a calibração do refratômetro com água destilada;
- b) Inseriu-se algumas gotas da amostra filtrada previamente no refratômetro.
- c) Por fim foi realizada a leitura do resultado no equipamento.
- d) Com o objetivo de corrigir o valor do índice de refração para a temperatura padronizada na literatura foi utilizada a seguinte equação:

$$R' + K(T' - T) = R \quad (16)$$

Na qual:

R = leitura à temperatura T (°C)

R' = leitura à temperatura T' (°C)

T = temperatura padrão (°C)

T' = temperatura em que a leitura de R' foi feita (°C)

K = 0,000365 para as gorduras e 0,0003885 para óleos

#### 3.4.1.4 Viscosidade

A determinação da viscosidade é realizada verificando-se o tempo em que um volume de líquido percorre sob a ação da força da gravidade por um capilar de vidro calibrado(SAJJADI; RAMAN; ARANDYAN, 2016).

#### **Procedimento:**

- a) Primeiramente foi montado o equipamento de medição, composto por viscosímetro Cannon-Fenske (os capilares utilizados foram os de 300 e 350 mm, Unidade de medida de viscosidade e Banho termoestático.
- b) Foi adicionada a amostra no Viscosímetro até marcação indicada;
- c) Para as leituras em diferentes temperaturas a amostra foi adicionada em um banho termostático e aguardado o tempo de 15 minutos para que o fluido entre em equilíbrio térmico com a temperatura escolhida;
- d) Inicia-se o experimento registrando o tempo que o fluido levou para escoar entre os pontos A e B, definidos no equipamento.
- e) A viscosidade foi calculada utilizando-se a equação 17.

$$v = k \times (t - e) \tag{17}$$

Onde:

v = Viscosidade cinemática (CST ou mm<sup>2</sup>/s);

k = Constante característica do viscosímetro; k = 0,25 para capilares de 300 e k = 0,5 para o capilar de 350;

t = Tempo gasto no escoamento da amostra (s);

e = índice de correção para a energia cinética no valor de t

#### 3.4.1.5 Índice de Peróxido

O processo de oxidação de lipídeos é constituído por uma série de reações autocatalíticas, os hidroperóxidos são formados a partir da oxidação primária, sendo



- f) Uma prova em branco seguindo as mesmas condições e realizada a titulação da mesma também foi realizada para utilização nos cálculos.

A determinação do índice de peróxido foi realizada através da equação:

$$\text{Índice de Peróxido} \left( mEq \frac{\text{Peróxido}}{1000g} \right) = \frac{(A-B) \times M_{Na_2S_2O_3} \times f_{c_{Na_2S_2O_3}} \times 1000}{m_{AMOSTRA}} \quad (18)$$

Na qual:

A – volume de tiosulfato gasto na titulação da amostra, mL;

B – volume de tiosulfato gasto na titulação do branco, mL;

N – normalidade da solução de  $Na_2S_2O_3$ ;

fc – fator de correção da solução de  $Na_2S_2O_3$ ;

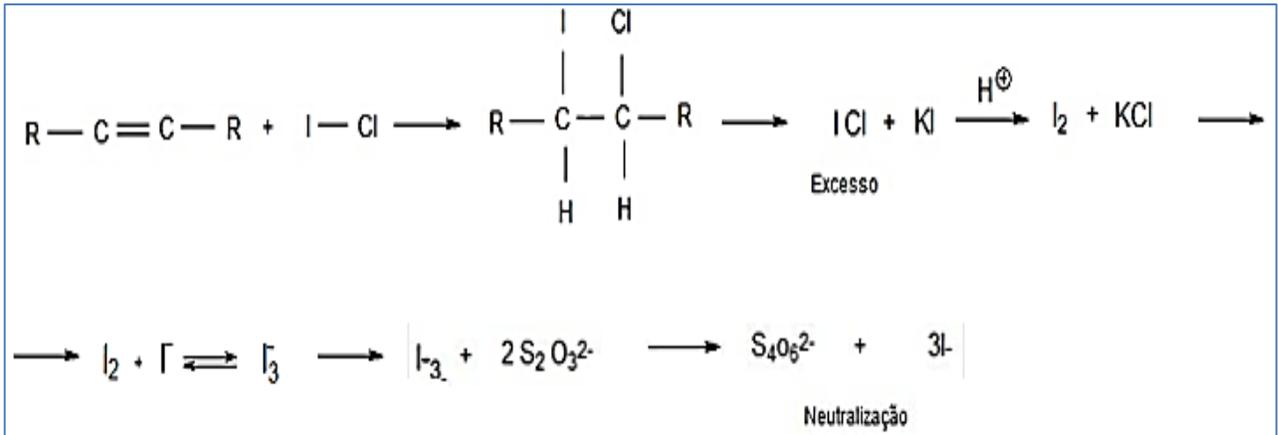
$m_{AMOSTRA}$  – massa da amostra, g.

#### 3.4.1.6 Índice de Iodo

De acordo com Ngassapaa, Nyandoroa e Mwaisakab (2012) os valores do índice de iodo correspondem a uma indicação do grau de insaturação presente em óleos e gorduras, relacionando-se de forma diretamente proporcional com a vulnerabilidade à oxidação. Shimamoto, Aricetti e Tubino (2016) reforçam que este parâmetro é amplamente utilizado para quantificar as insaturações existentes em cadeias de carbonos em um triglicerídeo, caracterizando-o e indicando a sua qualidade, representando uma medida para o número de ligações duplas presentes em uma amostra.

Este índice é baseia-se no fato de que o iodo reagirá com as duplas ligações presentes nas cadeias dos ácidos graxos, o excedente de monocloreto de iodo sofrerá redução, gerando iodo livre na presença de iodeto de potássio, este por sua vez será quantificado por meio de titulação com solução de tiosulfato de sódio, na presença da solução de amido que atuará como indicador (AZEREDO, 2014). O esquema para as reações relatadas é apresentado na figura 19.

Figura 19 – Mecanismo das reações para determinação do índice de iodo



Fonte: O autor (2019)

**Procedimento:**

- Foi realizada a adição de 0,25 g da amostra em erlenmeyer de 500 mL;
- Adicionou-se 10 mL de pentano, seguido por agitação até total diluição;
- Em seguida foi adicionada 25 mL da solução de Wijs (iodo e cloro) e estocou-se o frasco ao abrigo da luz por 30 min.
- Após adicionaram-se 10 mL da solução de KI 15% e 100 mL de água destilada.
- Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 M até o aparecimento de uma coloração levemente amarela
- Após a mudança na coloração foi adicionado 2 mL de solução de amido, ocorrendo a mudança da coloração para azul intenso;
- A titulação com tiosulfato de sódio 0,1 M prosseguiu até que a coloração azul desaparecesse.

$$\text{Índice de Iodo} \left( \frac{\text{g I}_2}{100\text{g}} \right) = \frac{(B-A) \times M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times f_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 12,69}{m_{\text{AMOSTRA}}} \quad (19)$$

B - Volume utilizado para a titulação do branco (mL);

A - Volume utilizado para a titulação da amostra (mL);

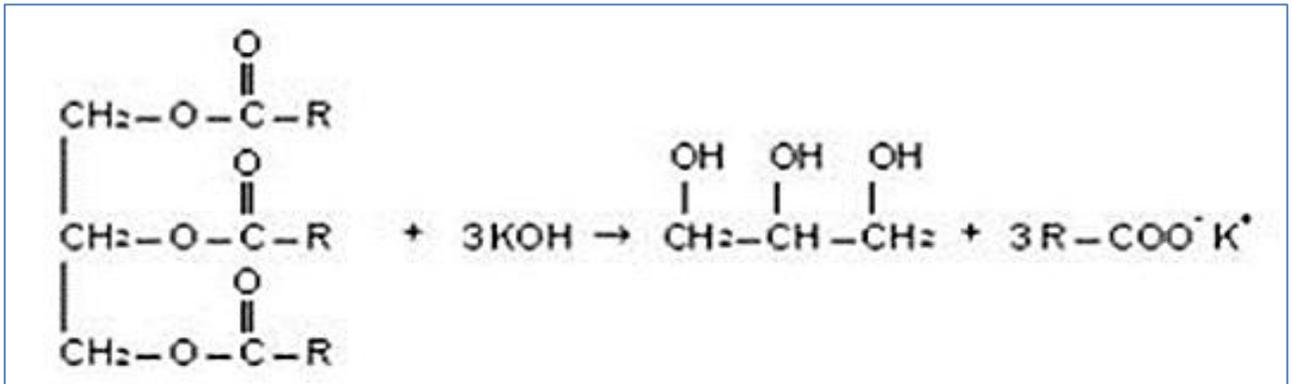
MNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Molaridade do Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;fNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fator de correção do tiosulfato de sódio.

$m_{\text{AMOSTRA}}$  – Massa da amostra, dada em gramas;

### 3.4.1.7 Índice de Saponificação

O índice de Saponificação indica o número de mg de KOH necessário para saponificar 1,0 g de óleo sob condições específicas. O índice de saponificação aumenta na medida em que o peso molecular diminui, pois cadeias curtas de ácidos graxos apresentam um número relativamente grande de grupos funcionais carboxilas por unidade de massa quando comparados com ácidos graxos de cadeias maiores (SAJJADI; RAMAN; ARANDIYAN, 2016).

Figura 20 – Mecanismo das reações para determinação do índice de saponificação



Fonte: O autor (2019)

#### Procedimento:

- Inicialmente foi realizada a pesagem de 1,5 g da amostra em erlenmeyer de 250 mL e adicionado 25 mL de solução alcoólica de KOH.
- Preparou-se o “branco”: em um Erlenmeyer de 250 mL, adicionando-se 25mL da solução alcoólica de KOH.
- Em seguida foram colocados os erlenmeyers em condensador de refluxo por 1 h.
- Após resfriamento, foi adicionada fenolftaleína e realizada a titulação das amostras e o branco com HCl 0,5 N até desaparecimento da cor rósea.

$$\frac{26,05 \times f \times (B-A)}{P} = \text{Índice de Saponificação} \quad (20)$$

Na qual:

A = volume necessário para a titulação da amostra

B = volume necessário para a titulação do branco

f = fator da solução de HCl 0,5 M

P = Número de gramas da amostra.

#### *3.4.1.8 Compostos Polares*

Os compostos polares correspondem à todos os compostos que apresentam valores de polaridade maiores que os dos triacilgliceróis presentes na amostra. Eles são os componentes não voláteis resultantes das modificações provocadas pelo processo de fritura.

#### **Procedimento:**

- a) A determinação dos compostos polares foi realizada utilizando-se o Reagente Óleo Test. Inicialmente os tubos com o reagente foram devidamente identificados;
- b) Em seguida as amostras foram aquecidas à temperatura de 60°C;
- c) Após aquecimento a amostra foi adicionada ao reagente até a indicação presente no tubo;
- d) Foi realizada a agitação do meio até dissolução completa e mistura das fases.
- e) Aguardou-se o tempo de 2 minutos para a reação ocorrer.
- f) Por fim os resultados foram comparados com a escala de cores fornecida pelo fabricante do produto.

#### **3.4.2 Aquecimento dos Óleos**

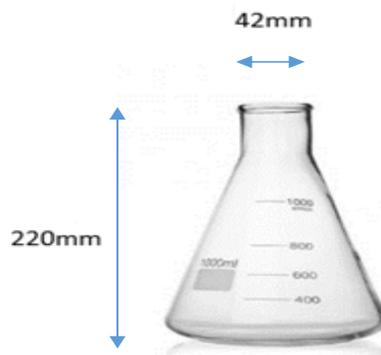
O processamento dos óleos foi realizado em três etapas distintas:

##### *3.2.1.1 Degradação térmica*

Inicialmente o óleo foi submetido à aquecimento em recipiente com entrada de oxigênio limitada, com o objetivo de analisar particularmente os efeitos da temperatura nos diferentes óleos, assim como os impactos desta degradação para a posterior conversão dos óleos em biodiesel. O aquecimento foi realizado por 120 minutos e as

amostras foram coletadas a cada 30 minutos. O sistema era composto por um recipiente (erlenmeyer) apresentado na figura 17, com abertura de 42 mm e altura de 220 mm, apresentando uma relação entre estes parâmetros de 0,2.

Figura 21 – Recipiente utilizado durante o aquecimento.

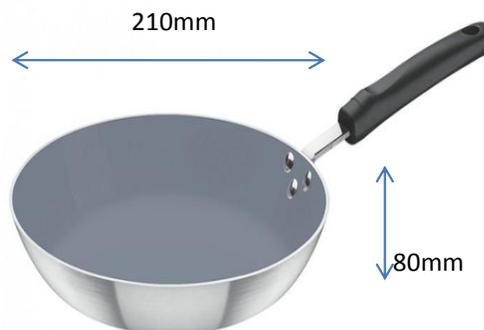


Fonte: O autor (2019)

### 3.2.1.2 Degradação térmica e oxidativa

Em seguida os óleos foram submetidos à aquecimento em recipiente com presença abundante de oxigênio, com o objetivo de compreender os impactos da presença do mesmo no rendimento da conversão dos óleos em biodiesel. O aquecimento foi realizado durante 120 minutos, sendo a coleta das amostras realizadas a cada 30 minutos. O sistema utilizado apresentava uma largura de 210 mm e altura de 80 mm, representando uma relação Largura x Altura de 2,6.

Figura 22 – Recipiente utilizado durante o aquecimento.



Fonte: O autor (2019)

### 3.2.1.3 Degradação durante a fritura

Por fim os óleos foram utilizados para a fritura tradicional de alimentos, com o objetivo de identificar o impacto da fritura nas características físicas e químicas dos óleos e a correlação destas características com o rendimento na produção de biodiesel. Inicialmente foram adicionados 200 mL de óleo, a temperatura foi mantida a 180° C e em seguida foram adicionadas porções de 100g de batatas, com reposição durante o processo de fritura que foi realizado por 120 minutos e as amostras do óleo foram coletadas a cada 30 minutos. Com o objetivo de observar melhor o comportamento dos óleos durante a fritura, o processo foi estendido em seguida até o tempo de 300 minutos e uma nova amostra foi coletada.

Figura 23 – Fritura das Batatas em óleo



Fonte: O autor (2019)

### 3.4.3 Determinação da massa molar do óleo

Foram realizadas inicialmente reações de transesterificação, utilizando-se o método analítico quantitativo desenvolvido por Hartman e Lago, 1973. Este processo é considerado adequado sempre que se deseja minimizar possíveis perdas provenientes por variáveis do sistema reacional.

**Procedimento:**

- a) Preparou-se o reagente de transesterificação formado por uma mistura contendo 2 g de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), 60 mL de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e 3 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado e mantido em refluxo por 15 minutos .
- b) Pesou-se cerca de 0,5g da amostra do óleo;
- c) Adicionaram-se 5 mL de solução de NaOH (0,5 N) em metanol, realizando refluxo por 5 minutos. Adicionando-se em seguida na solução ainda quente, 15 mL do reagente de esterificação preparado anteriormente, prosseguindo-se o refluxo por mais 3 minutos.
- d) Após esfriar, transferiu-se a mistura para um funil de separação, adicionado-se 5 mL de pentano e 10 mL de água saturada com cloreto de sódio.
- e) Agita-se vigorosamente por alguns segundos, deixando-se a mistura em repouso até separação completa das duas fases.
- f) Realizou-se a remoção da fase inferior e foi realizada a lavagem da fase superior com nova porção de 10 mL de água saturada com cloreto de sódio.
- g) Transferiu-se o biodiesel produzido para um recipiente âmbar.
- h) Realizou-se em seguida a análise cromatográfica da amostra para determinar sua composição de ácidos graxos. Esta análise foi realizada em cromatógrafo a gás utilizando uma coluna cromatográfica de 30 metros, 0,25 mm e 0,5 mm de espessura de filme. A temperatura definida para o injetor/vaporizador foi de 240 °C, a temperatura do detector foi de 260 °C e a vazão de  $\text{H}_2$  (fase móvel) foi de 1,7 mL/min, com razão do divisor igual a 1:50. A coluna estava configurada inicialmente em 160°C por 5 minutos, em seguida uma curva de crescimento de 5°C a cada minuto até que a temperatura de 190° fosse alcançada. Esta temperatura era mantida até o tempo final da análise que foi de 15 minutos. Para cálculo do teor ésteres foi empregado o método de normalização de área (% área).
- i) Em seguida, as áreas obtidas de cada ácido graxo foram determinadas e inseridas na Tabela 11 para determinação da massa molar do óleo.

Tabela 11 – Planilha para cálculo da massa molar da matéria-prima óleo de fritura.

**UFPE - Laboratório de Cromatografia Instrumental**

**Produção de Biodiesel**

**Cálculo da Massa Molecular (MM) da Matéria Prima (MP)**

Lote:  Data de Recebimento:

Origem:

Fornecedor:

Tipo:

Referências:

Elemento	n <sup>o</sup> atômico		
C:	12.011	MM glicerol	92.0944
H:	1.0079	Glicerol - 3H	89.0707
O:	15.9994	OH	17.0073

b) Para análise:

Ácido	Fórmula	Carbonos	Hidrogênios	MM <sub>ácido</sub>	MM <sub>TAG</sub>	Área	Normaliz.	MM <sub>mp</sub>
C6:0	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	6	12	116.1596	386.5276	0.00	0.00	0.0000
C8:0	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	8	16	144.2132	470.6884	0.00	0.00	0.0000
C10:0	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	10	20	172.2668	554.8492	0.00	0.00	0.0000
C12:0	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	12	24	200.3204	639.01	0.00	0.00	0.0000
C14:0	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	14	28	228.374	723.1708	0.00	0.00	0.0000
C16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	16	32	256.4276	807.3316	14.22	14.22	114.8026
C16:1	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	16	30	254.4118	801.2842	0.00	0.00	0.0000
C18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	18	36	284.4812	891.4924	2.98	2.98	26.5665
C18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	18	34	282.4654	885.445	28.37	28.37	251.2007
C18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	18	32	280.4496	879.3976	50.14	50.14	440.9300
C18:3	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	18	30	278.4338	873.3502	4.29	4.29	37.4667
TOTALS:						100.00	100.00	870.9665

Obs.: A Normalização de Área determina a **Composição Centesimal** .

MM do óleo:  g/mol

Fonte: Adaptado de Silva(2012)

As seguintes informações estão contidas nesta tabela:

- Ácido: Indicação do número de carbonos e quantidade de duplas ligações;
- Fórmula: Fórmula molecular do ácido;
- Quantidade de carbonos e hidrogênios presentes na molécula;

- MM ácido: Valor da massa molar do ácido, obtida pelo somatório das massas atômicas dos carbonos, hidrogênios e oxigênios.

MM TAG: Valor estimado da massa molar do triacilglicerol, obtida multiplicando-se por três o valor da massa do ácido, subtraída pela massa da hidroxila e adicionada com o valor da massa do glicerol (reduzido de 3 hidrogênios)

- Resultado da área apresentada por análise cromatográfica de cada componente, apresentados de forma individual e normalizada (participação de cada componente em termos percentuais);

- Massa molar do biodiesel, composta a partir do somatório das participações percentuais de cada componente, multiplicados pelas respectivas massas moleculares.

#### **3.4.4 Método “industrial” para Transesterificação de triacilgliceróis**

A reação de transesterificação dos óleos de fritura em maior escala foi realizada utilizando-se o seguinte procedimento:

- a) Inicialmente foi realizada a pesagem de 200 g da amostra;
- b) Em seguida a amostra foi inserida no reator e a temperatura de 60° C foi programada no controlador.
- c) Foi realizado o ajuste na velocidade do agitador mecânico para 200 RPM;
- d) Em um Becker foi preparado o metóxido de sódio, pela dissolução de uma massa ( $m_1$ ) de Hidróxido de sódio em uma massa ( $m_2$ ) de metanol.
- e) Adicionou-se a solução da metóxido de sódio ao sistema após a temperatura programada no reator ser atingida;
- f) Aguardou-se o transcorrer do tempo de 1 h.
- g) O conteúdo foi transferido para um funil de separação para a separação do glicerol, aguardando-se o tempo de 30 minutos.

### 3.4.5 Determinação da pureza e Eficiência para a Produção de biodiesel

A determinação da pureza do biodiesel produzido foi realizada utilizando-se um método adaptado da Norma EN14103:2001, por cromatografia à gás. O método consiste nas seguintes etapas:

- Foi realizada a pesagem de 500 µg do biodiesel a ser analisado;
- A amostra pesada foi adicionado 10 mL de pentano;
- Retirou-se 1 mL da mistura;
- Foi adicionado novamente 10 mL de pentano;
- Retirou-se 1 mL da amostra final diluída.
- Por fim foi adicionado 1 mL de uma solução 1 mg/mL de heptadecanoato de metila Sigma (padrão interno).
- Foi realizada a injeção da amostra preparada na coluna de cromatografia à gás.
- As áreas obtidas foram lançadas na equação 20:

$$C = \frac{(\sum A)}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{W} \times 100 \quad (21)$$

Na qual:

C = Pureza do biodiesel (% m/m)

$\Sigma_A$  = Somatório da área dos picos dos ésteres, com exceção do heptadecanoato de metila;

$A_{EI}$  = Área do pico apresentado pelo heptadecanoato de metila;

$C_{EI}$  = Concentração da solução de heptadecanoato de metila (1 mg/mL)

$V_{EI}$  = Volume da solução de heptadecanoato de metila em mL (1 mL)

W = Massa adicionada da amostra, em mg (0,5 mg)

Para a determinação da eficiência do processo de produção do biodiesel a equação 21 foi utilizada:

$$Eficiência = \frac{Massa\ Biodiesel_{prática}}{Massa\ Biodiesel_{teórica}} \times Pureza\ do\ Biodiesel \quad (22)$$

Os dados foram processados nos Softwares estatísticos Minitab® *release* 13.20(Minitab Inc,2000),Statistica® 10.0 (StatSoft, 2011), Origin® 8.0 (Origin Lab Corporation, 2007), SPSS® 20.0 (SPSS Statistics, 2011) e Matlab® R2016 (MathWorks Inc.), tendo sido possível elaborar as representações gráficas destacadas nas figuras e as análises estatísticas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação da metodologia experimental descrita promoveu a obtenção do conjunto de dados apresentados neste capítulo, cujos resultados são avaliados na perspectiva dos objetivos que envolvem as características dos óleos vegetais, as características dos óleos tratados termicamente em fritura e seus rendimentos em termos da produção de ésteres graxos que caracterizam o biocombustível biodiesel.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS

Inicialmente foram selecionadas cinco amostras de óleos vegetais de algodão, canola, girassol, milho e soja. As amostras coletadas estão apresentadas na Figura 24.

Figura 24 – Amostras de óleos vegetais



Fonte: O autor (2019)

Após a aquisição, as amostras foram submetidas a análises para a identificação e quantificação de suas composições e caracterização de suas principais propriedades físicas e químicas. Posteriormente, após processamento térmico em fritura, e segundo a evolução deste processamento até 300 minutos, os óleos foram novamente caracterizados a cada 30 minutos.

#### 4.1.1 Percentual de Ácidos Graxos e Índice de Acidez

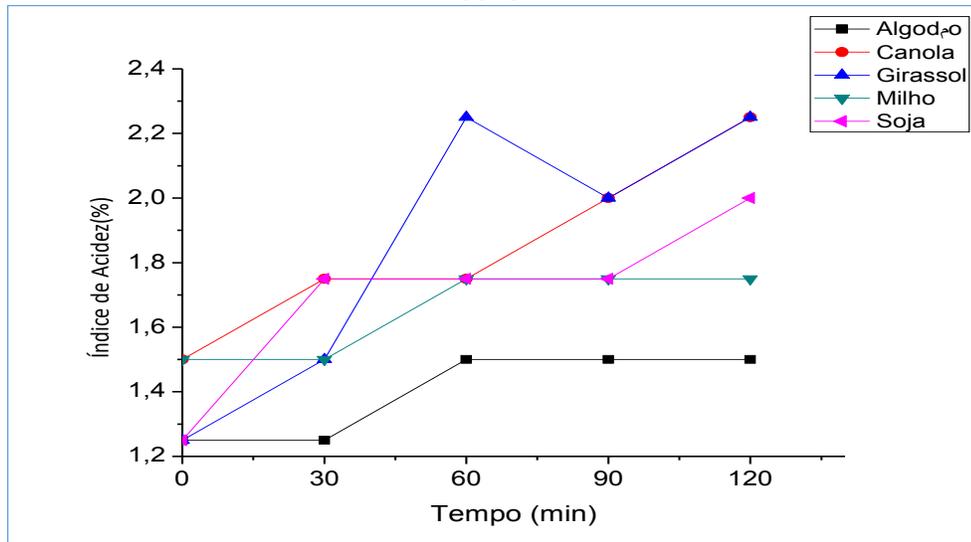
Os óleos vegetais, inicialmente caracterizados ( $t = 0$ ), foram submetidos a processamentos térmicos de fritura durante 120 minutos, com amostras avaliadas a cada 30 minutos. Em seguida prossegue-se com o processo de fritura até o tempo de 300 minutos e uma nova amostra foi coletada após

A característica índice de acidez foi determinada nas amostras de óleo, tendo-se os resultados apresentados na Figura 25 e constantes da Tabela A1 do Apêndice A, Constatou-se que os óleos apresentaram uma variação crescente do índice de acidez de 1,25 para 3,00, de acordo com o tempo de fritura. Merecem destaque os resultados referentes ao óleo de milho, que apresentou a menor variação deste indicador, apresentando um incremento de acidez de cerca de 33%, enquanto que para o óleo de soja houve um aumento de 140% no seu índice de acidez.

De acordo com Teixeira (2011) o índice de acidez de um óleo corresponde a massa (mg) da base (hidróxidos de sódio ou potássio) necessária para obter a neutralização dos ácidos graxos livres contidos em 1g da amostra analisada. Durante um estudo realizado pelo mesmo autor, com o objetivo de determinar a variação do índice de acidez em óleos submetidos ao processo de fritura também foi possível observar um aumento gradativo deste indicador, de acordo com o tempo em que a fritura foi realizada.

Nas estruturas dos triacilgliceróis há partes que podem ser identificadas como estruturas precursoras de ácidos, as quais podem ser liberadas como ácidos devido ao aquecimento. Nestes casos, os processos térmicos de fritura promoveram elevações de acidez que chegaram até 3% no índice de acidez, resultados adequados ao descrito por Candeia (2008) e Christoff (2006), que relataram o limite de 3% no valor do índice de acidez para que um óleos pudessem ser utilizados como matéria-prima no processo de produção de biodiesel por transesterificação.

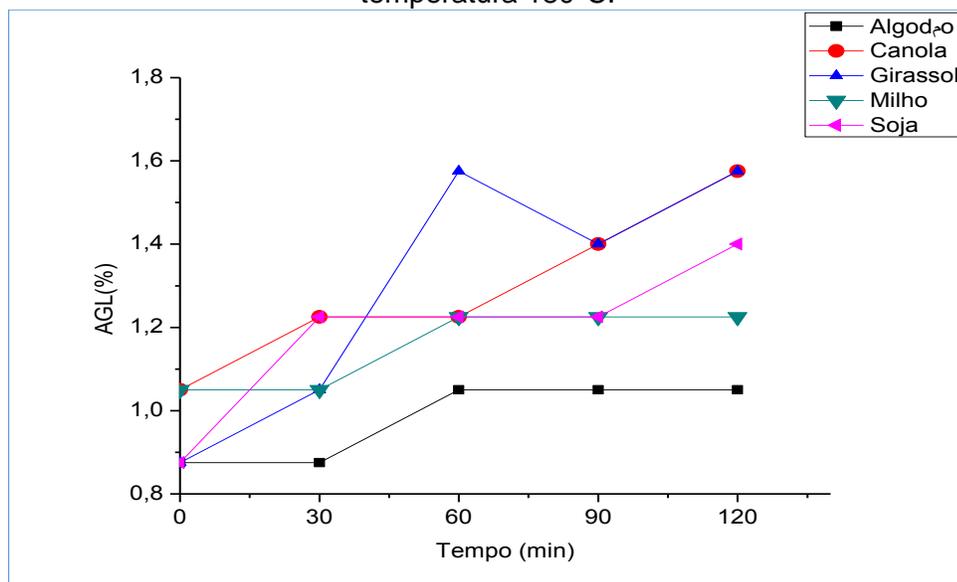
Figura 25 – Evolução do Índice de acidez dos óleos processados termicamente em fritura. Condições: massa de óleo 10,0 g, temperatura 180°C.



Fonte: O autor (2019)

Os resultados expressos em percentual de ácidos graxos livres (Figura 26, Tabela A2-Apêndice A) mostraram que as presenças deles aumentaram seguindo os mesmos perfis apresentados para o índice de acidez, com estas merecendo ênfase tendo em vista a aplicação para a transesterificação.

Figura 26 – Evolução do Percentual de Ácidos Graxos Livres dos óleos processados termicamente em fritura. Condições: massa de óleo 10,0 g, temperatura 180°C.



Fonte: O autor (2019)

Segundo Hosseini, Ghorbani e Meshginfar (2016) quando os óleos e gorduras são utilizados em processos de fritura as degradações térmica e oxidativa podem ocorrer gerando produtos não-voláteis, principalmente nos óleos com maior teor de triglicerídeos insaturados tendo em sua composição precursores dos ácidos linoléico, linolênico e oléico (ALADEDUNYE; PRZYBYLSKI, 2013). Na avaliação realizada houve formação de ácidos graxos livres, o que deve ter vindo principalmente dos óleos de soja e canola, cujos percentuais de ácidos graxos livres atingiram os níveis mais elevados de 2,10 % (índice de acidez 3,00) sob 300 minutos de fritura.

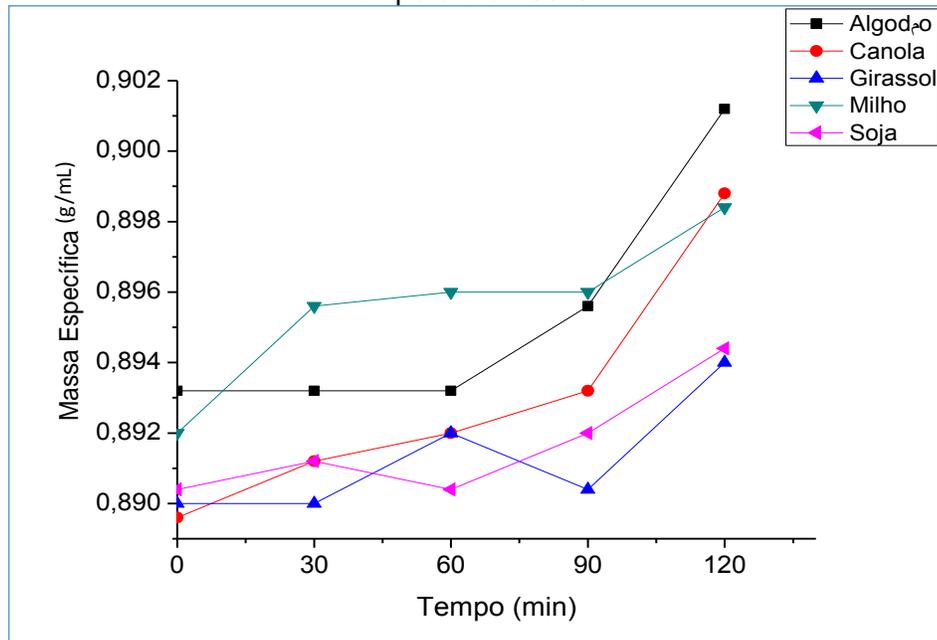
#### **4.1.2 Evolução das Massas Específicas dos Óleos Processados Termicamente**

A evolução dos valores das massas específicas dos óleo vegetais foi avaliada via verificação da variação da massa dos óleos em um volume conhecido. Os resultados das avaliações constam na Figura 27 e na Tabela A3 do Apêndice A. Constatou-se que o óleo de girassol apresentou o menor valor inicial de massa específica de 0,89 g/mL pré fritura, enquanto o óleo de soja apresentou maior valor de 0,95 g/mL, pós fritura durante 300 minutos.

A amplitude de variação da massa específica nos 300 minutos de fritura revelou para o óleo de milho uma maior estabilidade variando numa pequena faixa de 0,89 g/mL a 0,93 g/mL (4,49%), enquanto ocorreu uma maior variação para o óleo de soja, de 6,69% do seu valor inicial.

Em particular, no óleo de algodão não houve variação de massa específica em 60 minutos de aquecimento, quando também ocorreram somente pequenos acréscimos dos teores de ácidos graxos livres. Porém, após esse período as alterações foram percebidas, havendo maiores incrementos de massa específica que corresponderam a mais elevados teores de ácidos graxos livres.

Figura 27 – Evolução das massas específicas para óleos processados termicamente em fritura. Condições: massa de óleo 10,0 g, temperatura 180°C.



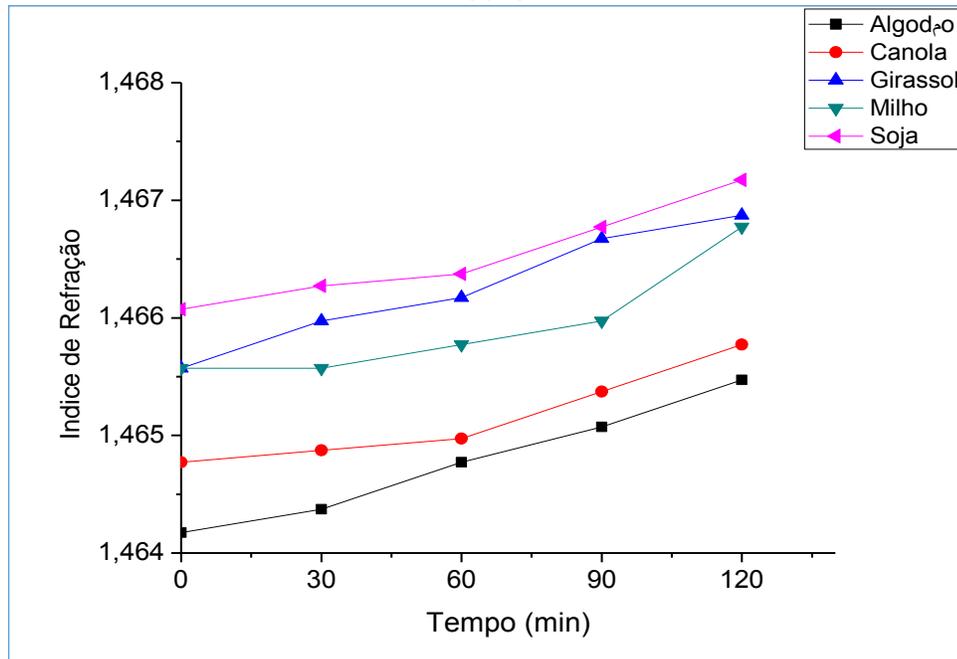
Fonte: O autor (2019)

Os efeitos térmicos sobre os óleos tendo produzido estruturas menores em relação aos triglicerídeos iniciais, principalmente na forma de ácidos, promoveram a ocorrência de mais unidades moleculares por volume e assim mais massa por volume, significando massas específicas mais elevadas.

#### 4.1.3 Evolução dos Índices de Refração dos Óleos Processados Termicamente

As medições dos índices de refração dos óleos após a fritura nos tempos até 300 minutos (Tabela A4, Apêndice A) estão representados na Figura 28. Ao se avaliar as mudanças ao longo do processo de fritura, foram observadas pequenas variações do índice de refração, situadas entre 0,29% (óleo de milho) e 0,55% (óleo de soja).

Figura 28 – Evolução do índice de refração dos óleos processados termicamente em fritura. Condições: massa de óleo 10,0 g, temperatura 180°C.



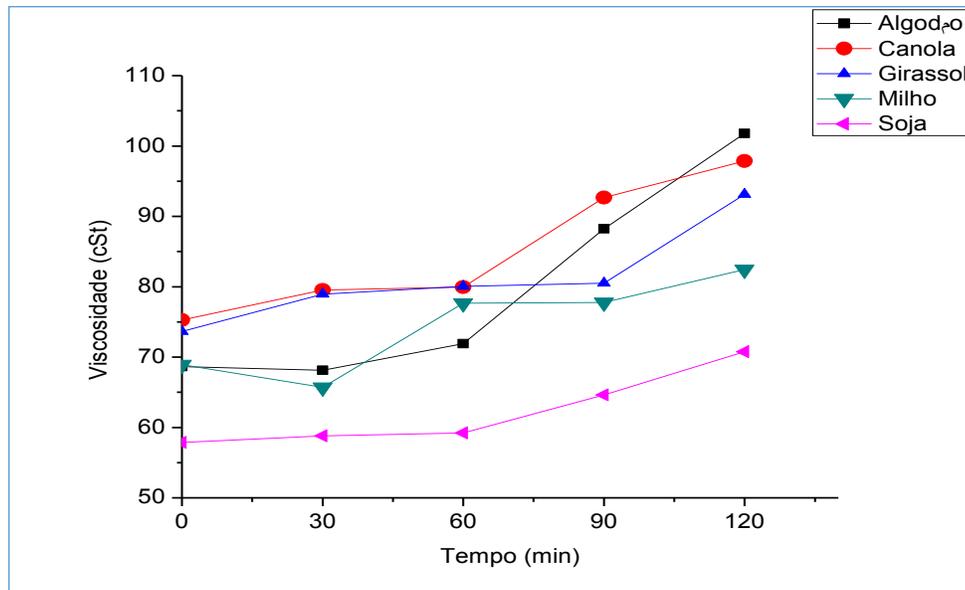
Fonte: O autor (2019)

#### 4.1.4 Evolução da Viscosidade dos Óleos Processados Termicamente

Medidas de viscosidade dos óleos indicaram um incremento dos valores de acordo com o aumento do tempo de fritura (Figura 29, Tabela A5-Apêndice A). As ordens de grandeza da viscosidade atingiram os menores resultados para a viscosidade do óleo de soja (57,864 - 283,070 cSt), tendo entre os óleos uma menor variação ao longo das 300 minutos de fritura.

O óleo de algodão foi o responsável pela maior amplitude entre os valores finais e iniciais, indicando assim o argumento de ser um óleo com baixa estabilidade referente ao processo térmico de fritura.

Figura 29 - Evolução da viscosidade para óleos processados termicamente em fritura. Condições: massa de óleo 10,0 g, temperatura 180°C.



Fonte: O autor (2019)

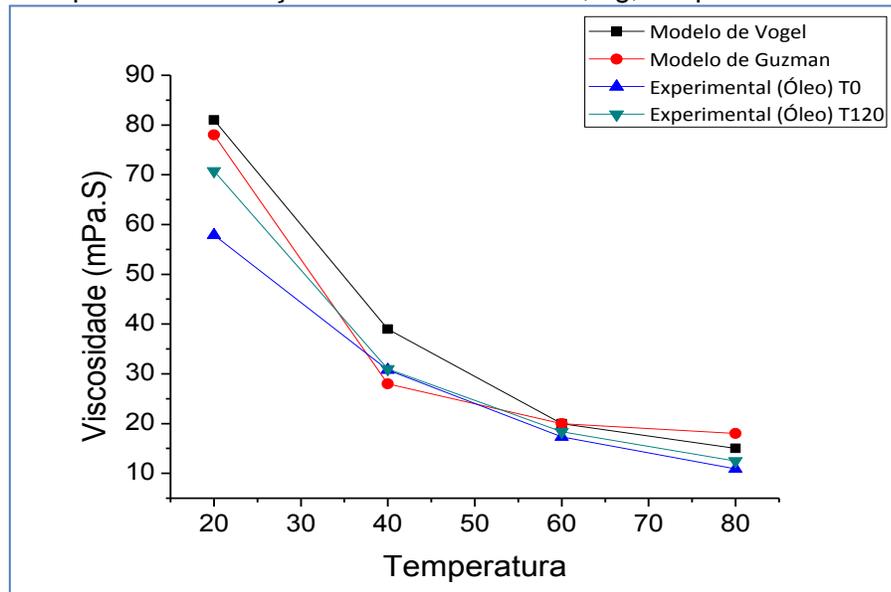
Avaliando-se o efeito sobre as características reológicas dos óleos submetidos ao processo térmico de fritura foram realizadas medições da viscosidade do óleo de soja no tempo 0 minutos e com 120 minutos de fritura, mantidas as diferentes temperaturas em cada caso, cobrindo-se a faixa de 20°C a 80°C. Na Figura 30 os perfis térmicos da viscosidade estão apresentados. O comportamento reológico é fundamental para a caracterização dos óleos vegetais, já que o mesmo depende da composição química. Em geral a viscosidade aumenta de acordo com o comprimento da cadeia de ácidos graxos e diminui com presença de insaturações (SANTOS; SANTOS; SOUZA, 2005).

As propriedades reológicas dos óleos vegetais também são importantes para sua caracterização, pois dependem da composição química. Nos óleos vegetais, a viscosidade é uma função da dimensão e orientação das moléculas. A viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia de ácidos graxos triglicerídeos e diminui com a insaturação, por isso aumenta com a hidrogenação.

Os perfis térmicos se apresentaram similares até 40°C, com maiores incrementos de redução da viscosidade, porém para temperaturas superiores a 40°C

esses comportamentos praticamente convergem para valores de viscosidade a 80°C. Inclusive observou-se boa similaridade nos resultados experimentais também quando os mesmos são comparados com os resultados obtidos por Brock *et al.* (2008) que desenvolveu estudo similar, aplicados a diferentes óleos vegetais e estimados pelos modelos de Vogel e Guzman.

Figura 30 – Evolução da Viscosidade para óleo de soja conforme a temperatura. Condições: massa de óleo 10,0 g, temperatura 180°C.



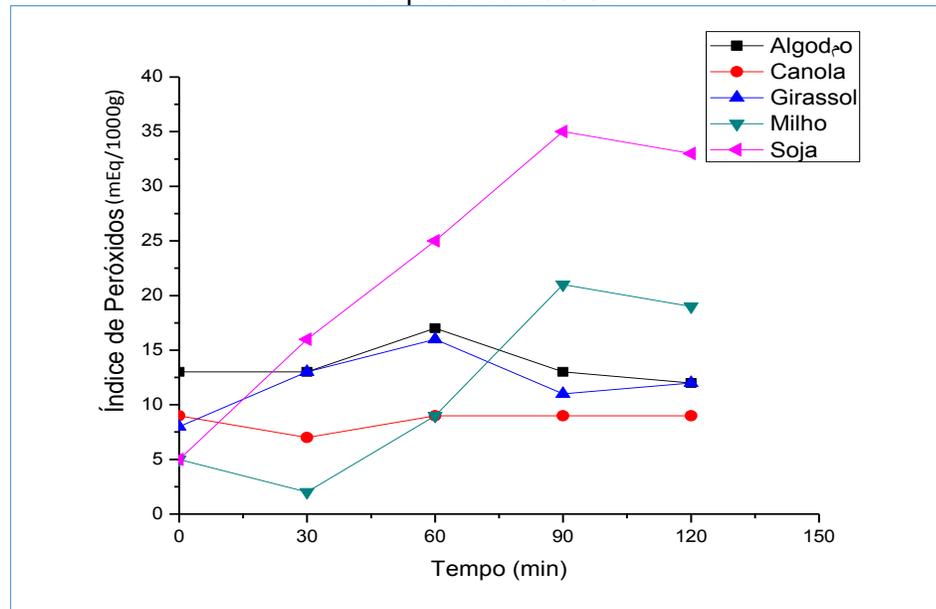
Fonte: O autor (2019)

#### 4.1.5 Evolução do Índice de Peróxido dos Óleos Processados Termicamente

Os ensaios realizados com os óleos tratados revelaram valores de índices de peróxido evoluindo de 5 para 117 mEq/1000g. Maiores estabilidades face às variações foram percebidas para os óleos de algodão, canola e girassol nos 120 minutos iniciais de fritura. Porém após esse tempo os óleos de algodão e girassol apresentaram variações mais significativas.

Óleos frescos apresentaram em geral valores de peróxidos inferiores a 10 mEq/kg, por outro lado observa-se que em óleos oxidados apresentaram sabor rançoso e valores de peróxido superiores a 30 mEq/kg (CHOE; MIN, 2006; KAMSIAH; YUSO, 2012)

Figura 31 – Evolução do Índice de peróxido nos processamentos térmicos dos óleos em fritura. Condições: massa de óleo 10,0 g, temperatura 180°C.



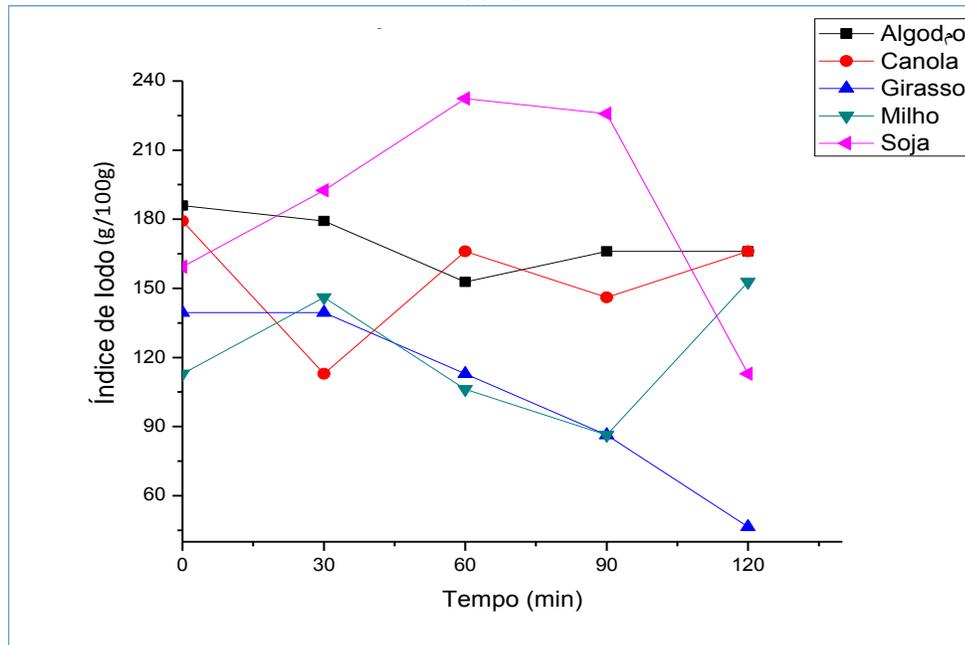
Fonte: O autor (2019)

#### 4.1.6 Evolução do Índice de Iodo dos Óleos Processados Termicamente

Com relação ao índice de iodo, ao contrário do que ocorre com os demais indicadores estudados até o momento, apresenta uma tendência de decaimento em seus resultados durante o processo de fritura. Decaimento este que foi contínuo apenas no óleo de girassol, enquanto que os demais óleos não seguiram uma redução sistemática.

Os valores dos índices de iodo (Figura 32, Tabela A7-Apêndice A), ao contrário do que ocorreu com os demais indicadores, apresentaram decaimento durante o processo de fritura, a faixa de 180 a 33 g/100g. O óleo de canola foi o responsável pelo maior resultado de amplitude do índice de iodo entre os tempos finais e iniciais de fritura. Enquanto que o óleo de soja apresentou a menor variação. Estas constatações condizem com a promoção de saturações dos triglicerídeos prevista durante o termoprocessamento em fritura. Ligações duplas da cadeia do glicerídeo são reduzidas conduzindo a insaturações (CHUNG ET AL., 2004).

Figura 32 - Evolução do Índice de iodo para óleos processados termicamente em fritura. Condições: massa de óleo 10,0 g, temperatura 180°C.



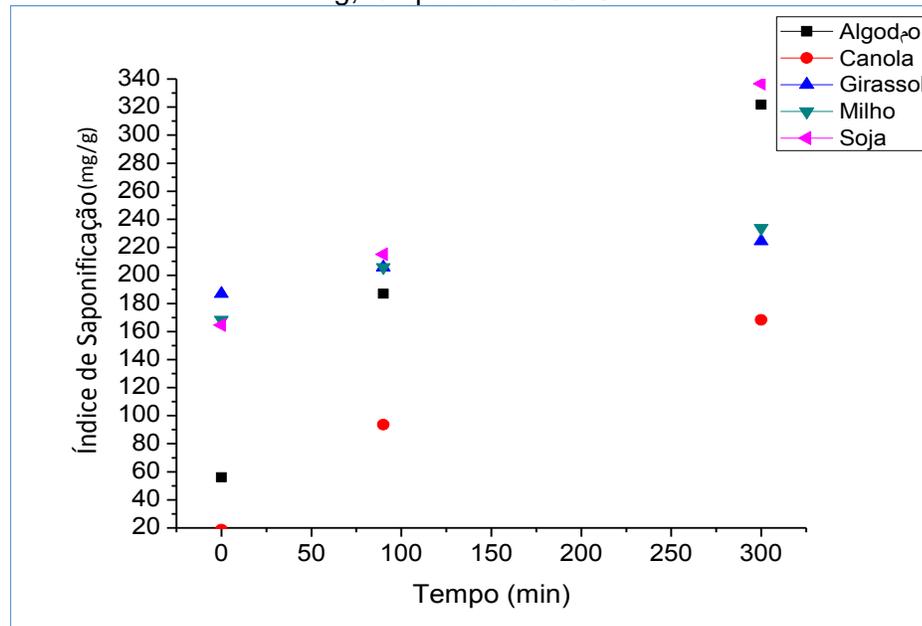
Fonte: O autor (2019)

#### 4.1.7 Evolução do Índice de Saponificação dos Óleos Processados Termicamente

Os resultados das medidas do índice de saponificação nas amostras dos óleos processados termicamente em fritura (Figura 33, Tabela A8-Apêndice A) evidenciam incrementos na faixa 60-300 mg/g após o tempo de 300 minutos de fritura, com o óleo de canola tendo as menores ordens de grandeza do índice, mas indicando uma maior variação nos seus valores, muito por conta de seu baixo índice de saponificação inicial.

Para Veronezi e Jorge (2015) o índice de saponificação é um parâmetro útil para indicar o peso molecular médio dos ácidos graxos convertidos em glicerol na molécula de triacilglicerol, em outras palavras, um alto valor de índice de saponificação implicará na presença de ácidos graxos com baixo peso molecular.

Figura 33 – Evolução do Índice de saponificação dos óleos processados termicamente em fritura. Condições: massa de óleo 10,0 g, temperatura 180°C.



Fonte: O autor (2019)

Durante a fritura, a presença de umidade deve ser responsável por esterificações relacionadas às saponificações, incidindo sobre os acilgliceróis (CHOE; MIN, 2007).

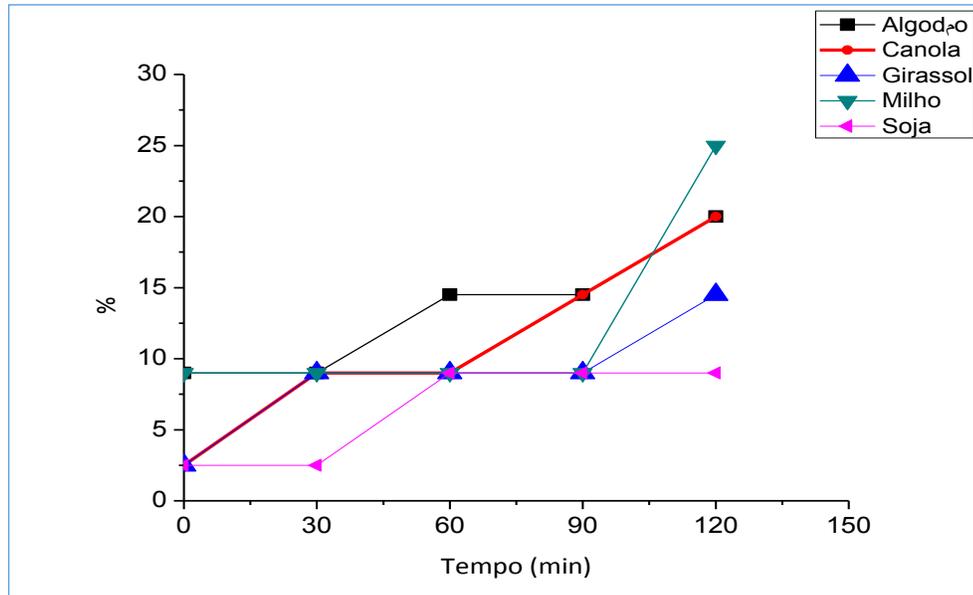
#### 4.1.8 Evolução do Teor de Compostos Polares dos Óleos Processados Termicamente

A determinação dos compostos polares foi realizada utilizando-se o kit reagente fornecido pela empresa óleotest (Figura A3.4, Anexo A3). Com este kit se determinam os valores dos teores de compostos polares em cinco escalas de grandeza.

Como observação importante tem-se que todos os óleos analisados obtiveram resultados superiores a 24% de compostos polares para o tempo de 300 minutos de fritura, conforme pode ser observado na Tabela A9 (Apêndice A) e na Figura 34. Destaca-se também o comportamento do óleo de milho que obteve uma boa estabilidade para as primeiras quatro medições obtendo resultados médios de 9% até o tempo de 90 minutos de fritura, chegando a 24% de compostos polares, com 120 minutos de fritura.

Importante também destacar o comportamento do óleo de soja que apresentou os menores resultados nas leituras, sendo o único a obter valores médios de 9% de compostos polares para o tempo de 120 minutos de fritura.

Figura 34 – Evolução dos valores médios de compostos polares dos óleos utilizados em fritura. Condições: massa de óleo 10,0 g, temperatura 180°C.



Fonte: O autor (2019)

Vários estudos pesquisaram a relação entre o tempo de fritura e o valor dos compostos polares, dentre os quais pode-se citar Dogan (2016), Aladedunye, Przybylsky e Gruczynska (2013). Nestes estudos observou-se um comportamento similar com relação ao comportamento dos óleos, destacando-se a ótima estabilidade dos óleos de milho e canola, porém, observa-se uma menor estabilidade referente ao óleo de soja.

#### 4.1.9 Evoluções dos Teores de Ésteres dos Óleos Processados Termicamente

Para fins de caracterização operacional dos efeitos do processo de fritura os óleos processados termicamente de três maneiras foram transformados por transesterificação alcalina, e para os produtos resultantes foi feita a determinação dos teores dos diferentes ésteres.

No primeiro método de processamento (térmico) a operação foi conduzida com o aquecimento dos óleos em recipiente com restrição da entrada de oxigênio. A razão entre a largura da abertura do recipiente e a sua altura foi igual a 0,2, o que permitiu a avaliação mais isolada do efeito da temperatura nos óleos.

No segundo método de processamento (termo-oxidativo), a avaliação foi realizada com o aquecimento dos óleos em recipiente envolvendo maior presença de oxigênio. A razão entre a largura da abertura e a altura do recipiente foi igual a 2,6, o que resultava na atuação conjunta dos efeitos da temperatura e da presença de oxigênio nos óleos.

No terceiro procedimento (termo-fritura) a medição foi realizada utilizando-se o recipiente da medição anterior, mas adotando o processo tradicional de fritura. Nesta etapa objetivou-se avaliar os efeitos da ação da temperatura, da presença de oxigênio e do alimento com os diferentes óleos usados durante o processo de fritura.

Todas as operações foram realizadas durante 120 minutos, com amostras sendo coletadas nos tempos 0, 30, 60, 90 e 120 minutos. Após a realização dos experimentos foram conduzidas as esterificações de cada amostra utilizando-se o método Hartman e Lago.

Demonstrativos das etapas envolvidas nas operações estão nas Figuras A2.1 a B2, do Apêndice B.

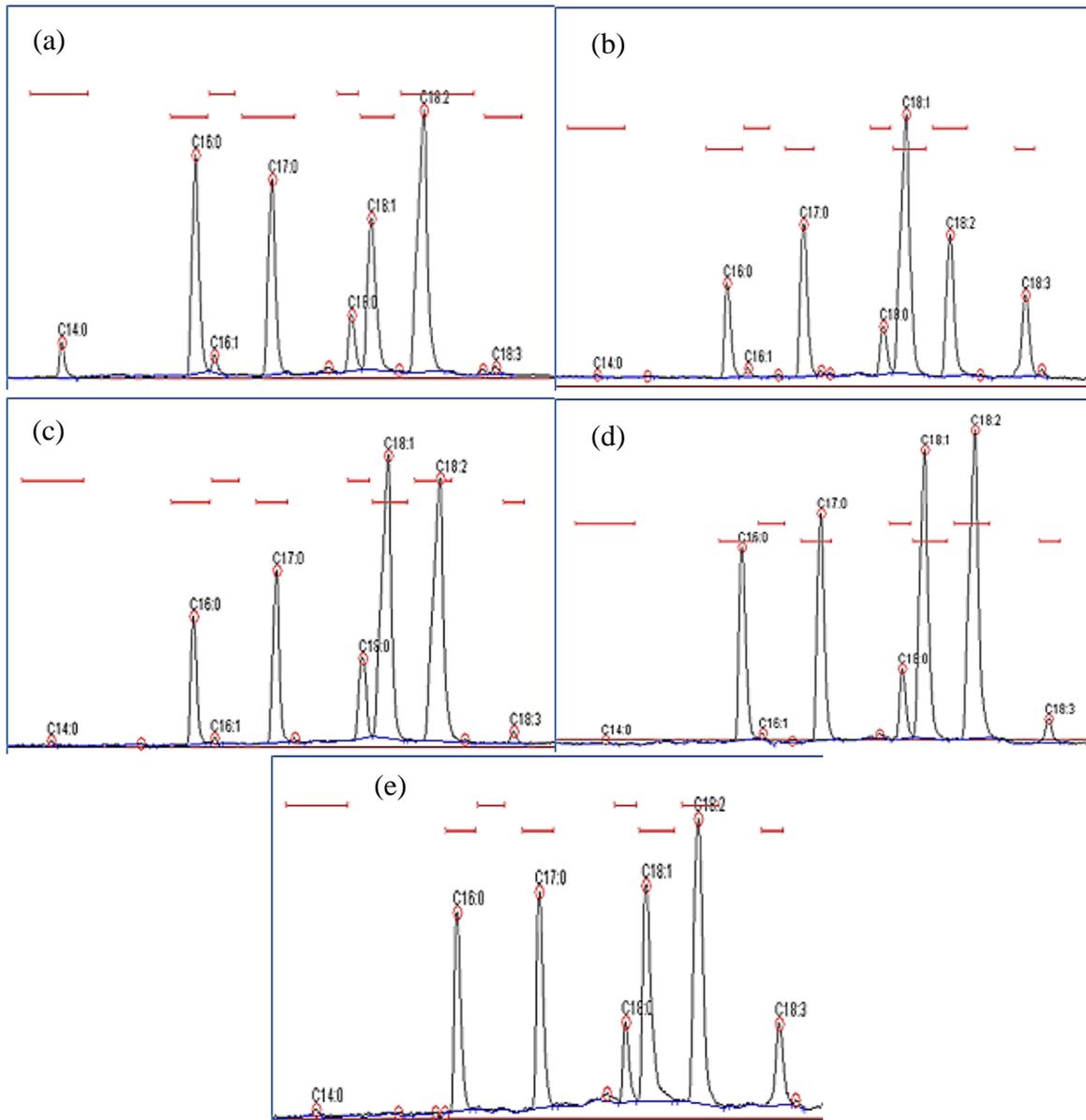
Após a transesterificação dos óleos, o produto foi adicionado em um funil de decantação para separação das fases biodiesel e glicerol (Figura B1 – Apêndice B). Concluída a primeira separação, foram realizadas duas lavagens com o solvente pentano com o objetivo de obter maior pureza no biodiesel produzido. As amostras produzidas foram armazenadas em frascos, identificadas conforme apresentado na Figura B2 (Apêndice B), e em seguida, foram preparadas para realização de análises em cromatógrafo.

As amostras de biodiesel foram submetidas às análises de cromatografia gasosa com padrão interno, buscando-se determinar as participações de cada um dos componentes, em termo das massas molares, purezas e os percentuais de conversão das reações realizadas. Na Figura 35 são representados cromatogramas típicos das análises dos biodieseis produzidos com cada tipo de óleo.

Após a realização das análises cromatográficas foram calculadas as áreas de cada um dos componentes foram determinadas, assim como suas contribuições nos biodieseis produzidos, para posterior determinação dos rendimentos experimentais.

Os resultados das análises indicaram as presenças em todos óleos dos seguintes ésteres: C14:0, C16:0, C18:0, C18:1, C18:2 e C18:3. Os quantitativos em cada óleo estão listados na Tabela 12, para amostras de biodieseis obtidos com óleos transformados após 120 minutos de processamento térmico.

Figura 35 – Cromatogramas dos diferentes biodieseis produzidos a partir dos óleos processados termicamente em fritura. Óleos (a) algodão, (b) canola, (c) girassol, (d) milho, (e) soja.



Fonte: O autor (2019)

Tabela 12. Composições centesimais predominante dos ésteres dos biodieseis obtidos de óleos processados termicamente. Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.

<b>Ésteres</b>	<b>Algodão</b>	<b>Canola</b>	<b>Girassol</b>	<b>Milho</b>	<b>Soja</b>
C14:0	1,56	0,25	0,21	0,11	0,26
C16:0	36,15	13,70	14,40	15,85	21,65
C16:1	0,57	0,54	0,43	0,17	0,11
C18:0	3,49	3,43	6,75	3,23	6,58
C18:1	24,46	63,48	46,37	40,48	34,26
C18:2	33,76	17,82	31,74	40,06	36,41
C18:3	0,00	0,77	0,10	0,10	0,72

Fonte: O autor (2019)

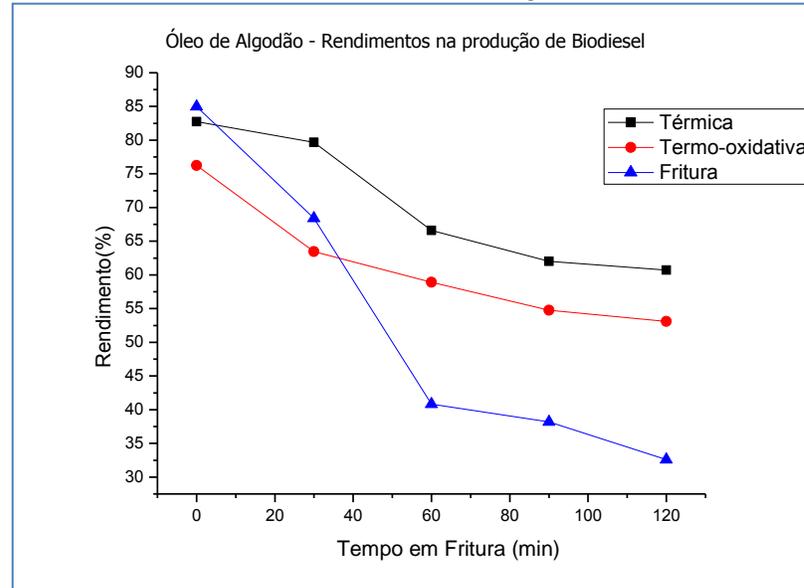
Os óleos modificados foram avaliados em termos dos rendimentos em Biodiesel, os quais foram quantificados após a produção deste biocombustível operação com cada amostrado óleo tomada. Para o óleo de algodão observou-se que com um tempo de 60 minutos de fritura/aquecimento houve um decréscimo considerável nas três amostras analisadas. Para as degradações térmica e térmica-oxidativa observou-se uma redução de 19,5% e 22,7% respectivamente nos rendimentos das transesterificações. Para o processo realizado com o óleo de fritura este tempo foi responsável por uma redução de 52% nos valores de rendimento da reação (Figura 36).

Para o óleo de canola observou-se um comportamento diferente e uma maior estabilidade ao processo de aquecimento, conforme apresentado na figura 37.

Com relação à degradação térmica, durante os primeiros 60 minutos observa-se uma redução de 9,52% nos rendimentos da reação. Estes parâmetros se mantêm até os 90 minutos de processamento, e a maior perda ocorre apenas após este tempo, resultando em uma redução de 27% no rendimento da reação ao término dos 120 minutos de aquecimento.

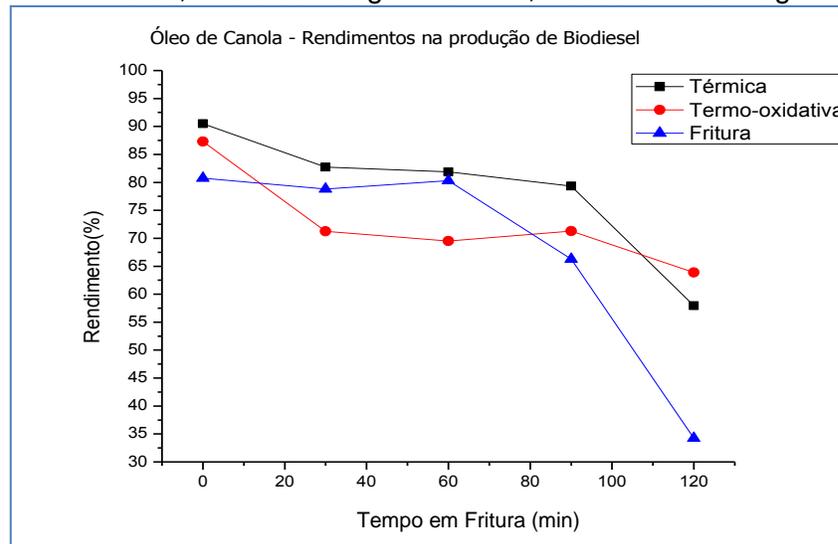
Quando analisado o comportamento do óleo no processo de fritura observa-se que o mesmo mantém-se estável até 60 minutos de reação. Maior destaque para as alterações decorridas entre os tempos de 90 e 120 minutos, sendo responsáveis por uma redução de 48,31% no rendimento da reação.

Figura 36 – Evolução dos Rendimentos na produção de biodiesel para o óleo de algodão. Condições: Termoprocessamento 120 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.



Fonte: O autor (2019)

Figura 37 – Evolução dos Rendimentos na produção de biodiesel para o óleo de canola. Condições: Termoprocessamento 120 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.

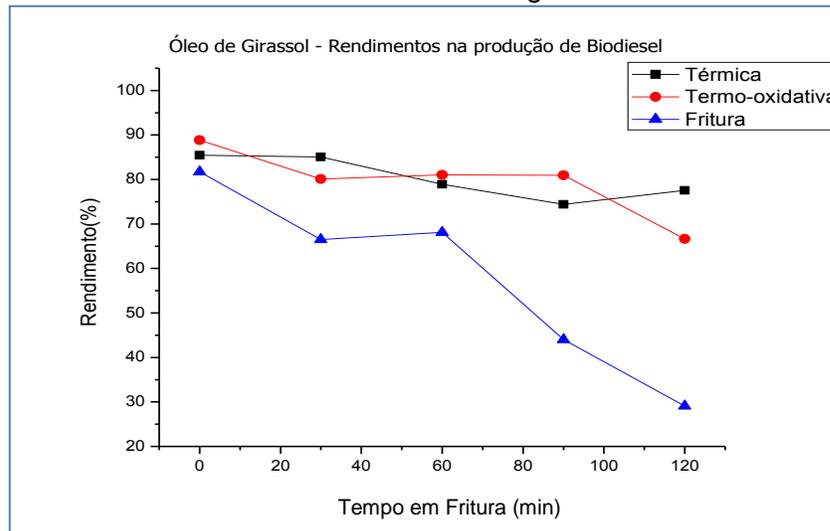


Fonte: O autor (2019)

O óleo de girassol apresentou uma estabilidade para os processos de degradação térmica e térmica-oxidativa, com pequenas alterações nos rendimentos

das reações. Com relação à degradação provocada pelo processo de fritura observa-se uma variação de aproximadamente 16,6% durante os primeiros 60 minutos de processo. Destaque para a redução ocorrida após os 90 minutos de fritura, resultando na última medição em uma redução de 33,9% no rendimento da reação.

Figura 38 – Evolução dos Rendimentos na produção de biodiesel para o óleo de girassol. Condições: Termoprocessamento 120 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.

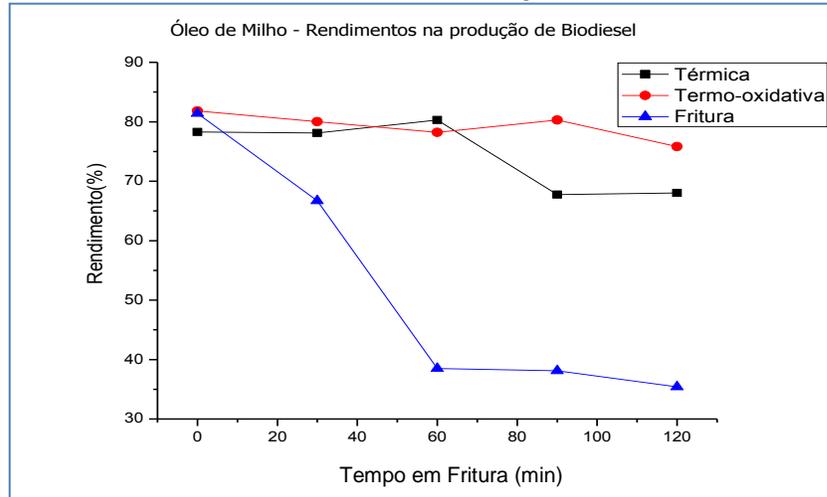


Fonte: O autor (2019)

O óleo de milho também apresentou resultados que caracterizam uma boa estabilidade aos processos de degradação térmica e térmica-oxidativa, resultando após 120 minutos de processamento em decréscimos de apenas 13,1 e 7,3% no rendimento da reação respectivamente.

Por outro lado durante a degradação sofrida no processo de fritura observa-se que os primeiros 60 minutos de reação já são responsáveis por uma redução de 52,7% no rendimento da reação de transesterificação. Esses resultados sofreram poucas alterações até a conclusão dos 120 minutos de fritura.

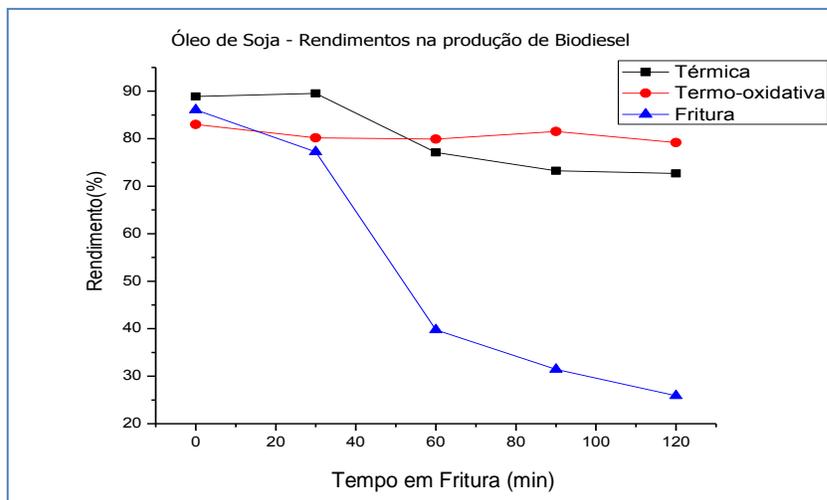
Figura 39 – Evolução dos Rendimentos na produção de biodiesel para o óleo de milho. Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.



Fonte: O autor (2019)

O óleo de soja apresentou resultados similares aos do óleo de milho com relação ao comportamento do mesmo quando submetido aos processos de degradação térmica e termo-oxidativa, apresentando em geral uma boa estabilidade. Com relação à degradação durante a fritura observa-se que após 60 minutos de reação ocorre uma redução no rendimento da reação de 53,8%. Valor este que foi incrementado para 69,9% de redução ao final de 120 minutos.

Figura 40 – Evolução dos Rendimentos na produção de biodiesel para o óleo de soja. Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.



Fonte: O autor (2019)

Após o processo de fritura também foi possível analisar a variação no teor de ésteres para os óleos utilizados, os resultados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Teor de ésteres durante o processo de fritura (em %)

Óleos	Ácidos Graxos Saturados		Ácidos Graxos Monoinsaturados		Ácidos Graxos Poliinsaturados	
	T0	T300	T0	T300	T0	T300
Algodão	40,0	41,2	25,7	25,0	34,3	33,8
Canola	5,7	17,4	53,2	64,0	41,1	18,6
Girassol	3,4	21,4	47,1	46,8	49,6	31,8
Milho	19,2	37,1	40,6	35,0	40,2	27,9
Soja	20,4	28,5	24,8	34,4	54,9	37,1

T0 = Tempo inicial

T300 = Tempo de 300 minutos

Fonte: O autor (2019)

Observou-se que todos os óleos testados apresentaram aumento no teor de ácidos graxos saturados ao longo do processo de fritura, assim como redução no teor de ácidos graxos poliinsaturados. Merecem destaque os óleos de canola e girassol, que foram responsáveis pelos maiores incrementos durante este processo. Para os ácidos graxos saturados o óleo de canola dos 5,7% iniciais para 17,4% ao término dos 300 minutos de fritura, enquanto que o óleo de girassol saiu de 3,4% para 21,4%. O maior incremento torna-se também justificável por se tratar dos óleos que inicialmente apresentavam menor percentual de ácidos graxos saturados em sua composição.

Os valores observados nos experimentos realizados em geral são semelhantes aos existentes na literatura, apresentando pequenas variações para os óleos de Algodão e Milho (SAJJADI.; RAMAN; ARANDIYAN, 2016; JUNG; PARK; YOON, 2016; ZAMBLAZI, et al., 2007; HOFFMANN, 2018).

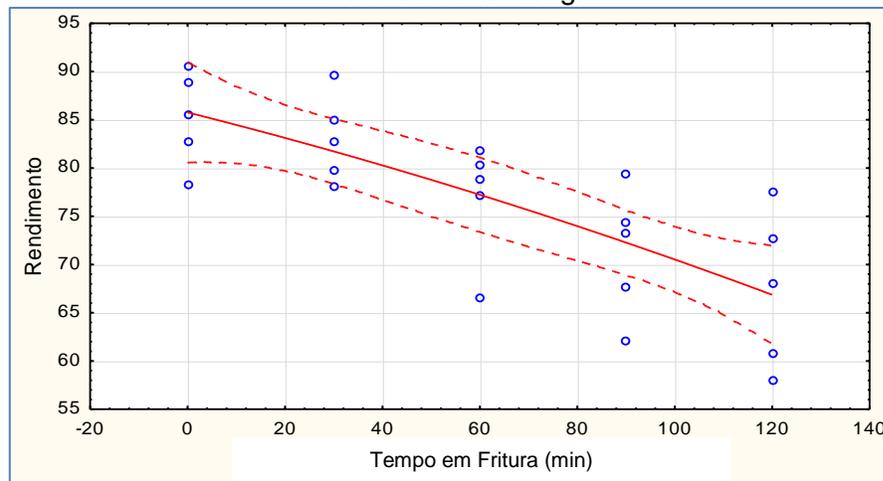
#### 4.2 ESTABELECIMENTO DE CORRELAÇÃO TEMPORAL PARA OS EFEITOS DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA SOBRE A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Com o objetivo de estabelecer de forma quantitativa a relação do efeito da degradação termica a que esta submetida um óleo vegetal e o rendimento em biodiesel conseguido por transesterificação deste óleo se considerou o tempo operacional da degradação ( $t_{OP}$ ), assumindo que em tempos mais longos se opera com maiores temperaturas. Neste sentido, foi elaborado um gráfico de dispersão tendo-se o

rendimento da produção de biodiesel em função do tempo de operação em fritura, apresentado na Figura 38.

Levando-se em consideração os valores dos rendimentos em biodiesel para todos os óleos conjuntamente, pode-se observar que existiu uma correlação negativa forte ( $R^2 = -0,77$ ) entre o tempo operacional de aquecimento ( $t_{op}$ ) e o rendimento reacional.

Figura 41 – Rendimentos da produção de biodiesel com óleos submetidos a degradação térmica. Condições: Termoprocessamento 120 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.



Fonte: O autor (2019)

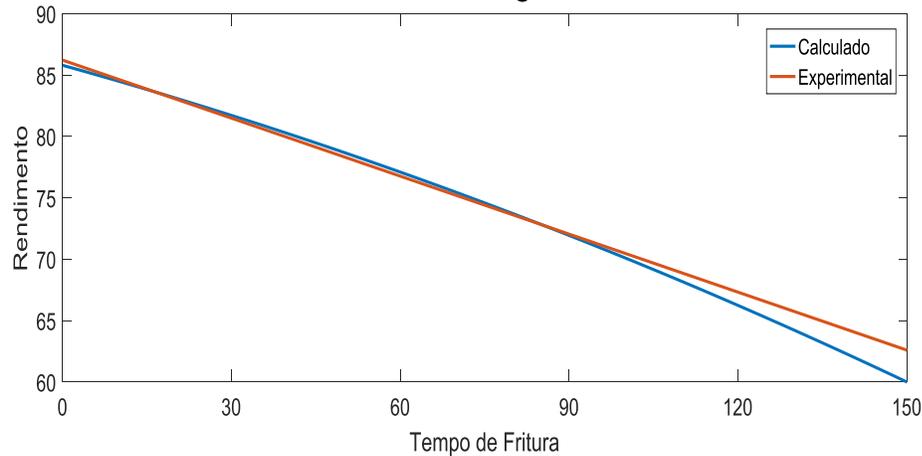
De forma prática, servindo como base de orientação para o uso dos óleos pré processados termicamente, colocou-se como objetivo estabelecer uma relação empírica temporal ( $t_{OP}$ : tempo operacional) fundamentada nos dados do comportamento experimental. Os resultados podem ser representados por uma regressão tendo o rendimento da transesterificação em função do tempo em que o óleo foi submetido ao processo de aquecimento.

$$\text{RENDIMENTO} = 8,58 \times 10 - 1,27 \times 10^{-1} t_{OP} - 3,00 \times 10^{-4} t_{OP}^2 \quad (23)$$

Ao se comparar os resultados preditos pela correlação com os resultados experimentais obtidos das análises dos óleos (Figura 42), constata-se que a regressão

quadrática forneceu uma correlação adequada com os resultados experimentais médios.

Figura 42 – Comparativo dos rendimentos calculado e experimental para a produção de biodiesel após degradação térmica. Condições: Termoprocessamento 120 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.



Fonte: O autor (2019)

#### 4.3 ESTABELECIMENTO DE CORRELAÇÃO TEMPORAL PARA OS EFEITOS DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA E OXIDATIVA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Após a realização do processo de aquecimento dos óleos em recipiente sem restrição na entrada de oxigênio do ar, foi executada a transesterificação para a produção dos biodieseis, cujos resultados obtidos se encontram apresentados na Tabela 14.

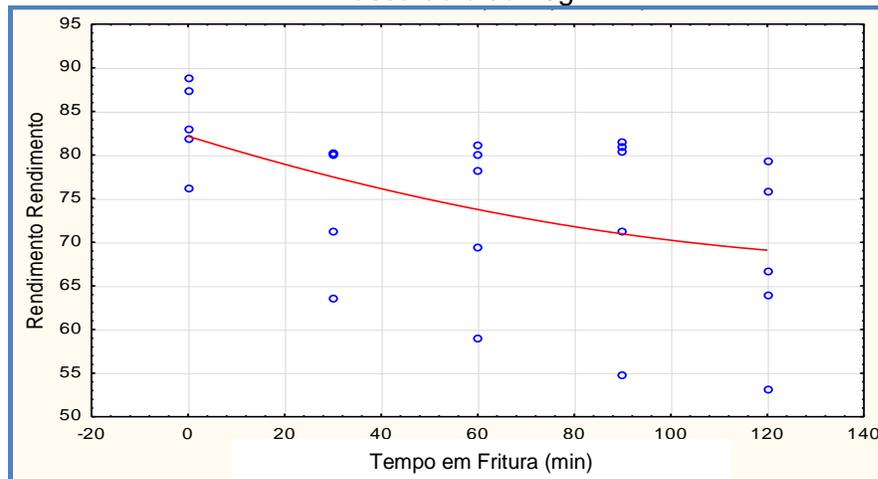
Tabela 14 - Resultados do rendimento da produção de biodiesel para óleos após degradação térmica-oxidativa (%). Condições: Termoprocessamento 120 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.

Tempo de processamento em fritura(min)	Algodão	Canola	Girassol	Milho	Soja
0	76,3	97,3	98,8	81,8	83,0
30	63,5	81,3	90,1	80,0	80,2
60	58,9	79,5	91,1	78,2	79,9
90	54,8	81,3	90,9	80,3	81,5
120	53,1	73,9	76,6	75,8	79,2

Fonte: O autor (2019)

Os efeitos provocados pela oxidação térmica-oxidativa sobre os óleos vegetais podem ser correlacionados com os rendimentos da produção de biodiesel obtida a partir destes óleos. Para tal fim foi elaborado um gráfico de dispersão apresentado na Figura 43. Levando-se em consideração os valores apresentados para todos os óleos conjuntamente, pode-se observar que existiu uma correlação negativa moderada (-0,49) entre o tempo de aquecimento a que foi submetido o óleo na presença de oxigênio e o rendimento reacional.

Figura 43 – Rendimentos da produção de biodiesel com óleos submetidos a degradação térmica-oxidativa. Condições: Termoprocessamento 120 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.



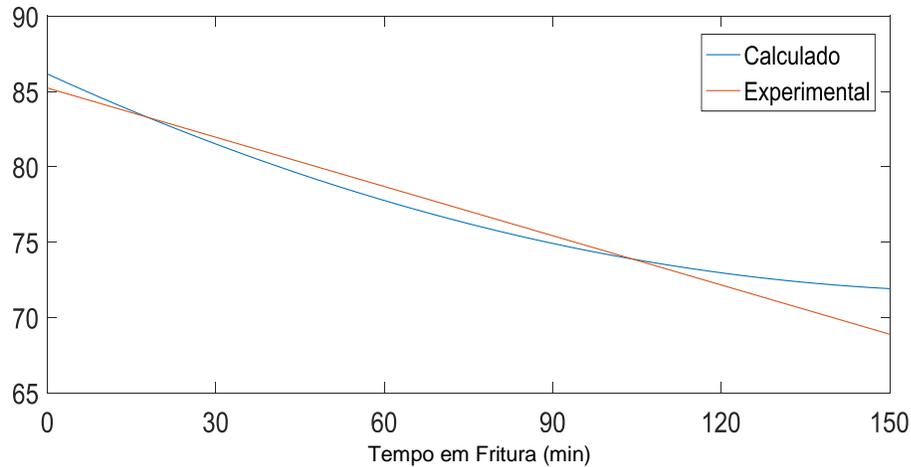
Fonte: O autor (2019)

Como indicação para o uso dos óleos pré processados termicamente em ambiente oxidante, procurou-se estabelecer uma relação empírica temporal ( $t_{OP}$ : tempo de operacional) fundamentada nos dados do comportamento experimental. A equação de regressão para o cálculo dos rendimentos teóricos das transesterificações em função do tempo operacional ( $t_{OP}$ ) em que o óleo foi submetido ao processo de aquecimento na presença de oxigênio, esta formulada como:

$$\text{RENDIMENTO} = 8,22 \times 10 + 1,71 \times 10^{-1} t_{OP} + 5,00 \times 10^{-4} t_{OP}^2 \quad (24)$$

Os resultados obtidos através da correlação com os resultados experimentais obtidos por análises dos óleos convertidos por transesterificação foram comparados aqueles experimentais podem ser observados na Figura 44.

Figura 44 –Comparativo dos Rendimentos calculado e experimental para a produção de biodiesel após degradação térmica-oxidativa. Condições: Termoprocessamento 120 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.



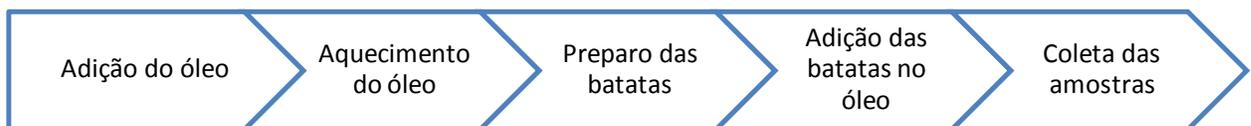
Fonte: O autor (2019)

#### 4.4 ESTABELECIMENTO DE CORRELAÇÕES PARA AS OPERAÇÕES DO PROCESSO DE FRITURA NA PRODUÇÃO DE BODIESEL

##### 4.4.1 Correlação temporal para os efeitos do processo de fritura na produção de biodiesel

Após a realização do processo de fritura de batatas, segundo as etapas retratadas na Figura 45, utilizando-se os diversos óleos vegetais, foi executada a transesterificação dos referidos óleos pré processados para a produção dos biodieseis.

Figura 45 – Etapas do processo de fritura em óleos vegetais



Fonte: O autor (2019)

Em seguida foi possível determinar o rendimento das conversões dos óleos pré processados em biodiesel, de modo a avaliar os impactos provocados pelo préprocessamento. Na Tabela 15 estão relacionados os referidos entre o tempo de fritura e os rendimentos obtidos.

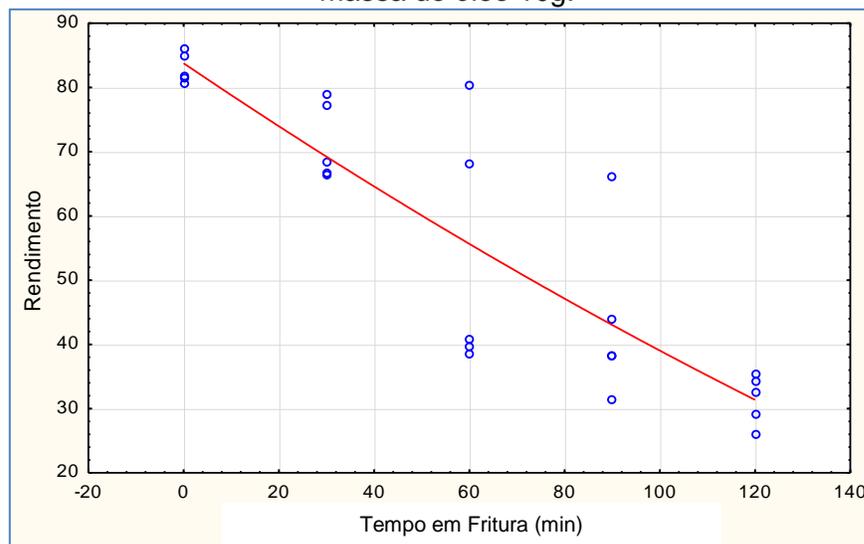
Tabela15 - Rendimentos da produção de biodiesel para óleos de fritura. Condições: Termoprocessamento 120 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.

Tempo de processamento em fritura(min)	Algodão	Canola	Girassol	Milho	Soja
0	85,0	80,7	81,7	81,4	86,1
30	68,4	78,8	66,5	66,7	77,2
60	40,8	80,3	68,1	38,5	39,8
90	38,2	66,3	44,0	38,1	31,4
120	32,6	34,2	29,1	35,4	25,9
300	19,9	15,2	14,5	26,9	20,1

Fonte: O autor (2019)

Na Figura 46, em modo gráfico, estão os rendimentos da produção de biodiesel para óleos de fritura em função do tempo operacional do processo de fritura.

Figura 46 – Rendimentos da produção de biodiesel com óleos submetidos ao processo de fritura. Condições: Termoprocessamento 120 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.



Fonte: O autor (2019)

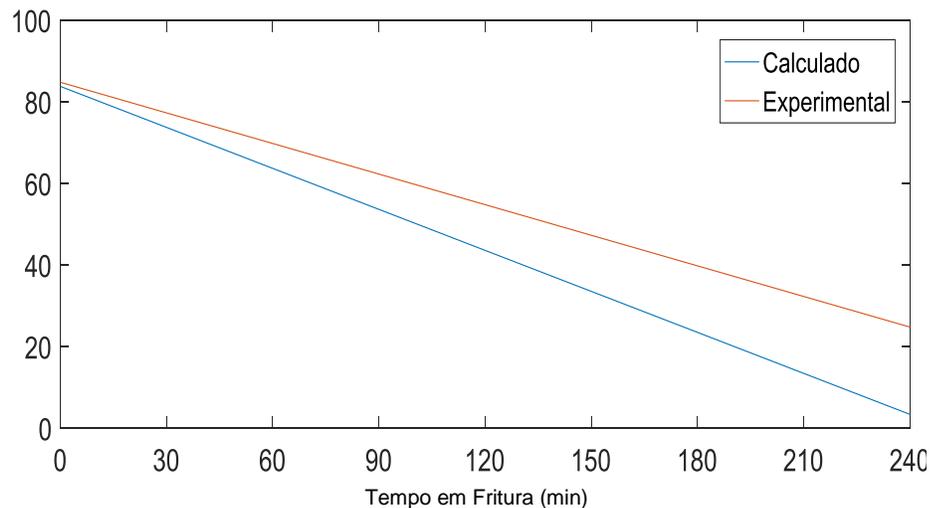
A curva de rendimento versus tempo de fritura comporta uma correlação negativa forte ( $R^2 = -0,89$ ) entre as duas variáveis.

De modo a fornecer orientação para o uso dos óleos pré processados termicamente por fritura, foi estabelecida uma relação empírica temporal ( $t_F$ : tempo de fritura) fundamentada nos dados do comportamento experimental. Deste modo a partir dos dados da Figura 46 a correlação a seguir foi elaborada fornecendo a regressão seguinte:

$$\text{RENDIMENTO} = 8,38 \times 10^{-5} - 5,01 \times 10^{-1} t_F + 5,00 \times 10^{-4} t_F^2 \quad (25)$$

Através desta expressão podem ser determinados os efeitos do tempo de fritura de um óleo com a sua conversão em biodiesel. Os resultados experimentais e calculados foram comparados e apresentados na Figura 47.

Figura 47 – Comparativo dos rendimentos calculado e experimental para a produção de biodiesel após fritura.  
Condições: Termoprocessamento 120 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.



Fonte: O autor (2019)

Nos três casos de processamento térmico a que os óleos foram submetidos, os quais foram evoluindo como o tempo de operação, e a temperaturas crescentes, foram gerados óleos com diferentes características, o que afetou o comportamento destes no

que se refere às produções de biodiesel por transesterificação. De um modo geral, os rendimentos em biodiesel evoluíram decrescendo como o tempo de operação do pré processamento térmico do óleo alimentado na operação de transesterificação. Esta evolução decrescente foi observada por uma curva de regressão quadrática Rendimento versus tempo de operação.

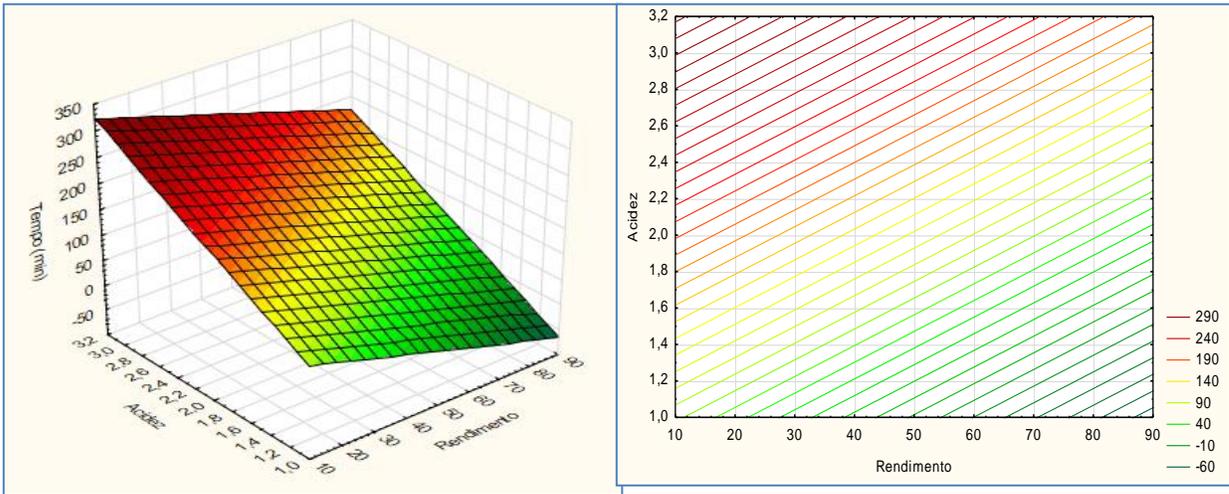
#### **4.4.2 Correlação entre a acidez do óleo pré processado termicamente e o rendimento na produção de biodiesel**

Durante a realização dos processos de fritura as amostras de óleos foram coletadas nos tempos 0, 30, 60, 90, 120 e 300 minutos. Após a coleta as amostras foram submetidas a análises físico-químicas para avaliação das alterações sofridas nos óleos. Assim, cada óleo, coletado a diferentes tempos de fritura, e de forma indireta a temperaturas crescentes, foi considerado um óleo com características físico-químicas diferentes.

Uma primeira avaliação foi feita através do índice de acidez. Neste caso, cada óleo caracterizado pós fritura teve determinado o seu índice de acidez o qual serviu de valor inicial, modificado após cada óleo ser submetido à transesterificação. Deste modo, tendo-se seis óleos diferentes, com distintos índices de acidez, foram executas seis operações de transesterificação, obtendo-se seis rendimentos diferentes.

Na Figura 48 estão representados gráficos de superfície e de contorno envolvendo o rendimento da produção de biodiesel em correlação indireta com o índice de acidez e o tempo de fritura. Neste caso, está indicado que quanto menor o índice de acidez, maiores foram o rendimentos da produção de biodiesel. Identifica-se também o crescimento dos valores da acidez como aumento do tempo de fritura. Deve-se observar, no entanto, que os óleos possuem diferentes valores diferentes do índice de acidez no tempo zero, e alcançam valores finais com uma diferença considerável.

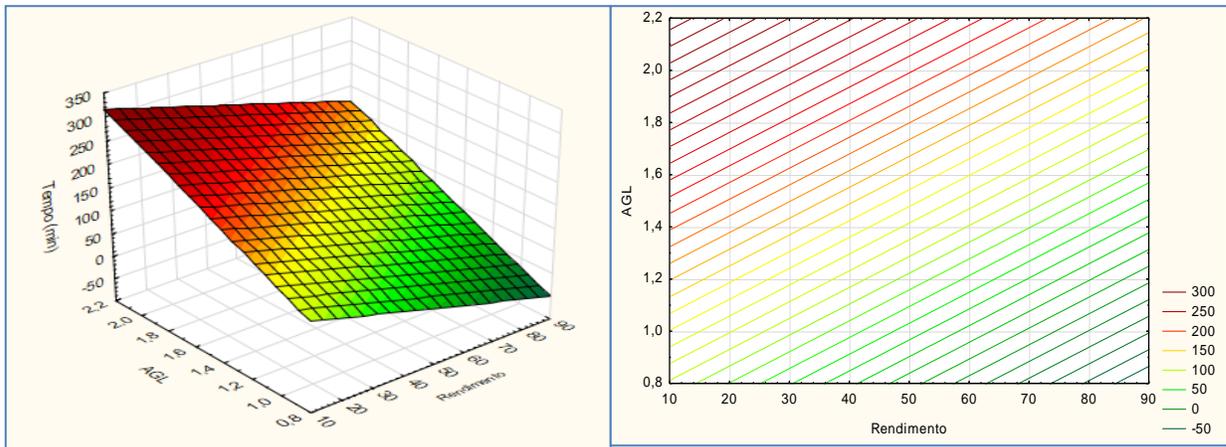
Figura 48 – Análise dos impactos das variáveis tempo de fritura e índice de acidez no rendimento da produção de biodiesel. Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.



Fonte: O autor (2019)

O percentual de ácidos graxos é diretamente proporcional ao índice de acidez, logo apresenta comportamento similar ao que foi descrito para o parâmetro índice de acidez. Seu perfil de correlação como o rendimento e o tempo de fritura pode ser observado na figura 49.

Figura 49 – Análise dos impactos das variáveis tempo de fritura e ácidos graxos livres no rendimento da reação. Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.

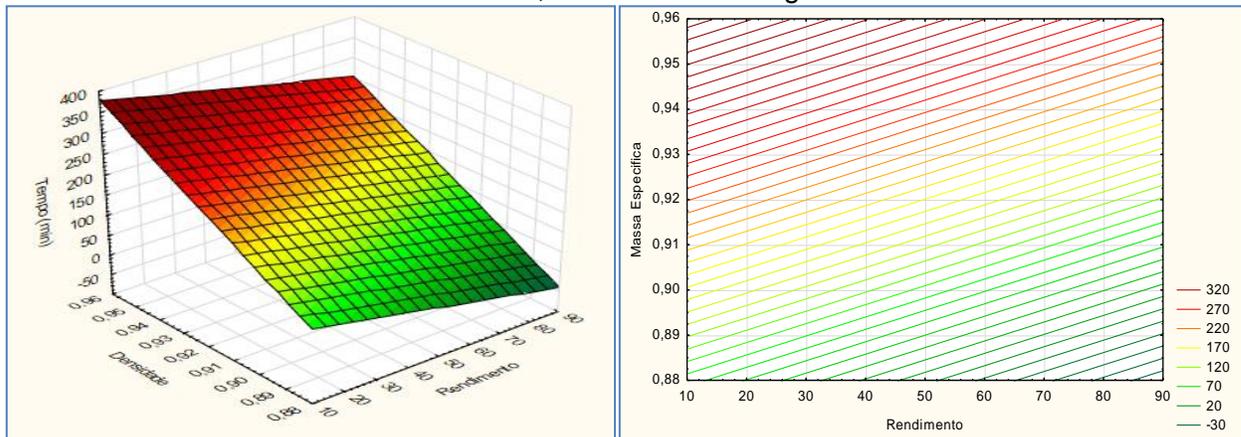


Fonte: O autor (2019)

#### 4.4.3 Correlação entre a massa específica do óleo pré processado termicamente e o rendimento da produção de biodiesel

Em correlação com o tempo de aquecimento a massa específica dos óleos vegetais submetidos ao processo de fritura afeta o rendimento da reação de produção de biodiesel. Na Figura 50 o gráfico de superfície indica que quanto maior o tempo de fritura, maior tende a ser a densidade do óleo e menor o rendimento experimental. Neste caso, os melhores resultados de rendimento estão posicionados abaixo do tempo de 60 minutos de fritura e para aqueles óleos que apresentaram nesse tempo valores de massas específicas inferiores a 0,8956.

Figura 50 – Análise dos impactos das variáveis tempo de fritura e massa específica no rendimento da reação. Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.



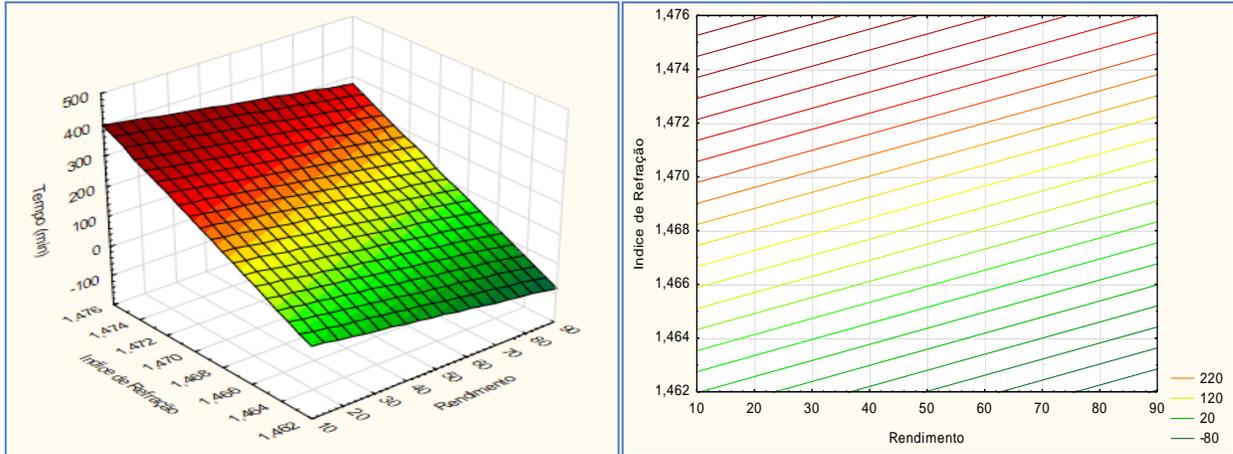
Fonte: O autor (2019)

#### 4.4.4 Correlação entre o índice de refração do óleo pré processado termicamente e o rendimento da produção de biodiesel

O índice de refração dos óleos avaliados após o processo de fritura operado em diferentes tempos e em seguida usados para produção de biodiesel configurou correlações com estas duas variáveis de acordo como que está mostrado na Figura 51. Assim, se observa que os maiores valores de rendimento ocorrem com os óleos que foram pré processados nos menores tempos de fritura, e que estes rendimentos crescem quando são usados óleos que possuem maiores índices de refração. Observa-

se os melhores resultados. Para óleos pré processados em um tempo de 30 minutos de fritura e que têm índice de refração de até 1,4663, os rendimentos foram maiores.

Figura 51 – Análise dos impactos das variáveis Tempo de fritura e índice de refração no rendimento da transesterificação. Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.

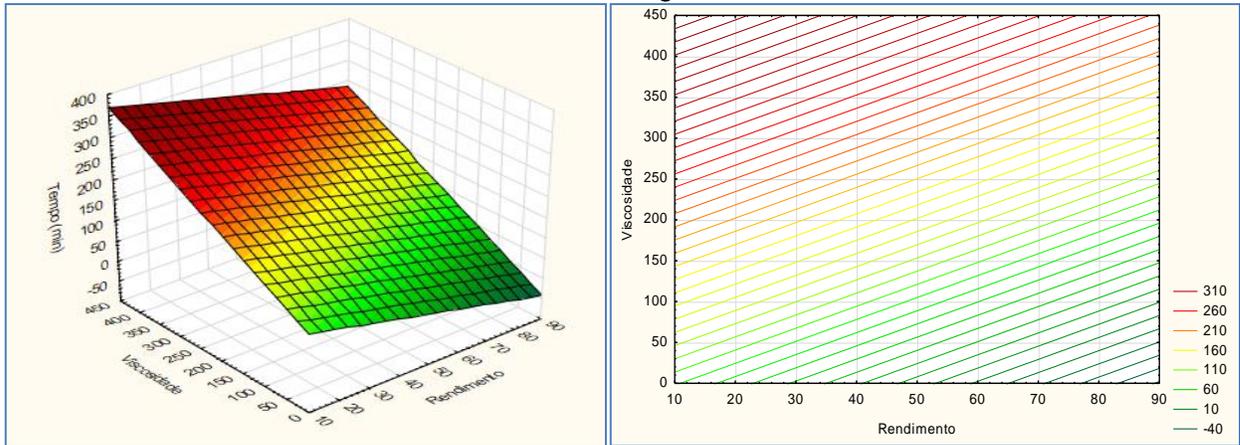


Fonte: O autor (2019)

#### 4.4.5 Correlação entre a viscosidade do óleo pré processado termicamente e o rendimento da produção de biodiesel

Ao avaliar-se o comportamento do rendimento das reações quando associados ao tempo de fritura e à viscosidade dos óleos, observa-se que os maiores rendimentos ocorrem para óleos com os menores valores de viscosidade e que essa viscosidade aumenta na medida em que o tempo de fritura do óleo pré processado também aumenta, o que ocorre a mais elevadas temperaturas. Pelo gráfico de contorno observa-se que o comportamento global não é homogêneo, isto ocorre principalmente devido aos valores da viscosidade do óleo de soja, que contribuem com valores pelo menos 18% menores quando comparados com a viscosidade dos óleos de algodão, canola, girassol e milho.

Figura 52 – Análise dos impactos das variáveis Tempo de fritura e viscosidade no rendimento da reação. Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.

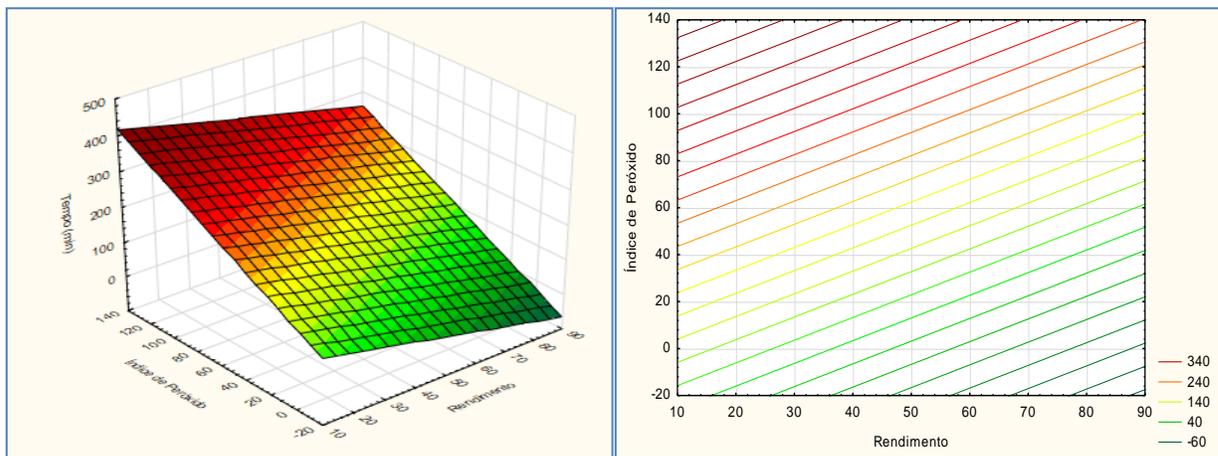


Fonte: O autor (2019)

#### 4.4.6 Correlação entre o índice de peróxido do óleo pré processado termicamente e o rendimento da produção de biodiesel

As Figuras 53 apresentam os perfis da correlação entre o índice de peróxido, o tempo de fritura e rendimento da transesterificação. Pode-se observar que os melhores resultados de rendimento ocorrem até o tempo de 60 minutos, e em óleos com índice de peróxido inferiores a 16.

Figura 53 – Análise dos impactos das variáveis Tempo de fritura e índice de peróxido no rendimento da reação. Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.

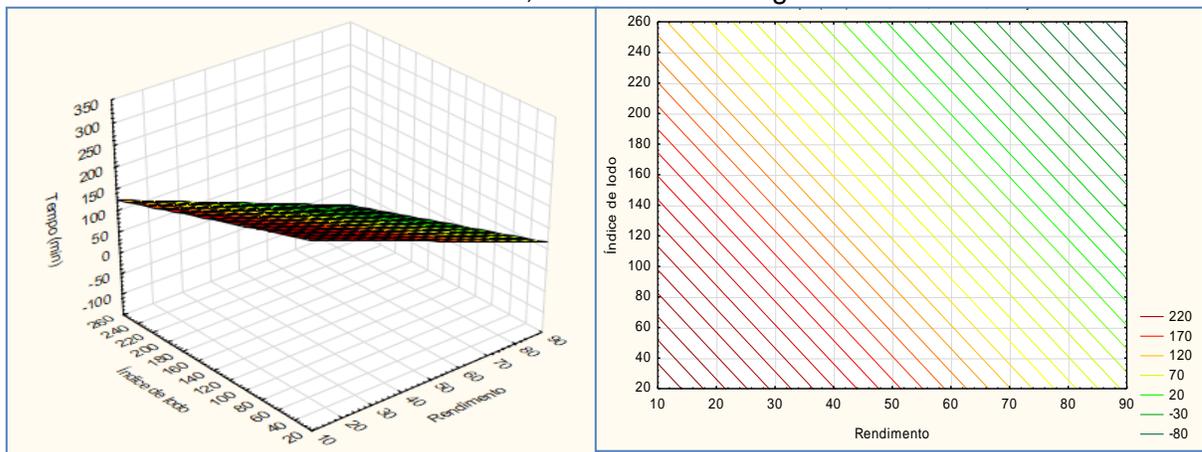


Fonte: O autor (2019)

#### 4.4.7 Correlação entre o índice de iodo do óleo pré processado termicamente e o rendimento da produção de biodiesel

A avaliação do comportamento do rendimento da transesterificação com a variação do índice de iodo dos óleos pré tratados termicamente e segundo o tempo de fritura indicou que não há uma correlação significativa entre estes parâmetros (Figura 54).

Figura 54 – Análise dos impactos das variáveis Tempo de fritura e índice de iodo no rendimento da reação. Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.

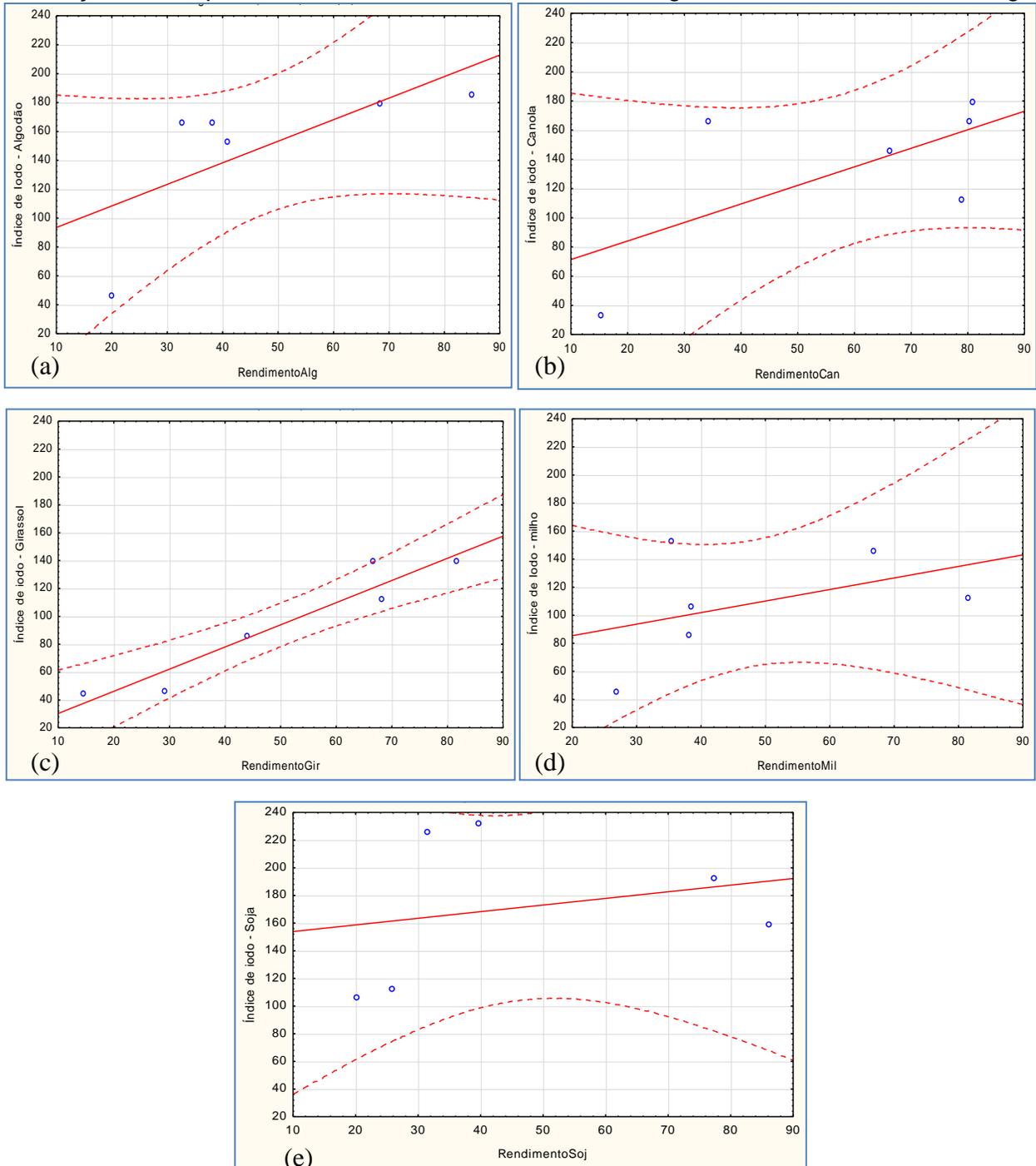


Fonte: O autor (2019)

Tal fato pode ser compreendido analisando-se os comportamentos obtidos individualmente para cada tipo de óleo testado (Figura 55). Foram observados comportamentos diferentes entre o grupo formado pelos óleos de algodão, canola, girassol, milho (melhor correlação) e o óleo de soja. Em geral as amostras de óleo de soja apresentam valores do índice de iodo maiores que os dos demais óleos, e com baixa correlação entre o índice de iodo e o rendimento.

Figura 55 – Dispersão para a correlação entre o índice de iodo e o rendimento na conversão de óleo de (a) algodão, (b) canola, (c) girassol, (d) milho e (e) soja em biodiesel.

Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.

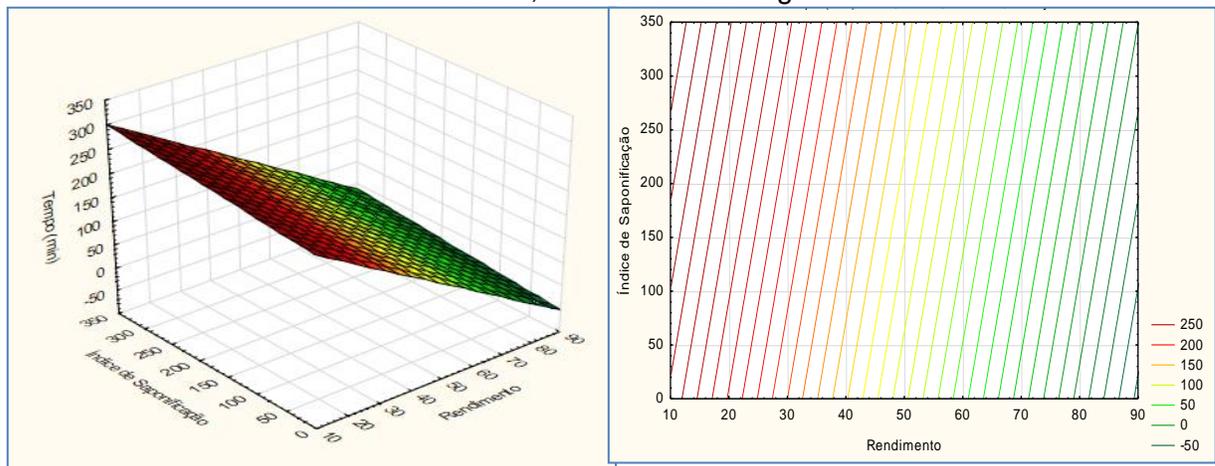


Fonte: O autor (2019)

#### 4.4.8 Correlação entre o índice de saponificação do óleo pré processado termicamente e o rendimento na produção de biodiesel

Avaliando-se as relações do índice de saponificação, no tempo de operação e os valores do rendimento da transesterificação (Figura 56) observa-se que existe uma boa correlação, envolvendo as melhores taxas de conversão em biodiesel, incluindo variações deste índice de até 187 e que passaram por uma fritura de até 90 minutos.

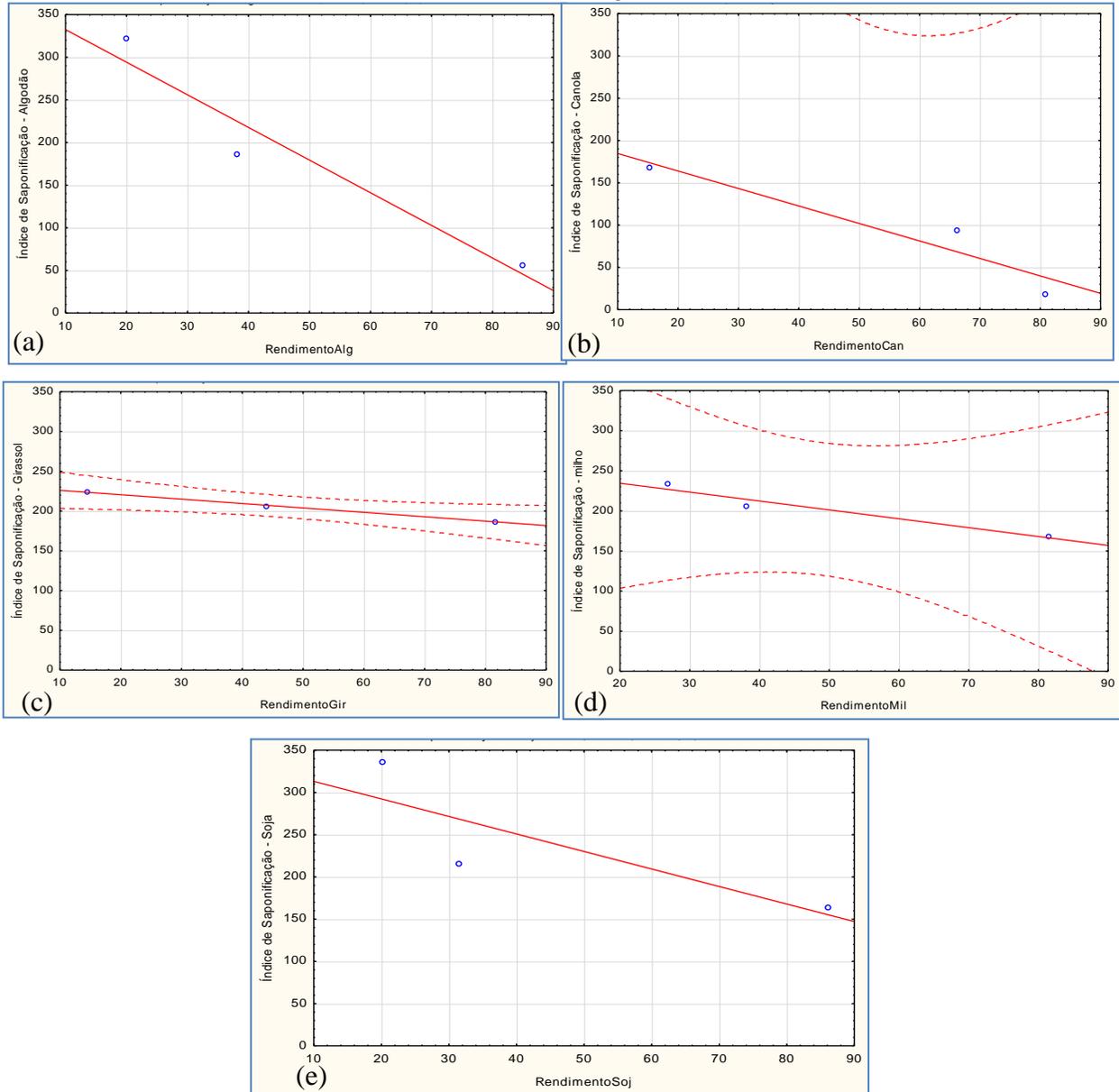
Figura 56 – Análise dos impactos das variáveis Tempo de fritura e índice de saponificação no rendimento da reação. Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.



Fonte: O autor (2019)

A dispersão de dados postos na Figura 57 indica comportamentos diferentes entre os grupos formados pelos óleos de algodão e soja, e o grupo formado pelos óleos de canola, girassol e milho. Com ordens de grandezas diferentes dos índices de saponificação, enquanto o primeiro grupo inicia com valores superiores a 300, o segundo grupo parte de índices de saponificação inferiores a 240, havendo assim distorção do conjunto completo dos resultados usados na correlação.

Figura 57 – Dispersão de dados para a correlação entre o índice de saponificação e o rendimento na conversão de óleos de (a) algodão, (b) canola, (c) girassol, (d) milho e (e) soja em biodiesel. Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.



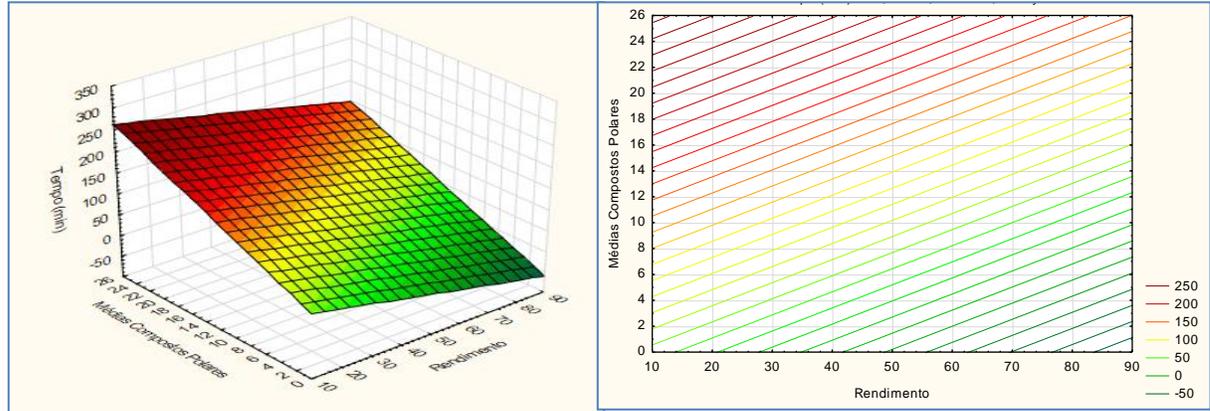
Fonte: O autor (2019)

#### 4.4.9 Correlação entre os compostos polares do óleo pré processado termicamente e o rendimento da produção de biodiesel

Observando-se que o rendimento da transesterificação está diretamente correlacionado com a média das concentrações dos compostos polares, verificou-se através dos comportamentos apresentados na Figura 58 que os melhores resultados

destes rendimentos são obtidos para os menores tempos de fritura e com as menores concentrações para compostos polares (0,90), para uma fritura de até 60 minutos.

Figura 58 – Análise dos impactos das variáveis tempo de fritura e média de concentração de compostos polares no rendimento da transesterificação.  
Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.

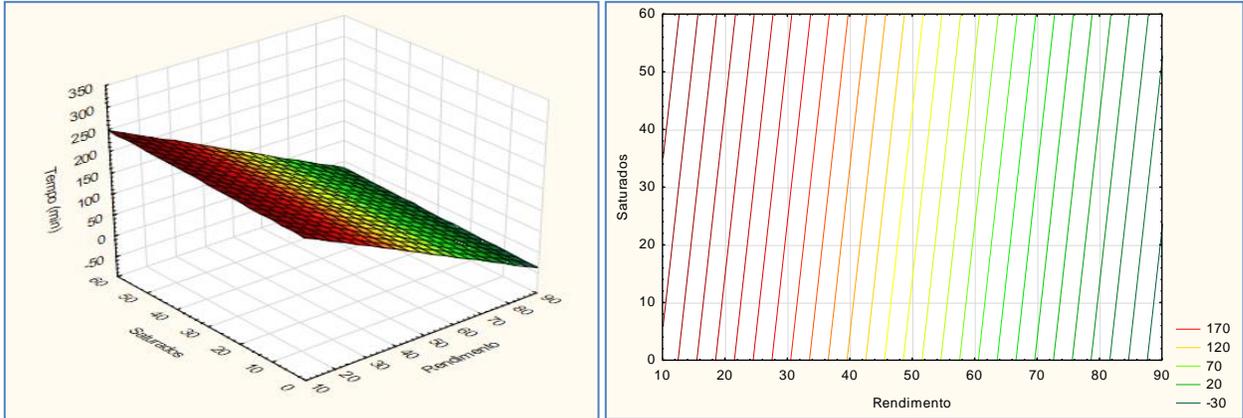


Fonte: O autor (2019)

#### 4.4.10 Correlação entre o teor de saturados e insaturados do óleo pré processado termicamente e o rendimento da produção de biodiesel

Com o objetivo de se estabelecer os efeitos da fritura em termos da composição global de ácidos e relacioná-los ao rendimento do biodiesel produzido foram elaborados para o conjunto de óleos os gráficos apresentados nas Figuras 59 e 60. Em primeiro lugar, foram avaliadas as relações com os ácidos graxos saturados, para os quais foram levadas em consideração as diferentes composições e características dos óleos estudados. Nestes casos não se conseguiu estabelecer um bom nível de correlação.

Figura 59 – Análise dos impactos das variáveis tempo de fritura e teor de saturados no rendimento da reação. Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.

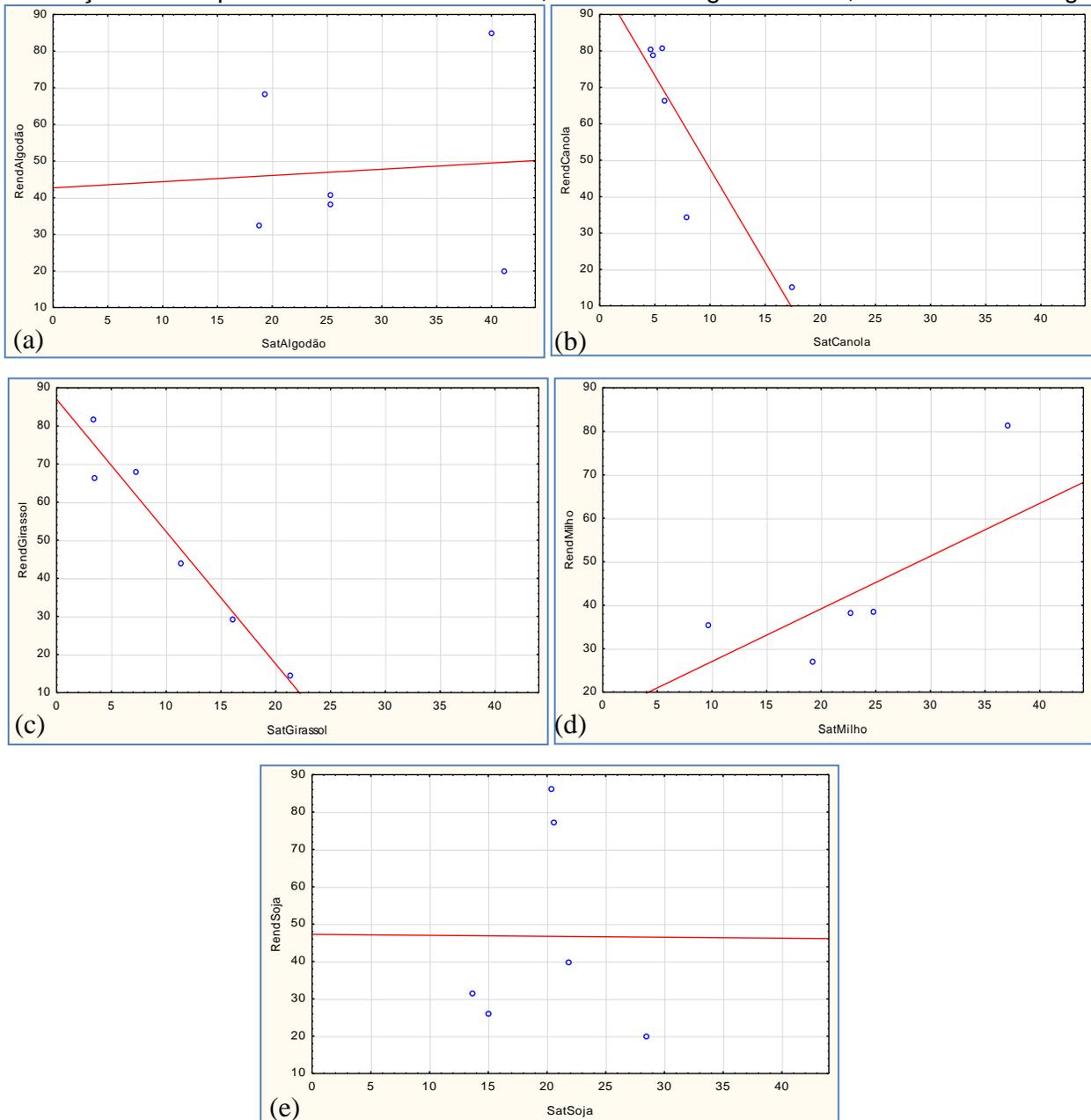


Fonte: O autor (2019)

No entanto, ao se avaliar as relações com estes ácidos graxos saturados, de forma individual para cada óleo, observa-se que os óleos que apresentam uma menor correlação entre o tempo, o teor de saturados e o rendimento da transesterificação foram os aqueles de algodão e soja (Figura 60).

Figura 60 – Dispersão para a correlação entre o teor de saturados e o rendimento na conversão de óleos de (a) algodão, (b) canola, (c) girassol, (d) milho e (e) soja em biodiesel.

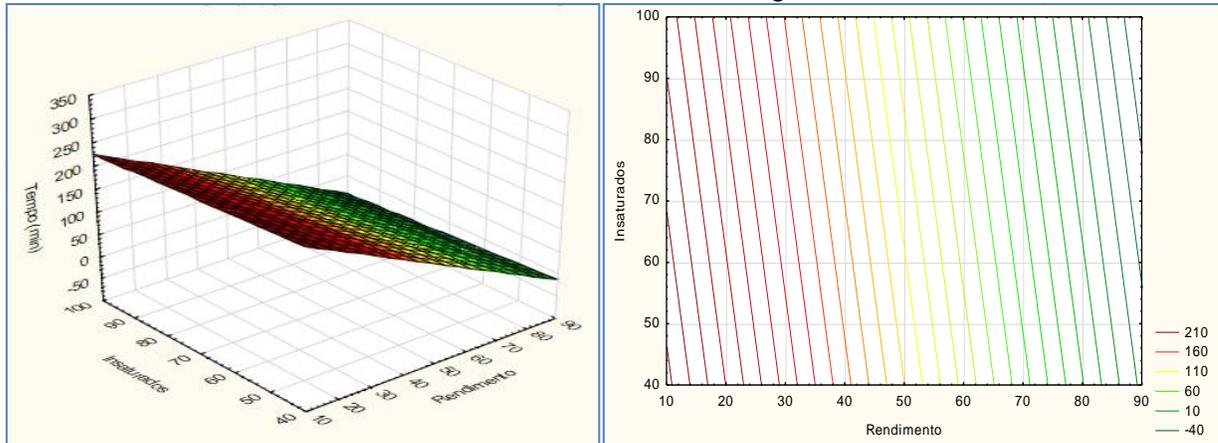
Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.



Fonte: O autor (2019)

Resultados similares aos observados com o teor de ácidos graxos saturados também foram obtidos com o teor de insaturados (Figura 61), algo esperado, tendo em vista que a partir do momento que um grupo tende a aumentar o outro tende a diminuir.

Figura 61 – Análise dos impactos das variáveis Tempo de fritura e teor de insaturados no rendimento da reação. Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.



Fonte: O autor (2019)

#### 4.5 AVALIAÇÃO CINÉTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Para o acompanhamento da cinética do processo de produção de biodiesel foram processadas operações de transesterificação no reator de mistura, cujo sistema apresentava controle de agitação e de temperatura (Figura 62).

Figura 62 – Sistema reacional para produção de biodiesel via transesterificação.



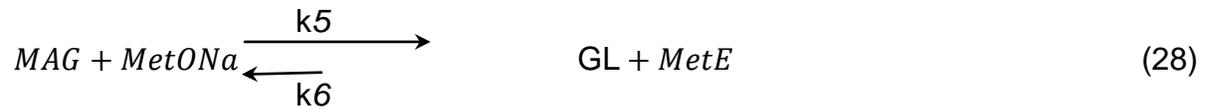
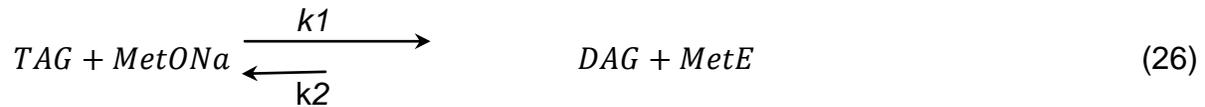
Fonte: O autor (2019)

Baseado nos balanços de massa obtidos no processo de transesterificação dos óleos de fritura utilizando-se metanol e NaOH ( $\text{ÓLEO} + \text{MetOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{BIOD.} +$

GLIC.), elaborou-se um balanço de massa, considerando todos os reagentes presentes, convertidos e não convertidos e os produtos gerados.

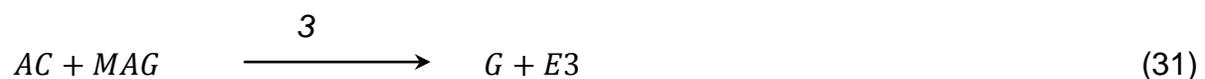
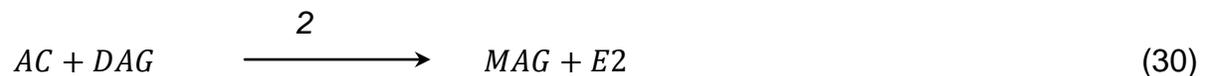
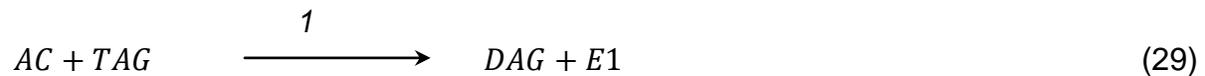
Buscando-se quantificar o comportamento cinético do processamento as etapas equacionadas foram consideradas pelas equações a seguir, precedidas pela formação do catalisador metóxido:  $\text{MetOH}(A) + \text{NaOH}(C) \rightarrow \text{MetONa}(AC) + \text{H}_2\text{O}$ .

Para este equilíbrio tem-se que  $K_C = C_{AC}/(C_A \cdot C_C)$ . As etapas de formação dos ésteres são equacionadas a seguir:



Levando-se em consideração a rápida produção e consumo dos compostos mono e diacilgliceróis, e admitindo-se o direcionamento da reação para as etapas de formação dos ésteres, estas etapas são consideradas como praticamente irreversíveis.

Desta forma, as velocidades das etapas da reação de formação do biodiesel podem ser expressas por:



A produção global de biodiesel pode ser quantificada como:

$$E1 + E2 + E3 = \text{Biodiesel (B)} \quad (32)$$

A representação para as taxas de reação as 3 etapas propostas pode ser obtida pelas seguintes equações:

$$r_{E1} = k_1 C_{TAG} C_{AC} = k_1 (K_C C_A C_C) C_{TAG} \quad (33)$$

$$r_{E2} = k_2 C_{DAG} C_{AC} = k_2 (K_C C_A C_C) C_{DAG} \quad (34)$$

$$r_{E3} = k_3 C_{MAG} C_{AC} = k_3 (K_C C_A C_C) C_{MAG} \quad (35)$$

Sabendo-se que a concentração do catalisador é expressa por:

$$C_{C0} = C_C + C_{E1*} + C_{E2*} + C_{E3*} = C_C + C_{B*} \quad (36)$$

Na qual  $C_{B*}$  é a soma das concentrações dos intermediários precursores dos ésteres finais que compõem o biodiesel. Ao se realizar a substituição da Equação 36 nos dados das Equações 35, 34 e 33, admitindo  $k'_m = k_m K_C C_A$ ;  $m = 1, 2, 3$  se obtém:

$$r_{E1} = k'_1 (C_{C0} - C_{B*}) C_{TAG} \quad (37)$$

$$r_{E2} = k'_2 (C_{C0} - C_{B*}) C_{DAG} \quad (38)$$

$$r_{E3} = k'_3 (C_{C0} - C_{B*}) C_{MAG} \quad (39)$$

Assumindo as taxas para a produção de biodiesel como a soma das taxas obtidas através das Equações 36, 37 e 38 obtém-se as seguintes expressões das taxas de produção do biodiesel:

$$r_B = r_{E1} + r_{E2} + r_{E3} \quad (40)$$

$$r_B = (C_{C0} - C_{B*}) \left[ k_1' C_{TAG} + k_2' C_{DAG} + k_3' C_{MAG} \right] \quad (41)$$

Admitindo-se que  $k_1' \approx k_2' \approx k_3' \approx k'$ , a expressão da Equação 40 origina:

$$r_B = (C_{C0} - C_{B*}) k' \left[ C_{TAG} + C_{DAG} + C_{MAG} \right] \quad (42)$$

Visto que,

$$C^0_A + C^0_{TAG} = C_{TAG} + C_{DAG} + C_{MAG} + C_G + C_B \quad (43)$$

$$C_{TAG} + C_{DAG} + C_{MAG} = (C^0_A + C^0_{TAG}) - (C_G + C_B) \quad (44)$$

A taxa de produção do biodiesel, expressa em termos das variáveis concentração medidas, assim se expressa:

$$r_B = k' (C_{C0} - C_{B*}) \left[ (C^0_A + C^0_{TAG}) - (C_G + C_B) \right] \quad (45)$$

Balço de massa para o reator de mistura

Com o objetivo de se elaborar o balanço de massa para a produção de biodiesel, indicando que o produto gerado acumula-se no reator, formula-se assim:

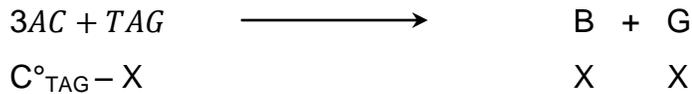
$$V_M r_B = \frac{dn_B}{dt} \quad (46)$$

Na qual,  $r_B$  (mol/L.s) é a taxa de produção do biodiesel e  $V_M$  representa o volume da mistura óleo e álcool. De outro modo se escreve,

$$r_B = \frac{d\left(\frac{n_B}{V_M}\right)}{dt} \quad (47)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k'(C_{C0} - C_{B^*}) \left[ (C_A^0 + C_{TAG}^0) - (C_G + C_B) \right] \quad (48)$$

$C_B \approx C_{B^*}$  e  $C_{B^*}$  é um valor pequeno ( $C_{B^*} \rightarrow 0$ ), pois as presenças dos intermediários ocorrem em tempo reduzido, logo passando a ésteres. Assim, tem-se que:  $k'(C_{C0} - C_{B^*}) \approx k$ , com  $k = k'C_{C0}$ . A reação global se caracteriza pelas seguintes razões molares:



De onde se obtém a seguinte equação:

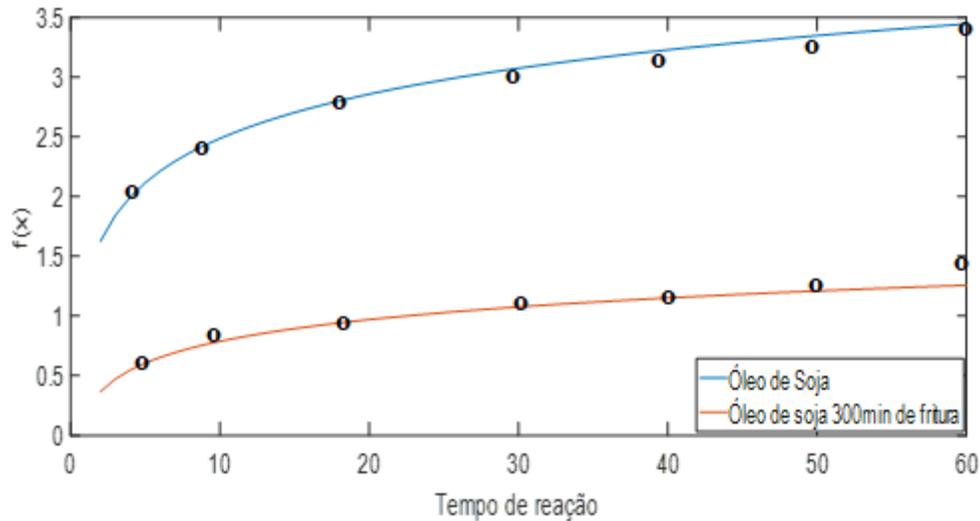
$$\frac{dx}{dt} = k \left[ (C_A^0 + C_{TAG}^0) - 2x \right] \quad (49)$$

A partir das concentrações experimentais obtidas nos tempos utilizados na solução da equação de balanço (Tabelas 13 e 14; tempos 2, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60 min), bem como os valores para a concentração de catalisador (1%), razão molar álcool óleo (9:1) procedeu-se o ajuste da equação submetida à integração, o que permitiu o cálculo do valor de  $k$ . Após integrada a equação assumiu o seguinte formato:

$$f(x) = \left[ 1 - x / (C_A^0 + C_{TAG}^0) \right]^{-1} = \exp(2kt) \quad (50)$$

Com base na equação formatada foi construída a curva de evolução da produção de biodiesel (Figura 63) a partir dos dois tipos de óleo, óleo puro e óleo degradado por fritura, para os quais tem-se diferentes concentrações iniciais de triglicerídeos ( $C_{TAG}^0$ ).

Figura 63 - Cinética do processo de produção de biodiesel de óleo de fritura. Condições: Velocidade de agitação 200rpm, Razão molar álcool:óleo(9:1), Concentração de Catalisador(1%), Temperatura(60°C)



Fonte: O autor (2019)

Segundo o comportamento pode-se observar que tanto para o óleo puro quanto para o óleo que passou por 300 minutos de fritura, a reação apresenta dois comportamentos similares, mas em níveis diferentes, relativos à produção de biodiesel. Valores mais elevados da produção estão na curva obtida com bases na conversão do óleo puro. Cerca de 70% menor é o nível obtido com o óleo de fritura, quando comparado com aquele proveniente do óleo puro.

No primeiro momento que vai do tempo 0 até 20 minutos de operação a conversão é mais acentuada, sendo responsável por 80% do rendimento máximo obtido. Na segunda etapa, que vai do tempo 20 até 60 minutos a reação ocorre com pequena alteração nos valores da conversão e pode-se perceber um coeficiente angular menor, caracterizando-se nesta fase um menor rendimento para a transesterificação. Estes resultados estão em concordância com os resultados apresentados por Chuah et al. (2015) que também conduziu reações de transesterificação de óleos vegetais durante 60 minutos, no qual após os primeiros 20 minutos de produção não foram observados ganhos significativos na conversão em biodiesel. Condição similar ao apresentado por Chhetri, Watts e Islam (2008), assim como por Zabala, et al. (2014).

#### 4.5.1 CORRELAÇÃO ENTRE CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS ÓLEOS VEGETAIS E EVOLUÇÃO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA

De um modo geral, observadas as evoluções das características físicas ( $G$ ) dos óleos processados termicamente, incluindo massa específica, índice de refração e viscosidade se formula a seguinte expressão:

$$G = a + bC_J \quad (51)$$

Em que,  $J$ : características físicas e em  $t = 0$ ,  $C_J = 0$ ,  $G_0 = a$

A concentração residual dos triglicerídeos no óleo se apresenta em termos da concentração dos produtos de degradação ( $C_J$ ):

$$\begin{aligned} CTAG &= CTAG_0 - C_J \\ CTAG_0 - CTAG &= C_J \end{aligned} \quad (52)$$

Assim, expressando a concentração pela relação com a propriedade física, tem-se:

$$\frac{(G-G_0)}{b} = C_J \quad (53)$$

A produção dos compostos de degradação se expressa pela cinética contida no balanço de massa destes produtos, que promovem a evolução das características físicas do meio. Esta cinética se formula a seguir:

$$\frac{(dC_J)}{dt} = kC_J^n \quad (54)$$

$$C_J^{n-1} = k't$$

$$k' = kn$$

Em termos da característica G, integrando a Equação 54, obtém-se,

$$[G_0 - G]^n = k''t ; \quad k'' = Bk' \quad (55)$$

Na forma linear tem-se forma que pode se ajustar às evoluções obtidas nos experimentos:

$$\text{Ln}(G_0 - G) = n\text{Ln}(k'') + n\text{Ln}(t) \quad (56)$$

Através do ajuste da equação do modelo aos dados experimentais das propriedades físicas dos óleos processados termicamente, pode-se obter a estimação dos parâmetros. Assim, na forma linear,

$$\text{Ln}(G_0 - G) = n\text{Ln}(k'') + n\text{Ln}(t); \quad Y = p + qX \quad (57)$$

Tem-se os dados em coordenadas lineares,

$$Y = \text{Ln}(G_0 - G), \quad G \text{ variando de } 0 \text{ a } 120 \text{ min}; \quad (58)$$

$$X = \text{Ln}(t), \quad t \text{ variando de } 0 \text{ a } 120 \text{ min}; \quad (59)$$

$$p = n\text{Ln}(k''), \quad q = n, \quad k'' = kb^n \quad (60)$$

As características  $G_0$  e os parâmetros ( $k''$ ,  $n$ ,  $R^2$ ) estimados para os diferentes óleos estão listadas na Tabela 16.

Tabela 16. Características físicas (G0) e parâmetros cinéticos e estatísticos ( $k''$ ,  $n$ ,  $R^2$ ) de evolução na degradação por aquecimento em fritura.

Óleos	Parâmetros	G0	$k''$	$n$	$R^2$
Algodão	Massa Específica	0,89	9,04	1,20	1,00
	Índice de Refração	1,47	15,84	0,60	0,92
	Viscosidade	57,86	1,94	1,23	0,96
Canola	Massa Específica	0,89	13,63	0,56	0,95
	Índice de Refração	1,47	13,53	0,80	0,98
	Viscosidade	68,94	0,06	0,63	0,88
Girassol	Massa Específica	0,89	7,39	2,30	1,00
	Índice de Refração	1,47	21,02	0,41	0,96
	Viscosidade	73,63	1,80	0,40	0,76
Milho	Massa Específica	0,89	33,33	0,18	0,73
	Índice de Refração	1,46	12,52	0,90	0,98
	Viscosidade	75,26	6,55	0,22	0,76
Soja	Massa Específica	0,90	16,14	0,51	0,93
	Índice de Refração	1,47	16,27	0,60	0,98
	Viscosidade	101,80	2,28	0,94	0,95

Fonte: O autor (2019)

De acordo com os dados pode-se observar que os parâmetros físicos estudados (viscosidade, massa específica e índice de refração) apresentam correlação forte ( $R^2 > 0,7$ ) para todos os óleos analisados, merecendo destaque os óleos de canola e algodão. Por outro lado, observa-se que o índice de refração apresentou as melhores correlações quando associadas ao tempo em que o óleo foi submetido ao processo de fritura, porém o resultado foi similar ao apresentado pela massa específica 15,84 e 15,91 respectivamente. Tal similaridade e importância confirma as excelentes correlações apresentadas para estes dois parâmetros físicos 0,96 e 0,92.

Os valores de  $k''$  permitem comparar as velocidades de degradação dos óleos de acordo com as três propriedades físicas medidas. Observa-se que os resultados obtidos são similares aos apresentados por Grant e Gude (2013), que desenvolveu um estudo sobre cinética da transesterificação de óleos residuais de fritura obtendo um  $R^2$  de 0,88 e um valor para  $k''$  igual a 10,971. Assim como o estudo apresentado por Stamenkovic et. al. (2015) no qual foram obtidos os valores de 11,16 para  $K''$  e 0,97 para  $R^2$  em um estudo realizado com catálise alcalina de óleos de fritura.

#### 4.5.2 CORRELAÇÃO ENTRE O PROCESSO DE FRITURA E O RENDIMENTO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Após a realização do processo de aquecimento dos óleos em recipiente com restrição na entrada de oxigênio do ar, foi executada a transesterificação para a produção dos biodieseis, os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 16.

Os rendimentos em biodiesel de cada transesterificação para cada óleo foram quantificados segundo a expressão

$$R_{BJ} = \left[ \frac{C_{BJ}}{C_{TAG0J}} \right] X 100 \quad (61)$$

Na qual cada alimentação tinha um óleo que foi transesterificado após o processamento térmico nos diferentes tempos de  $J = 0, 30, 60, 120$  minutos.  $C_{TAG0}$  é a concentração inicial geral de cada óleo antes do termoprocessamento,  $C_{BJ}$  é a concentração de biodiesel obtido após 60 minutos de operação.

Assim, para representar o comportamento do rendimento dos óleos em biodiesel, usando óleos termoprocessados e iniciando as transesterificações com diferentes concentrações iniciais  $C_{TG0J}$  ( $C_{TG0J}$ ,  $J: 0, 30, 60, 120$  min), e operando durante 60 minutos com metanol e NaOH, recorreu-se à Equação 45, que forneceu a concentração do biodiesel ( $C_B$  (60 min)) obtida com os diferentes óleos cujas concentrações iniciais foram medidas a cada tempo de termoprocessamento. A Equação 45 aplicada para  $C_{BJ}$ (60 min), com  $C_{TG0J}$ ,  $J: 0, 30, 60, 120$  se expressa assim:

$$\frac{dx}{dt} = k'' \left[ (C_{Ao} + C_{TG0J}) - 2x \right]; \quad x = C_{BJ} \quad (62)$$

Em que,  $k'' = k' C_C$ .

Em termos da concentração de biodiesel,

$$\frac{dC_{BJ}}{dt} = k'' [(C_{Ao} + C_{TGoJ}) - 2C_{BJ}] \quad (63)$$

Da qual se chega à expressão da concentração de biodiesel.

$$C_{BJ} = ((C_{Ao} + C_{TGoJ}) / 2)[1 - \exp(-2k''t)] \quad (64)$$

Com  $J = 0, 30, 60, 120$  minutos.

Assim, os rendimentos se escrevem por esta expressão,

$$R_{BJ} = 100((C_{Ao} + C_{TGoJ}) / 2C_{TGo})[1 - \exp(-2k''t_{60})] \quad (65)$$

Com  $C_{TGo}$  a concentração do óleo não processado termicamente e  $C_{TGoJ}$  a concentração inicial de cada óleo, pós processamento térmico em cada tempo e no início da transesterificação. A partir dos rendimentos experimentais ( $R_{BJ}$ ) da transesterificação processada em 60 minutos a partir de cada  $C_{TGoJ}$ , postos na Tabela 17, são calculados os valores de  $k''$  para cada óleo.

Tabela 17 - Resultados do rendimento (%) da produção de biodiesel para óleos após degradação térmica em fritura. Tempo de operação 60 min.

Tempo de processamento em fritura(min)	Algodão	Canola	Girassol	Milho	Soja
0	82,7	90,5	85,4	78,3	88,9
30	79,7	82,7	85,1	78,1	89,6
60	66,6	81,9	78,9	80,3	77,1
90	62,0	79,3	74,4	67,7	73,2
120	60,7	57,9	77,6	68,0	72,7

Fonte: O autor (2019)

A expressão 33 aplicada para cada óleo processado termicamente, de 30 a 120 min, permite o cálculo do parâmetro cinético  $k''$  médio da produção do biodiesel de cada óleo (Tabela 17).

$$k'' = \frac{-\ln(1 - R_{BJ} / \alpha)}{2t_{60}}, \quad \alpha = 100((C_{Ao} + C_{TG0J}) / 2C_{TG0}) \quad (66)$$

Considera-se que para cada  $t_J$  ( $J = 0, 30, 60, 120$ ) há um valor diferente para ( $C_{TAGJ}$ ).

Tabela 18. Parâmetros cinéticos da formação de biodiesel de óleos processados termicamente. Condições: tempo de processamento  $t_{60} = 60$  min, óleos iniciais pré processados a  $t_J$  ( $J = 0, 30, 60, 120$ ).

$t_J$ (min)	Algodão		Canola		Óleos Girassol		Milho		Soja	
	$CTAG_{0J}$	$k''(s^{-1})$	$CTAG_{0J}$	$k''(s^{-1})$	$CTAG_{0J}$	$k''(s^{-1})$	$CTAG_{0J}$	$k''(s^{-1})$	$CTAG_{0J}$	$k''(s^{-1})$
30	0,4577	0,0329	0,6188	0,0307	0,7724	0,0339	1,0482	0,0339	1,0567	0,0313
60	0,2610	0,0206	0,7812	0,0154	0,6042	0,0166	0,4654	0,0211	0,5706	0,0209
90	0,2610	0,0141	0,6265	0,0112	0,4287	0,0134	0,4395	0,0141	0,8576	0,0154
120	0,2230	0,0112	0,3436	0,0111	0,3028	0,0117	0,2638	0,0108	0,3772	0,0122

Fonte: O autor (2019)

Com base nos dados obtidos pode-se observar os impactos do tempo em que o óleo foi submetido ao processo de fritura, observa-se uma redução gradativa nos valores de  $k''$  com o incremento do tempo de processamento para todos os tipos de óleo usado.

Observa-se ainda que os valores obtidos do  $k''$  foram similares com aqueles apresentados na literatura. Taha, El-Maghraby e Farag (2013) ao avaliarem a cinética da transesterificação de óleos vegetais obtiveram o valor de  $0,025 s^{-1}$ . Assim como Ávila, Bula e Sanjuan (2008) e Andrew et. al. (2014) que ao avaliar também a transesterificação de óleos vegetais apresentaram o valor de  $0,028 s^{-1}$ .

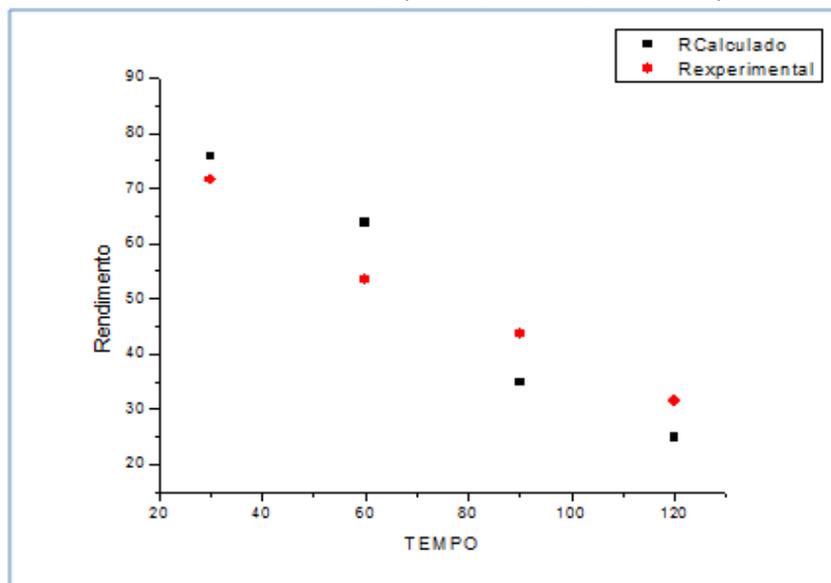
Pode-se observar ainda que os valores apresentados para o  $k$  encontram-se na mesma ordem de grandeza de outros estudos realizados, como os desenvolvidos por Janajreh, Almusharekh e Ghenai (2014), Garcia-Muentes et. al. (2018) e Krishnan e Dass (2012) que avaliaram a cinética de diferentes óleos de fritura, obtiveram os valores de 0,04, 0,05 e 0,0610  $s^{-1}$ , respectivamente, que indica uma boa adequação do modelo proposto no atual estudo.

Com o objetivo de compreender o efeito global do tempo de fritura sobre o rendimento da produção de biodiesel foi elaborado um gráfico de dispersão, apresentado na Figura 64, com o rendimento da transesterificação a 60 minutos em função do tempo de processamento termico em fritura, relacionado diretamente à concentração de triglicerídeos no óleo de fritura ( $C_{TAGoJ}(t_J)$ ), que consta como a concentração inicial da transesterificação operada com este óleo.

Uma curva media, levando-se em consideração os valores apresentados para todos os óleos conjuntamente, foi obtida observando a correlação retratada por,

$$R_{BJ} = 100\{[C_{Ao} + C_{TGoJ}] / 2C_{TGo}(t_J)\}[1 - \exp(-2k \cdot 60 \text{ min})] \quad (67)$$

Figura 64 –Comparativo dos rendimentos calculado e experimental para a produção de biodiesel após fritura. Condições: tempo de processamento  $t_{60} = 60$  min, óleos iniciais pré processados a  $t_J$  ( $J = 0, 30, 60, 120$  min).



Fonte: O autor (2019)

Através do gráfico elaborado pode-se perceber uma correlação entre os dados experimentais com os valores calculados através da Equação 67, resultando em um erro médio de 13,6%, o que reforça a adequação da metodologia de predição proposta para a cinética da reação de transesterificação.

#### 4.6 CORRELAÇÃO GLOBAL ENTRE OS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E O RENDIMENTO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Com o objetivo de se selecionar as variáveis mais impactantes sobre o rendimento da transesterificação dos óleos pré processados termicamente sobre a produção de biodiesel foram estabelecidas correlações entre os parâmetros analisados e o rendimento. Os resultados expressos em termos dos níveis de significância estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19–Níveis de significância das correlações entre as variáveis que exercem impacto sobre o rendimento da transesterificação de óleos pré processados termicamente.

	Tempo	ACID	AGL	DENS	REFR	VISC	PEROX	ODO	SAP	POL	SAT	INS	REND
<b>Tempo</b>	1,00	0,80	0,80	0,80	0,70	0,78	0,69	-0,52	0,75	0,87	0,09	-0,10	-0,95
<b>Ind. deAcidez</b>	0,80**	1,00	1,00**	0,54**	0,74**	0,68**	0,54**	-0,60	0,61*	0,60**	-0,05	0,04	-0,73
<b>AGL</b>	0,80**	1,00**	1,00	0,54**	0,74**	0,68**	0,54**	-0,60	0,61*	0,60**	-0,05	0,04	-0,73
<b>Massa Esp.</b>	0,80**	0,54**	0,54**	1,00	0,43*	0,66**	0,51**	-0,46	0,64**	0,87**	0,46**	-0,46	-0,78
<b>Refração</b>	0,70**	0,74**	0,74**	0,43*	1,00	0,40*	0,65**	-0,56	0,82**	0,45*	0,10	-0,09	-0,72
<b>Viscosid.</b>	0,78**	0,68**	0,68**	0,66**	0,40*	1,00	0,36	-0,63	0,51	0,82**	-0,11	0,10	-0,66
<b>Peróxido</b>	0,69**	0,54**	0,54**	0,51**	0,65**	0,36	1,00	-0,25	0,75**	0,58**	0,24	-0,23	-0,74
<b>Iodo</b>	-0,52	-0,60	-0,60	-0,46	-0,56	-0,63	-0,25	1,00	-0,52	-0,49	-0,07	0,08	0,49**
<b>Saponific.</b>	0,75**	0,61*	0,61*	0,65**	0,82**	0,51	0,75**	-0,52	1,00	0,64*	0,30	-0,27	-0,71
<b>Polares</b>	0,87**	0,61**	0,61**	0,87**	0,45*	0,82**	0,58**	-0,49	0,64*	1,00	0,24	-0,25	-0,80
<b>Saturados</b>	0,09	-0,05	-0,05	0,46**	0,10	-0,11	0,24	-0,07	0,30	0,24	1,00	-0,99	-0,19
<b>Insaturados</b>	-0,10	0,04	0,04	-0,47	-0,09	0,10	-0,23	0,08	-0,27	-0,25	-0,99	1,00	0,19
<b>Rendimento</b>	-0,95	<b>-0,73</b>	-0,73	<b>-0,78</b>	-0,70	-0,66	-0,71	0,49**	<b>-0,72</b>	<b>-0,81</b>	-0,19	0,19	1,00

\*\* Correlação é significativa no nível 0,01

\* Correlação é significativa no nível 0,05

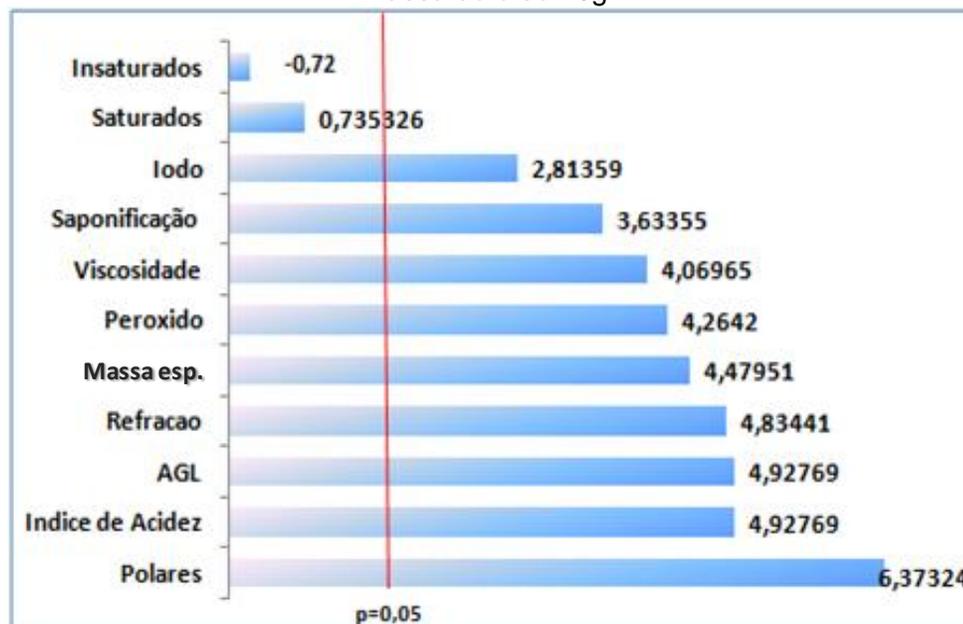
Fonte: O autor (2019)

Pode-se perceber que para um nível de significância de 0,05 as variáveis acidez, massa específica, saponificação e compostos polares apresentaram as maiores correlações, respectivamente - 0,73, - 0,78, - 0,72 e - 0,81. Todas indicando uma

correlação negativa e forte em relação ao rendimento do processo de transesterificação..

O mesmo comportamento pode ser observado no gráfico de Pareto apresentado na Figura 65. Nele está indicado que quase todas as variáveis exercem efeito sobre o rendimento da transesterificação, com exceção do teor de ácidos graxos saturados e insaturados, os quais apresentaram impactos pouco significativos no rendimento da reação de transesterificação.

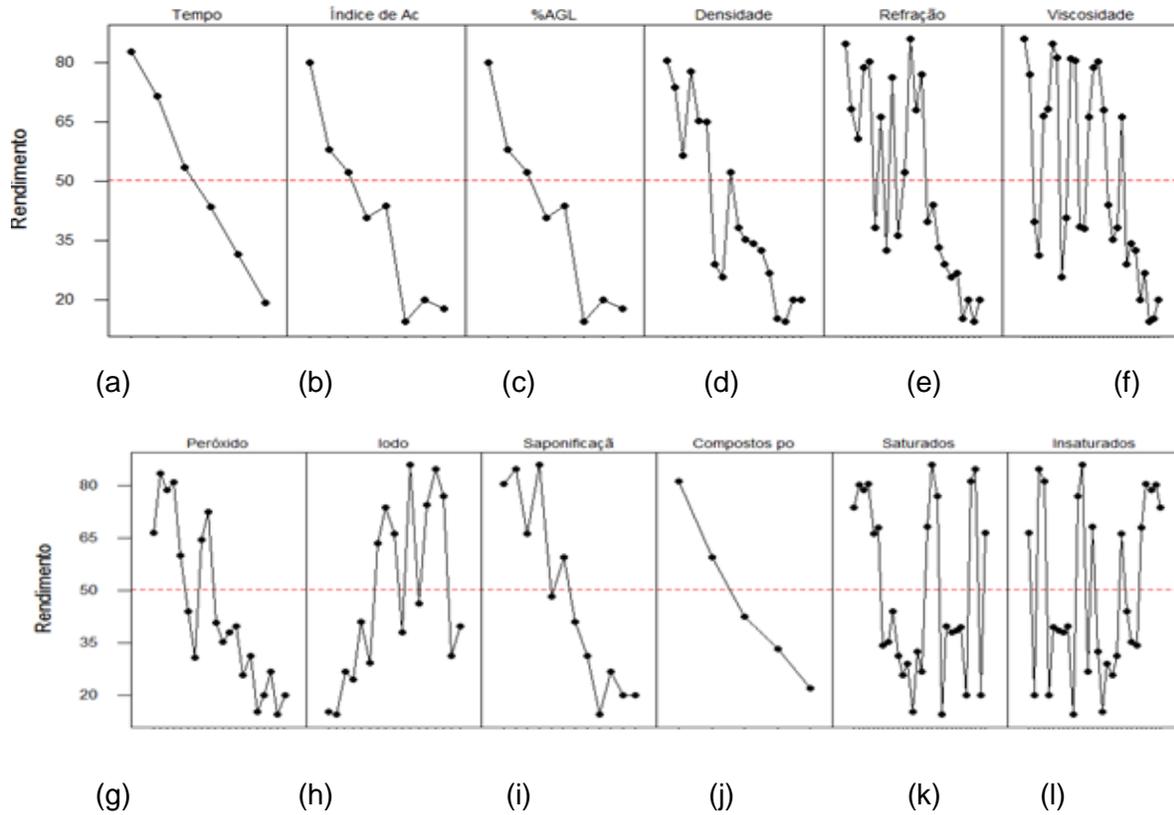
Figura 65 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados. Variáveis do processo de transesterificação de óleos pré processados termicamente. Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.



Fonte: O autor (2019)

Uma análise mais detalhada destes comportamentos das variáveis avaliadas pode ser realizada através das evoluções tipo *Main effects plot*, apresentadas na Figura 66. Assim, foram observados os comportamentos através das estruturas de linhas retas formadas entre os pontos experimentais obtidos para os rendimentos do processo em função do tempo de operação. Indicou-se que quanto maior for a inclinação do conjunto de segmentos de reta, maior será o impacto da variável no rendimento do processo de transesterificação.

Figura 66 - Análise dos impactos das variáveis de operação sobre o rendimento (*Main effects plot*) do processo de transesterificação de óleos pré processados termicamente.



Fonte: O autor (2019)

De um modo geral o rendimento da transesterificação decresce quando se processam óleos submetidos a tempos de aquecimento prévios cada vez maiores (Figura 66a). Nesta mesma sequência as propriedades dos óleos variam, e na maior parte delas promovem tendências decrescentes dos rendimentos. Na presente análise experimental foi possível caracterizar estas tendências (Figuras 66b, c, d, e, g, i, j), principalmente quando o comportamento está indicado por segmentos se aproximando de um único segmento de reta de maior tamanho. No caso das variáveis viscosidade, índice de iodo, compostos saturados e compostos insaturados (Figuras 66f, h, k, l) os resultados não apresentaram grau de confiabilidade para estas indicações. De fato, ao se avaliar as ordens de grandeza das variáveis para indicação de valores de rendimentos da transesterificação de óleos pré processados termicamente foi possível

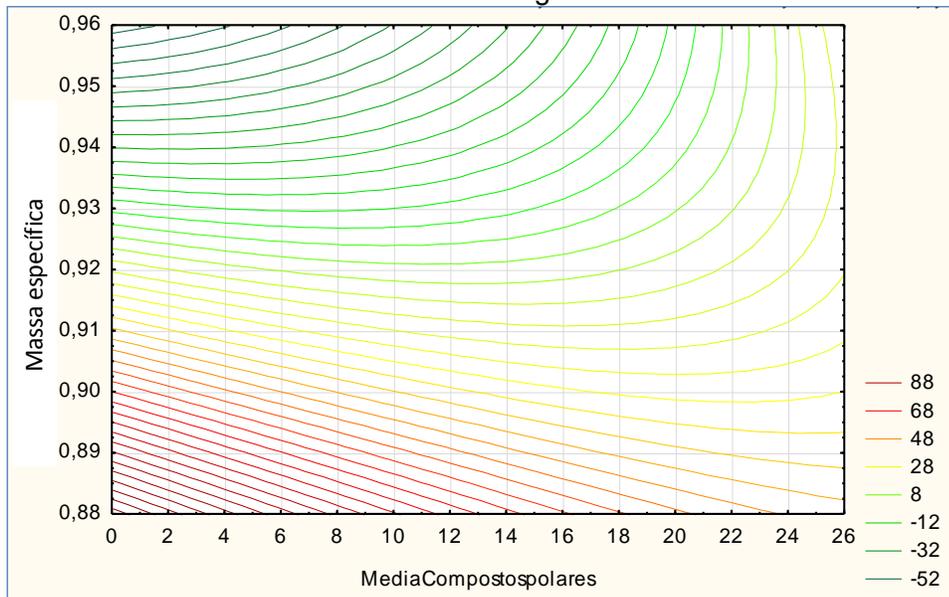
obter as melhores indicações a partir das variáveis índice de acidez, ácidos graxos livres e compostos polares.

#### 4.7 CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS ENVOLVIDOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Após a identificação dos parâmetros físico-químicos dos óleos pré processados termicamente mais impactantes sobre o rendimento da produção de biodiesel buscou-se compreender a relação interativa entre estes parâmetros que conduzem a estes melhores rendimentos. Para isso, foram elaborados gráficos de contorno apresentados nas Figuras 67, 68 e 69.

Na Figura 67, foi destacado inicialmente a correlação entre os parâmetros massa específica e a média dos compostos polares dos óleos, os quais afetam o rendimento obtido na produção do biodiesel. Observam-se os melhores rendimentos (curvas em vermelho) obtidos para as menores massas específicas e os menores valores de concentração de compostos polares.

Figura 67 – Análise dos impactos das variáveis densidade e média dos compostos polares no rendimento da reação. Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.



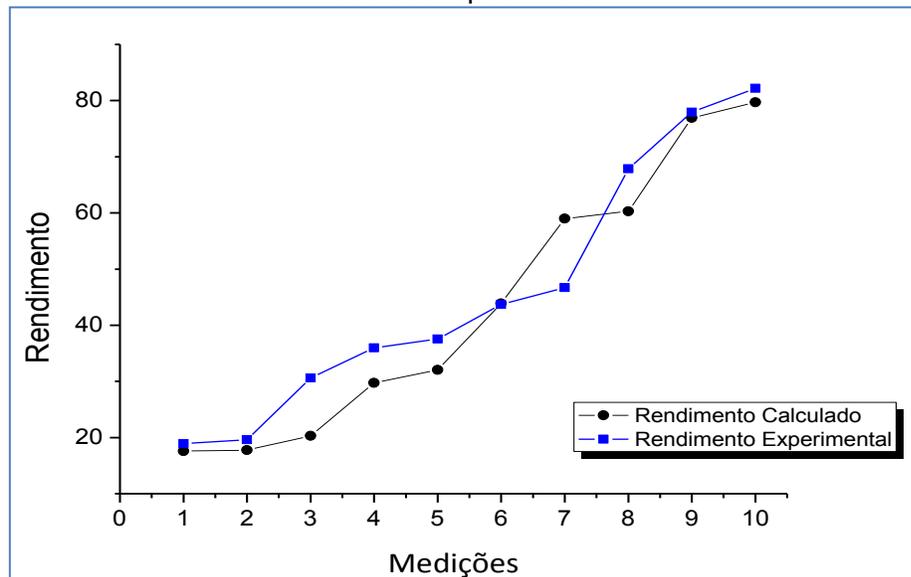
Fonte: O autor (2019)

De modo quantitativo, foi formulada uma correlação que levasse em conta os efeitos dos parâmetros massa específica ( $D$ ) e concentração de compostos polares ( $CP$ ) sobre o rendimento da produção de biodiesel. Assim, conhecendo-se seus valores medidos nos óleos de fritura utilizados como matéria-prima, uma predição de rendimento da produção de biodiesel poderá ser estimada. Com base nos valores experimentais dos dois parâmetros foi formulada a seguinte correlação:

$$REND = 7778,1 - 66,5 \times CP - 14760,5 \times D + 0,07 \times CP^2 + 70,4 \times CP \times D + 6877,4 \times D^2 \quad (68)$$

Na Figura 68 estão comparados os resultados obtidos experimentalmente com os calculados pela correlação, com a indicação de um erro médio de 12,01% .

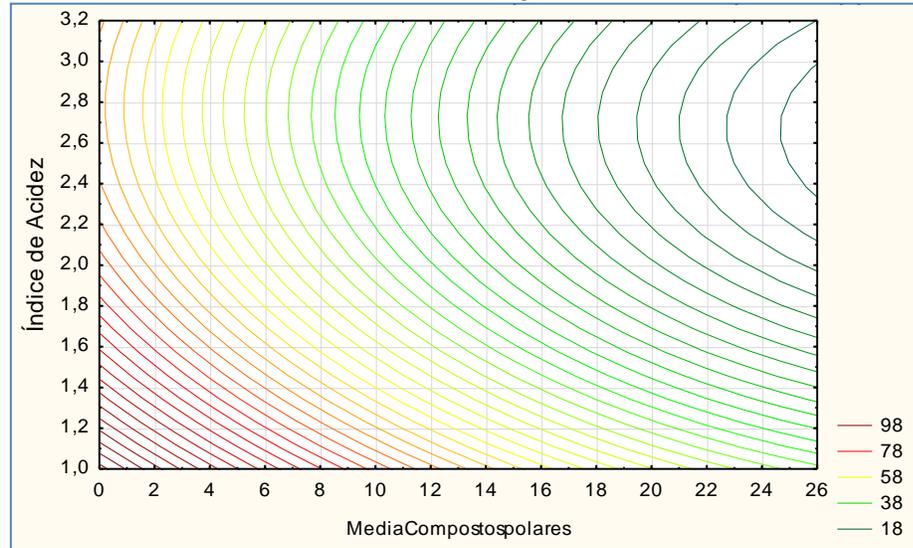
Figura 68 – Comparativo dos rendimentos calculado e experimental baseado densidade e nos compostos polares para a produção de biodiesel após fritura.



Fonte: O autor (2019)

Na sequência, em razão do impacto significativo observado, foi avaliada a correlação entre o índice de acidez e a média dos compostos polares dos óleos, tendo em vista os rendimentos obtidos na produção do biodiesel (Figura 69).

Figura 69 – Análise dos impactos das variáveis índice de acidez e média dos compostos polares no rendimento da reação. Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.



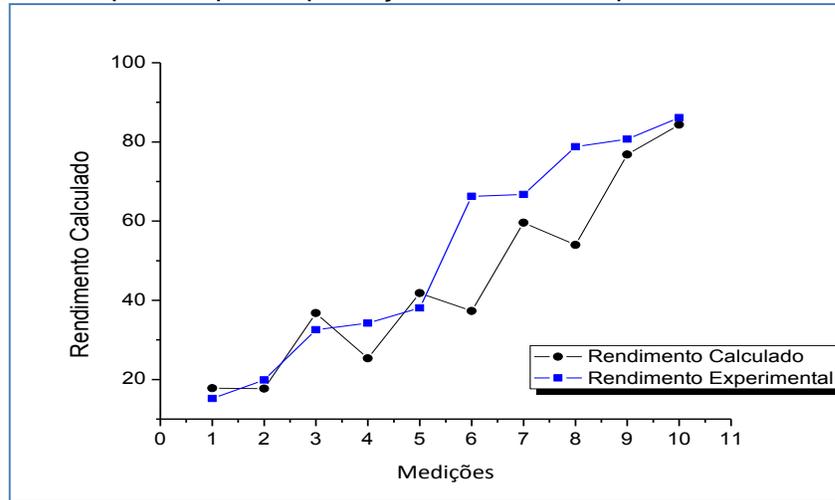
Fonte: O autor (2019)

Observou-se da Figura 69 que os melhores rendimentos foram obtidos para os menores índices de acidez (IA) e os menores valores de compostos polares (CP) (curvas em vermelho). De modo mais detalhado estimativas podem ser obtidas através de uma correlação entre os dois parâmetros e o rendimento das transesterificações para a produção de biodiesel, assim expressa:

$$REND = 150,5 - 3,3 \times CP - 60,3 \times IA + 0,042 \times CP^2 + 0,099 \times CP \times IA + 10,84 \times IA^2 \quad (69)$$

Na Figura 70 estão comparados os resultados obtidos experimentalmente com os calculados, admitindo um erro médio igual a 15,6%.

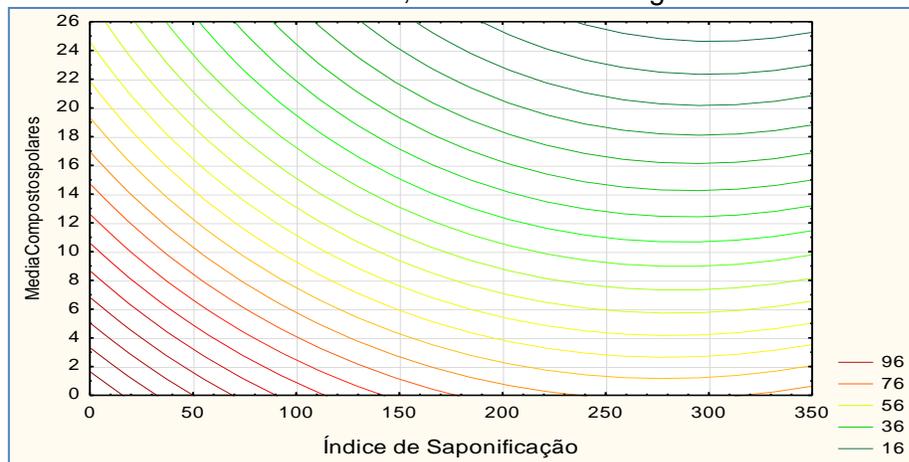
Figura 70 – Comparativo dos Rendimentos calculado e experimental baseado no índice de acidez e nos compostos polares para a produção de biodiesel após fritura.



Fonte: O autor (2019)

O parâmetro índice de saponificação (IS) que apresentou-se como de impacto sobre o rendimento da reação de transesterificação para a produção de biodiesel foi correlacionada juntamente com a média dos compostos polares (CP) dos óleos e os rendimentos. Observa-se pela Figura 71 que os melhores rendimentos são obtidos para os menores índices de saponificação e os menores valores de compostos polares (curvas em vermelho).

Figura 71 – Análise dos impactos das variáveis índice de saponificação e média dos compostos polares no rendimento da reação. Condições: Termoprocessamento 300 minutos, fritura de 100g de batatas, massa do óleo 10g.



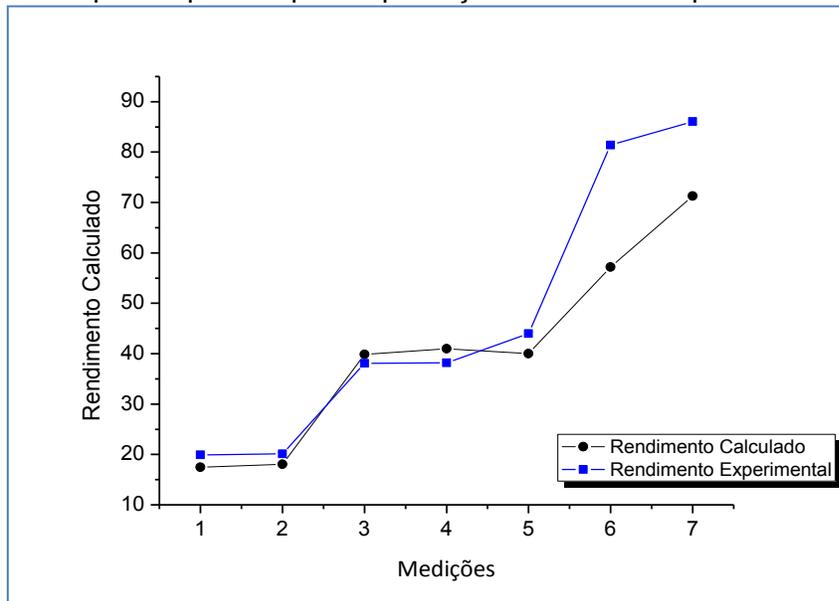
Fonte: O autor (2019)

A correlação formulada incluindo os dois parâmetros se expressa pela equação 68:

$$REND = 108,1 - 0,27 \times IS - 2,52 \times CP + 0,0005 \times IS^2 - 0,001 \times IS \times CP + 0,023 \times CP^2 \quad (70)$$

Na Figura 72 estão comparados os resultados obtidos experimentalmente com os calculados, admitindo um erro relativo médio igual a 13,71%.

Figura 72 – Comparativo dos Rendimentos calculado e experimental baseado no índice de saponificação e nos compostos polares para a produção de biodiesel após fritura.



Fonte: O autor (2019)

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No contexto de valorização energética dos óleos vegetais efluentes do processamento térmico alimentício foi pesquisada a influência do processo de fritura de óleos vegetais na produção de biodieseis. Foram identificadas alterações nas características dos diferentes óleos pré processados, utilizados como matérias-primas do processo de transesterificação, que afetaram a evolução deste processo.

O processamento da transesterificação alcalina dos óleos vegetais pré processados em fritura conduziu de uma maneira geral a rendimentos de cerca de 85% em tempos de 20 minutos de operação.

As características de acidez (índice de acidez, percentual de ácidos graxos livres), massa específica, viscosidade, índice de refração, índice de peróxido, índice de saponificação e compostos polares apresentaram variações crescentes significativas devido ao processamento térmico em fritura, comparativamente ao referencial óleo não processado.

As características índice de acidez, densidade, índice de saponificação e compostos polares dos óleos processados termicamente em fritura podem servir com maior precisão de indicativos para a evolução dos rendimentos obtidos na produção de biodiesel.

Com vistas às aplicações práticas a serem adotadas para a produção de biodiesel de óleos pré processado termicamente em fritura correlações foram estabelecidas entre o tempo de processamento térmico em fritura, as características dos óleos e os rendimentos de produção dos biodieseis.

Correlações entre o rendimento em biodiesel e o tempo de operação dos processos de pré processamento térmico, térmico-oxidativo e térmico em fritura foram formuladas como funções quadráticas decrescentes  $\text{Rendimento} = f(a + bt_{op} + ct_{op}^2)$ . De forma mais ampla, considerando as características dos óleos pré processados e as interações de efeito entre cada duas delas, as correlações vão no sentido de diminuição da produção de ésteres graxos por transesterificação dos óleos pré processados termicamente quando para estes são observados aumentos das referidas

características, o que ocorre com o tempo de processamento, havendo implicações de aumento da temperatura.

De forma quantitativa foi estabelecida a cinética de produção dos biodieseis por transesterificação alcalina considerando as características individuais de cada óleo e de suas características após o pré processamento térmico. De um modo geral para todos os óleos pré processados, foi observada uma redução gradativa nos valores das velocidades específicas de reação ( $k'' = [0,0339 - 0,0111] \text{ s}^{-1}$ ) com o incremento do tempo de operação de até 2 horas.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base principais resultados obtidos neste estudo e nas conclusões referentes aos mesmos, são propostas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Desenvolver testes práticos em motores à diesel, comparando os resultados obtidos pelo uso de misturas do combustível com o biodiesel proveniente dos diferentes óleos de fritura, com o uso do óleo diesel comercial;
- Avaliar os parâmetros de Qualidade do biodiesel produzido comparando-os com as especificações da ANP;
- Testar novos parâmetros físico-químicos dos óleos vegetais, acompanhar suas alterações durante o processo de fritura e avaliar as correlações dos mesmos com o rendimento na produção de biodiesel;
- Estudar a viabilidade econômica e operacional para a produção de biodiesel utilizando óleo de fritura em escala industrial, avaliando todas as etapas do processo, desde a aquisição do óleo, armazenamento, métodos de tratamento e produção.

## REFERÊNCIAS

- AACHARY, A.A.; CHEN, Y.; ESKIN N.; THIYAM-HOLLANDER U. Crude canola and canola distillate extracts improve the stability of refined canola oil during deep-fat frying. **European Journal of Lipid Science and Technology**. v. 116, p. 1467–1476, 2014.
- ABD RABU, R.; JANAJREH, I.; HONNERY, D.. Transesterification of waste cooking oil: Process optimization and conversion rate evaluation. **Energy Conversion and Management**, v. 65, p. 764–769, 2013.
- AGARWAL, M.; SINGH, K.; CHAURASIA, S. P. Prediction of Biodiesel Properties from Fatty Acid Composition using Linear Regression and ANN Techniques. **Indian Chemical Engineer**, v. 52(4), p. 347–361, 2010.
- ALADEDUNYE, F.A.; PRZYBYLSKI, R. Frying performance of canola oil triacylglycerides as affected by vegetable oils minor components. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, p. 41–53, 2012.
- ALADEDUNYE, F.A.; PRZYBYLSKI, R; GRUCZYNSKA, E. Performance of Regular and Modified Canola and Soybean Oils in Rotational Frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 90, p.1271–1280, 2013.
- ALADEDUNYE, F.A. Curbing thermo-oxidative degradation of frying oils: current knowledge and challenges. **European Journal of Lipid Science and Technology**. v. 117, p. 1867–1881, 2015.
- ANDREW, A.; KATIMA, J.; MDOE, J.; TEONG, L. K.; Kinetics of Vegetable Oil Transesterification Catalyzed by Magnesium Oxide Supported on Cashew Nut Shell Liquid Templated Mesoporous Silica. **Journal of Materials and Chemical Engineering**. v. 2, n. 4, p. 94-106, 2014.
- ARSLAN, F. N.; KARA, H.; AYYILDIZ, H. F.; TOPKAFA, M.; TARHAN, I.; KENAR, A. A chemometric approach to assess the frying stability of cottonseed oil blends during deep-frying process: I. Polar and polymeric compound analyses. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90(8), p. 1179–1193, 2013.
- ASUQUO , J. E.; ANUSIEM, A. C. I.; ETIM, E. E., Extraction and Characterization of Rubber Seed Oil, **International Journal of Modern Chemistry**, v. 1(3), p. 109-115, 2012.
- ATABANI, A.E.; SILITONGA, A.S.;CHONG, H.C.; MAHLIA, T.M.I.; MASJUKI, H.H.; BADRUDDIN, I.A.; FAYAZ, H. Non edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 211–245, 2013.

ÁVILA, A.; BULA, A.; SANJUÁN, H.; Cinética de la transesterificación de la oleína de palma africana com etanol. **Interciencia**; v. 33, n. 3, 2008.

AZAM, M.M.; WARIS, A.; NAHAR, N.M. Prospects and potential of fatty acid methylesters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India. **Biomass Bioenergy**, v. 29, p. 293–302, 2005.

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

BALAT, M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – a review. **Energy Conversion and Management**, v.52, p. 1479–92, 2011.

BALTACIOĞLU, C. Effect of Different Frying Methods on the Total trans Fatty Acid Content and Oxidative Stability of Oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 94(7), p. 923–934, 2017

BANKOVIC-ILÍĆ, I. V.; Stamenkovic, O. S.; Veljkovic, V. B. Biodiesel production from non edible plant oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p. 3621–47, 2012

BANSAL, G.; ZHOU, W.; BARLOW, P. J.; LO, H.-L.; NEO, F.-L. Performance of palm olein in repeated deep frying and controlled heating processes. **Food Chemistry**, v. 121(2), p. 338–347, 2010.

BEHÇET, R.; YUMRUTAS, R.; OKTAY, H. Effects of fuels produced from fish and cooking oils on performance and emissions of a diesel engine, **Energy**, v. 71, p. 645–655, 2014.

BEJAN, C. C. C.; SILVA, A. M. Proposta de produção de biodiesel em Pernambuco a partir de óleo de fritura. **Anais da Academia Pernambucana de Ciência Agrônômica**, Recife, v. 7, p. 272-285, 2010.

BIOENERGY INTERNACIONAL. **UFOP releases Global Market Supply Report 2017/2018**, 2017, Disponível em:<<https://bioenergyinternational.com/feedstock/ufop-releases-global-market-supply-report-20172018>>, Acesso em: 22 jun. 2018.

BORDIN, K.; KUNITAKE, M. T.; ARACAVA, K. K.; TRINDADE, C. S. F. Changes in food caused by deep fat frying – A review. **Revista de la Sociedad Latinoamericana de Nutrición**. v. 63, n. 1, 2013.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Poder Executivo, Brasília, DF. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm)>. Acesso em: 25 jun. 2018.

BRASIL. Lei nº 11.116, de 18 de maio de 2005. Dispõe sobre o Registro Especial, na Secretaria da Receita Federal do Ministério da Fazenda, de produtor ou importador de biodiesel. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Poder Executivo, Brasília, DF. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2004-2006/2005/Lei/L11116.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11116.htm)>. Acesso em: 25 jun. 2018.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP nº. 7**, de 20 de março de 2008. Disponível em:<[http://www.anp.gov.br/petro/legis\\_biodiesel.asp](http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel.asp)>. Acesso em: 20 maio 2018.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Portaria Portaria no 14, de 11 de maio de 2018. **Diário Oficial da União**; Poder Executivo, 2012.

BRASIL.. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº 45**, de 25 de agosto de 2014 – Biodiesel. Disponível em:<<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-np/2014/agosto&item=ranp-45-2014>>. Acesso em 04 out. 2018.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2017**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017>>. Acesso em 04 out. 2018.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2018**. 2018. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018>>. Acesso em 04 out. 2018.

BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F. DE C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V. DE. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28(3), p. 564–570, 2008.

CANDEIA, R. A., **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**. 2008. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

CHARPE, T. W.; RATHOD, V. K. Biodiesel production using waste frying oil. **Waste Management**, v. 31, n.1, p. 85–90, 2011.

CHHETRI, A., WATTS, K., & ISLAM, M. Waste Cooking Oil as an Alternate Feedstock for Biodiesel Production. **Energies**, v. 1(1), p. 3–18. 2008.

CHOE, E.; MIN, D. B. Chemistry and Reactions of Reactive Oxygen Species in Foods. **Journal of Food Science**, v. 70(9), p. 142–159, 2006.

CHOE, E.; MIN, D. B. Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. **Journal of Food Science**, v. 72(5), p. 77–86, 2007.

CHUAH, L. F., YUSUP, S., ABD AZIZ, A. R., BOKHARI, A., KLEMEŠ, J. J., & ABDULLAH, M. Z. Intensification of biodiesel synthesis from waste cooking oil (Palm Olein) in a Hydrodynamic Cavitation Reactor: Effect of operating parameters on methyl ester conversion. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 95, p. 235–240. 2015.

CHUNG, J.; LEE, J.; CHOE, E. Oxidative stability of soybean and sesame oil mixture during frying of flour dough. **Journal of Food Science**, v. 69, p. 574–578, 2004.

CHUAH, L. F.; AZIZ, A. R. A.; YUSUP, S.; BOKHARI, A.; KLEMEŠ, J. J.; ABDULLAH, M. Z. Performance and emission of diesel engine fuelled by waste cooking oil methyl ester derived from palm olein using hydrodynamic cavitation. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 17(8), p. 2229–2241, 2015.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paraense**. 2006. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologias), Instituto de Engenharia do Paraná – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Curitiba, 2006.

DEMIRBAS A. **Biodiesel - A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines**. London, UK: Springer; 2008.

DIASAKOU, M.; LOULOUDI, A.; PAPAYANNAKOS, N. Kinetics of the Non-catalytic Transesterification of Soybean Oil. **Fuel**, v. 77, p. 1297-1302. 1998.

DIRECTIVA 2009/28/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO. relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis. 2009. **Jornal Oficial da União Europeia**. Disponível em: <<http://www.wipo.int/edocs/lexdocs/laws/pt/eu/eu212pt.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2018.

DOBARGANES, C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; VELASCO, J. Interactions between fat and food during deep-frying. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 102(8-9), p. 521–528. 2000.

DOGAN, T. H. The testing of the effects of cooking conditions on the quality of biodiesel produced from waste cooking oils, **Renewable Energy**, v. 94, p. 466-473. 2016

FAN X.; BURTON R. Recent development of biodiesel feedstocks and the applications of glycerol: a review. **Open Fuels & Energy Science Journal**, v. 2, p. 100-9. 2009

FARHOOSH, R.; ESMAEILZADEH KENARI, R.; POORAZRANG, H. Frying Stability of Canola Oil Blended with Palm Olein, Olive, and Corn Oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86(1), p. 71–76. 2008.

FARHOOSH, R.; TAVASSOLI KAFRANI, M.H. Polar compounds distribution of sunflower oil as affected by unsaponifiable matters of Bene hull oil (BHO) and tertiary-butylhydroquinone (TBHQ) during deep-frying. **Food Chemistry**, v. 122 (1), p. 381-385.2010.

FARHOOSH, R.; KAFRANI, M. H. T. Frying performance of the hull oil unsaponifiable matter of *Pistacia atlantica* subsp. *mutica*. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112 (3), p. 343-348.2010.

FREEDMAN, B., R. O. BUTTERFIELD, E. H. P. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63(10), p. 1375-1380, 1986.

GARCIA-MUENTES, S. A.; Lafita, A. E. S. C; VAZQUEZ, C. B. L.; PEREZ, F. L; VELAZQUEZ, M. D.; Cinética de la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel a partir del aceite de *J. atropa curcas* L., en la provincia de Manabí, Ecuador. RTQ, **Santiago de Cuba** , v. 38, n. 2, p. 281-297, 2018.

GIUFFRÈ, A. M.; CAPOCASALE, M.; ZAPPIA, C.; POIANA, M. Influence of High Temperature and Duration of Heating on the Sunflower Seed Oil Properties for Food Use and Bio-diesel Production. **Journal of Oleo Science**, v. 66(11), p. 1193–1205, 2017.

GONZALEZ, A.R.; GALLEGO, E.G. Operation variables in the animal-fat transesterification process: a review. **Ingeniería y Universidad**, v. 15, p. 197–218, 2011.

GOPAL, K.N.; PAL, A.; SHARMA, S.; SAMANCHI, C.; SATHYANARAYANAN, K.; ELANGO, T.; Investigation of emission and combustion characteristics of a CI engine fueled with waste cooking oil methyl ester and diesel blends, **Alexandria Engineering Journal**. V. 53,p. 281–287, 2014.

GRANT, G. E.; GUDE, V. G.; Kinetics of Ultrasonic Transesterification of Waste Cooking Oil; **AIChE**, 2013.

HO, S. H.; WONG, Y. D.; CHANG, W. C.. Evaluating the potential of biodiesel (via recycled cooking oil) use in Singapore, an urban city. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 91, p. 117-124. 2014.

HOFFMANN, J.-F., VAITILINGOM, G., HENRY, J.-F., CHIRTOC, M., OLIVES, R., GOETZ, V., & PY, X. Temperature dependence of thermophysical and rheological properties of seven vegetable oils in view of their use as heat transfer fluids in concentrated solar plants. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 178, 129–138. 2018.

HOSSEINI, H.; GHORBANI, M.; MESHGINFAR, N.; MAHOONAK, A. S. A Review on Frying: Procedure, Fat, Deterioration Progress and Health Hazards. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93(4), p. 445–466, 2016.

IEA. **World Energy Outlook 2018**. Disponível em: <<https://www.iea.org/weo2018/>>. Acesso em: 05 jan. 2019.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K.. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446–471, 2014.

JANAJREH, I; ALMUSHAREKH, M.; GHENAI, C. **Transesterification Process of Waste Cooking Oil: Catalyst Synthesis, Kinetic Study, and Modeling Sensitivity**, 2014. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/280325822\\_Transesterification\\_Process\\_of\\_Waste\\_Cooking\\_Oil\\_Catalyst\\_Synthesis\\_Kinetic\\_Study\\_and\\_Modeling\\_Sensitivity](https://www.researchgate.net/publication/280325822_Transesterification_Process_of_Waste_Cooking_Oil_Catalyst_Synthesis_Kinetic_Study_and_Modeling_Sensitivity). Acesso em: 22 Jan. 2019.

KALOGIANNI, E. P.; GEORGIU, D.; ROMAIDI, M.; EXARHOPOULOS, S.; PETRIDIS, D.; KARASTOGIANNIDOU, C.; KARAKOSTA, P. Rapid Methods for Frying Oil Quality Determination: Evaluation with Respect to Legislation Criteria. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 94(1), p. 19–36, 2016.

KAMSI AH, J.; YUSOF, K. **Repeatedly Heated Vegetable Oils and Lipid Peroxidation**, 2012. Disponível em: <[http://cdn.intechopen.com/pdfs/38471/InTech-Repeatedly\\_heated\\_vegetable\\_oils\\_and\\_lipid\\_peroxidation.pdf](http://cdn.intechopen.com/pdfs/38471/InTech-Repeatedly_heated_vegetable_oils_and_lipid_peroxidation.pdf)>, Acesso em 02 de Nov. 2018.

KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 101(19), p. 7201–7210, 2010.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. A comparison of used cooking oils: A very heterogeneous feedstock for biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 100(23), p. 5796–5801, 2009.

KNOTHE, G., Biodiesel and renewable diesel: a comparison, **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, p. 364–373, 2010.

KRISHNAN, D.; DASS, D.M.; A kinetic study of biodiesel in waste cooking oil. **African Journal of Biotechnology**. V. 11., p. 9797-9804, 2012

KULKARNI, M.G.; DALAI, A.K. Waste Cooking Oil—An Economical Source for Biodiesel, a Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2901–2913, 2006.

MADDIKERI, G.L.; PANDIT, A.B.; GOGATE, P.R. Intensification approaches for biodiesel synthesis from waste cooking oil: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 14610–14628, 2012.

MARCHETTI, J.M.; ERRAZU, A.F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. **Fuel**, v. 87, p. 3477–3480, 2008.

MARMESAT, S.; MORALES, A.; VELASCO, J.; RUIZ-MÉNDEZ, M.V.; DOBARGANES, M.C. Relationship between changes in peroxide value and conjugated dienes during oxidation of sunflower oils with different degree of unsaturation, **Grasas y Aceites**, v. 60 (2), p. 155-160, 2009.

MATA, T.M.; MARTINS, A.A.; CAETANO, N.S. Microalgae for Biodiesel Production and Other Applications: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 14, 217-232, 2010.

MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z. As Formulações de Tintas Expressivas Através da História. **Revista Virtual de Química**, v. 4 (1), p. 2-12, 2012.

MORADI, G. R.; DEHGHANI, S.; GHANEI, R.. Measurements of physical properties during transesterification of soybean oil to biodiesel for prediction of reaction progress. **Energy Conversion and Management**, v. 61, p. 67–70, 2012.

MOHDALY, A. A. E.-R.; SELIEM, K. A. E.-H.; EL-HASSAN, A. E.-M. M. A., MAHMOUD, A. A. T. Effect of Refining Process on the Quality Characteristics of Soybean and Cottonseed Oils. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**. V. 6(1),p. 207-222, 2017.

NGASSAPAA, F.N.; NYANDOROA, S.S.; MWAISAKAB, T.R. Effects of Temperature on Traditionally Processed Vegetable Oils and their blends. **Tanzania Journal of Science**. V. 38(3), p. 166-176, 2012.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, V. 74, p. 1457-1463, 1997.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils : formulating and processing for applications**. Flórida, USA, 3rd ed., CRC Press, 2009.

PATIL, P.D.; GUDE, V.G.; REDDY, H.K.; MUPPANENI, T.; DENG, S. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Sulfuric Acid and Microwave Irradiation Processes. **Journal of Environmental Protection**,v. 3, p. 107–113,2012.

PEREIRA, C. M. P.; HOBUSS, C. B.; MACIEL, J. V.; FERREIRA, L. R.; DEL PINO, F. B.; MESKO, M. F.; COLEPICOLO NETO, P. Biodiesel renovável derivado de microalgas: avanços e perspectivas tecnológicas. **Química Nova**, v. 35(10), p. 2013–2018, 2012.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino, **Revista Virtual de Química**., v. 5 (1), p. 2-15, 2013.

RANI, A. K. S.; REDDY, S. Y.; Chetana, R. Quality changes in trans and trans free fats/oils and products during frying. **European Food Research and Technology**, v. 230(6), p. 803–811, 2010.

SAEED, T. S.; EID, O. I. Thermal and Optical investigation of Corn and Cottonseed as Frying Oils, **Sudan Journal of Science**, v. 6, p. 54-58, 2014.

SAJJADI, B.; RAMAN, A. A. A.; ARANDIYAN, H. A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 63, p. 62–92. 2016

SANTORI, G.; NICOLA, G.D.; MOGLIE, M.; POLONARA, F. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. **Applied energy**; v. 92, p. 109-132, 2012.

SANTOS, J.C.O.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G.. Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 401–405, 2005.

SCHULER, A.R. P. **Processo de transesterificação metálica alcalina de óleos vegetais e gorduras animais e caracterização quantitativa de biodieseis**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

SEAL, S.; PANDA, A. K.; KUMAR, S.; SINGH, R. K. Production and characterization of bio oil from cotton seed. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 34(2), p. 542–547, 2014.

SINGH, S.P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14(1), p. 200-216, 2010.

SILVA, S. P. **Planejamento operacional e cinética do processo heterogêneo de transesterificação de oleaginosas em biodiesel**, 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

SHIMAMOTO, G. G., ARICETTI, J. A., & TUBINO, M. A Simple, Fast, and Green Titrimetric Method for the Determination of the Iodine Value of Vegetable Oils Without Wijs Solution (ICI). **Food Analytical Methods**, v. 9(9), p. 2479–2483, 2016.

SOUZA, E. S. **Desenvolvimento do processo de conversão de óleo de fritura em biodiesel**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

STAMENKOVIC, O.; KOSTIC, M.; JOKOVIC, N.; VELJKOVIĆ, V; The kinetics of base-catalyzed methanolysis of waste cooking oil. **Savremene tehnologije**. Volume 4. p. 33-41, 2015.

STATISTA. **Global production of vegetable oils from 2000/01 to 2018/19**. 2018. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/263978/global-vegetable-oil-production-since-2000-2001/>> Acesso em: 15 set. 2018.

SULIMAN, G. S.; BIRGHILA, S.; DUMBRAVA, A. Considerations about the use of lovage leaves to improve the quality of edible vegetable oils and oil blends. **Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry**, Volume 19, No. 1 (2018)

SZYDLOWSKA-CZERNIAK, A.; KARLOVITS, G.; HELLNER, G.; DIANOCZKI, C.; SZLYK, E. Effect of enzymatic and hydrothermal treatments of rapeseeds on quality of the pressed rapeseed oils. Part I: Antioxidant capacity and antioxidant content. **Process Biochemistry**, v. 45, p. 7–17, 2010

TAHA, Nahla; EL- MAGHRABY, Azza; FARAG, Hesham. Kinetic study of used vegetable Oil for Esterification and Transesterification Process of Biodiesel Production. **International Journal of Chemical and Biochemical Sciences**. V. 3, p. 1-8., 2013.

TANAWANNAPONG, Y.; KAEWCHADA, A.; JAREE, A. Biodiesel production from waste cooking oil in a microtube reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19(1), p. 37–41, 2013.

TEIXEIRA, R. D.; RODRIGUES, J. C. S.; LOUBACK, M. G.; FRANÇA, V. S. Avaliação do índice de acidez de óleo submetido a processo de fritura intermitente. **34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Florianópolis, 2011.

TOTANI, N.; BURENJARGAL, M.; YAWATA, M.; OJIRI, Y.. Chemical Properties and Cytotoxicity of Thermally Oxidized Oil. **Journal of Oleo Science**, v. 57(3), p. 153–160, 2008.

USDA/AMI, **Global vegetable oil production set to reach new peak**. 2018. Disponível em: <<http://news.bio-based.eu/global-vegetable-oil-production-set-to-reach-new-peak/>>, Acesso em: 18 ago. 2018.

ULRICH, T.; BOROVIKSKAYA, E. S.; RESCHETILOWSKI, W. Versuchsplanerische Untersuchung der Umesterung von Sojaöl mit Ethanol im Mikroreaktor. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 88(10), p. 1455–1462, 2016.

UZUN, B.B.; KILIC, M.; OZBAY, N.; PUTUN, A.E.; PUTUN, E. Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. **Energy**. v. 44, p. 347-351, 2012.

VALENTE, O. S.; PASA, V. M. D.; BELCHIOR, C. R. P.; SODRÉ, J. R. Physical–chemical properties of waste cooking oil biodiesel and castor oil biodiesel blends. **Fuel**, v. 90(4), p. 1700–1702, 2011.

VERONEZI, C. M., & JORGE, N. Chemical characterization of the lipid fractions of pumpkin seeds. **Nutrition & Food Science**, v. 45(1), p. 164–173, 2015.

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.

ZAMBIAZI, R. C.; PRZYBYLSKI, R.; ZAMBIAZI, M. W.; MENDONÇA, C. B. Fatty acid composition of vegetable oils and fats. **B.CEPPA**, Curitiba, v. 25, n. 1, p. 111-120, 2007.

ZIAIFAR, A. M.; ACHIR, N.; COURTOIS, F.; TREZZANI, I.; TRYSTRAM, G. Review of mechanisms, conditions, and factors involved in the oiluptake phenomenon during the deep-fat frying process. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 43, p. 1410–1423, 2008.

ZHANG, Y.; LI, Y.; ZHANG, X.; TAN, T. Biodiesel production by direct transesterification of microalgal biomass with co-solvent. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 712–715, 2015.

ZHANG, Q.; SALEH, A. S. M.; SHEN, Q. Monitoring of Changes in Composition of Soybean Oil During Deep-Fat Frying with Different Food Types. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 93(1), 69–81, 2015.

## APÊNDICE A - EVOLUÇÕES DAS CARACTERÍSTICAS DOS ÓLEOS VEGETAIS

**Tabela A1 - Índice de acidez (%) para óleos processados termicamente em fritura**

Tempo (min)	Algodão	Canola	Girassol	Milho	Soja
0	1,25	1,50	1,25	1,50	1,25
30	1,25	1,75	1,50	1,50	1,75
60	1,50	1,75	2,25	1,75	1,75
90	1,50	2,00	2,00	1,75	1,75
120	1,50	2,25	2,25	1,75	2,00
300	2,75	3,00	2,50	2,00	3,00

Fonte: O autor (2019)

**Tabela A2 – Percentual de ácidos graxos livres para óleos processados termicamente em fritura**

Tempo (min)	Algodão	Canola	Girassol	Milho	Soja
0	0,88	1,05	0,88	1,05	0,88
30	0,88	1,23	1,05	1,05	1,23
60	1,05	1,23	1,58	1,23	1,23
90	1,05	1,40	1,40	1,23	1,23
120	1,05	1,58	1,58	1,23	1,40
300	1,93	2,10	1,75	1,40	2,10

Fonte: O autor (2019)

**Tabela A3 – Massa Específica para óleos processados termicamente em fritura**

Tempo (min)	Algodão	Canola	Girassol	Milho	Soja
0	0,8932	0,8896	0,8900	0,8920	0,8904
30	0,8932	0,8912	0,8900	0,8956	0,8912
60	0,8932	0,8920	0,8920	0,8960	0,8904
90	0,8956	0,8932	0,8904	0,8960	0,8920
120	0,9012	0,8988	0,8940	0,8984	0,8944
300	0,9476	0,9396	0,9428	0,9252	0,9500

Fonte: O autor (2019)

**Tabela A4 - Índice de refração para óleos processados termicamente em fritura**

Tempo (min)	Algodão	Canola	Girassol	Milho	Soja
0	1,4642	1,4648	1,4656	1,4656	1,4661
30	1,4644	1,4649	1,4660	1,4656	1,4663
60	1,4648	1,4650	1,4662	1,4658	1,4664
90	1,4651	1,4654	1,4667	1,4660	1,4668
120	1,4655	1,4658	1,4669	1,4668	1,4672
300	1,4719	1,4710	1,4728	1,4698	1,4741

Fonte: O autor (2019)

**Tabela A5 - Viscosidade para óleos processados termicamente em fritura**

Tempo (min)	Algodão	Canola	Girassol	Milho	Soja
0	68,658	75,264	73,630	68,938	57,864
30	68,138	79,548	78,936	65,694	58,800
60	71,912	79,944	80,060	77,664	59,232
90	88,222	92,676	80,502	77,748	64,640
120	101,796	97,878	93,120	82,438	70,766
300	407,190	391,518	372,486	329,758	283,070

Fonte: O autor (2019)

**Tabela A6 - Índice de peróxido para óleos processados termicamente em fritura**

Tempo (min)	Algodão	Canola	Girassol	Milho	Soja
0	13	9,0	8,0	5,0	5,0
30	13	7,0	13,0	2,0	16,0
60	17	9,0	16,0	9,0	25,0
90	13	9,0	11,0	21,0	35,0
120	12	9,0	12,0	19,0	33,0
300	57	37,0	87,0	72,0	117,0

Fonte: O autor (2019)

**Tabela A7 - Índice de lodo para óleos processados termicamente em fritura.**

Tempo (min)	Algodão	Canola	Girassol	Milho	Soja
0	185,9	179,3	139,4	112,9	159,4
30	179,3	112,9	139,4	146,1	192,6
60	152,7	166,0	112,9	106,2	232,4
90	166,0	146,1	86,3	86,3	225,8
120	166,0	166,0	46,5	152,7	112,9
300	46,5	33,2	45,2	45,8	106,2

Fonte: O autor (2019)

**Tabela A8 - Índice de Saponificação para óleos processados termicamente em fritura**

Tempo (min)	Algodão	Canola	Girassol	Milho	Soja
0	56,1	18,7	187,0	168,3	164,6
90	187,0	93,5	205,7	205,7	215,1
300	321,6	168,3	224,4	233,75	336,6

Fonte: O autor (2019)

**Tabela A9- Compostos polares para óleos processados termicamente em fritura**

Tempo (min)	Algodão	Canola	Girassol	Milho	Soja
0	9,0	2,5	2,5	9,0	2,5
30	9,0	9,0	9,0	9,0	2,5
60	14,5	9,0	9,0	9,0	9,0
90	14,5	14,5	9,0	9,0	9,0
120	20,0	20,0	14,5	25,0	9,0
300	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0

Fonte: O autor (2019)

**Tabela A10- Rendimentos obtidos nos estudos cinéticos para o óleo de soja**

Tempo	RÓLEO DE SOJA T0	%RENDIMENTO MÁXIMO	RÓLEO DE SOJA T300	%RENDIMENTO MÁXIMO
2	24	26,67	6,5	20,00
6	50	55,56	13,3	40,74
8	68	75,56	17,0	51,94
10	80	88,89	26,7	81,48
20	75	83,33	25,9	79,02
30	72	80,00	26,4	80,67
40	74	82,22	26,3	80,23
50	77	85,56	28,9	88,23
60	90	100,00	32,7	100,00

Fonte: O autor (2019)

## APÊNDICE B - OPERAÇÕES DA TRANSESTERIFICAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS

### B1 - Operações de Transesterificação

Figura B1 – Lavagem do biodiesel após produção



Fonte: O autor (2019)

Figura B2– Amostras de biodieseis produzidos pelos diferentes óleos



Fonte: O autor (2019)

Figura B3 – Amostras de glicerol produzidas pelos diferentes óleos



Fonte: O autor (2019)

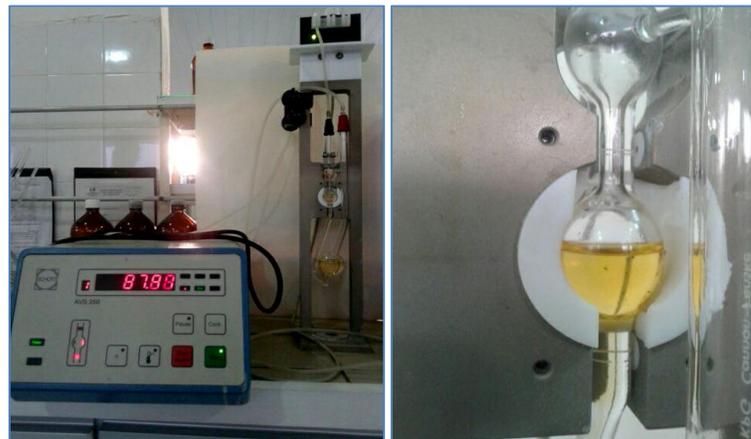
**APÊNDICE C - SISTEMAS E DISPOSITIVOS DE MATERIAIS E MÉTODOS**

Figura C1 – Refratômetro digital



Fonte: O autor (2019)

Figura C2 – Viscosímetro Cannon-Fenske



Fonte: O autor (2019)

Figura C3 – Sistema para determinação da Viscosidade em temperaturas controladas.



Fonte: O autor (2019)

Figura C4 – Determinação dos compostos polares dos óleos utilizados em fritura.



Fonte: O autor (2019)