Artigo

Neutralização ou Esterificação como Técnicas de Melhoria dos Insumos para Produção de Biodiesel

Hochscheidt, B. D.; Possamai, E. S.; Silva, M. P. M.; Dieter, J.; Silva, F. R.; Sequinel, R.*

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (2), 325-334. Data de publicação na Web: 31 de Março de 2020

<http://rvq.sbg.org.br>

Neutralization or Esterification as Input Improvement Techniques for Biodiesel Production

Abstract: In this work, two effective ways for reducing the acidity of raw materials aimed to biodiesel production were tested, one being the neutralization and other the esterification of free fatty acids. Residual chicken fat and waste cooking oil were tested, since both are generated in large volumes, however they have not been used as major raw materials in the commercial biodiesel production process due to their quality. The samples were previously characterized with the determination of water content, acid value and peroxide value and reanalyzed at the end of each process. The initial results of characterization showed that samples were high acid and under a advanced oxidation state. After the purification step there was a significant reduction in the values of acidity and peroxide, with emphasis on chicken fat which had a reduction of 96.5 % in acid number after the neutralization step and peroxide number below 10 meq/kg. It should be emphasized that, in the case of samples with high acid number, such as chicken fat, comparing the two treatment processes, greater mass yield results were obtained for the esterification process, with 87.66 % while for neutralization the yield was 58.85 %.

Keywords: Chicken fat; frying oil; free fatty acids; saponification; biodiesel.

Resumo

Neste trabalho foram testadas duas formas efetivas de redução de acidez de matérias primas voltadas a produção de biodiesel, sendo uma a neutralização e outra o processo de esterificação dos ácidos graxos. Foram utilizadas a gordura residual de frango e óleo residual de fritura, visto que ambas são geradas em grande volume, todavia têm sido pouco utilizadas nos processos de produção de biodiesel, devido à grande variação da qualidade. Ambas as amostras foram previamente caracterizadas com a determinação do teor de água, índice de acidez, índice de peróxidos e reanalisadas ao final de cada processo. Os resultados iniciais de caracterização evidenciaram que as amostras tinham acidez elevada e estavam oxidadas. Após a purificação houve redução significativa dos valores de acidez e peróxido, com destaque para a gordura de frango que teve redução de 96,5 % da acidez após a neutralização e índice de peróxido abaixo de 10 meq/kg de amostra. Destaca-se ainda neste trabalho que, no caso de amostras com elevada acidez, como no caso da gordura de frango, ao comparar os dois processos de tratamento, maiores rendimentos mássicos foram obtidos para o processo de esterificação, sendo este de 87,66 % frente a 58,85 % obtido na neutralização.

Palavras-chave: Gordura de frango; óleo residual de fritura; ácidos graxos livres; saponificação; biodiesel.

* Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Departamento de Engenharias e Exatas, Rua Pioneiro, 2153, CEP 85950-000, Palotina-PR, Brasil.

* Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados - Cempec/IQ/Unesp. Avenida Professor Francisco Degni, 55, CEP 14800-900 Araraquara-SP, Brasil.

rodrigosequinel@ufpr.br
DOI: [10.21577/1984-6835.20200025](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200025)

Neutralização ou Esterificação como Técnicas de Melhoria dos Insumos para Produção de Biodiesel

Bruna D. Hochscheidt,^a Eduardo S. Possamai,^a Mateus P. M. da Silva,^a Jonathan Dieter,^a Fabiano R. da Silva,^a Rodrigo Sequinel^{a, b,*}

^a Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Departamento de Engenharias e Exatas, Rua Pioneiro, 2153, CEP 85950-000, Palotina-PR, Brasil.

^b Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados - Cempec/IQ/Unesp. Av. Prof. Francisco Degni, 55, CEP 14800-900 Araraquara-SP, Brasil.

*rodrigosequinel@ufpr.br

Recebido em 14 de Setembro de 2019. Aceito para publicação em 28 de Fevereiro de 2020

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

2.1. Coleta e caracterização analítica das amostras brutas

2.2. Análises químicas das amostras tratadas

2.3. Etapas de tratamento das amostras: neutralização e esterificação

3. Resultados e Discussões

3.1. Caracterização das amostras brutas e tratadas

3.2. Rendimento e teor de umidade das amostras tratadas

3.3. Índice de acidez das amostras tratadas

3.4. Índice de peróxidos das amostras tratadas

4. Conclusão

1. Introdução

Desde 2008 o biodiesel começou a ter uma fatia significativa na matriz energética brasileira como um biocombustível alternativo, sendo utilizado desde então em misturas com óleo diesel. A estimativa é que a produção brasileira passe de 5,4 para mais de 10 bilhões de litros anuais entre 2018 e 2023, um aumento de 85 % da demanda doméstica, o que deve consolidar o Brasil como um dos três maiores produtores mundiais.^{1,2}

Sob essa projeção, a cadeia do biodiesel deve aumentar sua contribuição na geração de empregos no campo, na agricultura familiar, no

desenvolvimento de novas matérias-primas e no aprimoramento tecnológico nas etapas de catálise, purificação e reutilização de resíduos do processo. Além disso, trata-se de um combustível mais biodegradável, que tem um ciclo mais favorável de CO₂ e com menores emissões de SO_x e materiais particulados.³⁻⁷

Óleos e gorduras, principais metérias-primas para produção do biodiesel, pertencem à classe dos lipídeos e constituem as principais formas de armazenamento de energia em muitos organismos. A distinção entre óleos e gorduras baseia-se principalmente nas diferentes proporções de seus ácidos graxos saturados e insaturados, fazendo com que os óleos se

apresentem na forma líquida à temperatura de 25 °C e as gorduras na forma sólida ou pastosa à mesma temperatura.^{4,5}

Dentro da classe dos lipídeos existem os óleos e gorduras saponificáveis, que podem ser hidrolisados por uma base, para formar sabão e água. O exemplo mais simples e conhecido desta classe são os triacilgliceróis, formados por 3 moléculas de ácidos graxos ligados cada um em uma ligação éster com uma molécula de glicerol (propan-1,2,3-triol).⁵

Os ácidos graxos quando ligados ao glicerol, formam o triacilglicerol, uma molécula de caráter neutro, todavia, quando não ligados, são denominados ácidos graxos livres, AGL, que conferem acidez aos óleos e gorduras (Figura 1). O percentual de AGL contidos na matéria-prima deve ser considerado no processo de produção de biodiesel, visto que pode levar à indesejada produção de sabões.^{5,6}

Segundo informações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o óleo de soja representa 70,4% das matérias-primas que sustentam a produção do biodiesel, seguido pela gordura bovina com 11,2 % e outros materiais graxos com 8,9 %. Estes últimos constituem matérias-primas tradicionais misturadas nos tanques de produção, reproprocessamento de subprodutos gerados na própria produção ou ainda óleos de fritura e gordura de frango, os quais representaram 1,4 e 0,7 % do cenário de dezembro 2019, respectivamente (ANP, 2020).⁷

A predominância do óleo de soja está diretamente relacionada à grande extensão territorial desta monocultura. Segundo o portal da Associação Brasileira das Indústrias de Óleo

Vegetal (ABIOVE), a safra 2019/20 de soja deve produzir 122,8 milhões de toneladas do grão, dos quais boa parte deve ser processada para obtenção de farelo e óleo. A alta dependência do óleo de soja, aliada a demanda deste lipídeo para fins alimentícios que podem torná-lo caro, estimulam a busca por fontes alternativas.⁸

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de carne avícola, alcançando nos últimos anos a produção de 12,86 milhões de toneladas, sendo o estado do Paraná responsável por 35 % deste mercado.⁹ Do corte do frango sobra a gordura que, de acordo com Freire *et al.* (2014), pode chegar a 13,4 % do percentual em relação ao peso da ave viva (peso médio de 1,475 kg), consistindo num bom potencial energético para usinas de biodiesel.¹⁰ No entanto, o óleo bruto que sai da linha de corte, contém quantidades significativas de ácidos graxos livres e umidade, que induzem a formação de sabões nos processos alcalinos convencionais de produção de biodiesel.¹¹

Outro material residual que há tempos é estudado como insumo para produção de biodiesel é o óleo de fritura. No ano de 2017 o Brasil utilizou cerca de 30 milhões de litros de óleo residual de fritura para produção de biodiesel, sendo que a partir de cada litro é possível gerar até 980 mL de biocombustível.¹²

Todavia, a ampla variação na qualidade dos óleos residuais é um problema para o processo de produção, com perdas significativas de rendimento. Quando passam pelo processo de fritura, os óleos são expostos a altas temperaturas, umidade, atmosfera oxidante e componentes dos alimentos, os quais desencadeiam alterações oxidativas e degradações em suas estruturas com a formação de ácidos graxos livres, peróxidos e materiais particulados.¹³

Figura 1. Principais ácidos graxos de ocorrência natural que compõem os óleos e gorduras saponificáveis mais comuns⁵

Assim, matérias-primas de “baixa qualidade” devem passar por etapas de purificação antes do processo convencional de produção de biodiesel.

¹⁴ Na purificação, também denominada pré-tratamento, a neutralização ou a esterificação podem ser alternativas para diminuir os ácidos graxos livres, evitando a posterior formação de sabões, queda de rendimento e dificuldades de purificação e separação dos ésteres sintetizados (Figura 2). ¹⁵⁻¹⁷

Processos de esterificação de ácidos graxos tem importância para a produção de biodiesel ao possibilitarem rotas tecnológicas baseadas em matérias-primas de elevada acidez, porém estas não devem apresentar alto custo (Figura 3). ¹⁸⁻²¹ Para Ramos *et al.* (2016), a cinética de esterificação de ácidos graxos tende a ser mais favorecida que a transesterificação em meio ácido. ²² Quando são utilizados materiais graxos

de elevadas acidez na alcoólise ácida, duas reações ocorrem simultaneamente: os ácidos graxos são esterificados e os triacilglicerídeos são transesterificados, com a formação de ésteres graxos em ambas as reações.

Em detrimento da opção pelo processo de esterificação e transesterificação simultâneas em meio ácido, pode-se optar por duas etapas em que os ácidos graxos passam previamente por uma esterificação. Após esta etapa, é formada uma mistura de ésteres graxos e triacilgliceróis, que pode ser então submetida ao processo de transesterificação em meio alcalino. ²³

Já o processo de neutralização consiste na adição de algum hidróxido, geralmente de sódio, eliminando do óleo os ácidos graxos livres na forma de sabões e outros componentes indesejáveis como proteínas, ácidos oxidados e produtos de decomposição de triacilgliceróis (Figura 4). ^{21, 24}

Figura 2. Esquema de reação da alcoólise de óleos vegetais e gorduras animais saponificáveis em meio alcalino homogêneo catalisada por alcóxidos

Figura 3. Esquema de reação de esterificação de ácidos graxos livres

Figura 4. Esquema de reação da neutralização de ácidos graxos

2. Materiais e Métodos

2.1. Coleta e caracterização analítica das amostras brutas

As amostras de gordura de frango foram cedidas pela Cooperativa Agroindustrial de Cascavel (Coopavel®), localizada na BR 277, nº 591 na cidade de Cascavel, região oeste do Estado do Paraná (PR).

As amostras de óleo residual de fritura foram coletadas na residência de um dos autores deste artigo na cidade de Palotina/PR. Trata-se de óleo de soja refinado Liza® utilizado em processos convencionais de fritura de alimentos e reutilizados de 3 a 4 vezes, sendo que após os usos estes foram resfriados até temperatura ambiente, filtrados para eliminação dos restos de alimentos e conservados em recipientes vedados e ao abrigo da luz. O período da coleta foi realizado uma única vez no início da pesquisa.

Para fins de controle e comparação de resultados, foi utilizada uma amostra do mesmo óleo de soja refinado Liza®, antes de sua utilização na fritura dos alimentos. Esta amostra foi adquirida no comércio Tainá, localizado na rua Amapá, nº 640, no município de Palotina/PR. Todas as amostras foram caracterizadas, em triplicata, antes e após as etapas de tratamento, em relação ao índice de acidez, teor de água e peróxidos.

2.2. Análises químicas das amostras tratadas

Os teores de umidade e compostos voláteis foram obtidos segundo o método gravimétrico AOAC Ca 2c-25 usando estufa com circulação de ar.²⁵

Para a determinação do índice de acidez, foi utilizado o método 325/IV do Instituto Adolfo Lutz. Este procedimento foi realizado a partir de 2 g de amostra, aos quais foram adicionados 25 mL de solução de éter de petróleo (benzina)/álcool etílico (2:1) e duas gotas de solução alcoólica de fenolftaleína. Esta mistura foi então titulada com solução padronizada de NaOH 0,1 mol/L. Os valores foram reportados segundo a Equação 1, em miligramas de hidróxido de potássio por grama de ácidos graxos livres (mg KOH/g).²⁶

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \text{ de NaOH (mL)} \times M \times 56,1}{\text{massa da amostra (g)}} \quad (1)$$

onde:

M = concentração molar da solução de NaOH (Mol/L)
56,1 = fator de conversão molar para KOH

O índice de peróxido de cada amostra foi realizado de acordo com o método da AOAC Cd 8-53.²⁵ Neste procedimento, foram pesados 2 g de amostra aos quais adicionou-se 12 mL de solução de ácido acético-clorofórmio (3:2) e agitou-se até a dissolução total. Foram então adicionados 0,2 mL da solução saturada de KI, deixando em repouso ao abrigo da luz por 5 min. Acrescentou-se 12 mL de água e titulou-se a mistura com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L até atingir a coloração amarelo pálido. Adicionou-se 0,4 mL de solução indicadora de amido (1 % m/v) e prosseguiu-se a titulação até o completo desaparecimento da cor. Preparou-se uma prova do branco, nas mesmas condições e o resultado final foi expresso de acordo com a Equação 2 em meq de peróxido por kg de amostra.

$$\text{Índice de peróxido} = \frac{(V_a - V_b) \times M \times 1000}{\text{massa da amostra (g)}} \quad (2)$$

onde:

V_a = volume de tiosulfato gasto na titulação da amostra (mL)

V_b = volume de tiosulfato gasto na titulação do branco (mL)

M = Concentração molar da solução de tiosulfato (Mol/L)

O cálculo do rendimento em massa (Equação 3), foi aplicado para verificar a porcentagem de matéria-prima obtida após as etapas de tratamento de neutralização ou esterificação.

$$\text{Rendimento (\% m/m)} = \frac{\text{massa da amostra após o tratamento (g)} \times 100}{\text{massa da amostra antes do tratamento (g)}} \quad (3)$$

2.3. Etapas de tratamentos das amostras: neutralização e esterificação

2.3.1. Neutralização das amostras

O método utilizado foi desenvolvido pela EMBRAPA (2015) e realizado em triplicata.²⁷ Antes de iniciar o procedimento, verificou-se o volume de NaOH necessário para neutralizar cada amostra com base no índice de acidez das matérias-primas obtido previamente (Equação 4).

$$\text{Volume de NaOH (mL)} = \frac{\text{índice de acidez} \times \text{massa da amostra (g)}}{\text{molaridade NaOH} \times 56,1} \quad (4)$$

O procedimento consistiu na pesagem de 50,00 g da amostra e adição do volume adequado de NaOH a 1,5 mol/L (6 % m/V) calculado, sendo utilizado um excesso de 20 % no volume de NaOH para garantir a eficiência do processo de neutralização. O meio foi agitado intensamente para facilitar o contato entre as duas fases, com a mistura reacional permanecendo assim por 30 min. Decorrido o tempo de agitação, aqueceu-se a mistura por 5 min com a temperatura utilizada estando descrita na Tabela 1.

Ao final do procedimento a mistura foi colocada em funil de decantação e permaneceu em repouso por algumas horas até a separação das fases. Descartou-se então a borra pelo fundo do funil, com o óleo sobrenadante sendo submetido a três lavagens com 10 mL de água destilada a 80 °C e permanecendo em repouso após cada lavagem.

Posteriormente a essa etapa, a amostra foi para uma chapa de aquecimento a 80 °C, sob agitação, por cerca de 5 min para favorecer a retirada do excesso de água. Após o processo de neutralização foram realizados os ensaios químicos para verificação da qualidade dos óleo/gordura tratados.

2.3.2. Esterificação das amostras

A esterificação das amostras foi realizada em triplicata e via catálise ácida, conforme Silva e Neto (2013).²⁰ Pesou-se 60,00 g de amostra, 60,00 g de metanol e 0,60 g de H₂SO₄, mantendo a proporção em massa óleo:metanol de 1:1 e 1 % de catalisador em relação a massa de óleo.

A mistura foi colocada em balão de fundo redondo em sistema de refluxo com velocidade de rotação de 170 rpm e temperatura de 60 °C durante 3 h. Após o período da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação e deixada em repouso por algumas horas até a separação de fases. A fase formada por ésteres metílicos foi

submetida às mesmas condições de lavagem e secagem em relação ao processo de neutralização. Após a etapa de esterificação, as amostras também foram submetidas às análises de teor de umidade, índice de acidez e índice de peróxido.

3. Resultados e Discussões

3.1. Caracterização das amostras brutas e tratadas

Inicialmente as amostras foram caracterizadas em relação a umidade, acidez e peróxidos para posterior aplicação dos pré-tratamentos de neutralização e esterificação. Estes três parâmetros de qualidade estão diretamente relacionados a integridade de óleos e gorduras e, por tratar-se de materiais graxos residuais, são esperadas grandes variações nos resultados de uma amostra e outra, conforme demonstrado na Tabela 2.

Considerando que o óleo de soja passou por processos de refino e foi concebido para fins alimentícios, este foi utilizado como referência para fins de controle dos processos e métodos analíticos. Como esperado, verificou-se que os resultados apresentados para este óleo estão de acordo com os limites estabelecidos pela Resolução RDC. n° 270, de 22 de Setembro de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária.²⁸

As demais matérias-primas não possuem qualquer especificação pré-determinada, visto que são consideradas fontes lipídicas residuais, não destinadas ao consumo humano e ainda incipientes para produção de biodiesel, representando atualmente apenas 2,1 % da produção nacional.⁷

Ambas as amostras apresentam elevada acidez, sendo de 3,64 (mg KOH/g) para o óleo residual e de 8,62 para a gordura de frango, muito acima do teor determinado para o óleo de soja refinado que foi de apenas 0,40 (Tabela 1).

A amostra de óleo residual também apresenta

Tabela 1. Volume de hidróxido de sódio e condições de temperatura utilizadas na etapa de neutralização das matérias-primas

Amostras	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Volume (mL) (NaOH 1,5 mol/L)*	Temperatura (°C)
Óleo de soja	0,40	0,28	90
Óleo residual	3,64	2,60	65-70
Gordura de frango	8,62	6,14	55

* Volume de NaOH calculado já com o excesso de 20 %

Tabela 2. Caracterização físico-químicas das amostras anteriores aos tratamentos. Resultados de umidade, acidez e peróxidos, com respectivos desvios padrões

Amostras	Teor de umidade (% m/m)	Índice de acidez (mg KOH/g)	Índice de peróxidos (meq por kg)
Óleo de soja	0,20 ± 0,02	0,40 ± 0,00	8,14 ± 0,28
Óleo residual	0,16 ± 0,02	3,64 ± 0,02	137,1 ± 4,80
Gordura de frango	0,09 ± 0,01	8,62 ± 0,11	24,42 ± 2,83

um alto índice de peróxidos de 137,08 meq por Kg. Este valor é esperado em amostras expostas a altas condições de temperatura e contato direto com o oxigênio presente no ar. Já a gordura de frango, apresenta valores menores visto que não passou pelos mesmos ciclos de aquecimento a altas temperaturas do óleo de fritura. Todavia, o resultado é maior em relação ao óleo de soja, indicando que o processamento da carne de frango e tempo de exposição ao oxigênio do ar também alteram consideravelmente a integridade da amostra.

Deve-se ressaltar que não foi possível obter detalhes do tempo de processamento e condições de armazenamento da amostra, a qual não é destinada a consumo humano e sim um resíduo do processamento da carne de frango. Já o teor de umidade de ambas as amostras de gordura de frango e de fritura é considerado baixo, bastante próximo ao resultado obtido para o óleo de soja refinado.

3.2. Rendimento e teor de umidade das amostras tratadas

O cálculo de rendimento foi empregado para obter a massa de óleo após os processos de pré-tratamentos (neutralização ou esterificação), demonstrando a melhor percentagem de produto final após cada tratamento (Tabela 3).

Em todos os tratamentos as etapas de lavagem e secagem foram realizadas de maneira uniforme, de modo que o teor de umidade relativo a estes procedimentos fosse desprezível para fins de

correção dos resultados de massa de óleo ou gordura ao final dos processos.

Na neutralização o rendimento percentual obtido é maior para matérias-primas de menor teor de acidez, visto que nesta reação o hidróxido reage com os ácidos graxos livres formando sais de sódio, os quais são retirados na fase de separação e lavagem ocasionando perda mássica proporcional.

A opção pelo pré-tratamento via esterificação é um processo vantajoso para óleos e gorduras com elevados índices de ácidos graxos livres, pois esta reação converte os ácidos graxos livres em ésteres e água. Deve-se ressaltar que o processo de esterificação gera uma pequena quantidade de água que pode favorecer processos de hidrólise dos ésteres sintetizados e consequentemente alterar o rendimento da reação.²⁹

3.3. Índice de acidez das amostras tratadas

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo, já que processos associados à decomposição, seja por hidrólise ou oxidação, na maioria das vezes alteram a concentração dos ácidos graxos livres presentes. Em processos convencionais de produção de biodiesel, o índice de acidez das matérias-primas é decisivo para a escolha da rota tecnológica empregada, entre a transesterificação alcalina com alcóxidos metálicos ou a esterificação com ácidos de Bronsted-Lowry.

Tabela 3. Rendimento e teor de umidade (% m/m) pós etapas de tratamento

Amostras	Rendimento (% m/m)		Teor de água (% m/m)	
	Esterificação	Neutralização	Esterificação	Neutralização
Óleo de soja	47,81	83,15	0,15	0,20
Óleo residual	57,77	69,68	0,17	0,23
Gordura de frango	87,66	58,85	0,10	0,36

DP: Desvio Padrão (<1)

Observando a Tabela 4, nota-se que o óleo com menor teor de acidez antes dos tratamentos é o óleo de soja refinado, conforme esperado. Já entre os demais resultados, destaca-se a redução da acidez da gordura de frango de 8,62 mg de KOH/g para 0,37 após o pré-tratamento centrado na esterificação e 0,30 quando utilizada a neutralização. Para o óleo residual de fritura também foi observada significativa redução do índice de acidez em ambos os tratamentos.

Utilizando as mesmas condições e metodologia, Silva e Neto (2013) aplicaram um planejamento fatorial fracionado que estudou a influência das principais variáveis na reação de esterificação. Estes autores obtiveram uma redução dos valores de acidez de óleos residuais de 9,50 para 3,00 mg KOH/g de óleo.²⁰

Rebello (2015), utilizou a gordura avícola com uma porcentagem de acidez de 7,40 mg KOH/g de amostra, examinando os efeitos dos pré-tratamentos de neutralização e esterificação.³⁰ Esta autora obteve uma diminuição de 90 % dos ácidos graxos livres utilizando a neutralização, enquanto ao empregar a esterificação com catálise ácida, uma retenção de 40 % na acidez foi obtida.

Observa-se assim, que no presente trabalho a gordura de frango apresenta resultados satisfatórios para ambos os pré-tratamentos, já que no caso da neutralização a redução de acidez foi de até 96,50 % nas condições experimentais utilizadas.

3.4. Índice de peróxidos das amostras tratadas

O Índice de peróxidos é a maneira mais comum para detectar a rancidez de óleos e

gorduras. O radical livre em contato com oxigênio molecular forma um peróxido que, em reação com outra molécula oxidável, induz a formação de hidroperóxido e outro radical livre. Os hidroperóxidos dão origem a dois radicais livres, capazes de atacar outras moléculas e formar mais radicais livres, iniciando uma reação em cadeia que leva a formação de diversos produtos que alteram a qualidade de óleos e gorduras.³¹

Considerando que, durante os processos de tratamento para redução da acidez, as amostras passaram por etapas de tratamento que envolveram variação de temperatura e tempo e exposição ao ar, o índice de peróxido foi determinado para avaliar a integridade das amostras (Tabela 5).

Na Tabela 5 destaca-se o elevado valor inicial de peróxidos do óleo residual, sendo que este é diminuído consideravelmente após o tratamento de neutralização (para 27,90 meq por Kg de amostra) ou esterificação (para 60,38 meq por Kg de amostra). Todavia os valores ainda permanecem altos tendo como referência o óleo de soja refinado, o qual apresentou 9,06 meq por Kg de amostra. Para a gordura de frango também foi verificada uma redução do índice de peróxidos após a etapa de neutralização (4,70 meq por Kg de amostra), porém ainda assim apresentando valores menores que aqueles observados no óleo de soja refinado (6,74 meq por Kg de amostra).

A principal dificuldade em consolidar os óleos de fritura ou gorduras animais como insumos para produção de biodiesel, reside justamente na ampla variedade físico-química destas matérias-primas. Além de dificultar a repetibilidade dos processos,

Tabela 4. Teor de ácidos graxos livres com base em ácido oleico (mg KOH/g)

Amostras	Esterificação (mg KOH/g)	Neutralização (mg KOH/g)
Óleo de soja	0,26	0,26
Óleo residual	0,26	0,32
Gordura de frango	0,37	0,30

Desvio Padrão (<1)

Tabela 5. Índice de peróxido (meq O₂ por kg de amostra)

Amostras	Esterificação (meq O ₂ por kg de amostra)	Neutralização (meq O ₂ por kg de amostra)
Óleo de soja	9,06 ± 2,83	6,74 ± 1,62
Óleo residual	60,38 ± 8,83	27,90 ± 4,78
Gordura de frango	45,26 ± 6,52	4,70 ± 1,73

DP: Desvio Padrão

há dificuldade também no estabelecimento de um comparativo entre os diversos estudos presentes na literatura, uma vez que a qualidade e a quantidade dos compostos interferentes está ligado ao tempo de utilização desse óleo, de sua origem, bem como dos alimentos que estiveram em contato com o mesmo, além das condições que a matéria-prima foi conservada anteriormente aos ensaios de qualidade.³²

4. Conclusão

Os resultados obtidos indicam que o tipo material graxo e fatores diversos e de difícil controle como o tempo de utilização, tipos de alimentos que estiveram em contato e temperaturas empregadas, influenciam diretamente no aumento de peróxidos e no processo de esterificação ou neutralização dos ácidos graxos livres presentes.

Os processos de neutralização e esterificação proporcionaram nas condições experimentais utilizadas, uma redução significativa de acidez e teor de peróxidos, melhorando a qualidade das matérias-primas para sua utilização na síntese de biodiesel.

O percentual de ácidos graxos livres na gordura de frango neutralizado foi reduzido em até 96,50 %, já os peróxidos variaram de maneira expressiva, principalmente para o óleo residual, apontando 137,08 meq O₂/kg de amostra, anterior ao pré-tratamento e baixando para 27,90 meq O₂/kg de amostra após a reação de neutralização. Reduções expressivas também foram observadas no processo de esterificação.

Quanto ao rendimento, valores maiores foram obtidos para o óleo de soja refinado cujo processo de neutralização foi de 83,15 % m/m, enquanto que para a gordura de frango maiores valores foram obtidos pelo processo de esterificação (87,66 % m/m).

No caso de amostras com elevada acidez, como a gordura de frango, após a neutralização os ácidos graxos são removidos na forma de sabões, ao passo que quando utilizado o processo de esterificação estes são convertidos em ésteres graxos livres, levando a um maior rendimento. Neste caso, em que pese as diferenças de tempo de reação, convém utilizar o processo de neutralização para amostras de baixa acidez e o processo de esterificação para amostras de mais elevada acidez.

5. Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), instituições fundadas em 1951 e fundamentais para o fomento e desenvolvimento da ciência Brasileira. Agradecemos também ao apoio e oportunidades propiciados pela Universidade Federal do Paraná (UFPR), instituição centenária fundada em 1912.

Referências Bibliográficas

¹ Sítio da Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 5 fevereiro 2020.

² Gomes, J. R., Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/info/mistura-de-11-de-biodiesel-no-diesel-deve-ficar-para-2-semester-diz-abiove-050419>>. Acesso em: 5 fevereiro 2020.

³ Pinho, D. M. M.; Suarez, P. A. Z. Do Óleo de Amendoim ao Biodiesel- Histórico e Política Brasileira para o Uso Energético de Óleos e Gorduras. *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 39. [CrossRef]

⁴ Baumgardt, F. J. L.; Filho, A. Z.; Brandalize, M.; Costa, D. C.; Filho, N. R. A.; Abreu, P. C. V.; Corazza, M. L.; Ramos, L. P. Lipid content and fatty acid profile of *Nannochloropsis oculata* before and after extraction with conventional solvents and/or compressed fluids. *The Journal of Supercritical Fluids* **2016**, *108*, 89. [CrossRef]

⁵ Nelson, D. L.; Cox, M. M.; *Princípios de Bioquímica de Lehninger*, 6a ed., Artmed: Porto Alegre, 2014,

⁶ Souza, L. M.; Mendes, P. A. S.; Aranda, D. A. G. Oleaginous feedstocks for hydro-processed esters and fatty acids (HEFA) biojet production in southeastern Brazil: A multi-criteria decision analysis. *Renewable Energy* **2019**, *149*, 1339. [CrossRef]

⁷ Pinto, B. P.; Mota, C. J. A. Transformações Catalíticas do Glicerol para Inovação na Indústria Química. *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 135. [CrossRef]

⁸ Associação Brasileira das Indústrias de Óleo Vegetal. Informações estatísticas. Disponível em: <<http://abiove.org.br/estatisticas/>>. Acesso em 2 fevereiro 2020.

- ⁹ Associação Brasileira de Proteína Animal. Relatório Anual 2019. Disponível em: <<http://abpa-br.org/mercados/#relatorios>>. Acesso em: 8 janeiro 2019.
- ¹⁰ Freire, B.; Gabiatti, J. C.; Rodrigues, H.; Prentice, C.; *Resumos da 13ª Mostra da Produção Universitária*, Rio Grande, Brasil, 2014.
- ¹¹ Alptekin, E.; Canakci, M. Optimization of pretreatment reaction for methyl ester production from chicken fat. *Fuel* **2010**, *89*, 4035. [CrossRef]
- ¹² Sítio da Associação dos Produtores de Biocombustíveis do Brasil. Disponível em: <<https://aprobio.com.br/2017/01/10/brasil-recicla-30-milhoes-de-litros-de-oleo-de-cozinha-na-producao-de-biodiesel/>>. Acesso em: 12 janeiro 2019.
- ¹³ Bueno-Borges, L. B.; Santos, G. C. P.; Alencar, S. M.; Regitano-d'Arce, M. A. B. Improving Waste Cooking Oil Quality for Biodiesel Production with the Ethanol By-product of Soybean Oil Extraction. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2019**, *96*, 1379. [CrossRef]
- ¹⁴ Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Abdul Aziz, A. Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy* **2011**, *36*, 437. [CrossRef]
- ¹⁵ Bizerra, A. M. C.; Segundo, J. F. B.; *Resumos do IX Congresso de Iniciação Científica do IFRN*, Currais Novos, Brasil, 2017.
- ¹⁶ Pereira, F.; Schuler, A.; Silva, A.; Galvão, C.; Pereira, R.; Filho, N.; Silva, V. Turbidity and Acidity as Monitoring Parameters in the Purification of *Moringa oleifera* Oil for Biodiesel Production. *American Chemical Science Journal* **2016**, *16*, 1. [CrossRef]
- ¹⁷ Pereira, F. S. G.; Brito Neto, E. X.; Wei, S.; Galvão, C. C.; Lima, V. F.; Silva, V. L.; Lima Filho, N. M. Produção de Biodiesel Metílico com Óleo Purificado de *Moringa oleifera* Lamarck. *Revista Virtual de Química* **2016**, *8*, 873. [CrossRef]
- ¹⁸ Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: A Review. *Journal of Brazilian Chemical Society* **1998**, *9*, 199. [CrossRef]
- ¹⁹ Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova* **2011**, *34*, 477. [CrossRef]
- ²⁰ Silva, T. A. R.; Neto, W. B. Estudo da Redução da Acidez do Óleo Residual para a Produção de Biodiesel Utilizando Planejamento Fatorial Fracionado. *Revista Virtual de Química* **2013**, *5*, 828. [CrossRef]
- ²¹ Moretto, E.; Fett, R.; *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos*, 1a. ed., Varela: São Paulo, 1998.
- ²² Ramos, L. P.; Kothe, V.; César-Oliveira, M. A. F.; Muniz-Wypych, A. S.; Nakagaki, S.; Krieger, N.; Wypych, F.; Cordeiro, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. *Revista Virtual de Química* **2016**, *9*, 317. [CrossRef]
- ²³ Ramos, L. P.; Silva, F. R.; Mangrich, A. S.; Cordeiro, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Revista Virtual Química* **2011**, *3*, 385. [CrossRef]
- ²⁴ Maionchi, I. A.; *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2017. [Link]
- ²⁵ American Oil Chemists Society. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society*, 6a. ed., Champaign: Maryland, 2013
- ²⁶ Instituto Adolfo Lutz.; *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. Zenebon, O.; Pascuet, N. S.; Tiglia, P. org., Instituto Adolfo Lutz: São Paulo, 2008.
- ²⁷ Mandarino, J. M. G.; Hirakuri, M. H.; Roessing, A. C.; *Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos*, 1a. ed., Embrapa Soja: Londrina: 2015.
- ²⁸ Sítio da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://bvms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0270_22_09_2005.html>. Acesso em: 20 maio 2019.
- ²⁹ Roque, D. V.; *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil, 2017. [Link]
- ³⁰ Rebelo, M. D. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Lisboa, Brasil, 2015. [Link]
- ³¹ Bellaver, C. E.; Zanotto, D. L.; *Resumos da Conferência da Apinco de Ciência e Tecnologia Avícolas*, Santos, Brasil, 2004.
- ³² Camargo, R. P. L.; Carrim, A. J. I.; Melo Franco, P. I. B.; Antoniosi Filho, N. R. Assessment of the Physicochemical Suitability of Oils and Frying Fats Residuals for Biodiesel Production. *Waste Technology* **2016**, *4*, 1. [CrossRef]