UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO REGIONAL

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA SUCROALCOOLEIRA

PEDRO PAULO LIBERALINO DE SANTANA

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES NO PRÉ-TRATAMENTO DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UMA ABORDAGEM POR SIMULAÇÃO.

João Pessoa

2026

PEDRO PAULO LIBERALINO DE SANTANA

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES NO PRÉ-TRATAMENTO DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UMA ABORDAGEM POR SIMULAÇÃO.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira da Universidade Federal da Paraíba como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Produção Sucroalcooleira

Orientadora: Profª Drª Angela Lucínia Urtiga Vasconcelos

João Pessoa

2026

Catalogação na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S232a Santana, Pedro Paulo Liberalino de.
Avaliação da influência do teor de ácidos graxos livres no pré-tratamento de óleo residual de fritura para a produção de biodiesel: uma abordagem por simulação / Pedro Paulo Liberalino de Santana. - João Pessoa, 2026.
36 f. : il.

Orientação: Angela Lucínia Vasconcelos.
TCC (Graduação) - UFPB/CTDR.

1. Óleo residual de fritura. 2. Simulação computacional. I. Vasconcelos, Angela Lucínia. II. Título.

UFPB/CTDR CDU 662.756.3

Elaborado por Rodrigo Araújo de Sá Pereira - CRB-755/O

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES NO PRÉ-TRATAMENTO DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UMA ABORDAGEM POR SIMULAÇÃO.

PEDRO PAULO LIBERALINO DE SANTANA

TCC aprovado em 06 / 04 / 2026 como requisito para a conclusão do curso de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira da Universidade Federal da Paraíba.

BANCA EXAMINADORA:

Angela Lucínia U. Vasconcelos

Prof.ª Drª. Angela Lucínia Urtiga Vasconcelos - (UFPB – Orientador)

Prof.ª Drª. Márcia Helena Pontieri - (UFPB – Membro interno)

Prof. Dr. Pablo Nogueira Teles Moreira - (UFPB – Membro interno)

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível renovável, obtido principalmente pela reação de transesterificação de óleos e gorduras, destacando-se como alternativa sustentável aos combustíveis fósseis. Nesse contexto, o óleo residual de fritura apresenta-se como matéria-prima atrativa devido ao seu baixo custo e por contribuir para a redução de impactos ambientais. No entanto, esse tipo de matéria-prima apresenta elevada acidez, decorrente do alto teor de ácidos graxos livres (AGL), o que compromete a eficiência da transesterificação alcalina devido à formação de sabões. Diante disso, o presente tem como objetivo avaliar, por meio de simulação computacional, a influência do teor de ácidos graxos livres do óleo residual de fritura no desempenho do processo de produção de biodiesel via transesterificação alcalina, considerando a aplicação de um pré-tratamento por esterificação ácida e seus impactos operacionais. Foram simulados diferentes cenários de acidez do óleo, com teores de AGL variando entre 1% e 10%, a fim de analisar o impacto dessa variável no desempenho do processo. Os resultados indicaram que o rendimento de biodiesel se manteve elevado em todos os cenários, com valores em torno de 99%, evidenciando a eficácia do pré-tratamento na viabilização do uso de matérias-primas com elevada acidez. Entretanto, o aumento do teor de AGL implicou em um crescimento significativo no consumo de metanol e de catalisadores, além de maior formação de subprodutos, como água e sulfato de sódio, elevando a complexidade operacional e os custos do processo. Conclui-se que a utilização de óleo residual de fritura é tecnicamente viável a produção de biodiesel, mesmo em condições de elevada acidez, desde que sejam adotadas etapas adequadas de pré-tratamento. Além disso, a simulação computacional mostrou-se uma ferramenta eficiente para análise do processo, permitindo avaliar o impacto de diferentes condições operacionais sem a necessidade de experimentação direta.

Palavras-chave: Óleo residual de fritura. Simulação computacional. Transesterificação alcalina. Esterificação ácida.

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable biofuel, obtained mainly through the transesterification reaction of oils and fats, standing out as a sustainable alternative to fossil fuels. In this context, waste frying oil presents itself as an attractive raw material due to its low cost and for contributing to the reduction of environmental impacts. However, this type of raw material has high acidity, resulting from the high content of free fatty acids (FFA), which compromises the efficiency of alkaline transesterification due to soap formation. Therefore, this study aims to evaluate, through computational simulation, the influence of the free fatty acid content in waste frying oil on the performance of the biodiesel production process via alkaline transesterification, considering the application of a pretreatment by acid esterification and its operational impacts. Different oil acidity scenarios were simulated, with FFA contents ranging between 1% and 10%, in order to analyze the impact of this variable on the process performance. The results indicated that the biodiesel yield remained high in all scenarios, with values around 99%, highlighting the effectiveness of the pretreatment in enabling the use of raw materials with high acidity. However, the increase in FFA content led to a significant growth in the consumption of methanol and catalysts, as well as greater formation of by-products, such as water and sodium sulfate, increasing operational complexity and process costs. It is concluded that the use of waste frying oil is technically feasible for biodiesel production, even under high acidity conditions, provided that appropriate pretreatment steps are adopted. Furthermore, computer simulation proved to be an efficient tool for process analysis, allowing the assessment of the impact of different operating conditions without the need for direct experimentation.

Keywords: Used frying oil. Computer simulation. Alkaline transesterification. Acid esterification.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Fluxograma do processo de pré-tratamento do óleo residual por esterificação ácida	22
Figura 2 -	Fluxograma da etapa de neutralização do catalisador ácido	23
Figura 3 -	Fluxograma do processo de produção de biodiesel por transesterificação alcalina	24
Figura 4 -	Fluxograma completo da operação	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Condições operacionais dos reatores do processo	24
Tabela 2 -	Condições operacionais dos separadores flash	25
Tabela 3 -	Especificação das correntes de alimentação da etapa de esterificação	25
Tabela 4 -	Especificação das correntes da neutralização e transesterificação	26
Tabela 5 -	Cenários de acidez do óleo residual simulados	26
Tabela 6 -	Vazões dos reagentes para cada cenário de acidez	27
Tabela 7 -	Rendimento de biodiesel em função do teor de AGL	29
Tabela 8 -	Consumo de metanol em função da acidez do óleo	29
Tabela 9 -	Demanda de catalisadores em função do teor de AGL	30
Tabela 10 -	Formação de água na reação de esterificação	31
Tabela 11 -	Formação de sulfato de sódio na neutralização	31
Tabela 12 -	Comparativa dos cenários simulados	33

SUMÁRIO

1.	**INTRODUÇÃO**	**9**
1.1	**Contextualização e Problema de Pesquisa**	**9**
1.2	**Justificativa**	**9**
1.3	**Objetivos**	**10**
1.3.1	**Objetivo geral**	**10**
1.3.2	**Objetivo especifico**	**11**
1.4	**Hipótese da pesquisa e Questão norteadora**	**11**
1.4.1	**Hipótese da pesquisa**	**11**
1.4.2	**Questão norteadora**	**11**
2.	**REVISÃO DE LITERATURA**	**12**
2.1	**A importância do biodiesel**	**12**
2.2	**Uso de óleos residuais de fritura (ORF) como matéria-prima**	**12**
2.2.1	**Características do óleo residual de fritura**	**12**
2.2.2	**Parâmetros físico-químicos relevantes**	**14**
2.3	**Ácidos graxos livres e acidez: problemas na transesterificação alcalina**	**15**
2.3.1	**Pré-tratamento do óleo: esterificação ácida**	**16**
2.3.1.1	**Desvantagens e limitações**	**17**
2.3.2	**Neutralização alcalina**	**18**
2.3.3	**Transesterificação alcalina: princípios e parâmetros operacionais**	**19**
3.	**METODOLOGIA**	**21**
3.1	**Abordagem do estudo**	**21**
3.2	**Pesquisa de dados na literatura**	**21**
3.3	**Definição dos componentes do processo**	**21**
3.4	**Escolha dos modelos termodinâmicos adequados**	**21**
3.5	**Construção do fluxograma do processo**	**22**
3.6	**Descrição do processo simulado**	**22**
3.6.1	**Pré-tratamento por esterificação ácida**	**22**
3.6.2	**Neutralização do catalizador ácido**	**23**
3.6.3	**Transesterificação alcalina**	**23**
3.7	**Definição das condições operacionais dos equipamentos e especificação das correntes de alimentação**	**24**
3.7.1	**Condições operacionais**	**24**
3.7.2	**Especificação das correntes de alimentação**	**25**
3.8	**Análise da acidez do óleo residual de fritura sobre o desempenho do processo**	**26**
4.	**RESULTADOS E DISCUSSÕES**	**28**
4.1	**Modelo de simulação do processo**	**28**
4.2	**Influência do teor de ácido graxos livres no rendimento de biodiesel**	**29**
4.3	**Consumo de metanol em função da acidez do óleo residual**	**29**
4.4	**Demanda de catalisadores em função do teor de ácidos graxos livres**	**30**
4.5	**Formação de água durante o pré-tratamento**	**31**
4.6	**Formação de sulfato de sódio durante a neutralização**	**31**

4.7 Implicações operacionais do processamento de óleos com alta acidez..... 32
4.8 Síntese comparativa dos cenários simulados..... 33
5. CONCLUSÃO..... 34
REFERÊNCIAS..... 35

1. INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização e Problema de Pesquisa

O aumento da demanda por fontes renováveis de energia e a necessidade de reduzir os impactos ambientais provocados pelo uso de combustíveis fósseis têm impulsionado o desenvolvimento de alternativas sustentáveis, entre as quais se destaca o biodiesel. Segundo Meher, Sagar e Naik (2006), o biodiesel é um biocombustível obtido por transesterificação de óleos vegetais ou gorduras, e apresenta características físico-químicas semelhantes às do diesel mineral, podendo substituí-lo parcial ou totalmente em motores de ignição por compressão.

Dentre as matérias-primas utilizadas, o óleo residual de fritura tem se mostrado uma opção viável, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico, por ser um resíduo de fácil obtenção e baixo custo (OSMAN et al., 2024; SILITONGA, 2025). O reaproveitamento desse resíduo contribui para reduzir o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado, uma vez que pequenas quantidades de óleo podem contaminar grandes volumes de água e causar obstruções no sistema de esgoto (ZUCATTO *et al*., 2013).

Entretanto, o principal desafio associado ao uso do óleo residual de fritura está no seu elevado teor de ácidos graxos livres, resultado da degradação térmica durante o uso prolongado (FREEDMAN *et al*., 1984). Esse fator interfere diretamente na eficiência da reação de transesterificação alcalina, pois promove a formação de sabões, reduzindo o rendimento e dificultando a separação das fases (FREEDMAN *et al*., 1984).

Dessa forma, torna-se necessária a realização de pré-tratamentos destinados à redução da acidez do óleo antes da reação principal de transesterificação. Entre os métodos mais estudados está a esterificação ácida, que converte esses ácidos graxos livres em ésteres, diminuindo a acidez e aumentando o rendimento final do biodiesel (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

Portanto, o presente trabalho propõe avaliar, por meio de simulação computacional, a o impacto do teor de ácidos graxos livres do óleo residual de fritura no desempenho do processo de produção de biodiesel por transesterificação alcalina considerando a aplicação de um pré-tratamento por esterificação ácida e seus impactos operacionais. Essa investigação busca contribuir para o aprimoramento de processos sustentáveis de aproveitamento de resíduos e para a disseminação de práticas que fortaleçam a economia circular e a transição energética.

1.2 Justificativa

A crescente demanda por fontes energéticas renováveis tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias voltadas para a produção de biocombustíveis, entre os quais o biodiesel se destaca por apresentar menor impacto ambiental quando comparado aos combustíveis fósseis. Tradicionalmente, o biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais refinados por meio da reação de transesterificação com álcoois de cadeia curta, geralmente metanol, na presença de catalisadores alcalinos (OSMAN *et al*., 2024). No entanto, o uso de matérias-primas alimentícias eleva significativamente os custos de produção e levanta

discussões relacionadas à competição com a cadeia alimentar (VILAS BOAS e MENDES, 2022; FONSECA *et al*., 2019).

Nesse contexto, o óleo residual de fritura surge como uma alternativa promissora para a produção de biodiesel, uma vez que representa um resíduo amplamente disponível e de baixo custo, além de contribuir para a redução de impactos ambientais associados ao descarte inadequado desse material (OSMAN *et al*., 2024; SILITONGA, 2025; ZUCATTO *et al*., 2013). Entretanto, esse tipo de matéria-prima apresenta, geralmente, elevados teores de ácidos graxos livres, formados durante os processos de degradação térmica e oxidativa dos óleos durante a fritura. A presença desses compostos pode comprometer a eficiência da transesterificação alcalina, favorecendo reações paralelas de saponificação e reduzindo a eficiência global do processo (FREEDMAN *et al*., 1984).

Para contornar esse problema, é comum empregar uma etapa de pré-tratamento do óleo residual, geralmente baseada na esterificação ácida dos ácidos graxos livres, com o objetivo de reduzir a acidez da matéria-prima antes da etapa de transesterificação alcalina. Embora essa estratégia permita viabilizar o uso de matérias-primas com maior acidez, ela também implica alterações nas condições operacionais do processo, incluindo aumento no consumo de reagentes, geração de subprodutos e maior complexidade no sistema de separação e purificação (NASEEF e TULAIMAT, 2025).

Nesse cenário, ferramentas de simulação computacional tornam-se particularmente relevantes para a análise e compreensão do comportamento global do processo. Diferentemente de cálculos puramente estequiométricos, a simulação permite integrar as diferentes etapas envolvidas na produção de biodiesel, possibilitando avaliar o impacto de variáveis da matéria-prima, como o teor de ácidos graxos livres, sobre o consumo de insumos, a composição das correntes intermediárias e a demanda por operações unitárias adicionais (HAZRAT *et al*., 2022; LIU *et al*., 2021; GUERRERO-MUÑOZ *et al*., 2024).

Assim, o uso de simulação de processos permite investigar de forma sistemática o efeito da acidez do óleo residual de fritura sobre o desempenho do sistema de produção de biodiesel, contribuindo para a compreensão dos desafios associados ao processamento de matérias-primas de menor qualidade. Dessa forma, o presente trabalho busca fornecer subsídios técnicos para a avaliação da viabilidade do uso de óleos residuais com diferentes níveis de acidez na produção de biodiesel, contribuindo para o avanço de estratégias mais sustentáveis de aproveitamento de resíduos oleosos na cadeia de biocombustíveis.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo geral

Avaliar, por meio de simulação computacional, a influência do teor de ácidos graxos livres do óleo residual de fritura no desempenho do processo de produção de biodiesel via transesterificação alcalina, considerando a aplicação de um pré-tratamento por esterificação ácida e seus impactos operacionais.

1.3.2 Objetivos específicos

- Modelar, em ambiente de simulação, o processo de produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura, incluindo as etapas de pré-tratamento por esterificação ácida, neutralização, separação e transesterificação alcalina.
- Avaliar o efeito do teor de ácidos graxos livres do óleo residual, variando de 1% a 10%, sobre o rendimento global da produção de biodiesel.
- Analisar a variação do consumo de metanol em função do aumento da acidez inicial do óleo residual.
- Investigar a demanda de catalisadores ácidos e básicos (H_2SO_4, KOH e NaOH) necessária para manter elevados rendimentos de biodiesel em diferentes cenários de acidez.
- Quantificar a formação de água e de subprodutos associados ao pré-tratamento e às etapas de neutralização para diferentes teores de ácidos graxos livres.
- Discutir a viabilidade técnica do uso de óleos residuais com alta acidez na produção de biodiesel, à luz dos impactos observados no consumo de insumos e na geração de resíduos.
- Pesquisa de dados na literatura

1.4 Hipótese da pesquisa e Questão norteadora

1.4.1 Hipótese da pesquisa

Óleos residuais com maior teor de ácidos graxos livres exigem maior consumo de reagentes e etapas adicionais de processamento para manter elevados rendimentos na produção de biodiesel.

1.4.2 Questão norteadora

Diante do desafio técnico imposto pela elevada acidez do óleo residual de fritura, este estudo busca responder à seguinte questão norteadora: qual é o impacto do teor de ácidos graxos livres (AGL) sobre o consumo de insumos e a complexidade operacional do processo de produção de biodiesel quando avaliado por simulação computacional?

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 A importância do biodiesel

O biodiesel é um biocombustível renovável composto por ésteres monoalquílicos de ácidos graxos, conhecidos como FAME (*Fatty Acid Methyl Esters*), obtidos principalmente pela reação de transesterificação entre triglicerídeos (óleos vegetais ou gorduras animais) e um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol (SILVA e FONSECA, 2021). Esse combustível pode ser utilizado em motores do ciclo diesel, parcial ou totalmente, sem necessidade de modificações significativas, o que o torna uma alternativa tecnicamente viável aos combustíveis fósseis.

Do ponto de vista energético, o biodiesel contribui para a diversificação da matriz energética e redução da dependência de derivados do petróleo, cuja disponibilidade apresenta limitações e impactos geopolíticos relevantes (FONSECA, 2021). Além disso, trata-se de uma fonte renovável e biodegradável, com menor toxicidade quando comparada ao diesel mineral (BARBOZA e THOMÉ, 2010).

Sob a perspectiva ambiental, a utilização do biodiesel promove significativa redução na emissão de poluentes atmosféricos, incluindo material particulado, compostos sulfurados e gases de efeito estufa, podendo atingir reduções expressivas em comparação ao diesel convencional (CASTELLANELLI *et al*., 2015). Dessa forma, o biodiesel se insere como uma alternativa estratégica no contexto de mitigação das mudanças climáticas e desenvolvimento sustentável.

2.2 Uso de óleos residuais de fritura (ORF) como matéria-prima

A utilização de óleos residuais de fritura (ORF) como matéria-prima para a produção de biodiesel tem ganhado destaque devido a fatores econômicos, ambientais e logísticos. Esses resíduos são amplamente gerados em atividades domésticas, comerciais e industriais, apresentando elevada disponibilidade e baixo custo em comparação aos óleos vegetais refinados (FONSECA, 2021).

Do ponto de vista ambiental, o descarte inadequado desses óleos representa um problema significativo, pois pode causar poluição de corpos d'água e sobrecarga nos sistemas de tratamento de esgoto (BARBOZA e THOMÉ, 2010). A sua reutilização na produção de biodiesel permite dar uma destinação adequada a esse resíduo, reduzindo impactos ambientais e promovendo o reaproveitamento de materiais que, de outra forma, seriam descartados (BARBOZA e THOMÉ, 2010).

Além disso, o aproveitamento do ORF está alinhado com os princípios da economia circular, pois transforma um resíduo em insumo energético de valor agregado. Essa abordagem contribui simultaneamente para a redução de custos de produção do biodiesel e para a diminuição de passivos ambientais, tornando o processo mais sustentável e economicamente atrativo (CASTELLANELLI *et al*., 2015).

2.2.1 Características do óleo residual de fritura

Durante o processo de fritura, os óleos vegetais são submetidos a elevadas temperaturas e à presença de oxigênio e umidade, o que promove uma série de reações químicas que alteram significativamente suas propriedades físico-químicas. Entre essas transformações, destacam-se a **oxidação**, a **hidrólise** e a **degradação térmica** (VIEIRA et al., 2018; BARBOZA e THOMÉ, 2010).

Oxidação lipídica

A oxidação lipídica ocorre principalmente nos ácidos graxos insaturados presentes nos triglicerídeos, pelo ataque do oxigênio molecular (O_2), formando inicialmente **radicais livres** e posteriormente **hidroperóxidos** ($ROOH$), que são instáveis e dão origem a produtos secundários como aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos. O processo pode ser resumido por:

$$RH + O_2 \rightarrow R\cdot + ROO\cdot \rightarrow ROOH$$

onde:

- RHrepresenta o ácido graxo insaturado;
- $R\cdot$é o radical livre;
- $ROO\cdot$é o radical peróxido;
- $ROOH$é o hidroperóxido formado.

A decomposição do hidroperóxido gera os produtos secundários:

$$ROOH \rightarrow R = O + R' - COOH + R' - CHO$$

onde $R = O$representa cetonas, $R' - COOH$ácidos carboxílicos e $R' - CHO$aldeídos.

Hidrólise de triglicerídeos

A hidrólise dos triglicerídeos é favorecida pela presença de água proveniente dos alimentos e pela alta temperatura, levando à formação de **ácidos graxos livres (AGL)**, mono e diglicerídeos:

$$C_3H_5(OOCR)_3 + 3H_2O \rightarrow C_3H_5(OH)_3 + 3R - COOH$$

onde:

- $C_3H_5(OOCR)_3$é o triglicerídeo;
- $C_3H_5(OH)_3$é o glicerol;
- $R - COOH$são os ácidos graxos livres (AGL) formados.

Os AGLs aumentam o teor de acidez do óleo e podem reagir com catalisadores alcalinos na etapa de transesterificação, formando sabões (saponificação).

Degradação térmica

A degradação térmica ocorre devido à exposição prolongada a altas temperaturas, promovendo a **polimerização** e a **carbonização** de componentes do óleo, aumentando a

viscosidade e escurecendo o óleo. Parte da degradação térmica também contribui para a formação de produtos oxidados avançados, como dioxinas e compostos poliméricos de alto peso molecular, que prejudicam a qualidade do óleo para uso posterior em biodiesel.

$$nR - COO - R' \overset{\text{calor}}{\rightarrow} (R - COO - R')_n(\text{polímero}) + resíduoscarbonizados$$

onde:

- $R - COO - R'$ → *triglicerídeo ou fragmento oxidado*
- $(R-COO-R')_n$ → *polímero de alto peso molecular*
- *resíduos carbonizados* → *material escuro formado por degradação*

2.2.2 Parâmetros físico-químicos relevantes

VIEIRA et al., (2018) destacam em seus trabalhos que para a utilização do óleo residual na produção de biodiesel, é fundamental a caracterização de suas propriedades físico-químicas, dentre as quais se destacam:

- **Teor de acidez (mg KOH/g):** indica a quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo. Valores elevados refletem maior degradação por hidrólise.
- **Teor de água:** influencia diretamente reações secundárias indesejáveis, como a saponificação.
- **Teor de peróxidos:** mede o grau de oxidação primária do óleo, associado à formação de hidroperóxidos.
- **Viscosidade:** aumenta com a formação de polímeros e compostos de alto peso molecular durante a fritura.
- **Cor:** relacionada à presença de compostos oxidados e materiais carbonizados.
- **Perfil de ácidos graxos:** determina a reatividade do óleo, sendo que maiores teores de insaturação favorecem reações de oxidação.

As características do óleo residual de fritura exercem influência direta na eficiência da reação de transesterificação para produção de biodiesel. O elevado teor de ácidos graxos livres (AGL), por exemplo, é um dos principais fatores limitantes quando se utiliza catálise alcalina, pois esses ácidos reagem com o catalisador formando sabões (reação de saponificação), o que reduz o rendimento da reação e dificulta a separação das fases (BARBOZA e THOMÉ, 2010).

O teor de água também é crítico, pois promove a hidrólise dos ésteres formados e intensifica a formação de sabões, comprometendo a conversão em ésteres metílicos (VIEIRA *et al.*, 2018). Já a presença de produtos de oxidação, como peróxidos e polímeros, pode interferir na cinética da reação e na qualidade final do biodiesel, afetando propriedades como estabilidade oxidativa.

Adicionalmente, o aumento da viscosidade do óleo residual dificulta a transferência de massa entre as fases reagentes (óleo e álcool), reduzindo a eficiência da reação. Por isso,

frequentemente são necessárias etapas de pré-tratamento, como filtração, secagem e esterificação ácida, para adequar o óleo às condições ideais de processamento.

2.3 Ácidos graxos livres (AGL) e acidez: problemas na transesterificação alcalina

A presença de ácidos graxos livres (AGL) no óleo residual de fritura é um dos principais fatores que comprometem a eficiência da produção de biodiesel via transesterificação alcalina. Esses compostos são formados principalmente pela hidrólise dos triglicerídeos durante o processo de fritura, resultando no aumento do teor de acidez do óleo (VIEIRA *et al.*, 2018; SILVA e FONSECA, 2021).

A formação de AGL pode ser representada pela reação geral de hidrólise de triglicerídeos:

$$\text{Triglicerídeo} + 3H_2O \rightarrow \text{Glicerol} + 3R - COOH$$

De forma mais detalhada:

$$C_3H_5(OOCR)_3 + 3H_2O \rightarrow C_3H_5(OH)_3 + 3R - COOH$$

onde:

- $C_3H_5(OOCR)_3$representa um triglicerídeo
- $C_3H_5(OH)_3$é o glicerol
- $R - COOH$são os ácidos graxos livres

Na presença de catalisadores alcalinos, como hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), os ácidos graxos livres reagem diretamente com a base, formando sabões e água. Essa reação de saponificação pode ser representada por:

$$R - COOH + NaOH \rightarrow R - COONa + H_2O$$

ou, de forma equivalente com potássio:

$$R - COOH + KOH \rightarrow R - COOK + H_2O$$

onde:

- $R - COOH$representa um ácido graxo livre
- $R - COONa$ou $R - COOK$correspondem aos sabões formados

Para fins de padronização com a reação principal do processo, a transesterificação alcalina dos triglicerídeos pode ser descrita como:

$$C_3H_5(OOCR)_3 + 3CH_3OH \overset{\text{NaOH/KOH}}{\rightarrow} 3R - COOCH_3 + C_3H_5(OH)_3$$

onde:

- $R - COOCH_3$são os ésteres metílicos (biodiesel – FAME)

- $C_3H_5(OH)_3$é o glicerol

.

Esse processo, denominado saponificação, compete com a reação principal de transesterificação dos triglicerídeos com o álcool, consumindo o catalisador e reduzindo sua disponibilidade para a formação de ésteres (biodiesel) (BARBOZA e THOMÉ, 2010).

A presença de AGL em teores elevados afeta negativamente o desempenho da transesterificação alcalina por diversos mecanismos (FONSECA, 2021) como a redução da conversão, onde o consumo do catalisador na reação de saponificação diminui a eficiência da transesterificação, resultando em menores rendimentos de biodiesel. Na formação de sabões, que os sabões formados aumentam a viscosidade do meio reacional e dificultam a separação das fases (biodiesel e glicerina). Também na emulsificação, onde os sabões atuam como agentes emulsificantes, promovendo a formação de emulsões estáveis que dificultam a decantação e aumentam o tempo de processamento. E nas perdas de óleo, onde parte do óleo e do biodiesel pode ficar retida nas emulsões formadas, reduzindo a recuperação do produto final. Esses efeitos tornam o processo menos eficiente e economicamente desfavorável quando não há controle adequado da acidez da matéria-prima.

Assim, para viabilizar a transesterificação alcalina, é necessário que o teor de AGL no óleo esteja dentro de limites aceitáveis. Na prática industrial e laboratorial, considera-se que (BARBOZA e THOMÉ, 2010; SILVA e FONSECA, 2021):

- **AGL < 1%:** o óleo é adequado para transesterificação alcalina direta.
- **AGL entre 1–3%:** o processo ainda pode ocorrer, porém com perdas de eficiência e maior formação de sabões.
- **AGL > 3%:** torna-se necessário um pré-tratamento, geralmente por esterificação ácida, para reduzir o teor de ácidos graxos livres antes da transesterificação.

O pré-tratamento ácido converte os AGL em ésteres, reduzindo a acidez do óleo e permitindo que a etapa subsequente de transesterificação alcalina ocorra com maior eficiência.

2.3.1 Pré-tratamento do óleo: esterificação ácida

Devido aos efeitos negativos dos ácidos graxos livres (AGL) na transesterificação alcalina, torna-se necessária a aplicação de etapas de pré-tratamento quando o óleo apresenta elevados teors de acidez. Dentre as alternativas disponíveis, a esterificação ácida é o método mais utilizado para reduzir o teor de AGL em óleos residuais de fritura, viabilizando sua posterior conversão em biodiesel (VIEIRA *et al.*, 2018; SILVA e FONSECA,2021).

A esterificação ácida consiste na reação entre os ácidos graxos livres presentes no óleo e um álcool de cadeia curta (geralmente metanol), na presença de um catalisador ácido, como o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Essa reação resulta na formação de ésteres (biodiesel) e água, conforme representado pela equação geral:

$$R{-}COOH + CH3OH \rightleftharpoons R{-}COOCH3 + H2O$$

Onde R−COOH representa os ácidos graxos livres e $R-COOCH_3$ corresponde aos ésteres metílicos(biodiesel-FAME) já formados.

O mecanismo da esterificação ácida envolve a protonação do grupo carbonila do ácido graxo, tornando-o mais suscetível ao ataque nucleofílico do álcool. Esse processo ocorre de forma mais lenta quando comparado à transesterificação alcalina, exigindo condições operacionais mais severas, como (VIEIRA et al., 2018):

- **Razão molar álcool: óleo elevada** (geralmente entre 6:1 e 20:1);
- **Temperaturas moderadas** (50–70 °C);
- **Maior tempo de reação** (1 a 2 horas);
- **Uso de catalisador ácido** (tipicamente 0,5–2% em massa de H_2SO_4).

A aplicação da esterificação ácida como pré-tratamento apresenta diversas vantagens no processamento de óleos residuais (SILVA e FONSECA, 2021), dentre as quais se destacam:

- **Redução do teor de acidez:** promove a conversão dos ácidos graxos livres (AGL) em ésteres, evitando a formação de sabões na etapa de transesterificação alcalina.
- **Aumento do rendimento global:** minimiza perdas associadas à saponificação, aumentando a eficiência da conversão em biodiesel.
- **Melhoria na separação de fases:** reduz a formação de emulsões, facilitando a decantação e a separação entre biodiesel e glicerina.
- **Viabilização do uso de matérias-primas de baixo custo:** permite o aproveitamento de óleos residuais degradados, ampliando a viabilidade econômica do processo.

Entretanto, a formação de água como subproduto da reação pode deslocar o equilíbrio da esterificação, sendo frequentemente necessária a remoção da água gerada ou o uso de excesso de álcool para favorecer a conversão dos AGL em ésteres.

2.3.1.1 Desvantagens e limitações

Apesar de suas vantagens, o processo apresenta algumas limitações operacionais e econômicas:

- **Corrosão:** o uso de ácidos fortes, como H_2SO_4, pode causar corrosão em equipamentos, exigindo materiais resistentes;
- **Reação mais lenta:** cinética inferior em comparação à transesterificação alcalina;
- **Formação de água:** subproduto que pode deslocar o equilíbrio da reação e reduzir a conversão, exigindo controle do processo;
- **Neutralização do catalisador:** necessidade de etapas posteriores para remoção ou neutralização do ácido;
- **Recuperação de metanol:** o excesso de álcool utilizado deve ser recuperado para viabilidade econômica do processo.

De modo geral, a esterificação ácida é considerada uma etapa essencial no processamento de óleos residuais com alta acidez, sendo frequentemente empregada antes da transesterificação alcalina. Sua aplicação permite aumentar significativamente o rendimento global do biodiesel, ao reduzir os efeitos negativos associados à presença de AGL.

Após a etapa de esterificação ácida, o óleo pré-tratado apresenta menor teor de AGL e pode ser submetido à transesterificação alcalina convencional. Esse processo em duas etapas (ácida + alcalina) é amplamente adotado na produção de biodiesel a partir de óleos residuais, pois combina a capacidade de tratamento de matérias-primas de alta acidez com a alta eficiência da catálise alcalina (BARBOZA e THOMÉ, 2010).

Dessa forma, a estratégia integrada permite maximizar o rendimento em ésteres metílicos, reduzir custos operacionais e garantir a qualidade do biodiesel produzido.

2.3.2 Neutralização alcalina (desacidificação por base)

A neutralização alcalina é um dos métodos químicos utilizados para a redução do teor de ácidos graxos livres (AGL) em óleos residuais de fritura. Esse processo baseia-se na reação entre os AGL e uma base forte, como hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), resultando na formação de sabões e água (BARBOZA e THOMÉ, 2010).

O princípio da neutralização alcalina consiste na reação de saponificação dos ácidos graxos livres, conforme a equação:

$$R{-}COOH + NaOH \rightarrow R{-}COONa + H2O$$

Nesse processo, os AGL são convertidos em sabões insolúveis ou parcialmente solúveis, que podem ser removidos por separação física. Onde o protocolo experimental mais comum envolve:

- Adição de solução aquosa de NaOH ao óleo previamente filtrado;
- Agitação controlada, promovendo o contato entre as fases;
- Formação de sabões, que se separam na forma de borra ou fase emulsificada;
- Lavagem com água, para remoção de resíduos de sabão e excesso de base;
- Secagem do óleo, geralmente por aquecimento, para remoção da umidade residual;

Esse procedimento é amplamente utilizado devido à sua simplicidade e baixo custo operacional.

A neutralização alcalina promove redução significativa do teor de acidez, tornando o óleo mais adequado para a etapa subsequente de transesterificação. No entanto, o processo apresenta efeitos colaterais relevantes como (VIEIRA et al., 2018):

- Formação de emulsões: os sabões formados atuam como agentes emulsificantes, dificultando a separação das fases óleo/água;
- Perdas de massa: parte do óleo neutro pode ser arrastada junto com a fase de sabão, reduzindo o rendimento global do processo;

- Aumento do teor de água: devido à utilização de solução aquosa e etapas de lavagem, tornando necessária uma etapa adicional de secagem;
- Possível degradação do produto: condições inadequadas podem levar à formação de subprodutos indesejáveis.

Esses fatores impactam diretamente a eficiência e a viabilidade econômica do processo, especialmente em sistemas de pequena escala.

Estudos relatam que a neutralização alcalina é eficiente para óleos com teores moderados de AGL, promovendo reduções significativas no teor de acidez. Entretanto, para óleos com alta acidez, esse método pode resultar em perdas excessivas devido à formação de grandes quantidades de sabão (SILVA e FONSECA, 2021).

Em termos de rendimento aparente, embora a acidez seja reduzida, a recuperação de óleo útil pode ser comprometida, o que limita sua aplicação em situações onde a matéria-prima apresenta elevado grau de degradação. Por esse motivo, a neutralização alcalina é geralmente indicada como:

- Etapa complementar de pré-tratamento;
- Alternativa para óleos com baixa a moderada acidez;
- Processo preliminar antes de etapas mais seletivas, como a esterificação ácida.

Assim, apesar de sua simplicidade operacional, a neutralização alcalina deve ser cuidadosamente avaliada quanto ao balanço entre redução de acidez e perdas de matéria-prima, sendo menos indicada para óleos residuais altamente degradados.

2.3.3 Transesterificação alcalina: princípios e parâmetros operacionais

A transesterificação alcalina é o método mais amplamente utilizado para a produção de biodiesel, devido à sua elevada eficiência, condições operacionais moderadas e menor tempo de reação. Esse processo consiste na conversão de triglicerídeos presentes em óleos e gorduras em ésteres monoalquílicos de ácidos graxos (FAME), na presença de um álcool de cadeia curta e um catalisador alcalino (VIEIRA et al., 2018; FONSECA, 2021).

A reação global da transesterificação pode ser representada por:

$$\text{Triglicerídeo} + 3\text{ROH} \rightarrow 3\text{R}'\text{COOR} + \text{Glicerol}$$

onde:

- ROH representa o álcool (geralmente metanol ou etanol);
- R′COOR corresponde aos ésteres (biodiesel);
- o glicerol é o subproduto da reação.

A reação ocorre em três etapas consecutivas (triglicerídeo → diglicerídeo → monoglicerídeo → glicerol), sendo reversível e dependente das condições operacionais.

Já os parâmetros operacionais da eficiência da transesterificação alcalina dependem do controle rigoroso de diversos parâmetros, que no caso são a Relação molar álcool e óleo, que

geralmente varia entre 6:1 e 12:1. O excesso de álcool desloca o equilíbrio da reação para a formação de ésteres, aumentando a conversão. Os tipos de catalisador, que os mais utilizados são hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), em concentrações típicas de 0,5% a 1,5% (m/m). Quantidades insuficientes reduzem a conversão, enquanto excesso favorece a formação de sabões.

As Temperatura que normalmente são entre 50 e 65 °C, próxima ao ponto de ebulição do metanol, favorecendo a cinética da reação sem causar perdas excessivas por evaporação. O Tempo de reação que varia entre 30 e 120 minutos, dependendo das condições operacionais e da qualidade da matéria-prima e a agitação, que é essencial para promover a transferência de massa entre as fases imiscíveis (óleo e álcool), aumentando a taxa de reação.

Esses fatores acabam influenciando a qualidade do óleo, exercendo impacto direto na eficiência da transesterificação alcalina. Como são altos teores de AGL, que promovem saponificação, consumindo o catalisador e reduzindo o rendimento. Assim como o teor de água, que a sua presença favorece a hidrólise dos ésteres e triglicerídeos, aumentando a formação de AGL e sabões e as impurezas sólida, que podem dificultar a transferência de massa e interferir na separação das fases. Óleos com baixa acidez (< 1% AGL) e baixo teor de água são ideais para transesterificação alcalina direta. Caso contrário, etapas de pré-tratamento tornam-se necessárias (BARBOZA e THOMÉ, 2010).

Os Parâmetros de Qualidade do Biodiesel que envolve diferentes parâmetros analíticos como:

- **Rendimento gravimétrico (%):**
  Relação entre a massa de biodiesel obtida e a massa de óleo inicial. Indica a eficiência global do processo.
- **Teor de ésteres (%FAME):**
  Determinado por cromatografia gasosa (GC), representa a pureza do biodiesel e é um dos principais critérios de qualidade.
- **Teor de glicerol (livre e total):**
  Indica a conversão da reação e a eficiência da purificação. Altos teores sugerem conversão incompleta ou separação inadequada.
- **Teor de acidez do biodiesel:**
  Avalia a presença de AGL residuais, sendo importante para a estabilidade e conformidade com especificações técnicas.

Esses indicadores são fundamentais para verificar se o biodiesel atende aos padrões de qualidade estabelecidos por normas técnicas.

3. METODOLOGIA

3.1 Abordagem do estudo

O presente trabalho foi desenvolvido por meio de simulação computacional do processo de produção de biodiesel, utilizando como matéria-prima o óleo residual de fritura com diferentes teores de ácidos graxos livres (AGL). A simulação permite avaliar o comportamento do processo diante de variações na composição da matéria-prima, analisando o impacto dessas variações sobre o consumo de reagentes, demanda de catalisadores e formação de subprodutos ao longo das etapas de processamento.

A abordagem adotada, foi na modelagem de um fluxograma representativo de uma planta de produção de biodiesel, contemplando as principais etapas envolvidas no processamento de óleos com elevada acidez, incluindo pré-tratamento por esterificação ácida, neutralização e posterior transesterificação alcalina.

3.2 Pesquisa de dados na literatura

Inicialmente foi feita uma pesquisa de dados na literatura, em livros, teses de doutorado, dissertações de mestrado e artigos científicos, para compreensão do tema estudado e para o levantamento dos dados necessários à simulação. A pesquisa por artigos científicos foi realizada em plataformas confiáveis como a Periódicos Capes, Web of Science™, (Thomson Reuters, New York, USA), ScienceDirect® (Elsevier Inc, Waltham, MA, USA) e Scopus® (Elsevier Inc, Waltham, MA, USA) e Google Acadêmico.

3.3 Definição dos componentes do processo

Nesta etapa, foi necessário especificar, no ambiente de propriedades do simulador, todos os componentes químicos que foram utilizados no processo de pré-tratamento do óleo residual de fritura e na produção do biodiesel a partir do óleo pré-tratado. Portanto, especificamos todos os componentes químicos que fazem parte da composição do óleo residual de fritura, todos os componentes que atuam como reagentes, catalisadores e produtos das reações de esterificação ácida e transesterificação alcalina e os reagentes e produtos formados na neutralização do óleo pré-tratado.

3.4 Escolha dos modelos termodinâmicos adequados

Na literatura, o modelo termodinâmico considerado mais adequado ao processo foi adotado no ambiente do simulador para o cálculo das propriedades do sistema.

A seleção adequada de modelos termodinâmicos para realizar a simulação do processo é extremamente importante para que os resultados obtidos na simulação sejam confiáveis e, portanto, representem a realidade.

O pacote termodinâmico selecionado para o cálculo das propriedades físico-químicas das correntes foi o modelo NRTL (Non-Random Two-Liquid), amplamente empregado na simulação de sistemas líquidos não ideais e frequentemente utilizado em processos envolvendo misturas orgânicas, álcoois e compostos graxos.

3.5 Construção do fluxograma do processo

Após as etapas de especificação das propriedades, deu-se início a construção do fluxograma do processo de pré-tratamento do óleo residual de fritura e produção do biodiesel no simulador. O simulador apresenta um banco com diversos modelos de equipamentos que são utilizados nas indústrias.

Baseado em dados disponíveis na literatura e nos modelos de equipamentos disponíveis no banco do simulador, foi construído o fluxograma do processo. Neste trabalho, o fluxograma do processo foi construído baseando-se nos trabalhos de Liu *et al*. (2021), Guerrero-Muñoz *et al*. (2024) e Hazrat *et al*. (2022).

Além de posicionar a sequência de equipamentos que fazem parte do fluxograma do processo estudado, foi necessário adicionar as correntes de material que indicam o fluxo de matéria entre os equipamentos e fazem a conexão entre eles.

3.6 Descrição do processo simulado

O processo de produção de biodiesel foi modelado considerando três etapas principais:

3.6.1 Pré-tratamento por esterificação ácida

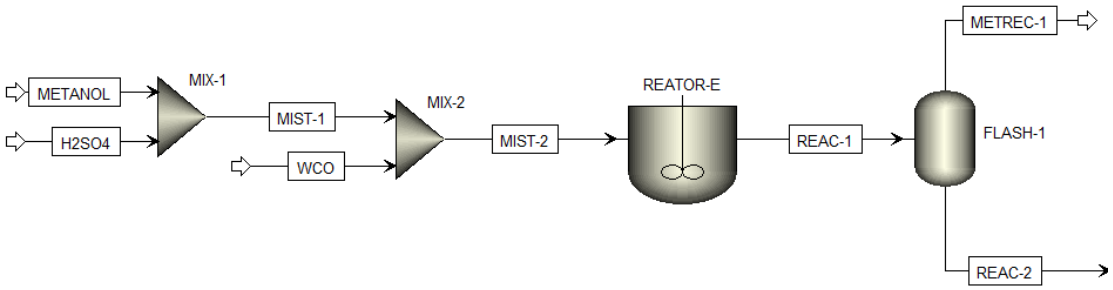
Nesta etapa, os ácidos graxos livres presentes no óleo residual reagem com metanol na presença de um catalisador ácido, promovendo a formação de ésteres metílicos e água. Essa reação tem como objetivo reduzir a acidez do óleo antes da etapa de transesterificação alcalina. A reação de esterificação considerada foi representada por:

$$\text{AGL} + \text{Metanol} \rightarrow \text{Éster metílico (biodiesel)} + \text{Água}$$

O reator foi modelado como um reator CSTR, no qual os ácidos graxos livres presentes no sistema são parcialmente convertidos em ésteres metílicos e a reação foi especificada a partir dos parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius (fator exponencial e energia de ativação) que estão expostos na Tabela 1. Os parâmetros cinéticos(tabela 1) da reação de esterificação ácida adotados neste trabalho foram extraídos do trabalho de Hazrat *et al*. (2022).

A Figura 1 representa o fluxograma do processo de pré-tratamento do óleo residual de fritura por esterificação ácida.

Figura 1: Fluxograma do processo de pré-tratamento do óleo residual de fritura por esterificação ácida.



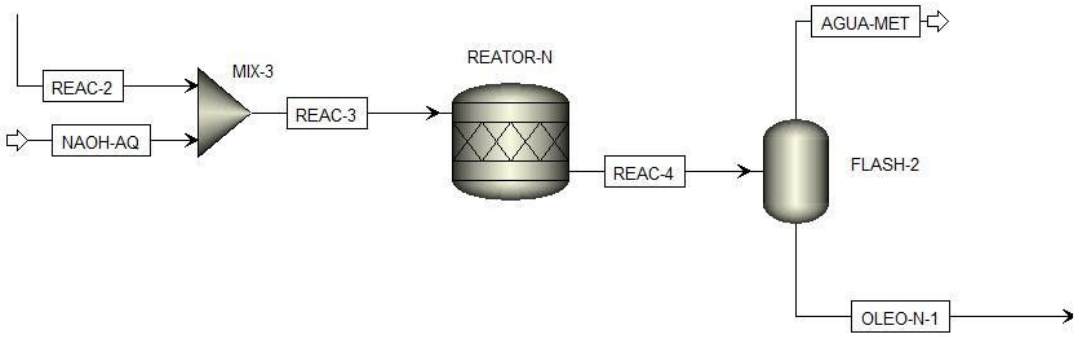
Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

3.6.2 Neutralização do catalisador ácido

Após a reação de esterificação, considerar uma etapa de neutralização do catalisador ácido por meio da adição de uma base, visando evitar interferências nas etapas subsequentes do processo.

Essa etapa resultou na formação de sais e água, que são posteriormente removidos nas operações de separação. A Figura 2 representa o fluxograma da etapa de neutralização que foi construída no simulador.

Figura 2: Fluxograma da etapa de neutralização.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

O reator de neutralização foi modelado como um reator estequiométrico, no qual o ácido sulfúrico presente na corrente REAC-2 é totalmente convertido em sulfato de sódio ao reagir com o hidróxido de sódio presente na corrente NAOH-AQ. A reação foi especificada a partir conversão do ácido sulfúrico exposta na Tabela 1.

3.6.3 Transesterificação alcalina

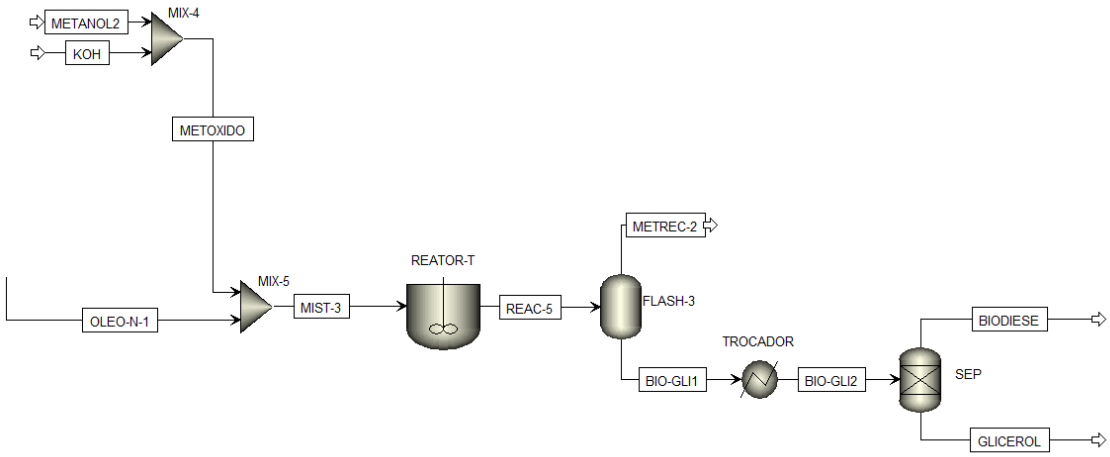
Na etapa de transesterificação alcalina, os triglicerídeos presentes no óleo residual reagem com metanol na presença de catalisador alcalino, produzindo biodiesel (ésteres metílicos de ácidos graxos) e glicerol como subproduto. A reação global é representada pela reação :

$$\text{Triglicerídeo} + 3\ \text{Metanol} \rightarrow 3\ \text{Ésteres metílicos} + \text{Glicerol}$$

Essa etapa foi modelada em um reator de conversão, assumindo conversões elevadas compatíveis com condições industriais reportadas na literatura. A Figura 3 apresenta o fluxograma do processo de produção do biodiesel por transesterificação alcalina.

O reator foi modelado como um reator CSTR, no qual os triglicerídeos presentes na corrente OLEO-N-1 foram parcialmente convertidos em ésteres metílicos (biodiesel) e a reação foi especificada a partir dos parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius (fator exponencial e energia de ativação) foram expostos na Tabela 1. Assim como na reação de neutralização, os parâmetros cinéticos da reação de transesterificação alcalina adotados neste trabalho foram extraídos do trabalho de Hazrat *et al*. (2022).

Figura 3: Fluxograma do processo de produção do biodiesel por transesterificação alcalina.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

3.7 Definição das condições operacionais dos equipamentos e especificação das correntes de alimentação

A etapa seguinte da metodologia consistiu em especificar as condições operacionais exigidas para cada equipamento que compõe o fluxograma do processo construído no simulador.

As especificações das correntes de alimentação também foram definidas. Neste caso, foi especificado a temperatura, a pressão, a vazão e a composição de todas as correntes de alimentação.

3.7.1 Condições operacionais

As condições operacionais adotadas na simulação foram baseadas em valores frequentemente reportados na literatura para processos de produção de biodiesel. As principais condições consideradas foram:

Tabela 1 - Condições operacionais dos reatores do processo

	Equipamento		
	REATOR-E	REATOR-N	REATOR-T

Temperatura (°C)	60	60	60
Pressão (atm)	1	1	1
Tempo de residência (min)	60	-	0,83
Fator Pré-exponencial	4,73e+07	-	1,43e+11
Energia de Ativação (kJ/mol)	57,36909	-	61,90272
Conversão (%)	-	1	-
Reação	Esterificação	Neutralização	Transesterificação

Tabela 2 - Condições operacionais dos separadores flash

	Equipamento		
	FLASH-1	FLASH-2	FLASH-3
Temperatura (°C)	85	110	100
Pressão (atm)	0,2	0,1	0,5

3.7.2 Especificação das correntes de alimentação

As correntes de alimentação do processo foram especificadas com os valores apresentados nas Tabela 3 e 4.

Tabela 3 - Especificação das correntes de alimentação da etapa de esterificação

	Esterificação		
	WCO	METANOL	H2SO4
Temperatura (°C)	25	25	25
Pressão (atm)	1	1	1
Vazão mássica (kg/h)	1000	46,05	0,95
Fração mássica	1	1	1
Ácidos graxos livres	0,05	-	-
Metanol	-	1	-
Biodiesel	-	-	-
Água	-	-	-
Triglicerídeos	0,95	-	-
Glicerol	-	-	-
Ácido sulfúrico	-	-	1
Hidróxido de potássio	-	-	-
Hidróxido de sódio	-	-	-
Sulfato de sódio	-	-	-

Tabela 4 - Especificação das correntes da neutralização e transesterificação

	Neutralização	**Transesterificação**	
	NAOH-AQ	METANOL2	KOH
Temperatura (°C)	25	25	25
Pressão (atm)	1	1	1
Vazão mássica (kg/h)	8,5	209,7	11,4
Fração mássica	1	1	-
Ácidos graxos livres	-	-	-
Metanol	-	1	-
Biodiesel	-	-	-
Água	0,90	-	-
Triglicerídeos	-	-	-
Glicerol	-	-	-
Ácido sulfúrico	-	-	-
Hidróxido de potássio	-	-	1
Hidróxido de sódio	0,10	-	-
Sulfato de sódio	-	-	-

3.8 Análise da acidez do óleo residual de fritura sobre o desempenho do processo

Foram avaliados cinco cenários distintos de acidez da matéria-prima, representados por diferentes frações mássicas de ácido oleico no óleo:

Tabela 5 - Cenários de acidez do óleo residual simulados

Cenário	**Teor de ácidos graxos livres (%)**
1	1
2	3
3	5
4	8
5	10

A vazão de alimentação do óleo residual foi fixada em 1000 kg/h para todos os cenários, permitindo a comparação direta entre os diferentes casos simulados. As vazões de metanol e catalisadores foram ajustadas em cada cenário de forma a manter condições adequadas para as reações envolvidas no processo. A Tabela 6 mostra as vazões de metanol, da solução de hidróxido de sódio aquoso e dos catalisadores para os diversos cenários simulados.

Tabela 6 - Vazões dos reagentes para cada cenário de acidez

Vazão mássica	**Teor de ácidos graxos livres (%)**				
(kg/h)	1	3	5	8	10
METANOL	9,21	27,63	46,05	73,69	92,11
H2SO4	0,19	0,57	0,95	1,52	1,9
NAOH-AQ	1,70	5,11	8,52	13,64	17,05
METANOL2	218,53	214,11	209,70	203,07	198,66
KOH	11,88	11,64	11,4	11,04	10,8

A partir das simulações realizadas para os diferentes níveis de acidez do óleo residual, foram avaliados os seguintes parâmetros:

- rendimento global de produção de biodiesel;
- consumo total de metanol no processo;
- consumo específico de metanol
- demanda de catalisadores ácido e alcalino;
- formação de água nas reações;
- geração de subprodutos associados às etapas de pré-tratamento.

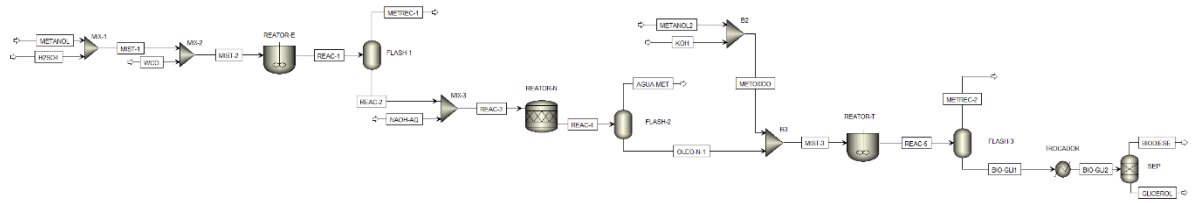
Os resultados obtidos foram comparados entre os diferentes cenários com o objetivo de identificar o impacto do teor de ácidos graxos livres sobre o desempenho do processo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Modelo de simulação do processo

O processo total de produção de biodiesel representado na Figura 4 integra etapas de pré-tratamento, reação química, separação e purificação, visando a conversão eficiente dos triglicerídeos em ésteres metílicos (FAME) com alto rendimento.

Figura 4: Fluxograma completo da operação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

Inicialmente, o óleo residual de fritura (WCO) é submetido a uma pré-esterificação ácida, na qual é misturado com metanol e ácido sulfúrico (H_2SO_4) nos módulos de mistura (MIX-1, MIX-1, MIX-2) antes de entrar no reator de pré-esterificação. Nesta etapa, os ácidos graxos livres presentes no óleo reagem com o metanol formando ésteres metílicos e água, reduzindo significativamente o teor de acidez do óleo e prevenindo a formação de sabões na etapa seguinte. O excesso de metanol e a água formada são parcialmente removidos na unidade de separação FLASH-1.

Após o pré-tratamento, o óleo é direcionado à etapa de neutralização, na qual é misturado com hidróxido de sódio (NaOH) aquoso no módulo MIX-3 e conduzido ao reator de neutralização (REATOR-N) para neutralizar o catalisador ácido (H_2SO_4) usado na esterificação. Nesta etapa, observa-se a formação do sulfato de sódio e água e, portanto, o excesso de água é removido no FLASH-2. Após a neutralização, o óleo pré-tratado e neutro segue para o reator de transesterificação (REATOR-T), onde os triglicerídeos reagem com o metanol, sob condições controladas de temperatura, agitação e excesso de álcool, produzindo ésteres metílicos (biodiesel) e glicerol como subproduto. O controle preciso da concentração de catalisador, da razão molar álcool:óleo e da temperatura garante alta conversão dos triglicerídeos, minimizando a formação de sabões e emulsões, especialmente devido ao baixo teor de ácidos graxos livres obtido no pré-tratamento.

O excesso de álcool é removido no FLASH-3 e, em seguida, a mistura biodiesel-glicerol segue para um trocador de calor para reduzir a temperatura para posteriormente ser direcionada ao decantador (SEP), onde o glicerol, mais denso, é separado do biodiesel por decantação. O processo permite a reciclagem parcial do metanol e da água, aumentando a eficiência global e reduzindo o impacto econômico e ambiental. No entanto, essa etapa não foi simulada.

O esquema apresentado demonstra que o processo atinge elevado rendimento na conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos, tipicamente superior a 95%, devido à combinação eficiente do pré-tratamento ácido, da transesterificação alcalina otimizada e da

separação adequada das fases. A integração dessas etapas garante a produção de biodiesel de alta qualidade, com baixo teor de acidez, baixo teor de glicerol residual e características físico-químicas compatíveis com normas técnicas.

4.2 Influência do teor de ácidos graxos livres no rendimento de biodiesel

Nesta seção são apresentados os resultados de rendimento obtidos para cada cenário de acidez do óleo residual.

A Tabela **7** mostra que rendimento de biodiesel se mantém elevado mesmo com o aumento do teor de ácidos graxos livres porque o processo inclui uma etapa de pré-tratamento por esterificação ácida. Onde, os AGL são convertidos em ésteres (biodiesel), reduzindo a acidez do óleo antes da transesterificação. Evitando a formação de sabões na etapa alcalina, preservando o catalisador e garantindo a alta conversão dos triglicerídeos, mantendo o rendimento global do processo. Porém, esse desempenho exige ajustes nas condições operacionais. Com o aumento dos AGL, é necessário elevar a vazão de metanol e de ácido sulfúrico na esterificação para garantir a conversão adequada. Consequentemente, aumenta também a demanda de hidróxido de sódio na neutralização do ácido. Além disso, podem ser necessários ajustes na quantidade de metanol e catalisador básico (KOH) na transesterificação, bem como maior controle da água formada, que pode prejudicar a reação.

Tabela 7 - Rendimento de biodiesel em função do teor de AGL

Cenário	Teor de ácidos graxos livres (%)	Rendimento de biodiesel (%)
1	1	99,49
2	3	99,57
3	5	99,64
4	8	99,76
5	10	99,84

4.3 Consumo de metanol em função da acidez do óleo residual

Na Tabela 8 observa-se que o consumo de metanol na esterificação aumenta progressivamente com o teor de ácidos graxos livres (AGL) porque essa etapa é diretamente proporcional à quantidade de AGL presente no óleo. Como a esterificação converte ácidos graxos em ésteres, maiores teores de AGL exigem maior quantidade de metanol para deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos, além de compensar perdas associadas à presença de água formada durante a reação.

Tabela 8 - Consumo de metanol em função da acidez do óleo

Cenário	Teor de ácidos graxos livres (%)	Vazão de metanol na esterificação (kg/h)	Vazão de metanol na transesterificação (kg/h)	Vazão total de metanol (kg/h)
1	1	9,21	218,53	227,74
2	3	27,63	214,11	241,74

3	5	46,05	209,70	255,75
4	8	73,69	203,07	276,76
5	10	92,11	198,66	290,77

Por outro lado, o consumo de metanol na transesterificação diminui progressivamente porque, à medida que aumenta o teor de AGL, uma fração maior do material orgânico é convertida previamente na etapa de esterificação. Isso reduz a quantidade de triglicerídeos disponíveis para a transesterificação, diminuindo, consequentemente, a necessidade de metanol nessa etapa. Apesar dessa compensação parcial, ocorre um aumento progressivo no consumo total de metanol, pois o acréscimo na esterificação é mais significativo do que a redução na transesterificação. Isso se deve ao fato de que a esterificação requer excesso de metanol para superar limitações de equilíbrio e efeitos da água no meio reacional.

4.4 Demanda de catalisadores em função do teor de ácidos graxos livres

Na Tabela 9 observa-se que o aumento do teor de ácidos graxos livres (AGL) no óleo residual implica diretamente no aumento da demanda de insumos químicos. Isso ocorre porque maiores concentrações de AGL exigem quantidades mais elevadas de ácido sulfúrico na etapa de esterificação, além de maior consumo de hidróxido de sódio para neutralização do ácido e de hidróxido de potássio na transesterificação. Consequentemente, há um incremento proporcional no uso de metanol, uma vez que as reações precisam ser mantidas próximas das condições estequiométricas ideais para garantir conversão adequada.

Tabela 9 - Demanda de catalisadores em função do teor de AGL

Cenário	**Teor de ácidos graxos livres (%)**	**Vazão de H_2SO_4 (kg/h)**	**Vazão de KOH (kg/h)**	**Vazão da solução de NaOH (kg/h)**
1	1	0,19	11,88	1,70
2	3	0,57	11,64	5,11
3	5	0,95	11,4	8,52
4	8	1,52	11,04	13,64
5	10	1,9	10,8	17,05

Esse aumento na utilização de reagentes resulta também em maior geração de sais no processo, principalmente sulfato de sódio (Na_2SO_4), formado na etapa de neutralização do ácido sulfúrico com NaOH. À medida que a acidez do óleo cresce, maior é a quantidade de ácido a ser neutralizado, elevando a formação desse subproduto. Isso implica não apenas em maior carga de resíduos, mas também em potenciais problemas operacionais associados ao

acúmulo de sólidos. Como consequência, há impacto direto na etapa de purificação do biodiesel. O aumento da geração de sais e da quantidade de água formada nas reações dificulta a separação das fases, podendo levar à formação de emulsões e à redução da eficiência de decantação.

4.5 Formação de água durante o pré-tratamento

Na Tabela 10 observa-se que o aumento do teor de ácidos graxos livres no óleo residual, resulta em maior formação de água durante a etapa de esterificação, uma vez que essa água é gerada diretamente como produto da reação entre os ácidos graxos e o metanol. Assim, quanto maior a acidez do óleo, maior é a quantidade de água acumulada no sistema. Por isso, a remoção dessa água antes da etapa de transesterificação é indispensável, pois sua presença interfere negativamente na reação alcalina subsequente.

Tabela 10 - Formação de água na reação de esterificação

Cenário	Teor de ácidos graxos livres (%)	Vazão de água formada na esterificação (kg/h)
1	1	0,63
2	3	1,90
3	5	3,17
4	8	5,07
5	10	6,34

A água promove a hidrólise dos triglicerídeos e dos ésteres formados, além de favorecer reações paralelas indesejadas. Como consequência, a presença de água reduz o rendimento do processo de produção de biodiesel, principalmente pela formação de sabões (saponificação), que consomem catalisador, dificultam a separação das fases e diminuem a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos. Portanto, o controle e a remoção eficiente da água são etapas críticas para garantir alta eficiência e rendimento no processo.

4.6 Formação de sulfato de sódio durante a neutralização

Na Tabela 11 observa-se que o aumento do teor de ácidos graxos livres (AGL) no óleo residual resulta diretamente em maior formação de sulfato de sódio (Na_2SO_4). Isso ocorre porque níveis mais elevados de acidez exigem maior quantidade de ácido sulfúrico na etapa de esterificação e, consequentemente, maior adição de hidróxido de sódio na etapa de neutralização, intensificando a geração desse sal como subproduto.

Tabela 11 - Formação de sulfato de sódio na neutralização

Cenário	Teor de ácidos graxos livres (%)	Vazão de sulfato de sódio formado na neutralização (kg/h)
1	1	0,28
2	3	0,83

3	5	1,38
4	8	2,20
5	10	2,75

Assim, quanto maior a acidez do óleo, maior será a carga de resíduos gerados, impactando diretamente a eficiência global do processo. Do ponto de vista ambiental, o acúmulo de sulfato de sódio pode representar um problema caso não haja destinação adequada, pois o descarte incorreto pode contribuir para a salinização de corpos d'água e solos. Operacionalmente, o aumento desse subproduto pode elevar custos com separação, manuseio e armazenamento, além de exigir equipamentos mais robustos para lidar com maiores quantidades de sólidos ou soluções concentradas. Como os resultados são provenientes de simulação, esses impactos indicam tendências importantes que devem ser consideradas no dimensionamento e viabilidade de processos reais de produção de biodiesel a partir de óleos com alta acidez.

4.7 Implicações operacionais do processamento de óleos com alta acidez

O processamento de óleos residuais com alta acidez, embora mantenha rendimentos elevados de biodiesel, impõe implicações operacionais relevantes. O aumento do teor de ácidos graxos livres exige maior consumo de metanol na etapa de esterificação para garantir a conversão desses ácidos em ésteres, além de demandar maiores quantidades de catalisadores, tanto ácido (H_2SO_4) na esterificação quanto básico (KOH) na transesterificação. Esse incremento no uso de insumos eleva a necessidade de controle rigoroso das condições operacionais, como razão molar álcool/óleo, dosagem de catalisadores e eficiência das etapas de separação.

Além disso, a maior formação de água como subproduto da esterificação impacta negativamente a etapa subsequente de transesterificação, uma vez que a presença de água favorece reações secundárias, como a saponificação, podendo comprometer a qualidade do biodiesel e dificultar a separação de fases. Paralelamente, o aumento da quantidade de ácido utilizado implica maior geração de resíduos na etapa de neutralização, principalmente sais como o sulfato de sódio, ampliando a carga de subprodutos que precisam ser tratados ou descartados adequadamente.

Esses fatores indicam que o processamento de matérias-primas com alta acidez aumenta a complexidade operacional do processo, exigindo maior número de etapas unitárias, maior controle de variáveis e maior robustez no sistema de separação e purificação. Como consequência direta, há elevação dos custos de produção, tanto pelo maior consumo de reagentes quanto pelos custos associados ao tratamento de resíduos, manutenção de equipamentos e possíveis perdas operacionais. Portanto, apesar da viabilidade técnica, o uso de óleos com alta acidez demanda uma análise criteriosa de custo-benefício e estratégias de otimização para garantir a sustentabilidade do processo.

4.8 Síntese comparativa dos cenários simulados

A Tabela 12, a seguir, apresenta um resumo dos cenários simulados para facilitar a visualização geral e comparação dos resultados.

Tabela 12 – Resumo geral dos resultados para os cenários simulados

Cenário	Acidez (% m/m)	Vazão mássica total de metanol (kg/h)	Vazão de biodiesel produzido (kg/h)	Rendimento (%)	Consumo específico de metanol	Vazão mássica de água formada na esterificação (kg/h)	Vazão mássica de Sulfato de sódio formado na neutralização (kg/h)	Vazão mássica de glicerol produzido na transesterificação (kg/h)
1	1	227,74	994,88	99,49	0,23	0,63	0,28	102,86
2	3	241,74	995,65	99,57	0,24	1,90	0,83	100,79
3	5	255,75	996,42	99,64	0,26	3,17	1,38	98,71
4	8	276,76	997,58	99,76	0,28	5,07	2,20	95,59
5	10	290,77	998,35	99,84	0,29	6,34	2,75	93,51

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar, por meio de simulação computacional, a influência do teor de ácidos graxos livres (AGL) no processo de produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura. Para isso, foi desenvolvido um modelo de processo no simulador, contemplando as principais etapas industriais envolvidas na produção de biodiesel, incluindo a esterificação ácida para pré-tratamento do óleo, a neutralização do catalisador ácido, a transesterificação alcalina dos triglicerídeos e as etapas de separação dos produtos.

A partir das simulações realizadas para diferentes teores de acidez do óleo residual (1%, 3%, 5%, 8% e 10%), foi possível verificar que o aumento da concentração de ácidos graxos livres impacta diretamente o consumo de reagentes e catalisadores no processo. Observou-se que maiores teores de AGL exigem maiores quantidades de metanol e ácido sulfúrico na etapa de esterificação, bem como maior demanda de solução de hidróxido de sódio para a neutralização do catalisador ácido. Como consequência, também ocorre aumento na formação de subprodutos, como água proveniente da esterificação e sulfato de sódio gerado na neutralização.

Apesar dessas variações no consumo de reagentes e na formação de subprodutos, os resultados indicam que o processo mantém elevados níveis de produção de biodiesel quando o pré-tratamento por esterificação é adequadamente aplicado. A conversão dos ácidos graxos livres em ésteres metílicos permite reduzir a acidez da matéria-prima, tornando viável a etapa de transesterificação alcalina dos triglicerídeos presentes no óleo residual.

Dessa forma, os resultados obtidos demonstram que a utilização de óleo residual de fritura como matéria-prima para a produção de biodiesel é tecnicamente viável, mesmo em condições de maior acidez, desde que sejam empregadas etapas adequadas de pré-tratamento. Além de contribuir para a produção de um combustível renovável, o aproveitamento desse resíduo apresenta benefícios ambientais significativos, reduzindo impactos associados ao descarte inadequado de óleos usados e promovendo o reaproveitamento de resíduos.

Por fim, o uso de ferramentas de simulação de processos mostrou-se uma estratégia eficiente para avaliar o comportamento do sistema e prever o impacto de diferentes condições operacionais, permitindo otimizar o processo e reduzir custos experimentais. Estudos futuros podem incluir a avaliação de outras variáveis operacionais, como temperatura, razão molar álcool/óleo e diferentes tipos de catalisadores, com o objetivo de aprimorar ainda mais o desempenho do processo de produção de biodiesel a partir de matérias-primas residuais.

REFERÊNCIAS

BARBOZA, Luís Gabriel Antão; THOMÉ, Henrique Vitório. Reaproveitamento do óleo residual de fritura para obtenção do biodiesel. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, *[S. l.]*, v. 3, n. 3, 2010.

CASTELLANELLI, C. A. Vantagens ambientais e econômicas advindas da utilização de biodiesel em praças de pedágio. **Revistaespacios**, 2015

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 19–23, 2005.

FONSECA, J. M.; TELEKEN, J. G.; DE CINQUE ALMEIDA, V.; DA SILVA, C. Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification**. Energy Conversion and Management**, v. 184, p. 205–218, 2019.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, p. 1638–1643, 1984.

GUERRERO-MUÑOZ, M. A. et al. Simulation of the purification process of waste cooking oil as a feedstock for biodiesel production. **Chemical Engineering Transactions**, v. 110, p. 55-60, 2024.

HAZRAT, M. A. et al. Kinetic Modelling of Esterification and Transesterification Processes for Biodiesel Production Utilising Waste-Based Resource. **Catalysts**, v. 12, n. 11, p. 1472, 2022.

LIU, Y. et al. Economic evaluation and production process simulation of biodiesel production from waste cooking oil. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, p. 100091, 2021.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248–268, 2006.

NASEEF, H. H.; TULAIMAT, R. H. Transesterification and esterification for biodiesel production: a comprehensive review of catalysts and palm oil feedstocks. **Energy Conversion and Management: X**, v. 26, p. 100931, 2025.

OLIVEIRA, D. M. et al. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa. **Química Nova**, 2013.

OSMAN, W. N. A. et al. Comparative review of biodiesel production and purification. **Carbon Capture Science & Technology**, v. 13, p. 100264, 2024.

BRASILINO, G. Etanol e biodiesel**. Portal de educação ambiental. CEA/SEMIL.** 2023.

SILITONGA, A. S. et al. Status, developments, and sustainability of biowaste feedstock: A review of current progress. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 217, p. 115769, 2025.

FONSECA, G. G. Avaliação de técnicas de refino de óleo reciclado para a produção biodiesel. **Brazilian Journal of Production Engineering**, v. 7(2), p. 169-176, 2021.

VIEIRA, J. S. C. et al. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. **Revista Química Nova**, 2018.

VILAS BOAS, R. N.; MENDES, M. F. A review of biodiesel production from non-edible raw materials using the transesterification process with a focus on influence of feedstock composition and free fatty acids. **J. Chil. Chem. Soc.**, Concepción , v. 67, n. 1, p. 5433-5444, 2022.

ZUCATTO, L. C. ;WELLE, I. ; SILVA, T. N. D. Cadeia reversa do óleo de cozinha: coordenação, estrutura e aspectos relacionais**. RAE - Revista de Administração de Empresas**, 53(5), 2013.