

Artigo

Purificação de Glicerina Residual Obtida na Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Residuais**Lopes, A. P.; Canesin, E. A.; Suzuki, R. M.; Tonin, L. T. D.; Palioto, G. F.; Seixas, F. L.***Rev. Virtual Quim.*, 2014, 6 (6), 1564-1582. Data de publicação na Web: 2 de novembro de 2014<http://www.uff.br/rvq>**Purification of Residual Glycerol Obtained in Biodiesel Production from Waste Oils**

Abstract: Domestic production of biodiesel is becoming increasingly widespread, via transesterification processes; it generates a significant amount of glycerol that can become available in various sectors of national industry providing that it has a level of compatible purity. This paper presents a purification route for glycerin obtained in alkaline methyl transesterification of waste oils and soybean oils of animal origin obtained from commercial rotisserie processes. The residual oils were characterized as acid, peroxide, saponification and iodine values, as well as viscosity and ash contents; after obtaining the residual glycerine from biodiesel it was subjected to processes of pre-purification through washing with solvent, acidification and neutralization, followed by purification with active charcoal and cationic and anionic resins. After the process of purification the glycerin samples were characterized by glycerol content, alkalinity, ash, chloride, color and moisture, obtaining as the best result for glycerol content 94.19 ± 1.46 for glycerin obtained from soybean oil used.

Keywords: Waste oils; transesterification methods; glycerol; biodiesel.

Resumo

A produção nacional de biodiesel em crescente expansão, através de processos de transesterificação, gera uma quantidade expressiva de glicerol que pode ser aproveitado em diversos setores da indústria nacional desde que apresente um teor de pureza compatível. Este trabalho apresenta uma rota de purificação de glicerina obtida em processo de transesterificação alcalina metílica de óleos residuais de soja e óleos de origem animal obtidos em assadores comerciais. Os óleos residuais foram caracterizados quanto a índice de acidez, peróxido, saponificação e iodo, além da viscosidade e do teor de cinzas, após a obtenção do biodiesel a glicerina residual foi submetida a processos de pré-purificação através de lavagem com solvente, acidificação e neutralização, seguida de purificação com carvão ativo e resinas catiônicas e aniônicas. Após a purificação as amostras de glicerina foram caracterizadas pelo teor de glicerol, alcalinidade, teor de cinzas, cloretos, umidade e cor, obtendo como melhor resultado um teor de glicerol de $94,19 \pm 1,46$ obtido na glicerina proveniente de óleo de soja usado.

Palavras-chave: Óleos residuais; métodos de transesterificação; glicerina; biodiesel.

* Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Química. Av. Colombo 5790, CEP 87020-900, Maringá-PR, Brasil.

✉ ana-quimica@hotmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20140102](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140102)

Purificação de Glicerina Residual Obtida na Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Residuais

Ana Paula Lopes,^{a,*} Edmilson Antonio Canesin,^b Rúbia Michele Suzuki,^b
Lilian Tatiani D. Tonin,^b Graciana F. Palioto,^b Fernanda L. Seixas^b

^a Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Química. Av. Colombo 5790, CEP 87020-900, Maringá-PR, Brasil.

^b Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana, Rua Marcílio Dias, 635, CEP 86812-460, Apucarana-PR, Brasil.

* ana-quimica@hotmail.com

Recebido em 4 de maio de 2014. Aceito para publicação em 2 de novembro de 2014

1. Introdução

2. Metodologia

- 2.1. Análises físico-químicas dos óleos
- 2.2. Síntese de biodiesel
- 2.3. Preparo das amostras de glicerina
- 2.4. Caracterização das amostras de glicerina

3. Resultados e Discussão

- 3.1. Análise dos óleos usados como matéria prima
- 3.2. Caracterização da glicerina bruta
- 3.3. Caracterização da glicerina pré-purificada
- 3.4. Tratamento da glicerina com resinas trocadoras de íons
- 3.5. Caracterização da glicerina purificada

4. Conclusões

1. Introdução

O biodiesel é uma fonte alternativa em substituição ao óleo diesel derivado do petróleo. Devido aos incentivos governamentais, atualmente a produção de biodiesel possui grande escala e demanda, pois o mesmo é adicionado ao diesel de petróleo em proporção de 6% (B6) da mistura

e passará para 7% (B7) até novembro de 2014. Em 2013 o total de biodiesel consumido no Brasil chegou a 2,9 bilhões de litros. A mudança para o B7 (mistura de 7 %) faria a demanda obrigatória por biodiesel crescer 40 %.¹ Dessa forma, cresce um fator preocupante frente a este acelerado crescimento, o destino do glicerol excedente, visto que para cada tonelada de biodiesel obtido são gerados cerca de 100 kg de glicerol, provocando efeitos adversos à

economia do biodiesel. Neste contexto, teme-se que o excesso de glicerina produzida, a qual pode provocar um elevado nível de poluição, possa ser descartada de maneira irresponsável no ambiente.²

A glicerina quando é obtida a partir da reação de transesterificação, precisa ser purificada, sendo as principais impurezas o catalisador, álcool (etanol ou metanol), ácidos graxos, óleo residual, ésteres, água, sabões e sais, que lhe conferem um baixo valor.² Quando purificada, com aproximadamente 99 % de glicerol, é uma matéria prima de alto valor, pois pode ser empregada em uma ampla variedade de produtos como cosméticos, fármacos, indústria têxtil, tintas, alimentos, entre outros, todavia seu uso depende do seu grau de pureza, que deve estar usualmente acima de 95 %. A glicerina bruta, resultante do processo de produção de biodiesel, apresenta cerca de 30 % de impurezas, e são necessários complexos processos para que essa matéria prima alcance tal grau de pureza visando aplicação industrial.^{3,4} Essas impurezas dependem da natureza das oleaginosas e do tipo de catálise empregada na preparação do biodiesel.⁴

Para ser comercializada, a glicerina obtida pela reação de transesterificação deve passar por um processo de refino, que geralmente é realizado por destilação, seguida por tratamento com carvão ativo. Em alguns casos o refino é realizado por processos de troca iônica.⁵ A destilação é o método mais utilizado nos processos de purificação da glicerina e deve ser feita à alto vácuo, de 0,600 a 1,330 kPa absoluto. A temperatura utilizada não deve ultrapassar 204 °C, a fim de prevenir a polimerização e a decomposição da glicerina em acroleína.^{3,4,6}

O método de purificação por troca iônica vem recebendo grande aceitação por sua simplicidade nas operações e baixo consumo de energia.⁷ A purificação por troca iônica envolve a passagem do material filtrado através de sucessivos leitos de cátion forte e ânion fraco, ou em uma mistura desses leitos. A unidade de troca iônica opera eficientemente com soluções diluídas a uma

concentração de aproximadamente 30 % a temperatura ambiente ou 40 % a 80 °C, onde a glicerina deve ser alimentada livre de turbidez e de materiais coloidais. A passagem através das resinas elimina sais, ácidos graxos livres, impurezas que conferem cor e odor, entre outras impurezas minerais presentes. A concentração subsequente da solução de glicerina purificada se dá pela evaporação do solvente.⁷

Neste trabalho apresenta-se uma rota de purificação da glicerina bruta obtida a partir da produção de biodiesel de óleo de soja novo e dos seguintes óleos residuais: óleo de soja de frituras domésticas, óleo de origem animal (mistura de óleo bovino e suíno) e óleo de frangos provenientes de assadouros comerciais.

2. Metodologia

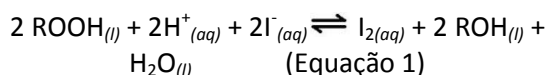
2.1. Análises físico-químicas dos óleos

Os óleos residuais utilizados para produção do biodiesel passaram por um pré-tratamento em duas etapas: uma filtração em peneira (mesh 60) para remoção de sólidos, e nova filtração em papel de filtro com sulfato de sódio anidro para remoção da umidade. Esse procedimento não foi realizado para a amostra de óleo de soja novo. Para a caracterização dos óleos, foram realizadas análises físico-químicas de: acidez,⁸ índice de peróxido,⁹ índice de saponificação,⁹ índice de iodo,¹⁰ viscosidade¹¹ e cinzas sulfatadas.⁴

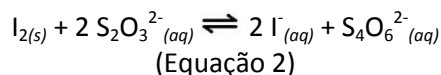
Determinação da acidez – Titulou-se em triplicata cerca de 0,1000 g \pm 0,1 mg de cada amostra de óleo dissolvidos em 10,0 mL de etanol, com solução de hidróxido de potássio 0,01 mol L⁻¹, padronizada com solução padrão de biftalato de potássio 0,02 mol L⁻¹ e 2 gotas de fenolftaleína a 1 % como indicador, realizando-se também um branco com etanol apenas.¹²

Determinação do índice de peróxido – Solubilizou-se cerca de 5,0000 g \pm 0,1 mg da

amostra de óleo residual, em 30,0 mL de uma mistura de ácido acético:clorofórmio (3:2 v/v) em erlenmeyer com rolha, adicionou-se excesso de iodeto na amostra, este reagiu com os peróxidos presentes para formação de I_2 (Equação 1).



Na forma de I_2 a solubilidade em água é baixa, mas com excesso de iodeto ocorre a formação de triiodeto (I_3^-) que é muito solúvel. O iodo formado foi titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,01 mol L⁻¹ na presença solução de amido 0,70 % (m/v) como indicador (Equação 2).



As amostras foram conservadas ao abrigo da luz, tampadas e na temperatura de 20 °C em estufa termostaticada (Marca Solab – DBO 20) durante o procedimento minimizando as perdas de iodo, e consequentes erros de titulação.^{13,14,15}

Índice de Saponificação – Em um balão de fundo chato de capacidade 100 mL, foi pesado aproximadamente 0,50 g de amostra, em seguida adicionou-se 30 mL de solução de potassa alcoólica em excesso. Logo após deixou-se sob aquecimento por 1 h e 30 min sob refluxo, onde após esse tempo esperou-se o completo resfriamento. As amostras foram tituladas com solução padronizada de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1,0 mol L⁻¹, utilizando fenolftaleína como indicador.⁹

Índice de Iodo – Pesou-se, em um erlenmeyer de 500 mL, cerca de 0,5000 g da amostra de óleo que foi dissolvida em 20,0 mL de hexano, em seguida foi adicionado, com pipeta volumétrica, 20,0 mL do reagente de Wijs, o conteúdo foi cuidadosamente agitado, tampado e colocado em estufa ao abrigo da luz, por 1 h a 25 °C. Após o tempo

adicionou-se 20,0 mL de iodeto de potássio 15,0 % (m/v) e 100,0 mL de água destilada, a amostra foi então titulada com uma solução de tiosulfato de sódio, previamente padronizado com dicromato de potássio, utilizando-se uma solução de amido solúvel 0,5 % (m/v) como indicador.⁹

Viscosidade - Utilizou-se um viscosímetro microprocessado (QUIMIS, modelo Q860M26). Para garantir a temperatura do óleo durante a medida acoplou-se um sistema de circulação ultra termostaticado (SOLAB), para estabilização da temperatura das amostras em 40,0 ± 0,1 °C. O equipamento foi previamente calibrado através de um padrão de glicerina p.a. (Vetec, 99,9 % de pureza), conforme recomendação do fabricante.

Determinação do teor de cinzas sulfatadas – Utilizou-se um cadinho que inicialmente foi aquecido em mufla a 550 °C e resfriado em um dessecador, após foi pesado com precisão de 0,1 mg. Em seguida foram pesados cerca de 5,0 g de amostra de óleo no cadinho previamente tarado. Já com a amostra foram aquecidos lentamente em chapa de aquecimento até um resíduo escuro, o qual foi então colocado em mufla e incinerado a 550 °C por uma hora. Após esse tempo o cadinho foi retirado da mufla e colocado em um dessecador para esfriar e em seguida foi pesado com precisão de 0,1 mg. Novamente foi colocado na mufla e aquecido até a temperatura de incineração ser alcançada, por um tempo de 15 min. Após atingir o tempo estimado, foi retirado da mufla, resfriado em dessecador e pesado novamente.⁴

2.2. Síntese de biodiesel

O biodiesel foi sintetizado por transesterificação com cerca de 300,0 g de cada óleo através da catálise básica, para a qual se dissolveu hidróxido de potássio em metanol anidro (1,25 % m/v). A reação ocorreu observando-se uma razão molar de

6:1 do metanol sob refluxo, com agitação de 800 rpm através de um agitador magnético com aquecimento e temperatura controlada em 60 ± 2 °C durante 20 min.¹⁶

Após a transesterificação, as misturas foram deixadas em repouso por 10 min para decantação em funil de separação do tipo pera de 500,0 mL (Figura 1-a). A fase de glicerina com excesso de metanol foi separada e a fase de ésteres foi lavada, inicialmente com 200 mL de solução aquosa a 2,0 % de ácido acético a 80 °C e posteriormente por mais duas vezes com 200 mL de água destilada a 80 °C com agitação no funil. Após a decantação completa da fase aquosa ao final da última lavagem por uma hora, o biodiesel foi filtrado através de coluna com sulfato de sódio anidro e armazenado em frascos de vidro âmbar a temperatura ambiente.

2.3. Preparo das amostras de glicerina

Pré-purificação da glicerina bruta

A maioria das impurezas contidas na glicerina é originada de ácidos graxos produzidos por processos de decomposição do óleo neutro. Alguns ácidos graxos voláteis se associam com bases utilizadas na transesterificação, formando sais solúveis que diminuem a qualidade da glicerina bruta, sendo necessárias etapas de pré-purificação.⁴

a) Lavagem com solvente – Após a separação da glicerina do biodiesel, a mesma foi pesada e transferida para um funil de decantação onde foram adicionados cerca de 30 mL de hexano, o funil foi tampado e agitado. A mistura permaneceu em repouso para separação das fases (Figura 1-b). Esta

etapa visou à extração de resíduos de ésteres e triacilgliceróis que estavam presentes na glicerina. Após a separação das fases o hexano foi recuperado por rotaevaporação, pesando-se o resíduo de ésteres e triacilgliceróis.

b) Acidificação – A glicerina resultante da lavagem com solvente foi então aquecida a 60 °C e titulada, lentamente, com ácido sulfúrico (H_2SO_4) $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ até pH=4, utilizando fita indicadora de pH para controle (Figura 1-c). O ácido sulfúrico reage com os sabões presentes na mistura formando ácidos graxos livres. A glicerina deposita-se na fase inferior e os ácidos graxos na fase superior, sendo então separados (Figura 1-d).⁵ Uma centrifugação do conteúdo acidificado, mais especificamente a fase mais densa, foi realizado em uma Centrífuga SOLAB a 5000 rpm por 5 min, para melhorar o rendimento da glicerina bruta.

c) Neutralização – Após a separação do sistema trifásico (Figura 1-d) a glicerina bruta foi neutralizada a temperatura ambiente com adição lenta de NaOH $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ até pH entre 6,5 e 7,5 utilizando fitas indicadoras para controle do pH final. Em seguida foi centrifugada para nova separação dos sais formados, utilizando a técnica descrita no item *b*.

d) Salting-outing – Corresponde à fase final da pré-purificação, que também é conhecida como precipitação por anti-solvente, é um método rápido e simples no qual se adicionou etanol na proporção 2:1, em relação ao volume de glicerina e centrifugou-se a mistura para separação do precipitado. O solvente da mistura (etanol) foi removido por rotaevaporação e foi armazenado para posteriormente ser reutilizado.⁵

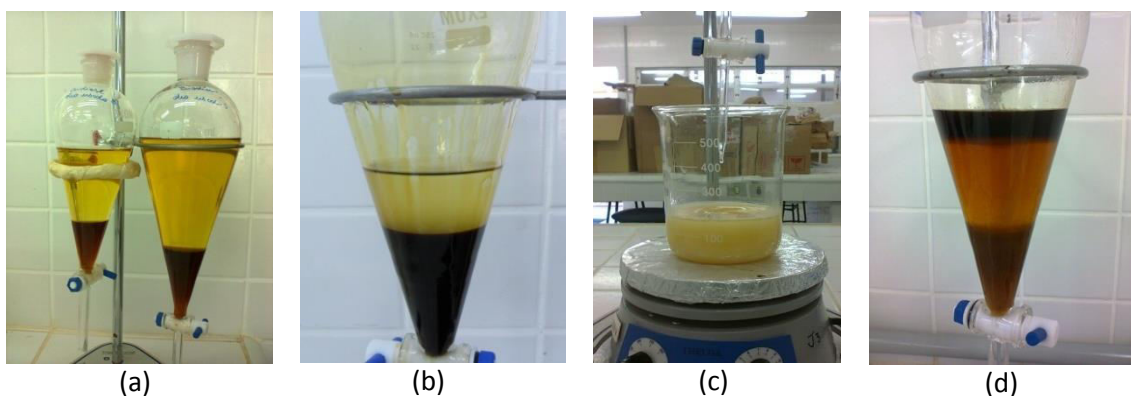


Figura 1. (a) Separação da glicerina do biodiesel. (b) Lavagem com solvente da glicerina obtida. (c) Processo de acidificação. (d) Sistema trifásico após acidificação

Purificação da glicerina bruta

a) Tratamento com carvão ativado – Foi utilizado carvão ativado granular da marca VETEC para a remoção de pigmentos, odor, e para adsorver parte dos possíveis íons metálicos presentes. Os ensaios foram realizados em sistema batelada adicionando-se a 50 mL da solução de glicerina cerca de 3,0 g de carvão ativado, deixando sob agitação magnética por 1 h. A remoção do carvão ativado da solução foi feita por filtração a vácuo.

b) Processo de purificação com troca iônica – As resinas utilizadas foram Amberlite IRA120 Na (Catiônica) e Amberlite IRA410 Cl (Aniônica), ambas da marca VETEC. As resinas foram ativadas por um tempo de 45 min, utilizando-se para resina catiônica, solução HCl 5 % e para resina aniônica NaOH 3 %. Os ensaios foram realizados passando a solução, primeiramente pela resina catiônica e em seguida pela resina aniônica, avaliando-se seu efeito em cada resina individualmente

através da determinação da condutividade elétrica da solução de glicerina, utilizando-se um condutímetro digital marca Tecponton modelo mCA-150.¹⁷

Para avaliação de um melhor desempenho das resinas e conseqüentemente obtenção de glicerina de melhor qualidade foram efetuados três processos de troca iônica, denominados processos 1, 2 e 3. Todas as amostras de glicerina foram submetidas ao processo 1 (Figura 2) e apenas as amostras de glicerina provenientes do biodiesel obtido de óleo residual de soja foram submetidas aos processos 2 e 3 (Figuras 3 e 4). Em todos os processos partiu-se de amostras de glicerina diluídas em água destilada a uma concentração média de 33 % de glicerina pré-purificada.

No processo 1, cada solução de glicerina ficou em contato direto com cada resina, sob agitação constante de 150 rpm (Figura 2), à temperatura ambiente, sendo a condutividade da solução monitorada a cada 20 min para avaliação da saturação da resina.

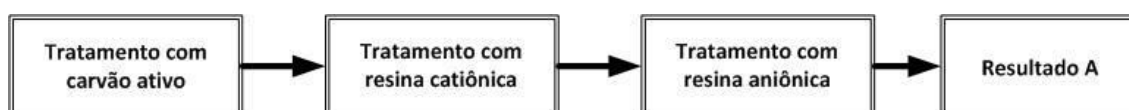


Figura 2. Tratamento realizado em todas as amostras de glicerina - Processo 1

Nos processos 2 e 3 (Figuras 3 e 4) o procedimento foi o mesmo utilizado no processo 1, porém o monitoramento da condutividade foi realizado a cada 10 min para avaliação da saturação das resinas. O produto final de cada processo foi filtrado a

vácuo para separação da solução de glicerina e da resina, em seguida o solvente (água) foi evaporado da solução utilizando-se um evaporador rotativo. O produto resultante da evaporação foi identificado como glicerina purificada.



Figura 3. Tratamento realizado nas amostras de glicerina provenientes de óleo de soja usado - Processo 2

Após sua utilização, as resinas foram regeneradas com solução de NaCl 10 %, ficando em contato com a solução salina por

uma hora sob agitação magnética de 150 rpm à temperatura ambiente, podendo ser novamente ativadas para posterior utilização.

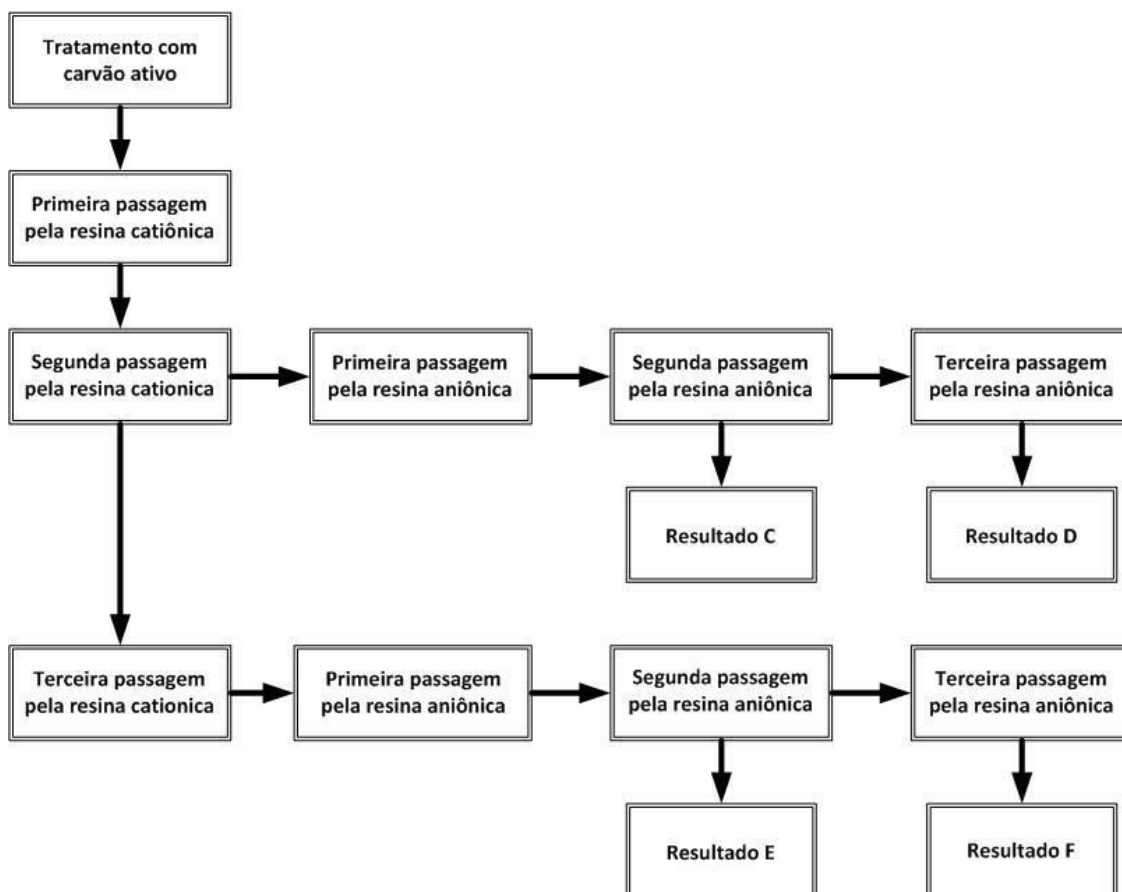


Figura 4. Tratamento realizado nas amostras de glicerina provenientes de óleo de soja usado - Processo 3

2.4. Caracterização das amostras de glicerina

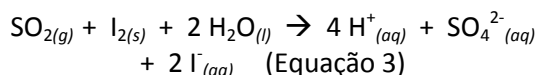
Determinação do glicerol – Foi realizada utilizando-se o método do periodato de sódio que consiste na diluição da amostra previamente pesada, em água destilada, adição de verde de bromocresol como indicador, seguida de acidificação com ácido sulfúrico 0,10 mol L⁻¹, até pH=4, neutralização com hidróxido de sódio 0,05 mol L⁻¹ até o aparecimento da coloração azul e adição de 10,0 mL de periodato de sódio 60,0 g L⁻¹. A amostra foi mantida no escuro por 30 min em seguida adicionados 1,0 mL de etilenoglicol 99,5 % e novamente no escuro por mais 20 min. Logo após a amostra foi diluída a um volume de 30,0 mL com água destilada e titulou-se com hidróxido de sódio 0,125 mol L⁻¹, sob agitação magnética, com auxílio de pHgâmetro para determinação do pH final de titulação de 6,5.⁴

Determinação de cloretos – Foram titulados, em triplicata, aproximadamente 0,5000 g de cada amostra, diluídas em 10,0 mL água destilada, com solução de nitrato de prata 0,01 mol L⁻¹ previamente padronizada com solução padrão cloreto de sódio 0,01 mol L⁻¹. Foi adicionado como indicador 1,0 mL de cromato de potássio a 5 % (m/v) na amostra diluída, em seguida efetuou-se a titulação até o aparecimento da coloração avermelhada, que indica o ponto final da titulação, realizou-se também um branco com água destilada.¹⁸

Determinação da alcalinidade – Titulou-se, em triplicata, cerca de 0,5000 g de cada amostra, diluídas em 10,0 mL água destilada, com solução de ácido sulfúrico 0,01 mol L⁻¹ previamente padronizada com solução padrão carbonato de sódio 0,0100 mol L⁻¹. Usou-se como indicador 3 gotas de verde de bromocresol na amostra diluída, em seguida efetuou-se a titulação até o aparecimento da coloração verde, que indica o ponto final da titulação. Foi realizado também um branco da água destilada.¹⁹

Determinação do teor de água pelo

método de Karl Fisher – Utilizou-se a titulação de Karl-Fischer para a determinação do teor de água, através de um titulador semi-automático (QUIMIS modelo Q349).²⁰ O método é baseado na titulação potenciométrica, com detecção por eletrodo de platina. A reação clássica de Karl Fischer é baseada na reação de Bunsen usada para determinação de dióxido de enxofre em solução aquosa (Equação 3).^{14,21}



O reagente Karl-Fischer é composto de iodo, dióxido de enxofre e metanol, sem piridina (marca Vetec) sendo a estequiometria da reação entre água e iodo na razão 1:1, usando-se como solvente clorofórmio/metanol (3:1 v/v). Inicialmente calibrou-se o reagente de Karl Fischer com cerca de 20 µL de água, usando-se micro seringa previamente aferida em balança com precisão de 0,1 mg. Em seguida foram tituladas amostras de glicerina em triplicatas com cerca de 0,2000 ± 0,1 mg, com a inserção da amostra diretamente no copo reator para evitar umidade.

Determinação do teor de sódio (Na⁺) e potássio (K⁺) – Foram preparadas soluções de 1000 ppm de cada amostra glicerina para que fossem analisadas em um espectrofotômetro de chama. Como padrão foi preparado uma solução contendo 100 ppm em sódio e potássio. O procedimento de análise foi realizado segundo descrito na manual do aparelho.

Análise da cor – Foi realizada utilizando um colorímetro AquaColor, com calibração com padrão de cor de 5, 100, 500 e 3500 uC (unidade de cor), efetuando leitura em duplicata de cada amostra.

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise dos óleos usados como matéria prima

De acordo com a Tabela 1, que apresenta os resultados das análises realizadas para as amostras de óleo, pode-se observar que as amostras de óleo que apresentaram valores de acidez dentro dos padrões permitidos pela ANVISA, que é de 0,3 g 100 g⁻¹ para óleos e gorduras.¹² A acidez pode revelar parcialmente o estado de conservação dos

óleos e gorduras, no caso do óleo de cozinha, sucessivas reutilizações no processo de fritura podem aumentar o teor de ácidos graxos livres no óleo, elevando o índice de acidez.²²

O índice de peróxido pode ajudar na determinação do nível de degradação do óleo, os resultados da Tabela 1 demonstram valores relativamente elevados e acima do permitido para os níveis de peróxidos do óleo de soja usado, do óleo animal e para o óleo de frango, somente o óleo de soja novo apresentou valores dentro dos padrões permitidos pela ANVISA, que é de no máximo 10 meq kg⁻¹.²³

Tabela 1. Propriedades físico-químicas analisadas e metodologia utilizada para as amostras de óleo

Parâmetro Avaliado	Óleo soja novo	Óleo residual de soja	Óleo residual animal*	Óleo residual de frango	Metodologia
Acidez (mg KOH g ⁻¹)	0,20 ± 0,02 ^a	2,15 ± 0,02 ^b	2,25 ± 0,05 ^c	1,80 ± 0,02 ^c	ANP, 2004 ⁸
Índice de Peróxido (meq O ₂ kg ⁻¹)	3,13 ± 0,52 ^a	13,77 ± 1,52 ^b	47,52 ± 2,58 ^c	84,30 ± 4,50 ^d	Adolfo Lutz ⁹
Índice de Iodo (mg I ₂ 100 g ⁻¹)	153,08 ± 4,69 ^a	38,30 ± 6,45 ^{b,d}	34,45 ± 1,23 ^{b,e}	30,80 ± 5,17 ^{d,e}	Adolfo Lutz ⁹
Índice de saponificação (mg KOH g ⁻¹)	196,0 ± 1,8 ^a	184,0 ± 4,7 ^{b,d}	180,1 ± 4,4 ^{c,e}	182,5 ± 5,4 ^{d,e}	Adolfo Lutz ¹⁰
Teor de cinzas (g 100 g ⁻¹)	0,009 ± 0,003 ^a	0,117 ± 0,004 ^b	0,026 ± 0,022 ^a	0,011 ± 0,008 ^a	ASTM ¹¹
Viscosidade (mm ² s ⁻¹)	39,1	37,5	42,9	43,9	Ferreira ⁴

*Mistura óleo bovino e suíno. Resultados expressos como média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas (P<0,05) pelo Teste de Tukey entre os métodos aplicados

As amostras de óleo apresentaram valores dentro dos padrões permitidos para o índice de saponificação, onde o óleo de soja novo apresentou o maior, o que deve ser considerado normal, os demais óleos apresentaram este índice um pouco mais baixo, porém ainda suficientes para obtenção

de bons rendimentos na produção de biodiesel. Quanto menor este índice, a transesterificação possivelmente apresentará um rendimento menor, principalmente no caso das catálises básicas.²⁴ Valores muito baixos significam que existem muitos ácidos graxos, di e triacilgliceróis livres no meio. A

ANVISA²³ determina para índice de saponificação de óleos e gorduras valores entre 189 a 195 mg de KOH g⁻¹ óleo.

Os valores de índice de iodo se apresentaram baixos indicando degradação das duplas ligações das cadeias carbônicas do óleo utilizado para produção do biodiesel, somente o óleo de soja novo apresentou dentro dos padrões permitidos, que determina valores para índice de iodo entre 120 e 143 mg I₂ g⁻¹ óleo. Os valores baixos do índice de iodo podem ser associados à exposição dos óleos residuais a temperaturas elevadas, o que irá causar uma diminuição principalmente das cadeias poli-insaturadas.^{20,25}

Quanto ao teor de cinzas, todas as amostras se apresentaram dentro dos padrões permitidos, de 0,6 % de cinzas para o óleo de soja e de 0,7 % de cinzas para gorduras animais.²⁶ Segundo a ASTM D445¹¹ a viscosidade cinemática do óleo de soja novo pode variar de 35 a 45 mm² s⁻¹. Todos

os óleos residuais estudados apresentam viscosidade dentro da média.

3.2. Caracterização da glicerina bruta

Após a preparação do biodiesel, a glicerina bruta foi separada e lavada com hexano para determinação do resíduo de óleo presente no meio, os resultados foram dispostos na Tabela 2, que mostra a porcentagem de resíduo presente nas amostras de glicerina bruta variando de 0,65 a 7,66 % em relação à massa inicial. As amostras que apresentaram maior teor de resíduo foram as de origem animal, isso pode indicar que o óleo utilizado para produção do biodiesel não foi totalmente transesterificado, porém outro fator que pode resultar em um alto teor de resíduo na glicerina é a não separação total do biodiesel e da glicerina no processo de decantação.

Tabela 2. Resultado da determinação do resíduo de triacilgliceróis presentes na glicerina bruta

Amostras de glicerina bruta	Massa inicial (g)	Massa do resíduo (g)	%
Glicerina bruta óleo de soja novo (GBSN)	123,8334	2,9845	2,41
Glicerina bruta óleo de soja usado (GBSU)	387,3501	2,5123	0,65
Glicerina bruta óleo animal (GBA)	89,8241	5,5929	6,23
Glicerina bruta óleo de frango (GBF)	122,8567	9,4065	7,66

GBSN: glicerina bruta de óleo de soja novo. GBSU: glicerina bruta de óleo de soja usado; GBA: glicerina bruta de óleo animal (mistura bovino e suíno); GBF: glicerina bruta de óleo de frango

As amostras de glicerina bruta resultantes do processo de lavagem com hexano foram submetidas às análises para caracterização, os resultados são mostrados na Tabela 3, onde se pode observar que o teor de glicerol em cada amostra se apresentou bastante variado. Quanto ao índice de peróxido todas

as amostras apresentaram valores baixos que não comprometeram as etapas posteriores de purificação. A cor de todas as amostras de glicerina bruta se apresentaram bastante escuras, sendo comparadas com os padrões de cor que variam na faixa de 10 a 500 uC (unidades de cor).

Tabela 3. Resultados da caracterização das amostras de glicerina bruta

Parâmetro avaliado	GBSN	GBSU	GBA	GBF
Teor de glicerol (%)	64,54 ± 1,43 ^a	56,52 ± 2,47 ^{b,d}	27,91 ± 1,91 ^c	60,67 ± 2,24 ^{a,d}
Índice de peróxido (meq O ₂ kg ⁻¹)	13,51 ± 1,04 ^a	15,37 ± 2,06 ^a	7,57 ± 1,50 ^b	5,71 ± 2,96 ^b
Cor (uC)	1.223 ± 11 ^a	2.754 ± 18 ^b	3.021 ± 23 ^c	2.990 ± 26 ^c

GBSN: glicerina bruta de óleo de soja novo. GBSU: glicerina bruta de óleo de soja usado; GBA: glicerina bruta de óleo animal (mistura bovino e suíno); GBF: glicerina bruta de óleo de frango. Todas lavadas com hexano. Resultados expressos como média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas (P<0,05) pelo Teste de Tukey entre os métodos aplicados.

3.3. Caracterização da glicerina pré-purificada

O processo de pré-purificação de glicerina bruta se apresentou bastante eficaz na remoção de grande parte de contaminantes. Os resultados da caracterização das amostras desta etapa estão dispostos na Tabela 4, onde se observa que o teor de glicerol das amostras pré-purificadas aumentou em relação às amostras de glicerina bruta, sendo que as amostras oriundas de óleo de soja novo e de óleo de soja usado apresentaram teor de glicerol mais elevado em comparação às amostras provenientes de óleo animal e de frango, o que pode ser associado a uma melhor qualidade dos óleos de soja e principalmente a um melhor rendimento do

processo de transesterificação com base na catálise alcalina que foi utilizada.²⁷

De acordo com Mota e Pestana³ a glicerina loira precisa apresentar grau de pureza mínimo de 80 %, podendo então as amostras oriundas de óleo de soja novo e de óleo de soja usado serem consideradas glicerina loira. Com esse grau de pureza essas amostras poderiam ser aplicadas como plastificantes, aditivo que confere maior resistência e elasticidade aos plásticos e no caso de produção de biofilmes pode aumentar a permeabilidade do vapor d'água.^{28,29} Já a acidez apresentou-se elevada (Tabela 4) nas amostras de glicerina pré-purificadas, o que pode ser associado ao processo de acidificação da glicerina bruta, devido a grande quantidade de ácido sulfúrico utilizado.

Tabela 4. Resultados da caracterização das amostras de glicerina pré-purificadas*.

Parâmetro avaliado	GPPSN	GPPSU	GPPA	GPPF
Teor de glicerol (%)	85,87 ± 5,90 ^a	89,99 ± 0,79 ^a	60,87 ± 2,24 ^b	68,30 ± 0 ^c
Acidez (mg KOH g ⁻¹)	12,53 ± 0,16 ^a	33,23 ± 1,95 ^b	12,75 ± 2,93 ^a	11,78 ± 2,34 ^a
Cor (uc)	167 ± 3 ^a	776 ± 5 ^b	705 ± 7 ^c	545 ± 2 ^d
Teor de sódio (Na ⁺) (ppm)	3,33 ± 2,52 ^a	3,67 ± 2,52 ^a	6,00 ± 1,73 ^b	3,00 ± 2,65 ^a

GPPSN: glicerina pré-purificada de óleo de soja novo; GPPSU: glicerina pré-purificada de óleo de soja usado; GPPA: glicerina pré-purificada de óleo animal (mistura bovino e suíno); GPPF: glicerina pré-purificada de óleo de frango. *Glicerina após o processo de acidificação, separação, neutralização, centrifugação, *salting-outing* e recuperação do solvente. Resultados expressos como média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas (P<0,05) pelo Teste de Tukey entre as amostras

A cor das amostras apresentadas na Tabela 4 diminuiu significativamente em comparação à cor das amostras de glicerina bruta, com redução nos valores de 86,34 %, 71,82 %, 76,66 % e 81,77 %, respectivamente para as amostras provenientes do óleo de soja novo, do óleo de soja usado, do óleo de origem animal e do óleo de frangos, evidenciando que o processo de pré-purificação foi eficiente na remoção de impurezas que conferem coloração escura a glicerina, como ácidos graxos, sabões e sais, sendo que, apenas na amostra proveniente do óleo animal o teor de sódio apresentou-se um pouco mais elevado, com valor significativo estatisticamente.

3.4. Tratamento da glicerina com resinas trocadoras de íons

A Figura 5 apresenta os valores de condutividade obtidos durante o tratamento com as resinas de troca iônica do Processo 1, obtendo o resultado A, a unidade de tempo é dada em minutos e de condutividade para as resinas catiônica e aniônica é dada em $\mu\text{S cm}^{-1}$. Sendo GOSN – Glicerina de óleo de soja novo; GOSU – Glicerina de óleo de soja usado; GOA – Glicerina de óleo animal (mistura bovino e suíno); GOF – Glicerina de óleo de frango.

Observou-se que para GOSN os valores de condutividade variaram até o tempo de 40 min, tanto para a resina catiônica quanto para a aniônica, estabilizando-se a partir de então, sendo que este comportamento se

repete para as amostras GOA e GOF. Os valores apresentados para o tempo 0 min são da solução antes da passagem pelas resinas. Os valores de condutividade aumentam com a passagem da solução pela resina catiônica e depois diminuem com a passagem da solução pela resina aniônica. Esse comportamento não foi observado para a amostra de GOSU, na qual a condutividade diminuiu com a passagem de resina catiônica e aumentou com a passagem pela resina aniônica. Mas deve-se levar em conta que as amostras são de origens variadas, portanto apresentam contaminantes diferentes.

O aumento da condutividade das amostras quando tratadas pela resina catiônica se deve ao fato de que a resina troca os cátions Na^+ , presentes na solução por cátions H^+ presentes na resina, que são muito mais efetivos no aumento da condutividade. E a diminuição da condutividade se deve ao fato de que a resina aniônica troca os ânions SO_4^{2-} presentes na solução de glicerina pelos ânions OH^- presentes na resina. Os ânions OH^- combinam-se aos cátions H^+ , formando água na solução, por isso ocorre a diminuição da condutividade das amostras quando passadas pela resina aniônica. Apesar dos valores de condutividade se apresentarem menores, não foi possível atingir o valor requerido, que é de $10 \mu\text{S cm}^{-1}$ segundo a norma, e observou-se que o tempo de 60 min pode ser associado ao fenômeno da saturação da resina que necessita ser regenerada a partir desse tempo de contato com a solução de glicerina.¹⁷

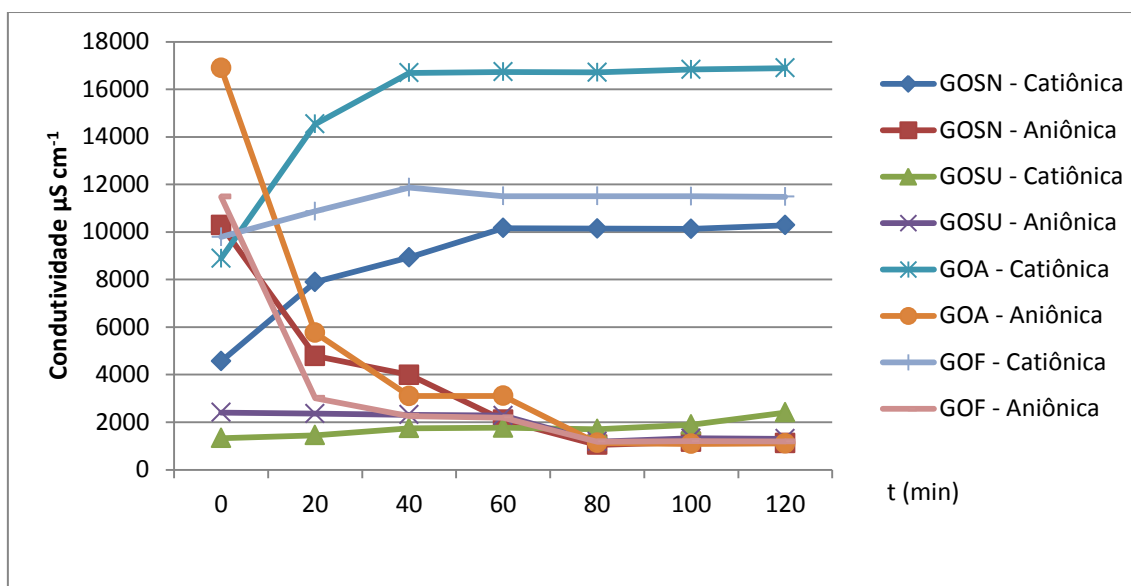


Figura 5. Variação da condutividade das amostras de glicerina provenientes dos óleos residuais após tratamento com uma passagem por resina catiônica e uma passagem por resina aniônica - Processo 1

A Figura 6 apresenta os resultados obtidos no tratamento do processo 2, que foi realizado somente com amostra de glicerina de óleo de soja usado, no qual a condutividade da amostra aumentou com a passagem da solução pela resina catiônica e diminuiu com a primeira passagem pela resina aniônica, pelo mesmo motivo que ocorreu no processo 1. Observou-se que uma

segunda passagem pela mesma resina resultou em aumento na condutividade, que pode ser devido ao aumento na quantidade de íons hidroxila, apontando que esta segunda passagem não melhora a condição e a qualidade da glicerina, pois os valores de condutividade se apresentaram equivalentes no processo 2 em comparação com o processo 1.

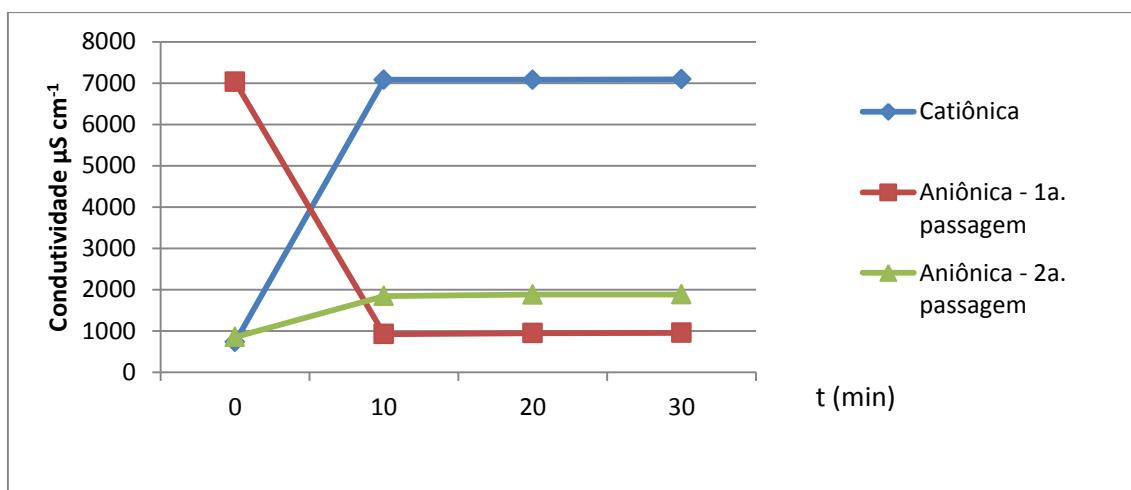


Figura 6. Variação da condutividade das amostras de glicerina proveniente de óleo de soja usado após tratamento com uma passagem por resina catiônica e duas passagens por resina aniônica - Processo 2

A Figura 7 apresenta os resultados obtidos para o tratamento da solução de glicerina com a resina catiônica processo 3. Pode-se observar que a condutividade da solução de glicerina aumentou com as passagens pela resina catiônica, fato devido ao aumento na quantidade de íons H^+ que migram da resina

para a solução no processo de troca iônica. A condutividade a partir do tempo de 10 min praticamente estabiliza, indicando que a resina saturou e precisa ser regenerada. Antes de cada passagem as resinas foram devidamente regeneradas e ativadas com solução de NaCl 10 %.

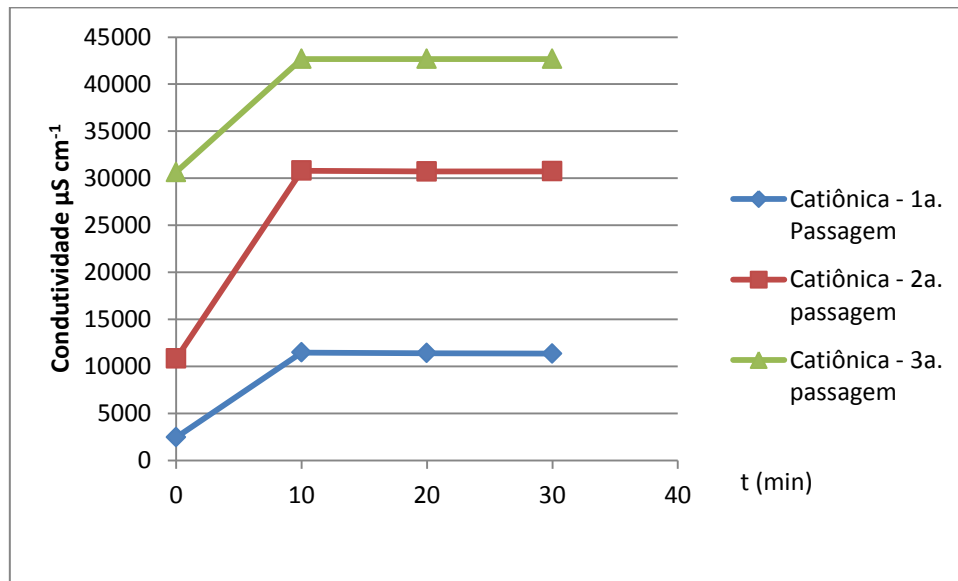


Figura 7. Variação da condutividade das amostras de glicerina proveniente de óleo de soja usado após tratamento com 3 passagens por resina catiônica - Processo 3

A Figura 8 apresenta os resultados obtidos para o tratamento da solução de glicerina com a resina aniônica no processo 3, onde observa-se que os valores de condutividade obtidos para a solução de glicerina após as três passagens pela resina catiônica diminuíram após duas passagens pela resina

aniônica e mantiveram-se constantes durante a terceira passagem, o que indica que a resina utilizada é eficiente na remoção de íons até a saturação da resina na segunda passagem, não sendo necessário a repetição em uma terceira passagem.

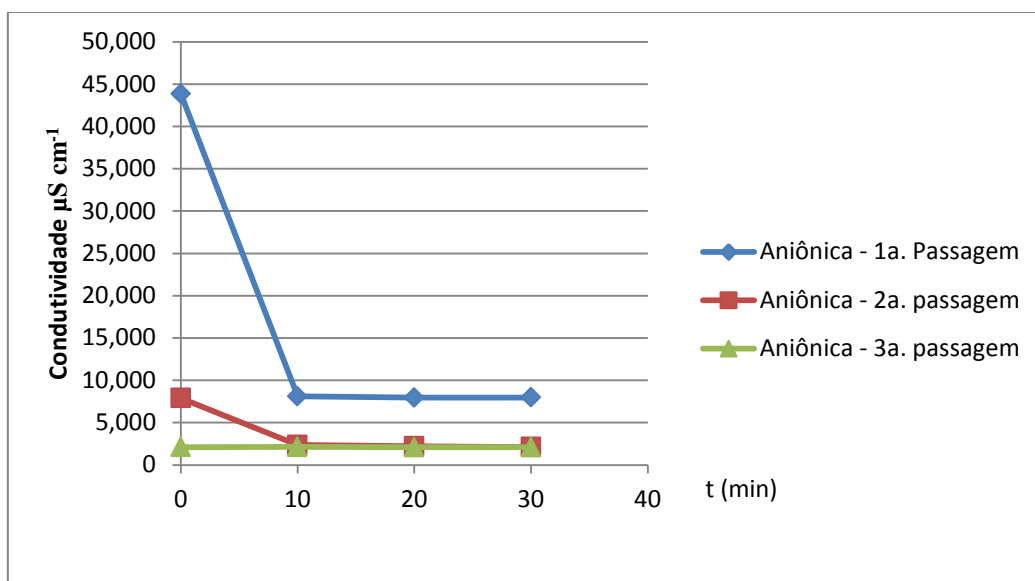


Figura 8. Variação da condutividade das amostras de glicerina proveniente de óleo de soja usado após tratamento com 3 passagens por resina aniônica - Processo 3

3.5. Caracterização da glicerina purificada

A Tabela 5 apresenta os resultados das análises físico-químicas das amostras de glicerina purificada de óleo de soja novo, de óleo de soja usado, de óleo de origem animal e de óleo de frangos, utilizando o processo de uma única passagem pela resina catiônica e uma única passagem pela resina aniônica (Figura 1), onde pode-se observar que o teor

de glicerol das amostras aumentou depois do tratamento com as resinas de troca iônica, sendo que todas apresentaram percentuais acima de 90 %, porém apesar de apresentar elevado teor de glicerol as amostras ainda não podem ser consideradas glicerina comercial, para o qual o teor de glicerol deve ser no mínimo de 95 %. Com este percentual as amostras ainda estão classificadas como glicerina loira.³⁰

Tabela 5. Resultados da caracterização das amostras de glicerina purificada de óleo de soja novo (GPJN), glicerina purificada de óleo de soja usado (GPJU), glicerina purificada de óleo de origem animal (GPA) e glicerina purificada de óleo de frango (GPF), correspondentes ao resultado A (Após uma passagem pela resina catiônica e uma passagem pela resina aniônica)

Parâmetro avaliado	GPJN	GPJU	GPA	GPF
Glicerol (%)	91,68 ± 1,05	90,85 ± 1,15	90,42 ± 2,32	90,26 ± 1,32
Alcalinidade (%)	0,0010±0,0001 ^a	0,0018±0,0001 ^b	0,0030±0,0001 ^c	0,0025±0,0001 ^d
Cloretos (%)	0,0034±0,0003 ^a	0,0034±0,0001 ^a	0,009±0,0001 ^b	0,0036±0,0001 ^a
Cinzas (%)	0,0420 ± 0,001 ^a	0,0365±0,0025 ^a	0,0163±0,0001 ^b	0,0640±0,0035 ^c
Umidade (%)	8,394 ± 1,125	13,72 ± 6,77	7,702 ± 0,178	6,793 ± 2,056
Cor (uC)	35,20 ± 1,35 ^a	205,5 ± 1,1 ^b	236,7 ± 4,6 ^c	227 ± 8 ^d
Na ⁺ (ppm)	5,333 ± 1,155 ^{ab}	4,667 ± 2,082 ^{ac}	8,333 ± 1,527 ^{bc}	15,333 ± 1,528 ^d

Glicerina purificada após tratamento com carvão ativado, com as resinas de troca iônica e evaporação da água. Resultados expressos como média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas ($P < 0,05$) pelo Teste de Tukey entre os resultados obtidos.

Todas as amostras apresentaram níveis de cloretos muito baixos, sendo tolerados até 7,0 % (m/m) de cloretos segundo BIO 1001.³¹ Os teores de cinzas também se apresentaram baixos para todas as amostras, pois são tolerados até 7,0 % (m/m) de cinzas.³¹ As amostras apresentaram teor de umidade inferior a 13 % e, segundo a norma ASTM E 203 a glicerina loira pode apresentar de 10,0 a 23,0 % de umidade.³²

A cor foi significativamente reduzida após os tratamentos com carvão e com as resinas de troca iônica, se apresentando visivelmente mais claras. A etapa de pré-purificação e a etapa de purificação com as resinas de troca iônica foram essenciais para a remoção dos pigmentos que conferiam coloração escura as amostras de glicerina, como mostra a Figura 9.

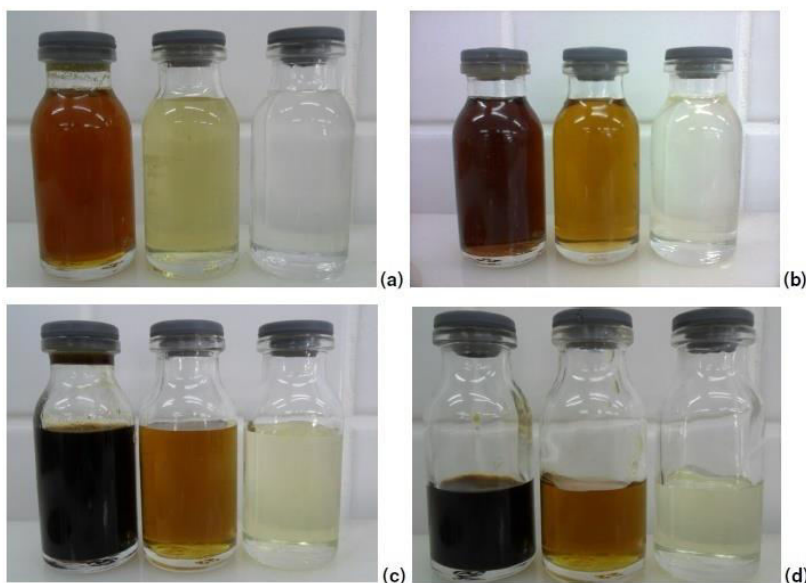


Figura 9. Variação na coloração das amostras após etapas de pré-purificação e purificação com as resinas de troca iônica. (a) Glicerina de origem do óleo de soja novo; (b) Glicerina de origem do óleo de soja usado; (c) Glicerina de origem do óleo animal (mistura bovino e suíno); (d) Glicerina de origem do óleo de frango. Em cada grupo, da esquerda para a direita, glicerina bruta, glicerina pré-purificada e glicerina purificada

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos na caracterização das amostras de glicerina de óleo de soja usado, obtida dos tratamentos submetidos no processo 2 (após uma passagem pela resina catiônica e duas passagens pela resina aniônica) e no processo 3, onde foram caracterizadas as amostras conforme foram apresentados os tratamentos na Figura 4.

De acordo com a Tabela 6 houve diferença significativa no teor de glicerol entre os resultados B, C, D, E e F, o teor de umidade diminuiu nas amostras que tiveram três passagens pela resina aniônica (Resultado D e

Resultado F), o que pode ser associado a uma melhor eficiência na remoção de íons e conseqüentemente maior facilidade de remoção da água no processo de rotaevaporação.

As três passagens das amostras pela resina aniônica também foram eficientes na melhora da cor do produto final (Resultado D e Resultado F) que diminuiu em comparação as outras amostras (Resultados A, B, C e E), em contra partida os valores de pH das amostras para os Resultados D e F foram os maiores entre todas as amostras, o que pode ser devido ao aumento da quantidade de

hidroxilas, liberada pela resina, na solução de glicerina, em função do maior número de passagens pela resina aniônica.

A viscosidade encontrada foi de 1241 mPa s, sendo que o valor tabelado para o glicerol

é de 1499 mPa s, cujo resultado pode ser considerado bom para o método de purificação, considerando os teores de glicerol de acordo com a Tabela 6.³⁰

Tabela 6. Resultados obtidos na caracterização das amostras de glicerina purificada de óleo de soja usado para os tratamentos dos processos 2 e 3

Análise	Resultado B	Resultado C	Resultado D	Resultado E	Resultado F
Glicerol (%)	84,28 ± 0,970 ^{a,b}	80,33 ± 0,452 ^a	91,22 ± 4,24 ^{c,d}	87,77 ± 0,17 ^{b,c}	94,19 ± 1,46 ^d
Umidade (%)	10,38 ± 1,95	9,42 ± 1,75	5,94 ± 1,49	8,75 ± 2,28	3,99 ± 0,65
Cor	288 ± 4 ^a	370 ± 5 ^b	165 ± 6 ^c	344 ± 4 ^d	161 ± 8 ^e
pH	11,65 ± 0,13 ^a	10,75 ± 0,14 ^b	12,02 ± 0,09 ^c	10,50 ± 0,07 ^b	11,90 ± 0,11 ^d

Resultados expressos como média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas (P<0,05) pelo Teste de Tukey entre os resultados obtidos

4. Conclusões

Para os óleos residuais utilizados como matéria prima, os resultados obtidos nas análises físico-químicas mostraram que todos apresentaram alto potencial de produção de biodiesel, mesmo sendo óleos de origem residual todos se enquadram dentro dos limites permitidos pelas legislações regulamentadoras. A reação de transesterificação foi satisfatória, havendo a separação da fase de biodiesel de glicerina em todos os processos, com relativa rapidez e eficiência.

O processo de pré-purificação foi eficaz para remoção de ácidos graxos livres, sais e impurezas que conferem cor e odor à glicerina bruta, no caso da cor conseguiu-se redução de até 86,34 % (amostra proveniente do óleo de soja novo). Os processos de troca iônica foram eficientes na remoção de sais e de pigmentos que não foram removidos na pré-purificação. Além da excelente redução de cor das amostras e um grande aumento na quantidade de glicerol, comparando-se as amostras de glicerina bruta com as amostras de glicerina purificadas com as resinas de troca iônica.

Nas tentativas de melhorar a qualidade da glicerina purificada efetuando-se mais passagens pelas resinas de troca iônica, a solução de glicerina do Processo 2 (Resultado B) foi a que apresentou os menores valores de condutividade, porém apresentou baixo teor de glicerol e alto teor de umidade. Os Resultados D e F, do Processo 3, apresentaram valores de condutividade mais elevados, o processo foi mais eficiente na remoção da umidade, porém não houve diferença significativa no teor de glicerol para os Resultados B, C, D, E, e F. Observou-se que apenas uma passagem da solução de glicerina pela resina catiônica foi eficiente para remoção de contaminantes de caráter catiônico. Para remoção dos contaminantes de caráter aniônico o processo mais eficiente foi com três passagens da solução de glicerina pela resina aniônica.

Todas as matérias primas testadas apresentam grande potencial para produção de biodiesel e de glicerina bruta, sendo que o óleo de soja usado apresenta o maior potencial dentre todas as testadas, devido a maior disponibilidade dessa matéria-prima. As amostras de glicerina obtidas dos processos de troca iônica testados no trabalho são classificadas como glicerina loira e poderiam ser aplicadas como plastificantes,

um aditivo que confere maior resistência e elasticidade aos plásticos, destinadas a produção de derivados do glicerol, ou até mesmo incorporada na ração para alimentação de ruminantes.^{6,33} O processo de troca iônica é uma alternativa no tratamento da glicerina bruta residual da produção de biodiesel, já que as resinas podem ser reutilizadas várias vezes e o gasto energético é menor em comparação com a purificação por destilação.

Referências Bibliográficas

- ¹ NovaCana.com. Disponível em: <<http://www.novacana.com/n/etanol/politica/governo-federal-aumentara-mistura-biodiesel-060514/>>. Acesso em: 17 de setembro 2014.
- ² Costa, J. B.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010. [Link]
- ³ Mota, C. J. A.; Pestana, C. F. M. Co-produtos da Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química* **2011**, 3, 416. [CrossRef]
- ⁴ Ferreira, M. O. *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009. [Link]
- ⁵ Costenaro, H. S. *Dissertação de Mestrado*, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009. [Link]
- ⁶ Mota, C. J. A.; da Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C. Gliceroquímica: Novos Produtos e Processos a Partir da Glicerina de Produção de Biodiesel. *Química Nova* **2009**, 32, 639. [CrossRef]
- ⁷ Gervajio, G. C. *Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil*. IN: Bailey's Industrial Oil and Fat, 2005.
- ⁸ ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resoluções – 2004. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodies el.asp>. Acesso em: 28 de novembro 2011.
- ⁹ Instituto Adolfo Lutz. *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos*, 3a. ed. São Paulo: IMESP, 1985.
- ¹⁰ Instituto Adolfo Lutz. *Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos*, 4a. ed., 1a. ed. Digital, 2005.
- ¹¹ ASTM D445 - 06 (2006). Disponível em: <http://www.startechlube.com/new/pdf/Star-Tech_ASTM_D445.pdf>. Acesso em: 20 agosto 2011.
- ¹² ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos*. Instituto Adolfo Lutz: Brasília, 2005.
- ¹³ Jeffery, G. H.; Basset, J.; Mendham, J.; Denney, R. C. *Vogel: Análise Química Quantitativa*. Editora LTC: Rio de Janeiro, 1992.
- ¹⁴ Hage, D. S.; Carr, J. D. *Química Analítica e Análise Quantitativa*, 1a. ed., Pearson Prentice Hall: São Paulo, 2012.
- ¹⁵ Gómez, M. F. D.; Lozano, O. E. L.; Regueiferio, M. G.; Mancheño, R. G.; Barragán, M. S. A. and Force, E. M. Estudio comparativo de La ozonización de aceites de girasol modificados genéticamente y sin modificar. *Química Nova* **2011**, 32, 2467. [CrossRef]
- ¹⁶ Sanli, H.; Canacki, M. Effects of Different Alcohol and Catalyst Usage on Biodiesel Production from Different Vegetable Oils. *Energy Fuels* **2008**, 22, 2713. [CrossRef]
- ¹⁷ ASTM D1125 – 95, Disponível em: <<http://enterprise2.astm.org/DOWNLOAD/D1125.1207654-1.pdf>>. Acesso em: 31 julho 2012.
- ¹⁸ Horwitz, W. *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, 13a. ed., AOAC: Washington, 1980.
- ¹⁹ Brasil. Fundação Nacional da Saúde. *Manual Prático de Análise de Água*, 1a. ed. Fundação Nacional da Saúde: Brasília, 2004.
- ²⁰ Akoh, C. C.; Min, D. B. *Food Lipids - Chemistry, Nutrition and Biotechnology*, 3a. ed. CRC Press: New York, 2008.
- ²¹ Skoog, D. A.; Holler, F. J.; West, D. M. *Fundamentos de química analítica*, trad. 8a. ed. Thomson Learning: São Paulo, 2009.
- ²² Tanamati, A. A. C.; Godoy, H. T.; Cottica, S. M.; Oliveira, C. C.; Souza, N. E.; Visentainer, J.

V. Parâmetros físico-químicos e quantificação de ácidos graxos *cis-trans* no óleo de soja e mandioca palito, submetido a fritura descontínua. *Acta Scientiarum: Technology* **2010**, *32*, 427. [CrossRef]

²³ ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Disponível em: <<http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B8994-1-0%5D.PDF>>. Acesso em: 31 julho 2012.

²⁴ Liu, S.; McDonald, T.; Wang, Y. Producing biodiesel from high free fatty acids waste cooking oil assisted by radio frequency heating. *Fuel* **2010**, *89*, 2735. [CrossRef]

²⁵ O'Brien, R. D. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*, Technomic Publishing Company: Pennsylvania, 1998.

²⁶ ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/14_78.htm>. Acesso em: 31 julho 2012.

²⁷ Milinsk, M. C.; Matsushita, M.; Visentainer, J. V.; Oliveira, C. C. de; de Souza, N. E. Comparative Analysis of Eight Esterification Methods in the Quantitative Determination of Vegetable Oil Fatty Acid Methyl Esters (FAME), *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2008**, *19*, 1475. [CrossRef]

²⁸ Oliveira, M. de. Novo uso para a glicerina se desenvolve. *biodieselbr.com*, Disponível em:

<<http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/novo-uso-glicerina-desenvolve-14-07-08.htm>>. Acesso em: 20 fevereiro 2014.

²⁹ Sobral, P. J. A.; Ocuno, D. Permeabilidade ao vapor de água de biofilmes à base de proteínas miofibrilares de carnes. *Brazilian Journal of Food Technology* **2000**, *3*, 11. [Link]

³⁰ Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Karhl, J.; Ramos, L. P. *Manual de Biodiesel*, Edgard Blucher: São Paulo, 2006, cap. 11.

³¹ PETROBRAS, Produtos. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/downloads/energy-and-technology/energy-sources/biofuel/biocombustiveis-12-01-2012.pdf>>. Acesso em: 02 agosto 2013.

³² ASTM E203 – 08. Disponível em: <<http://enterprise2.astm.org/DOWNLOAD/E203.1207654-1.pdf>>. Acesso em: 11 julho 2013.

³³ Abdalla, A. L.; Filho, J. C. da S.; Godoi, A. R. de; Carmo, C. de A.; Eduardo, J. L. de P. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. *Revista Brasileira de Zootecnia* **2008**, *37*, 260. [CrossRef]