



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AGROALIMENTAR  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM SISTEMAS  
AGROINDUSTRIAIS**

**JOSÉ GORETE PEDROZA DE LACERDA**

**BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA VIA HIDROESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO  
VERMICULITA COMO CATALISADOR HETEROGÊNICO**

**POMBAL – PB  
MARÇO DE 2018**

**JOSÉ GORETE PEDROZA DE LACERDA**

**BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA VIA HIDROESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO  
VERMICULITA COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO**

Trabalho final apresentado ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Sistemas Agroindustriais, modalidade mestrado profissional, da Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Sistemas Agroindustriais.

Linha de Pesquisa: Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientadora: Dra. Roberlúcia Araujo Candeia  
Co-orientador: Dr. Luciano Leal de Moraes Sales

**POMBAL – PB  
MARÇO DE 2018**

Dados Internacionais de Catalogação -na- Publicação - (CIP)  
Denize Santos Saraiva Lourenço  
Bibliotecária-CRB/15-1096

L131b	Lacerda, José Gorete Pedroza de  Biodiesel de óleo de fritura via hidroesterificação utilizando vermiculita como catalisador heterogêneo / José Gorete Pedrosa de Lacerda - Pombal, 2018.  33f. : il. Bibliografia  Orientadores: Prof. Dra. Roberlúcia Araujo Candeia. Prof. Dr. Luciano Leal de Moraes Sales.  Dissertação (Mestrado em Sistemas Agroindustriais) CCTA / UFCG, 2018.  1.Biodiesel. 2.Catálise heterogênea. 3.Óleo de fritura residual.
-------	--

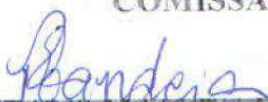
**JOSÉ GORETE PEDROZA DE LACERDA**

**BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA VIA HIDROESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO  
VERMICULITA COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO**

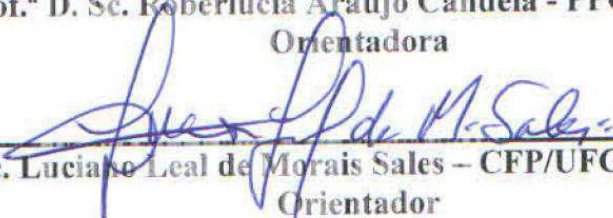
Trabalho final apresentado ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Sistemas Agroindustriais, modalidade mestrado profissional, da Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Sistemas Agroindustriais.

Aprovada em 05/03/2018

**COMISSÃO EXAMINADORA**



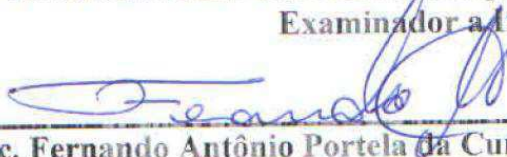
Prof.<sup>a</sup> D. Sc. Roberlucia Araújo Candeia - PPGSA/UFCG/POMBAL  
Orientadora



Prof. D. Sc. Luciane Leal de Moraes Sales – CFP/UFCG/CAJAZEIRAS  
Orientador



Prof.<sup>a</sup> D. Sc. Alfredina dos Santos Araújo – PPGSA/UFCG/POMBAL  
Examinadora Interna



Prof. D. Sc. Fernando Antônio Portela da Cunha – CFP/UFCG/CAJAZEIRAS  
Examinador Externo

**POMBAL - PB  
MARÇO DE 2018**

## DEDICATÓRIA

Dedico esta vitória, primeiro a Deus, segundo aos meus amados filhos Keyla, Ricardo e Amanda que são as perolas que Deus me presenteou, a minha companheira Neliane que tanto me incentivou neste trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por me fortalecer para enfrentar os desafios nesta caminhada.

A professora Dra Roberlúcia Araújo Candeia, pela orientação, amizade e muitos ensinamentos que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao Professor Dr. Luciano Leal de Moraes Sales, pela co-orientação, dedicação e zelo no produto final deste trabalho.

Ao Professor Dr. Antonio Fernandes Portela da Cunha, pelas ajudas na condução de algumas análises realizadas no laboratório.

A Professora Dra Albaneide Fernandes Wanderley, por ter cedido, o catalisador heterogêneo - vermiculita, e pelo incentivo para a conclusão desta atividade.

A Maria Alcantara dos Santos, Técnica do Laboratório de Química do Centro de Formação de Professores, pelo inestimável auxílio nas atividades práticas para o bom desenvolvimento do projeto.

A Egle Katarinne Sousa da Silva, mestranda no CCTA, pelo incentivo e apoio.

Aos meus alunos pelo desejo do êxito neste projeto.

Ao Centro de Tecnologias Energéticas do Nordeste, CETENE, Recife – PE, pela análise de Termogravimetria (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A Francisco Gilmário Nunes Filho, mestrado na UFPB, por possibilitar as análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) no Laboratório de Química da UFPB, João Pessoa – PB,

## RESUMO

Este trabalho investiga a síntese do biodiesel proveniente do óleo de fritura através da reação de hidroesterificação, utilizando como suporte catalítico heterogêneo, a vermiculita. A hidrólise foi efetuada em reator de autoclave numa temperatura de 300 °C por 3 h, e em seguida, a esterificação foi realizada sob razão molar do álcool etílico/ácido graxo na proporção 6:1, na presença de 5% do catalisador em relação à massa do óleo. Tanto o biodiesel e o óleo de fritura foram caracterizados por meio de parâmetros físico-químico, térmicos e por espectrofotometria de absorção na região do UV-Visível com fins de melhor compreensão. O rendimento reacional em relação à massa do óleo de fritura residual para o biodiesel foi de 66,65%. A curva termogravimétrica referente ao biodiesel apresentou duas etapas de decomposição, sendo a primeira etapa com 83,1% de perda de massa, indicando a conversão em monoacilglicerídeos, e a segunda com 14,3% de perda de massa, atribuída a presença de traços de diacilglicerídeos e/ou triacilglicerídeos não convertida em ésteres de ácidos graxos etílicos. Os espectros de absorção na região do infravermelho confirmaram a presença dos ésteres de ácidos graxos etílicos em 1749,7 cm<sup>-1</sup>, no entanto, também verificou presença de banda vibracional correspondente ao estiramento do grupo OH, em 3600 a 3300 cm<sup>-1</sup>, confirmando presença de umidade e/ou a não conversão total da hidrólise de glicerídeos. Por fim, este trabalho demonstrou ser satisfatório em termos de conversão, embora requeira um estudo mais aprofundado, manipulando as condições reacionais.

**Palavras-Chaves:** Biodiesel. Catálise heterogênea. Óleo de fritura residual.

## ABSTRACT

This study aimed to investigate the synthesis of biodiesel from frying oil through the hydroesterification reaction, using as heterogeneous catalytic support – vermiculite. Both the biodiesel obtained and the raw material (frying oil) were characterized by physical-chemical, thermal and absorption spectrophotometry in the UV-Visible region for better understanding. The synthesis of biodiesel by hydroesterification involved two steps: hydrolysis and esterification, whereby the residual frying oil was subjected to the step of hydrolysis in an autoclave reactor at a temperature of 300 ° C for 03 hours. After the hydrolysis, the glycerin was removed and the fatty acids generated were subjected to the esterification step and processed under the following conditions: 6: 1 molar ratio of the ethyl alcohol / fatty acid in the presence of 5% of the catalyst (vermiculite) relative to the mass of the oil. Subsequently, the mixture was subjected to the stirring process and transferred to the autoclave reactor at 200°C for 01 hour. After that, the mixture was decanted for 2 hours and the phases were separated. The dense phase – biodiesel – was characterized according to the standards of the National Agency for Petroleum, Natural Gas and Biofuel. Thus, the reaction yield in relation to the initial mass of the residual frying oil for biodiesel was 66.65%. It is suggested that this yield was compromised by the acidity of the obtained biodiesel (0.61mg KOH/g), contributing to the release of the free fatty acids in the medium. Regarding the thermal study, the thermogravimetric curves showed that biodiesel is more volatile compared to the frying oil and presented two stages of decomposition: the first probably corresponding to the ethyl ester volatilization, with 83.1% of mass loss, indicating the conversion to monoacylglycerides; and the second stage with 14.3% of mass loss, attributed to the presence of diacylglyceride and/or triacylglyceride traces not converted to esters of ethyl fatty acids. The absorption spectra in the infrared region confirmed the presence of the strongly acidic fatty acid esters of 1749.7  $\text{cm}^{-1}$ ; however, the presence of medium-sized vibrational band, corresponding to OH group stretching, is also present at 3600 to 3300 $\text{cm}^{-1}$ , corroborating the thermal and physicochemical profile, confirming the presence of moisture and/or total non-conversion of glyceride hydrolysis. Finally, according to the results presented, this study proved to be feasible in terms of conversion, although it requires further investigation, manipulating the reactional conditions.

**Keywords:** Biodiesel. Heterogeneous catalysis. Residual frying oil.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Mecanismo de reação de esterificação .....	16
Figura 2 Difratograma de raios-X da vermiculita in natura. ....	20
Figura 3 Curvas de TG/DTG do (A) Óleo de Fritura e do (B) Biodiesel.....	21
Figura 4 Curvas de DSC do (A) óleo de Fritura e do (B) Biodiesel.....	22
Figura 5 Espectros de FTIR do Óleo residual (A) e do Biodiesel de fritura (B).....	23

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Propriedades físico-químicas do óleo residual de fritura tratado .....	19
Tabela 2 Analise físico-química do biodiesel obtido .....	20
Tabela 3 Dados das Curvas de TG/DTG do Óleo de Fritura e do Biodiesel.....	22
Tabela 4 Dados das Análises de DSC do Óleo de Fritura e do Biodiesel .....	23

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>12</b>
2.1 Biodiesel .....	12
2.2 Óleo Residual de Fritura.....	13
2.3 Catalisador Heterogêneo: Vermiculita .....	14
2.4 Hidroesterificação.....	15
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>16</b>
3.1. Matéria prima .....	16
3.1.1 Obtenção e Preparação do Catalisador Vermiculita.....	17
3.2. Síntese do biodiesel por hidroesterificação .....	17
3.3 Caracterizações.....	18
3.3.1 Caracterização do óleo e do Biodiesel.....	18
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>19</b>
4.1 Caracterização Físico-química .....	19
4.2 Caracterização do Perfil Térmico (TG/DTG/DSC) e FTIR do óleo e biodiesel de fritura	21
4.2.1 Análise Termogravimétrica (TG e DTG).....	21
4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	22
4.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	23
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>24</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>24</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas as nações vêm buscando medidas que reduzam os impactos negativos provocados ao meio ambiente por ações antrópicas, a exemplo das emissões de gases de efeito estufa, advindo dos combustíveis fósseis, além da exploração dos recursos naturais sem planejamento adequado (XIA; TANG, 2017). Dentre essas medidas, o modelo de gestão ambiental conhecido como produção mais limpa, vem sendo adotado em diversos segmentos, tais como industrial e agrícola, e este, prima pelo uso de matérias-primas oriundas de fontes renováveis, evitando a geração de resíduos e emissões que causem danos ao meio ambiente (BEZERRA, et. al., 2012; FOLEY et. al., 2017).

Na tentativa de resolver esta problemática, os pesquisadores vêm intensificando o aproveitamento dos resíduos gerados e os convertendo em diferentes produtos e fins de consumo, como por exemplo, o aproveitamento do óleo de fritura na geração de bioenergia, em específico biodiesel (DE PAULO et. al., 2016). O biodiesel é considerado um substituto parcial e alternativo aos derivados do petróleo, sendo um combustível ecológico e renovável, produzido a partir de fontes de ácidos graxos (óleos vegetais, gordura animais ou residuais e algas) (SILVA, 2010; VALENTE et. al., 2012).

Este biocombustível agrega vantagens ao meio ambiente, visto que, ao liberar o gás carbônico, CO<sub>2</sub>, durante o seu processo de queima, as plantas o absorvem, transformando-o em gás Oxigênio que é liberado na atmosfera, neutralizando as emissões de CO<sub>2</sub>. Além disso, o biocombustível sintetizado não apresenta em sua composição enxofre, nitrogênio que são considerados poluentes em potencial, quando liberados na atmosfera na forma de óxidos. O biodiesel é considerado ótimo lubrificante e possui baixo risco de explosão (MARZULLO, 2007).

O biodiesel é constituído por ésteres metílicos ou etílicos dependendo do álcool, utilizado na sua obtenção. No Brasil é um grande produtor de etanol e por isso este álcool é utilizado para a obtenção do biodiesel, apesar do álcool metílico possuir um melhor desempenho em comparação ao etílico. A escolha do catalisador para a produção do biocombustível é de grande importância, pois ele também influencia no rendimento e nas propriedades do biodiesel, dependendo da quantidade utilizada no processo de obtenção (SOUZA, 2007; CORRO et. al., 2016).

Na busca por matérias-primas de baixo custo, os óleos e gorduras residuais (OGR), principalmente os oriundos de frituras de alimentos comumente denominados óleos de fritura residuais (OFR), surgem como uma alternativa bastante atrativa (ARAÚJO et. al., 2013). Uma

vez que seu custo chega a ser 1,5 a 3 vezes mais barato que óleos vegetais refinados ainda não utilizados (CHOE; MIN, 2007; ZHANG e JIANG, 2008; PHAN e PHAN, 2008; ALBERICI et. al, 2012; YAKKOB, MOHAMMAD, 2013).

A qualidade do biodiesel obtido a partir dos óleos de fritura residuais (OFR), pelo processo de transesterificação, é comprometida devido à baixa qualidade da matéria-prima (AZEREDO, 2014). Apesar deste fato, a utilização de óleos residuais reduz problemas de contaminação de mananciais e de entupimento dos sistemas de drenagem de águas, os quais necessitam de excessivos e dispendiosos trabalhos na etapa de limpeza e manutenção dessas tubulações (ALBERICI et. al., 2012).

O processo de hidroesterificação é a mais moderna alternativa na produção de biodiesel, em virtude de permitir o uso de qualquer matéria-prima graxa com teor de acidez elevado e da umidade que possuem (ENCARNAÇÃO, 2008). De acordo com Santos (2016), a hidrólise consiste em uma reação química entre o óleo (ou gordura) com a água, gerando glicerol e ácidos graxos, e posteriormente, os ácidos graxos gerados são esterificados com álcool, na presença de catalisador, obtendo-se um éster com elevada pureza (biodiesel).

No que concerne ao catalisador, segundo Silva et. al. (2015), “o uso das argilas na indústria está crescendo devido ao seu potencial tecnológico e trará grandes oportunidades de negócio e pesquisa”. Analisado tal perspectiva observa-se que argilas do tipo vermiculita vêm se destacando em diversas áreas, e seu uso como catalisador é semelhante aos das zeólitas e de algumas argilas (SUZUKI et. al., 2013; WEGRZYN et. al., 2013). Quando modificada por tratamento químico ou físico a vermiculita adquire propriedades catalíticas interessantes como aumento da área superficial, podendo ser aplicada com eficiência em reações de produção de biocombustíveis (UGARTE, 2004; SILVA et. al., 2015).

Foi realizada uma varredura na literatura científica sobre o comportamento da síntese do biodiesel oriundo de óleo de fritura, por meio do método de hidroesterificação, adotando como catalisador a vermiculita. De modo que, foi evidenciada uma lacuna no âmbito desse estudo, sendo mais pesquisado o método da transesterificação do que o da hidroesterificação.

O objetivo deste estudo visou compreender a síntese do biodiesel proveniente do óleo de fritura residual através da reação de hidroesterificação, utilizando como suporte catalítico heterogêneo, a vermiculita. Tendo em vista, que o referido catalisador possui propriedades de troca iônica, acreditando-se que melhore a conversão do produto final, biodiesel.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O uso de combustíveis renováveis, em substituição ao combustível derivado de petróleo, vem se tornando cada vez mais evidente, devido a forte preocupação com as recentes mudanças climáticas globais (AHMAD; BUANG; BHAT, 2016). Como combustível alternativo, no Brasil, a produção de biodiesel constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa provenientes de fontes renováveis como óleos de vegetais, gorduras animal e óleos residuais, vem sendo incentivada por vários programas oficiais do governo brasileiro como, por exemplo, o incentivo ao uso do biodiesel na matriz energética brasileira com a Lei Federal nº 11.097 de 2005, no sentido de minimizar o impacto ambiental reutilizando o óleo residual de fritura como matéria prima na síntese de biodiesel (BRASIL, 2005).

A utilização dos óleos residuais provenientes dos processos de fritura mostra-se ainda mais atraente para a produção de biodiesel, uma vez que foram utilizados na alimentação e agora terão uma destinação que agrega valor, não sendo mais considerado como um resíduo (PASQUALETTO; BARBOSA, 2008).

Ambientalmente, o biodiesel reduz os efeitos causados pela emissão dos óxidos de carbono e enxofre, causadores respectivamente pelo aquecimento global e chuva ácida. O dióxido de carbono liberado na queima completa do biodiesel está inserido no ciclo do carbono, sendo absorvido pela oleaginosa durante o seu crescimento. O biodiesel não é contaminado por enxofre e não apresenta na sua constituição hidrocarbonetos aromáticos e poliaromáticos, é formado por ésteres que possuem dois átomos de oxigênio por molécula, o que reduz a emissão de partículas de carbono na atmosfera, os átomos de oxigênio facilitam uma queima completa do biodiesel em comparação ao diesel de petróleo, é biodegradável se exposto ao ambiente e degrada-se bem mais rápido comparado com o petróleo (OLIVEIRA; COSTA, 2009).

### 2.1 Biodiesel

Biodiesel é 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 (DIYAUDDEEN et al., 2012), e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2012).

De acordo com relatos de Ramos et. al. (2000) e Ramos et. al (2017) o biodiesel apresenta vantagens em relação ao diesel, a saber: não ser tóxico, ser renovável, biodegradável, além de diminuir (durante o processo de combustão) as emissões de gases poluentes.

## **2.2 Óleo Residual de Fritura**

Conforme Kunzler e Schirmann (2011), o óleo utilizado repetidamente em frituras por imersão sofre degradação, acelerada pela alta temperatura do processo, tendo como resultado a modificação de suas características físicas e químicas, apresentando maior viscosidade, coloração escura, acidez elevada e odor desagradável, comumente chamado de ranço passando à condição de exaurido, não sendo mais recomendável sua utilização em novas frituras, em geral, após esta condição são lançados na rede de esgotos. Felizardo (2003) argumenta que um litro de óleo é o suficiente para contaminar cerca de um milhão de litros de água.

Para Oliveira e Aquino (2012), o óleo descartado no ralo da pia da cozinha, além de causar mau cheiro, aumenta consideravelmente às dificuldades referentes ao tratamento de esgoto. Este resíduo na água é facilmente perceptível, por ser mais leve e menos denso que a água, podendo promover uma barreira que dificulta a entrada de luz e bloqueia a oxigenação da água, comprometendo a base da cadeia alimentar aquática (fitoplânctons, microalgas), causando um desequilíbrio ambiental, comprometendo todo um ecossistema e prejudicando a vida.

Segundo a Política Nacional dos Resíduos Sólidos, a destinação final ambientalmente adequada para os resíduos sólidos é em aterros sanitários, (BRASIL, 2010). A ausência de um plano de saneamento para estes dejetos vem sendo notório. No último Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais relatou que dos 5.570 municípios brasileiros, 3.331 correspondente a 59,8% do total enviaram mais de 29,7 milhões de toneladas de resíduos para aterros controlados e/ou lixões no ano de 2016. (ABRELPE, 2017). Estes efluentes, agregados com o descarte do óleo residual, acarretarão prejuízos irreversíveis ao meio ambiente. Observa-se também, que o lançamento óleos residuais de fritura na rede de esgoto acaba provocando a incrustação nas paredes da tubulação e a consequente obstrução das redes pela formação de placas de gordura, causando sérios prejuízos, o descarte no solo, pode causar impermeabilização, deixando-o poluído e impróprio para uso.

Segundo o professor do Centro de Estudos Integrados sobre Meio Ambiente e Mudanças Climáticas da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Alexandre D'Avignon, a decomposição do óleo de cozinha por bactérias anaeróbicas emite grandes quantidades de metano na atmosfera. Este resíduo, que muitas vezes, é descartado no ralo da pia, acaba chegando ao oceano pelas redes de esgoto e em contato com a água do mar, passa por reações químicas que resultam em emissão de metano. "Você acaba tendo a decomposição e a geração de metano, através de uma ação de bactérias anaeróbicas, que ocorrem na ausência de ar". O gás metano é 21 vezes mais poluente que o gás carbônico, pois retém mais radiação solar, segundo Oliveira (2010).

### **2.3 Catalisador Heterogêneo: Vermiculita**

Quando trata da catálise heterogênea, na qual o catalisador é um sólido, a recuperação deste é facilitada, podendo diminuir os custos do processo, pode ser utilizado mais de uma vez na obtenção de biodiesel. Uma vantagem adicional é a obtenção de um produto de melhor qualidade, isento de resíduos de catalisador, que são prejudiciais ao desempenho dos motores (SOARES et. al., 2012).

A vermiculita é o nome geológico dado a um grupo de minerais lamelares hidratados que são silicatos de alumínio-ferro-magnésio, assemelhando-se a mica em aparência. A rocha e outras impurezas são removidas do minério bruto que é então esmagado e classificado em tamanhos. Quando aquecido expande (esfolia) até 30 vezes o seu volume original. O processo de esfoliação converte os flocos densos de minério em grânulos porosos leves, contendo inúmeras camadas de ar. A vermiculita (expandida) esfoliada é leve, possuindo propriedades de isolamento acústico e de retenção de uma vasta gama de líquidos (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2008).

Estes grânulos são incombustíveis, insolúveis em água e em todos solventes orgânicos. A vermiculita expandida é facilmente derramada, é leve, limpa, altamente absorvente e fornece defletor contra os choques de impacto quando usada para embalagem.

A vermiculita na forma expandida é usada no mercado de forros de freio de atrito, isolamento de temperatura elevada, isolamento loft, vários produtos de construção, rações para animais, horticultura e muitas outras aplicações industriais. A vermiculita com sua estrutura em camadas e características de superfície é utilizada em produtos tais como tintas intumescentes e juntas, em tratamento de embalagem tóxica de resíduos e frete aéreo de mercadorias perigosas (DUPREMINERALS, [s.d]).



A utilização da Vermiculita como material adsorvente tem-se mostrado promissora, devido às propriedades de troca iônica que esse material possui. Estas são semelhantes às das zeólitas e de outras argilas, podendo ser utilizada na remoção de compostos orgânicos poluentes derramados em superfícies de águas doce ou salgada. Ao serem modificadas por tratamento químico ou físico, adquirem propriedades catalíticas interessantes podendo ser aplicada em reações de produção de biocombustíveis [UGARTE; MONTE 2004].

## 2.4 Hidroesterificação

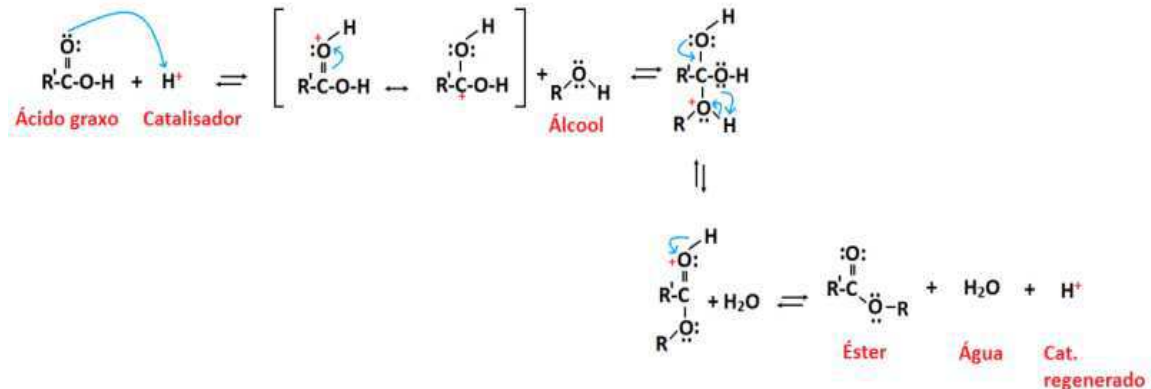
O processo de hidroesterificação é uma alternativa ao método convencional (transesterificação) de produção de biodiesel, pois favorece a utilização de matérias primas (óleos de plantas oleaginosas, resíduos gordurosos industriais, óleos de frituras e até soapstocks) de qualquer teor de ácidos graxos e umidades (SANTOS et. al., 2015).

A hidroesterificação é um processo que envolve duas etapas consecutivas: a hidrólise e a esterificação. A primeira etapa consiste numa reação química entre os triacilglicerídeos da gordura ou óleo vegetal e a água. A reação de hidrólise é desdobrada em três etapas, a saber: na primeira etapa os triacilglicerídeos são hidrolisados em diacilglicerídeos; na segunda etapa, os diacilglicerídeos são hidrolisados em monoacilglicerídeos e, na terceira etapa, os monoacilglicerídeos são hidrolisados em glicerol. Em todas as etapas, são produzidos ácidos graxos livres (SANTOS et. al., 2015; DOS SANTOS et. al, 2017).

A quantidade de ácidos graxos livres é a somatória das três etapas. Essa reação pode ser catalisada por enzimas, catalisadores heterogêneos ou produzida em processos não catalíticos em condições de fluidos subcríticas ou supercríticas. Permite-se o uso de matérias-primas com alto teor de acidez e de umidade, uma vez que o objetivo da hidrólise é obter alto teor de ácidos graxos livres, sendo a água um dos reagentes (PANDEY et. al., 2011).

Na segunda etapa, os ácidos graxos gerados na hidrólise são esterificados. A esterificação consiste na formação de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), formando água como subproduto (Figura 1).

Figura 1 Mecanismo de reação de esterificação



Fonte: Próprio Autor, 2016

A reação de esterificação pode ser catalisada por ácidos de Brønsted ou de Lewis, por catalisadores básicos de Lewis e por enzimas (CARDOSO, 2008; MANSIR et. al, 2017). Não há contato da glicerina (já removida na hidrólise) com o biodiesel (produzido na esterificação), evitando problemas de contaminação do biodiesel com resíduos de glicerol livre ou total (mono, di e triglicerídeos), resultando em um biodiesel com pureza elevada.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Esta pesquisa assume natureza básica, de caráter exploratório e descritivo, e com procedimento experimental (GERHARDT; SILVEIRA, 2009).

#### 3.1. Matéria prima

O óleo residual de fritura utilizado nas reações de hidroesterificação foi adquirido no Restaurante Universitário do Centro de Formação de Professores da Universidade Federal de Campina Grande localizado na cidade de Cajazeiras – PB, nos períodos letivos 2017.1 e 2017.2. Após a coleta, este foi filtrado e lixiviado com água destilada em misturador mecânico. Depois de 48 h em repouso, através de uma ampola de decantação, fez-se a separação do óleo e da água de lavagem. Em seguida, foram realizadas as análises do índice de acidez e de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do óleo residual de fritura após ser lixiviado.

### 3.1.1 Obtenção e Preparação do Catalisador Vermiculita

A argila Vermiculita utilizada nesse trabalho foi cedida pela Empresa MLP – Mineração Pedra Lavrada, do Município de Santa Luzia – PB.

Para efetuar a limpeza do catalizador foi utilizado 300 g de vermiculita in natura suspensa em 300 cm<sup>3</sup> de solução tampão acetato de sódio/ ácido acético, pH igual a 5. A mistura foi aquecida a uma temperatura de 323 K, sob agitação. Em seguida foi adicionada uma solução de peróxido de hidrogênio 30 volumes, para remoção da matéria orgânica, mantendo-se sob agitação durante 72 h. O processo foi repetido várias vezes. O material obtido foi decantado e lavado com água deionizada várias vezes.

Para homogeneização, o sólido obtido foi tratado com uma solução de NaCO<sub>3</sub> 1 mol.dm<sup>-3</sup>, por 7 h, sob agitação a uma temperatura de 313 K. Este procedimento foi feito duas vezes. Em seguida a argila foi lavada com água deionizada e seca em estufa a 353 K.

## 3.2. Síntese do biodiesel por hidroesterificação

O processo da hidroesterificação envolve as etapas de hidrólise seguida da esterificação. Após o pré-tratamento do óleo residual de fritura, este foi aquecido e submetido à etapa de hidrólise, em reatores de autoclave numa temperatura de 300 °C, durante 3 h. Após a hidrólise, a glicerina foi removida no balão de catálise e os ácidos graxos gerados foram submetidos à etapa de esterificação.

A etapa de esterificação foi processada sob as seguintes condições:

Em um béquer, adicionou-se a razão molar do álcool etílico/ácidos graxos na proporção 6:1 (m/m), em presença do catalisador heterogêneo (vermiculita), nas proporções de 5%, em relação à massa do óleo. Esta reação foi submetida ao processo de agitação por 20 minutos. Após agitação, o material foi transferido para um reator autoclave. Uma vez que, este foi fechado, e levado à estufa a 200 °C por 1 hora [17].

Posterior a esta reação, a mistura foi transferida para o balão de decantação e deixada por 2 horas até perceber a separação das fases. Após repouso de 2 horas, a fase menos densa (biodiesel) foi retirada, e então, efetuar-se-á a filtração a vácuo, retirando os resíduos de catalisador ainda existentes. O produto final (biodiesel) da síntese seguiu-se para as suas devidas caracterizações.

### 3.3 Caracterizações

#### 3.3.1 Caracterização do óleo e do Biodiesel

O óleo de fritura foi caracterizado físico-quimicamente em termos do índice de acidez, teor de ácidos graxos livres e viscosidade, seguindo a metodologia de Moretto e Felt (1988). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

No que concerne à caracterização do biodiesel, adotaram-se os parâmetros técnicos estabelecidos pela Resolução ANP N° 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014, que determina os padrões de qualidade nacional para o produto, tendo como referência American Society of Testing and Materials (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Análise físico-química: Índice de acidez (Método ASTM D 664) e ácidos graxos livres (ASTM D445).

As curvas termogravimétrica (TG/DTG) foram obtidas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, CETENE, em Recife-PE. O equipamento adotado foi um analisador térmico, marca TGA50, sob condições de análise: dinâmica, cadinho de alumina, 10 mg da amostra, atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup>, razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, no intervalo de temperatura de 25 a 1000 °C.

As curvas referentes à Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, CETENE, em Recife-PE. O equipamento adotado foi o NETZSH5, modelo Jupiter STA449F3, com amostras de 10 mg. O intervalo de 25 a 1000 °C, com taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> e fluxo de 20 mL. min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>.

Espectrometria de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR): Os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de biodiesel e óleo foram obtidos em um espectrofotômetro BOMEM com transformada de Fourier Bruker, modelo MB-100M, com pastilhas de KBr, prensadas sob vácuo. Cobrindo uma região espectral de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com 32 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização Físico-química

O óleo residual de fritura tratado foi caracterizado quanto à sua acidez e ácidos graxos livres. Os resultados expressos em médias de três repetições estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1 Propriedades físico-químicas do óleo residual de fritura tratado

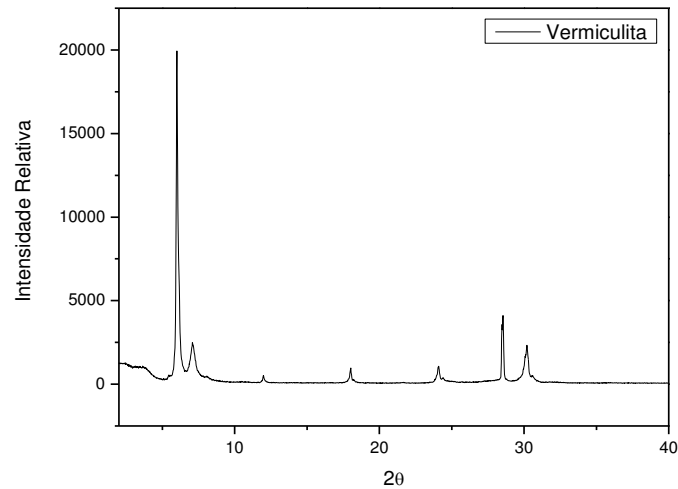
Análises	Valores
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,06 ± 0,01
Ácidos Graxos Livres (%AGL)	0,11 ± 0,05

A literatura científica, não aborda especificações vigentes, no Brasil que regule as condições ideais para o aproveitamento parcial ou total do óleo de fritura para a fabricação de produtos. No entanto, para o biodiesel, se preconiza que efetue pelo menos o pré-tratamento do referido óleo de fritura.

Como o método adotado neste trabalho foi a hidroesterificação, então, as propriedades de índice de acidez e a quantidade de ácidos graxos livres, inicialmente, não foram empecilhos para a síntese do biodiesel. Analisando a síntese do biodiesel, é possível argumentar que a esta síntese obteve rendimento reacional de 66,65 %, partindo de 100 g de biodiesel. Ou seja, o rendimento do biodiesel foi calculado como sendo a massa de biodiesel pesada depois da reação em função da massa de óleo empregada na hidroesterificação,  $\text{Rendimento (\%)} = (\text{Massa biodiesel} * 100 / \text{Massa óleo empregada})$  (OLIVEIRA et al, 2012).

O difratograma de raios X do catalisador ilustrado na Figura 2, contém um pico de maior intensidade, correspondente a família de planos 002, correspondendo a uma distância interlamelar igual a 14 Å, valor consistente com a observada na literatura para a vermiculita..

Figura 2 Difratoograma de raios-X da vermiculita *in natura*.



Após a síntese do biodiesel por reação de hidroesterificação, efetuaram-se as devidas caracterizações físico-químicas, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 Análise físico-química do biodiesel obtido

Análises	Valores do Biodiesel	Especificação (ANP)*
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,61 ± 0,05	0,5
Ácidos Graxos Livres (%AGL)	1,80 ± 0,05	-

\*RESOLUÇÃO ANP N° 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014. (-) Não citada na Resolução.

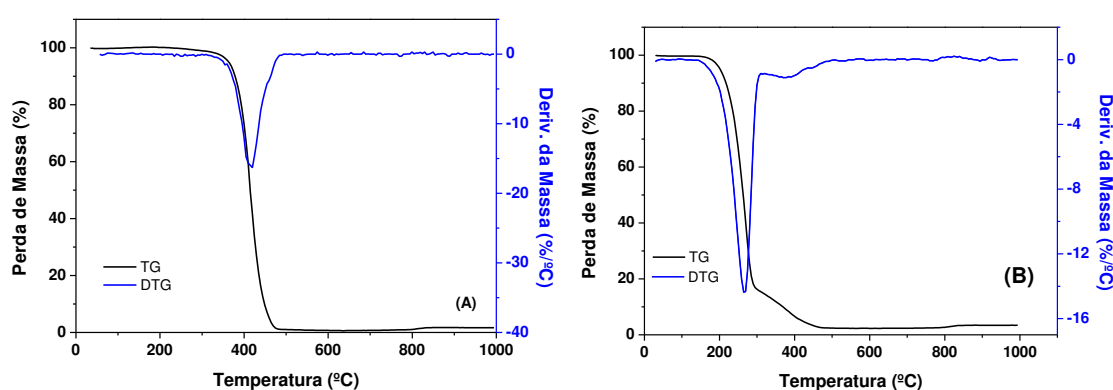
De acordo com os dados da Tabela 2, pode ser observado que o índice de acidez apresentou-se acima do limite permitido pela Resolução da ANP N° 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014. E, a quantidade de ácidos graxos livres (AGL) em relação ao óleo de fritura, obteve valores mais elevados. Tal fato sugere a possível presença de umidade que pode ter contribuído para acidificação, e liberação dos AGL no biodiesel, ou até mesmo, hidrólise parcial dos glicerídeos. Interferindo até mesmo no rendimento da reação. Tais observações também podem ser relatadas por Vieira et al (2018) e Moura (2010), visto que ambos que estudaram condições distintas de conversão de óleos vegetais utilizando a esterificação.

## 4.2 Caracterização do Perfil Térmico (TG/DTG/DSC) e FTIR do óleo e biodiesel de fritura

### 4.2.1 Análise Termogravimétrica (TG e DTG)

As curvas TG/DTG do óleo residual de fritura e do biodiesel derivado de óleo de fritura etílico foram obtidas a uma razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em atmosfera de nitrogênio e apresentaram as seguintes decomposições térmicas, conforme Figura 3 (a-b).

Figura 3 Curvas de TG/DTG do (A) Óleo de Fritura e do (B) Biodiesel



De acordo com os dados expostos na Tabela 3, o óleo de fritura apresentou apenas uma etapa de decomposição, sendo atribuída provavelmente a presença de ácidos graxos saturados remanescentes do processo de fritura, com perda de massa de 98,52% e temperatura inicial de 310 °C. Enquanto que, para o biodiesel de óleo de fritura, este se desdobrou em duas etapas de decomposição, sendo a primeira provavelmente, correspondente à volatilização dos ésteres etílicos, com 83,1% de perda de massa, entre 156 a 290 °C, indicando a conversão em monoacilglicerídeos, e na segunda etapa, entre 291 a 473 °C indicando à conversão de produtos mais estáveis termicamente, correspondente a presença de traços de diacilglicerídeos e/ou triacilglicerídeos não convertido em ésteres de ácidos graxos etílicos. Perfazendo uma perda de massa de 14,3%.

Tabela 3 Dados das Curvas de TG/DTG do Óleo de Fritura e do Biodiesel

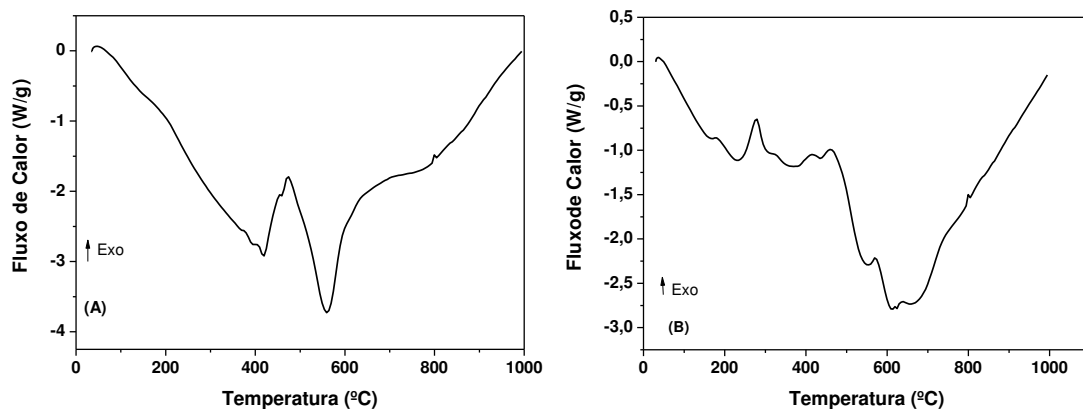
TG	Amostras	Etapas	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
	Óleo de Fritura	1	310 - 480,5	98,52	1,48
Biodiesel	1 2	155,9 – 291	83,1	2,6	
		291 – 473,7	14,3		
DTG	Amostras	Etapas	Temperatura Máxima (°C)		
	Óleo de fritura	1	418		
	Biodiesel	1	266		
2		383			

Analisando a curva de DTG do óleo de fritura, é possível inferir que a temperatura de decomposição máxima da etapa de principal foi de 418 °C, enquanto que, para o biodiesel, observaram-se duas temperaturas máximas de pico, em 266 °C e 383 °C, respectivamente, primeira e segundo estágio de decomposição. Este dado está em consonância com a análise termogravimétrica do biodiesel. Ao comparar as curvas TG das amostras verifica-se que os biodieseis decompõem-se em temperaturas menores do que o óleo de soja, demonstrando ser mais volátil, e, conseqüentemente, menos estáveis (CANDEIA, 2008).

#### 4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Curvas referentes à Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do óleo de fritura e do biodiesel, conforme ilustrado na Figura 4 (a-b) foram realizadas com o objetivo de investigar as variações de energia nas transições físicas e/ou químicas ocorridas durante o processo de decomposição.

Figura 4 Curvas de DSC do (A) óleo de Fritura e do (B) Biodiesel





Pode ser visto na Tabela 4, que tanto o óleo de fritura como o biodiesel apresentou três transições entálpicas similares às obtidas por Conceição (2007), o qual variou de 417 a 558 °C para o óleo de fritura e de 228 a 611 °C para o biodiesel metílico, sendo que as endotérmicas podem ser atribuídas à volatilização de ésteres dos seus componentes presentes nas suas respectivas amostras, enquanto que a exotérmica à combustão de ácidos graxos oxidados de produtos formados.

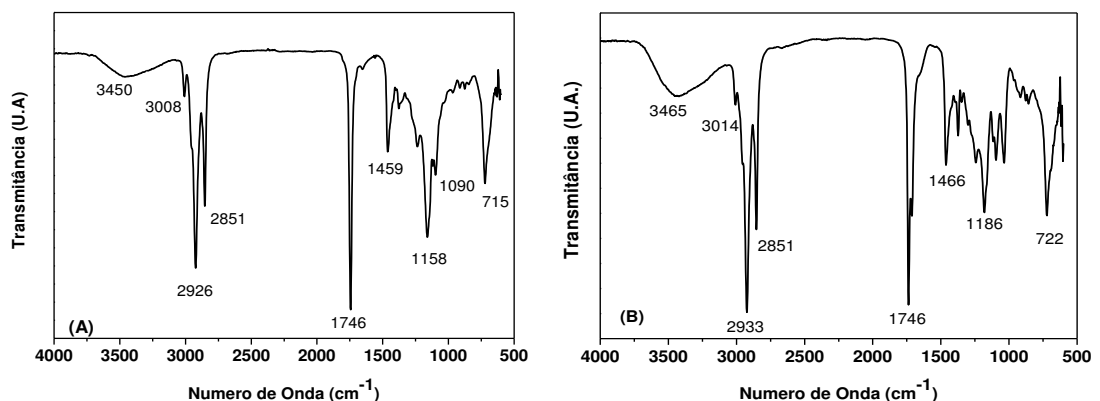
Tabela 4 Dados das Análises de DSC do Óleo de Fritura e do Biodiesel

Amostras	Transição	Temperatura de Pico (°C)	Entalpia $\Delta H$ (W.g <sup>-1</sup> )
Óleo de Fritura	1 (endo)	417	2,90
	2 (exo)	471	-1,10
	3 (endo)	558	1,95
Biodiesel	1 (endo)	228	1,45
	2 (exo)	273	-0,63
	3 (endo)	611	1,85

#### 4.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 5a e 5b apresentam os espectros na região do infravermelho correspondente ao óleo de fritura e seu biodiesel respectivamente.

Figura 5 Espectros de FTIR do Óleo residual (A) e do Biodiesel de fritura (B).



As análises apontam que ambos os espectros, tanto do óleo de fritura (Figura 5a) como do biodiesel (Figura 5b), mostram semelhanças nas bandas vibracionais. Para tanto, podem ser observadas, as principais bandas de absorção, em ambos: Na região entre 3600 a 3300, presença de uma banda vibracional larga de porte médio, correspondente a estiramento de

grupo OH, acreditando-se que ambas as amostras do óleo de fritura e do biodiesel estavam com umidade; Na região em torno de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , estiramento de CH atribuído a alcenos; estiramento assimétrico de grupo de moléculas que possuem radicais carbônicos de cadeia longa, ou seja, moléculas que contém vários grupos  $(\text{CH}_2)_n$  nas regiões em  $2926$  e  $2851\text{ cm}^{-1}$ , para o óleo de fritura e em  $2933$  e  $2851\text{ cm}^{-1}$  para o biodiesel; na região de  $1746\text{ cm}^{-1}$ , estiramento de grupo carbonila,  $\text{C}=\text{O}$ , referente ao grupo do éster; deformação angular de CH em alcanos na região de  $1459\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5a) e  $1466\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5b); estiramento da ligação C-O de éster em  $1158\text{ cm}^{-1}$  para o óleo de fritura e  $1186\text{ cm}^{-1}$  para o biodiesel; deformação angular de CH em  $715\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5a) e  $722\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5b) (PAVIA et. al., 2010; SILVESTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2012). Tais bandas de absorção vibracionais identificadas nas amostras estão em consonância com Oliveira et. al. (2006) e Silva (2011).

## 5 CONCLUSÕES

As condições reacionais atribuídas neste estudo, por meio da reação de hidroesterificação do óleo de fritura em biodiesel, nos permitiram observar uma pequena elevação na acidez do biodiesel, sugerindo traços de glicerídeos no produto final. No entanto, pode-se relatar que o índice de conversão de ésteres etílico (biodiesel) foi de 83,1%, tendo 66,65% de rendimento reacional, ambos significativos.

Por conseguinte, acredita-se que o método de hidroesterificação, utilizando como catalisador heterogêneo, a vermiculita, mostrou-se viável em termos de conversão, embora requeira um estudo mais aprofundado manipulando as condições reacionais.

## REFERÊNCIAS

ABRELPE. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

**Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2016**. 2017. Disponível em:

<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2016.pdf> Acessado em: 16 de fev. 2018.

AHMAD, A.; BUANG, A.; BHAT, A. H. Renewable and sustainable bioenergy production from microalgal co-cultivation with palm oil mill effluent (POME): A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 214-234, 2016.

ALBERICI, R. M.; de SOUZA, V.; de SÁ, G. F.; MORELLI, S. R.; EBERLIN, M. N.;

DARODA, R. J., Used Frying Oil: A Proper Feedstock for Biodiesel Production?, **Bioenergy Research**, v. 5, p. 1002-1008, 2012.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. 2012. **O biodiesel obrigatório**. Disponível em: <url: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em mar. 2017.

ARAÚJO, C. D. M. de; ANDRADE, C. C. de; SILVA, E. de S.; DUPAS, F. A. Biodiesel production from used cooking oil: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 445-452, 2013.

AZEREDO, W. A. **Otimização da produção de biodiesel metílico a partir de óleos de fritura residuais (OFR)**. 2014. 166 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química – PGQ, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2014.

BEZERRA, J. M.; BATISTA, R. O.; DA SILVA, P. C. M.; MORAIS, C. T. da S. L.; FEITOSA, A. P. Aspectos econômicos e ambientais da exploração salineira no estado do rio grande do norte. **Engenharia Ambiental, Espírito Santo do Pinhal**, v. 9, n. 2, p. 003-020, maio/jun. 2012.

BRASIL. **LEI N 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005**. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providência. Disponível em [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2004-2006/2005/lei/111097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/lei/111097.htm). Acesso em 01/03/2016.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. 2008. 132p. Tese Doutora em Química. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. PB.

CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES, V. J.; ARAÚJO, A. S.; FARIAS, M. F.; SANTOS, I. M.G.; SOUZA, A. G. Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel. **Energy Fuels**, v.21, n. 3, p 1522–1527, 2007.

CORRO, G.; SÁNCHEZ, N.; PAL, U.; BAÑUELOS, F. Biodiesel production from waste frying oil using waste animal bone and solar heat. **Waste Management**, v. 747, p. 105-113, 2016.

CHOE, E.; MIN, D.B. Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. **Journal of Food Science**. v. 72, n 5, 2007.

DE PAULO, A. A.; COSTA, R. S. da; RAHDE, S. B.; VECCHIA, F. D.; SEFERIN, M.; SANTOS, C. A. dos. Performance and emission evaluations in a power generator fuelled with Brazilian diesel and additions of waste frying oil biodiesel. **Applied Thermal Engineering**, v. 98, p. 288-297, 2016.

DIYAUDDEEN, B.H., AZIZ, A.R.A., DAUD, W.M.A.W., CHAKRABARTI, M.H., Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: A Review. **Process Saf. Environ. Prot.** 90, 164-179, 2012.

DOS SANTOS, L. K.; HATANAKA, R. R.; OLIVEIRA, J. E.; FLUMIGNAN, D. L. Experimental factorial design on hydroesterification of waste cooking oil by subcritical conditions for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 117, p. 574-580, 2017.

DUPREMINERALS. **O que é vermiculita?** [s.d.] Disponível em: <<http://www.dupreminerals.com/pt/vermiculite/introduction>>. Acesso em: 22/06/2016

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. 2008. 144. Dissertação (Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, 2008.

FELIZARDO, P. M. G. **Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura**. 2003. Relatório de estágio (Licenciatura em Engenharia Química) - QUERCUS, Lisboa.

FOLEY, A; SMYTH, B.H.; PUKŠEC, T.; MARKOVSKA, N.; DUIĆ, N. A review of developments in technologies and research that have had a direct measurable impact on sustainability considering the Paris agreement on climate change. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.68, p. 835-839, 2017.

GERHARDT, T. E.; SILVEIRA, D. T. **Métodos de pesquisa**. Coordenação: UAB/UFRGS e SEAD/UFRGS. Porto Alegre – SC. Editora da UFRGS. p 120. 2009.

KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**. Tese de doutorado programa de pós graduação em Química. Porto Alegre, 2008.

KUNZLER, A. A.; SCHIRMANN, A. **Proposta de reciclagem para óleos residuais de cozinha a partir da fabricação de sabão**. 2011. 38p. Monografia (Gestão Ambiental). UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ, Medianeira, PR.

MANSIR, N.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; RASHID, U.; LOKMAN, I. M. Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 171-182, 2017.

MARZULLO, R. de C. M. **Análise de eco eficiência dos óleos vegetais oriundos da soja e palma, visando a produção de biodiesel**. 2007. 303 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Curso de Engenharia Química, Usp, São Paulo, 2007.

MORETTO, E.; FELT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras na indústria de alimentos**. Varela: São Paulo. 1998.

MOURA, B. S. **Transesterificação Alcalina de Óleos Vegetais para Produção de Biodiesel: Avaliação Técnica e Econômica**. 2010. 166f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, 2010

OLIVEIRA, J. A. B. **O óleo residual de fritura: o descarte**. Publicado em 9 de junho de 2010 no blog Biologia Hardcore. Disponível em:  
<<http://bioconhecer.blogspot.com.br/2010/07/o-oleo-residual-de-frituras-o-descarte.html>>. Acesso em: 22/06/2016.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. **Biodiesel: uma experiência de desenvolvimento sustentável**. 2009. Disponível em: <<http://www.ivig.coppe.ufrj.br/doc/biodiesel.pdf>> Acesso em: junho/ 2010.

OLIVEIRA, J. A. B. de; AQUINO, K. A. da S. **ÓLEO RESIDUAL DE FRITURAS: IMPACTOS AMBIENTAIS, EDUCAÇÃO E SUSTENTABILIDADE NO BIODIESEL E SABÃO**. 2012. Disponível em: <https://ldoih.files.wordpress.com/2012/08/artigo-c3b3leo-residual-de-frituras.pdf>. Acesso em mar 2017.

OLIVEIRA, J. S.; MONTALVÃO, R.; DAHER, L.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. Determination of methyl Ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. **Talanta**, v. 69, p. 1278 – 1284, 2006.

OLIVEIRA DS, FONSECA XDS, FARIAS PN, BEZERRA VS, PINTO CHC, SOUZA LD, SANTOS AGD, MATIAS, LGO. Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de Moringa Oleífera Lam. **HOLOS**, 2012; ano 28, vol 1, p.49-61, ISSN:1807-1600.

PASQUALETTO, A.; BARBOSA, G. N. **Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel**. In. XXXI Congresso Interamericano AIDIS. Santiago, Chile, 12 a 15 de outubro, 2008, 8p.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4ª edição. Tradução de Pedro Barros. Cengage Learning: São Paulo. 2010.

PHAN, A. N.; PHAN, T. M. Biodiesel production from waste cooking oils. **Fuel**. n. 87, 3490–3496, 2008.

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

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. **Rev. Virtual Quim**, v.9, n.1, p.317-369, 2017.

SANTOS, L. K. dos. **Avaliação da Aplicação do Processo de Hidroesterificação na Produção de Biodiesel a partir de Matérias-Primas de Baixa Qualidade.** 2016 136f.

Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2016.

SANTOS, L. K. dos; CALERA, .G. C.; STRINGACI, J. C. T.; VILAÇA, S. M.; VIVIANI, V. E.; FLUMIGNAN, D. L. Estado da arte da aplicação do processo de hidroesterificação na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade. **Revista principia**, n.º 28 - EDIÇÃO ESPECIAL, João Pessoa, PB, p. 178 – 190, 2015.

SILVA, G. de S.; MOURA, M. P.; MIRANDA, A. J. e MENEZES C. A., III Workshop. Brasil - Japão em Energia, Meio-Ambiente e Desenvolvimento Sustentável 23 e 24 de Novembro de 2005 – UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas - Auditório da Faculdade de Ciências Médicas, Potencialidade da Produção de Biodiesel utilizando Óleos Vegetais e Gorduras Residuais.

SILVA, N. de L. da. **Produção de biodiesel: Processo e caracterizações.** 2010. 201 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2010.

SILVA, R. A. O.; SILVA, M. C. C.; SOUSA, H. R. de; SILVA, M. G. O.; SANTOS, M. R. de M. C.; BRANDIM, A. de S. Prospecção tecnológica do uso de argila vermiculita como Adsorvente de contaminantes oleosos em processo de produção do biodiesel. **Cad. Prospec.**, Salvador, v. 8, n. 3, p. 544-551, jul./set. 2015.

SILVA, T. A. R. **Biodiesel de óleo residual: Produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais.** 2011. 151p. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D.J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 7ª Edição. Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro, LTC: Rio de Janeiro. 2012

SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N da.; STUMBO, A. M.; FREITAS, J. C. Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO<sub>2</sub> suportados em cinza de casca de arroz na obtenção de biodiesel. **Química Nova**, v.35, n. 2, p. 268-273, 2012.

SOUZA, R. H. de. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba - *Acrocomia aculeata***. 2007. 236 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Curso de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, São Paulo, 2007.

SUZUKI, N.; OZAWA, S.; OCHI, K.; CHIKUMA, T.; WATANABE, Y.; Approaches for cesium uptake by vermiculite. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, n. 9, p. 1603- 1605, 2013.

UGARTE, J. F. de O.; SAMPAIO, J. A.;FRANÇA, S. C. A. **Rochas e Minerais Industriais**. CETEM, 2a Edição. 2008. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br>. Acesso em mar 2017.

UGARTE, J. F. O; MONTE, M. B. M. **Estudo da Vermiculita como adsorvente de óleo e metal passado**. Centro de Tecnologia Mineral - Ministério da Ciência e Tecnologia - Rio de Janeiro – 2004.

VALENTE, O. S.; PASA, V. M. D.; BELCHIORC, C. R. P.; SOBRÉ, J. R. Exhaust emissions from a diesel power generator fuelled by waste cooking oil biodiesel. **Science of the Total Environment**, v. 431, n.1, p. 57–61, 2012.

YAKKOB, Z.; MOHAMMAD, M., Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, p. 84–193, 2013.

VIEIRA, J. S. C.; SOUSA, T. L.; ROSAS, L. S; LIMA, A, L.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. **Quim. Nova**, Vol. 41, No. 1, 10-16, 2018



XIA, Y.; TANG, Z. A novel perspective for techno-economic assessments and effects of parameters on techno-economic assessments for biodiesel production under economic and technical uncertainties. **RSC Advances**, v. 7, p. 9402–9411, 2017. DOI: 10.1039/c6ra25754b

ZHANG, J.; JIANG, L. Acid-catalyzed esterification of *Zanthoxylum bungeanum* seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, p.8995–8998, 2008.

WEGRZYN, A.; CHMIELARZ, L.; ZJEZDZALKA, P.; JABLONSKA, M.; KOWALCZYK, A.; ZELAZNY, A.; MICHALIK, M. Vermiculite-based catalysts for oxidation of organic pollutants in water and wastewater. **Acta Geodynamica et Geomaterialia**, v. 10, n. 3, p. 341-352, 2013.

IE. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World energy outlook 2011**. Paris, 2011.