

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE UNIDADE ACADÊMICA DE BIOLOGIA E QUÍMICA

OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS POR TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA E METÍLICA DO ÓLEO RESIDUAL ORIUNDO DE RESTAURANTE UNIVERSITÁRIO

CUITÉ-PB 2021

IURI LAURINDO DE OLIVEIRA

OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS POR TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA E METÍLICA DO ÓLEO RESIDUAL ORIUNDO DE RESTAURANTE UNIVERSITÁRIO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina, Grande para obtenção do grau de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos

O480 Oliveira, Iuri Laurindo de.

Obtenção de biocombustíveis por transesterificação etílica e metílica do óleo residual oriundo de restaurante universitário. / Iuri Laurindo de Oliveira. - Cuité, 2021.

44 f.: il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) -Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, 2021.

"Orientação: Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos". Referências.

1. Restaurante. 2. Restaurante – óleo de fritura. 3. Biocombustível. 4. Biocombustível – transesterificação etílica. 5. Biocombustível – transesterificação metílica. I. Santos, José Carlos Oliveira. II. Título.

CDU 640.342(043)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO BIBLIOTECÁRIO Msc. Jesiel Ferreira Gomes - CRB-15/256

IURI LAURINDO DE OLIVEIRA

OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS POR TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA E METÍLICA DO ÓLEO RESIDUAL ORIUNDO DE RESTAURANTE UNIVERSITÁRIO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina, Grande para obtenção do grau de Licenciado em Química.

Julgada e aprovada em:06/10/2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos

(Orientador)UFCG

Profa. Dra. Claudia Patrícia Fernandes dos Santos

(Examinadora)UFCG

Prof. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto

Marciais Henrique de Luceip Noto

(Examinador)UFCG

AGRADECIMENTOS

Meus mais singelos agradecimentos aos meus pais que sempre me incentivaram e me apoiram na jornada acadêmica, nunca medindo esforços para que eu pudesse ter uma educação de qualidade. Gostaria de agradecer também aos meus avos e a minha tia que sempre me motivam, me aconselham e me apoiam nas minhas decisoes.

Quero agradecer tambem a minha companheira Gleydis Manalig, que sempre estava la quando precisei de ajuda, me incentivando e orientando nas minhas decisões.

Agradeço tambem a todos os amigos que fiz durante essa jornada, compartilhando momentos de muita alegria, descontração, ensinamentos, fazendo com que eu me sentisse em casa mesmo estando longe.

Agradeço ao professor e amigo José Carlos Oliveira Santos, por acreditar em mim, e pela a ajuda fornecida durante esses anos.

"Não tenho nenhum talento especial, sou apenas apaixonadamente curioso."

Albert Einstein

RESUMO

O descarte do óleo de cozinha de maneira incorreta acarreta problemas ambientais sérios, como a poluição da fauna e da flora. Esse óleo que por muitas vezes acaba sendo derramado nos ralos das pias de diversas residências causam problemas ambientais graves, pode ser reciclado e utilizado para produção de biodiesel, eliminando assim mais um resíduo poluente. O biodiesel é um combustível de queima limpa produzido a partir de fontes renováveis como a gordura animal e sementes oleaginosas. A produção de biocombustíveis tem um grande apelo social, pois a liberação de gases causadores do efeito estufa vem aumentado com o decorrer das décadas, sendo que, um dos grandes causadores da liberação desses gases são os automóveis e motores que utilizam como combustíveis os derivados do petróleo, por isso medidas vêm sendo tomadas para que se possa criar um substituto que seja menos poluente que os combustíveis fósseis, e também que seja renovável pois estimasse que as reservas de petróleo se esgotem algum dia. O processo de transesterificação é uma reação reversível, que irá transformar uma molécula de triglicerídeo (óleo de soja/cozinha) em moléculas de ésteres utilizando como agente transesterificante um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol). O presente trabalho teve como objetivo reciclar e utilizar o óleo de soja residual do restaurante universitário da Universidade Federal de Campina Grande campus Cuité para produção de biodiesel, como também avaliar os parâmetros físico-químicos da matéria-prima e dos dois ésteres que foram obtidos (metílico e etílico). Os ésteres foram produzidos com rendimento satisfatório e apresentaram parâmetros físico-químicos adequados a sua utilização como biocombustíveis.

Palavras-chaves: Óleo de fritura, petróleo, meio ambiente

ABSTRACT

The incorrect disposal of cooking oil causes serious environmental problems, such as the pollution of fauna and flora. This oil, which often ends up being spilled down the drains of sinks in several homes, causes serious environmental problems, it can be recycled and used for the production of biodiesel, thus eliminating vet another polluting residue. Biofuel is a clean burning fuel produced from renewable sources such as animal fat and oil seeds. The production of biofuels has a great social appeal, as the release of gases that cause the greenhouse effect has increased over the decades. For this reason, measures are being taken to create a substitute that is less polluting than fossil fuels, and also one that is renewable because it is estimated that oil reserves will run out someday. The transesterification process is a reversible reaction, which will transform a triglyceride molecule (soybean/cooking oil) into ester molecules using a short-chain alcohol (methanol or ethanol) as a transesterifying agent. The present work had as objective to recycle and use the residual soybean oil from the university restaurant of the Federal University of Campina Grande campus Cuité for the production of biodiesel, as well as to evaluate the physicochemical parameters of the raw material and of the two esters that were obtained (methyl and ethyl). The esters were produced with satisfactory yield and presented physicochemical parameters suitable for their use as biofuels.

Keywords: Frying oil, Petroleum, Environment.

Lista de Siglas e Abreviaturas

CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária FUNASA: Fundação

Nacional da Saúde

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

mg L⁻¹: miligramas por litro

MS: Ministério da Saúde

pH: Potencial Hidrogênionico

ppm: partes por milhão (ou mg L⁻¹)

UFCG: Universidade Federal de Campina Grande

UNT: Unidade Nefelométrica de Turbidez

USEPA: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

ETEs : Estações de Tratamento de Esgoto

TAG: reação de triglicerídeos

MDL: Mecanismos de Desenvolvimento Limpo

Sumário

1. Introdução	13
2. Objetivo	17
2.1 Objetivos gerais	17
2.2 Objetivos especificos	17
3. Fundamentação teórica	18
3.1 Óleos Vegetais e Geração de Energia	19
3.2 Óleo de Fritura Residual	19
3.3 Soja	22
3.4 Biodiesel	23
4. Metodologia	27
4.1 Local da Pesquisa	27
4.2 Coleta e Tratamento do Óleo Residual	27
4.3 Procedimento de Extração	28
4.4 Caracterização Físico-Química	30
4.4.1 Índice de Acidez	30
4.4.2 Índece de Iodo	30
4.4.3 Teor de Sabão	31
4.4.4 Índice de Saponificação	31
4.4.5 Índice de Peróxido	32
4.4.6 Densidade Relativa	32
4.4.7 Teor de Cinzas	33
4.4.8 Teor de Umidade e Voláteis	33
4.4.9 Viscosidade Dinamica	33
5. Resultados e discussões	34
6. Conclusão	41
7. Referências	42

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Ilustração genérica de um triglicerídeo	20
Figura 2. Reação de transesterificação.	24
Figura 3. Reação de transesterificação na ausência de catalisador	24
Figura 4. Reação de transesterificação com catalisador	24
Figura 5. Processo de decantação natural do óleo residual	27
Figura 6. Processo de filtragem do óleo residual	28
Figura 7. Processo de separação de fases dos ésteres metílico e etílico	29
Figura 8. Processo de purificação dos ésteres	29
Figura 9. Reação de determinação de ácidos graxos livres	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características dos lípidios simples.	19
Tabela 2. Composição típica em ácidos graxos do óleo de soja	22
Tabela 3. Teor de biodiesel adicionados no diesel derivado do petróleo	26
Tabela 4. Parâmetros físico-químicos da matéria-prima	34
Tabela 5. Parâmetros físico-químicos dos ésteres de óleo residual	37
Tabela 6. Vantagens e desvantagens pela rota metílica	39
Tabela 7. Vantagens e desvantagens pela rota étilica	40

1. INTRODUÇÃO

As fontes de energia são essenciais à vida do homem, pois proporcionam maior qualidade de vida. Segundo Ramos et al. (2017), cerca de 80% da energia gerada no mundo é proveniente dos combustíveis fósseis, tais como carvão, petróleo e gás natural. Esse fato tem desencadeado um problema ambiental grave. Isso é ocasionado principalmente porque o uso de combustíveis fósseis libera elevada quantidade de gases poluentes, como o monóxido de carbono, os quais contribuem, por exemplo, com a intensificação do efeito estufa, aumentando gradativamente o aquecimento global (SANTOS et al., 2019).

Os transportes como carros, motos, caminhões, ônibus são responsáveis por cerca de 86,3 milhões de toneladas de petróleo cerca de 32,5% do uso global de energia, liberando 221,9 milhões de toneladas de dióxido de carbono, causando problemas ambientais graves (ANP, 2015). A utilização de biocombustíveis como possível fonte de substituição do petróleo datam desde o século passado, ocasionado devido as crises que o mercado petrolífero enfrentou nas décadas de 70 e 80, essa crise se agravou devido os conflitos bélicos no Oriente Médio, elevando o preço do barril de petróleo.

A rápida diminuição das reservas de combustíveis fósseis, a extração, o transporte e os processos industriais de transformação do petróleo são responsáveis por diversos danos ambientais como derramamentos, geração de resíduos e efluentes tóxicos de difícil degradabilidade, pela contaminação dos lençóis freáticos por gasolina e seus aditivos, pelo acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera, intensificando o efeito estufa (EREDA, 2004).

O descarte de grande quantidade do óleo de cozinha continua sendo feito de maneira inadequada, causando sérios problemas ambientais, como contaminação da água, aumento dos gastos com tratamento de esgoto, etc. Uma forma de evitar este fato é a conscientização da população e o incentivo à prática da reciclagem. O óleo residual, seja ele proveniente de restaurantes, indústrias ou residências, pode ser utilizado na fabricação de sabão, produção de biodiesel e outros produtos biodegradáveis.

O óleo de cozinha vem causando impactos ambientais no mundo, devido o descarte incorreto desse material, que acaba por vezes sendo jogado nos ralos de pias como também nos solos, sedo que um litro de óleo pode contaminar cerca de um milhão de litros de água potável. Os óleos vegetais são formados por três moléculas de ácidos

graxos que estão ligados a uma molécula de glicérica, a glicerina é utilizada na produção de sabão. Cerca de 20% dos óleos são formados por glicerol o que deixa o óleo mais viscoso.

Além de seu alto poder calorífico, os óleos vegetais apresentam qualidades que os diferenciam como combustíveis sustentáveis: a ausência de enxofre na sua composição química; o fato que a sua produção industrial não gera substâncias danosas ao meio ambiente e, ainda, o fato de serem elaborados a partir de culturas vegetais que consomem o dióxido de carbono da atmosfera durante a fotossíntese (PIANOVSKI JÚNIOR, 2002). Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta dos óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Estudos mostram que a sua combustão direta conduz à carbonização de peças, resistência à ejeção nos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do lubrificante, entre outros problemas (RINALDI et al., 2007). Daí a necessidade do seu uso após processos.

Rabelo e Ferreira (2008) falam que o biodiesel pode ser produzido a partir da reciclagem do óleo vegetal (óleo de soja) residual que acaba sendo descartado muitas vezes pela sociedade, diminuindo o descarte de resíduos que acabam trazendo prejuízos ao meio ambiente.

Kunzler e Schirmann (2011) afirmam que a produção de biocombustível a partir de resíduos, principalmente de óleos de fritura originados de restaurantes, lanchonetes e de uso doméstico, traria inúmeros benefícios para todo o país já que além de minimizar o descarte inadequado de substâncias prejudiciais ao meio ambiente, estaria também proporcionando o crescimento da indústria brasileira, concedendo uma visão ecológica e sustentável para a sociedade.

Pesquisas têm mostrado que uma das alternativas para melhorar as características de uso dos óleos vegetais nos motores é a modificação promovida por reações químicas, como a transesterificação (biodiesel) (LATHI; MATTIASSON, 2007). A transesterificação é um processo reversível que transforma um triglicerídeo de cadeia longa em cadeias menores de ésteres na presença de um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) utilizando catalizadores, geralmente os catalizadores mais utilizados são o hidróxido de potássio e o de sódio. Nessa reação o triglicerídeo (óleo de cozinha) vai reagir com o álcool (etanol ou metanol), formado as cadeias de ésteres e o glicerol como subproduto. O álcool é adicionado em excesso nessa reação para descolar o equilíbrio e se ter um maior rendimento de biodiesel.

O biodiesel é um combustível de queima limpa que pode ser obtido a partir de fontes renováveis e utilizado em veículos a diesel. As características físicas do biodiesel são indistinguíveis do diesel de petróleo, portanto, atualmente é considerado o melhor combustível alternativo. No entanto, a qualidade do biodiesel é muito importante para comercializar e obter aceitação para comercialização. É necessário realizar uma análise de qualidade do biodiesel para avaliar as propriedades químicas. Vários métodos analíticos existentes que devem avaliar as características do biodiesel são categorizados principalmente em métodos cromatográficos e espectroscópicos. Técnicas analíticas apropriadas podem ser adotadas para medir as impurezas preciosamente, mesmo em concentrações mais baixas (VINOTH, 2020). Assim, este projeto de pesquisa será desenvolvido com o objetivo de sintetizar biocombustíveis renováveis a partir de óleo de soja residual, menos agressivo ao meio ambiente, que não contenha aditivos sintéticos, modificadores de viscosidade, inibidores de corrosão e elevada quantidade de metais pesados, visando diminuir custos de produção e minimizar impactos para os diferentes ecossistemas.

Uma das características que torna os biocombustíveis como uma das possíveis fontes de substituição dos combustíveis derivados do petróleo é pelo fato de o mesmo possuir boa biodegrabilidade, a sua combustão libera menos gases poluentes como o monóxido de carbono e dióxido de enxofre, não é toxico e nem inflamável. Entretanto o biodiesel produzido no Brasil a partir da soja vai ser mais instável quimicamente do que o biodiesel produzido na Europa utilizando a canola, pois o biodiesel produzido utilizando como matéria prima a soja tem mais chances de se degradar naturalmente, precisando que ajustes sejam feitos nas propriedades desse combustível. Segundo (AGARWAL, 2007) os biocombustíveis produzidos a partir da soja devem ser armazenados perfeitamente pelo prazo de um mês, pois os combustíveis guardados por mais de um mês, considerando as suas condições de armazenamento, tem a possibilidade de se deteriorarem.

O Brasil possui grande vantagem em relação a produção de biocombustíveis, possuindo um vasto território e clima adequado para plantar algumas oleaginosas que são utilizadas na produção de biodiesel, como exemplo a soja. ANP (2016) afirma que em 2016 80% do biodiesel produzido no Brasil foi derivado da soja classificando o Brasil como maior produtor de óleo de soja.

O biocombustível vem sendo foco de pesquisas atualmente, devido a sua queima limpa em relação aos combustíveis fósseis, e também o mesmo pode ser feito a partir de algumas matérias orgânicas indesejáveis como exemplo o óleo de cozinha (óleo de soja)

que já foi utilizado e já não tem mais uso doméstico, esse óleo pode ser reciclado de maneira correta e assim ser transformado em biocombustível gerando menos resíduos danosos ao meio ambiente. Com o aumento crescente do preço do petróleo em todo o mundo e as disputas bélicas pelas jazidas de petróleo muitos consumidores e empresas estão querendo fazer a troca do diesel comum pelo biodiesel.

Um dos maiores produtores de biodiesel do mudo é o Brasil com aproximadamente 55 plantas produtoras autorizadas pela ANP, que corresponde a uma capacidade total de cerca de 20.488,51 m³ por dia (ANP, 2015). O Brasil tem um vasto território com dimensões continentais e um clima diversificado que contribuem no desenvolvimento de diversificados tipos de matéria prima.

No ano de 2019 70% do biodiesel produzido no Brasil era oriundo do óleo de soja, as gorduras animais correspondem por 20% da produção de biodiesel e o restante é produzido a partir de outras fontes. Em 2018, o Brasil produziu cerca de 5,3 bilhões de litros de biodiesel batendo recorde em produção no mercado interno. Experimentalmente a adição do biodiesel ao diesel derivado de petróleo teve início no ano de 2004 com teor de 2% de biodiesel adicionado ao diesel comum, em 2005 a legislação brasileira elaborou a utilização do biodiesel nos combustíveis fósseis, que está regulamentada no artigo 2º da lei nº 11.097/2005.

O biodiesel é totalmente miscível ao óleo diesel mineral, além de ter características físico-químicas semelhantes a este, tendo inclusive melhor lubricidade. Dados dos fabricantes de autopeças mostram que 2% de biodiesel adicionados ao diesel aumentam em cerca de 50% a lubricidade do combustível, aumentando, consequentemente, a vida útil das peças desses motores.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

 O objetivo desse trabalho de conclusão de curso consiste em obter biocombustíveis a partir do óleo residual por meio de reações de transesterificação metílica e etílica.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir os ésteres metílico e etílico por meio da reação de transesterificação do óleo de soja residual;
- Caracterizar por análises físico-químicas o óleo residual e os ésteres metílico e etílico.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Óleos Vegetais e Geração de Energia

O petróleo e seus derivados são muito utilizados principalmente como combustível para movimentar veículos e máquinas. Contudo, é conhecido que as reservas petrolíferas são finitas, difíceis e custosas de serem exploradas, possuem natureza não renovável (SANTOS, 2018) e a obtenção dos produtos finais, por exemplo, gasolina, asfalto e diesel, que possuem maior valor comercial, geram diversos impactos ambientais, como efluentes contaminados, consumo elevado de água e energia, gases nocivos para a saúde humana e resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição. É nesse contexto que outras formas de energia, principalmente renováveis, estão sendo estudadas e desenvolvidas com a finalidade de reduzir ou até mesmo eliminar os impactos ambientais causados durante as etapas da produção energética, desde a matéria-prima até o consumidor final (ARBAIN; SALIMON, 2010). Desde o final do século XIX, testes utilizando óleos vegetais no lugar do óleo diesel têm dado bons resultados (FERRARI et al., 2005).

Os óleos são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água, solúveis em solventes orgânicos, formados principalmente por triglicerídeos resultantes da combinação de três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol. Fosfolipídios e substâncias insaponificáveis, como ceras e tocoferóis, também podem ser encontrados (SANTOS et al., 2005). Os ácidos graxos presentes nos óleos podem ser iguais ou diferentes entre si e são formados por ácidos carboxílicos de quatro a trinta átomos de carbono.

Embora possuindo características renováveis e não poluidoras, os óleos vegetais têm baixa estabilidade termo-oxidativa, por causa da presença de insaturações e a baixas temperaturas, o escoamento não é eficiente (LATHI; MATTIASSON, 2007; SANTOS, 2007; ARBAIN; SALIMON, 2010; SALIMON et al., 2011) não sendo viável a sua utilização de forma direta nos motores. Além disso, a utilização do óleo *in natura* pode formar depósitos de carbono devido à combustão incompleta, reduzir a lubrificação devido à polimerização, provocar obstrução dos filtros de óleo e sistema de injeção, emitir acroleína (substância tóxica e cancerígena) e pode comprometer a durabilidade do motor (RINALDI et al., 2007).

Desse modo, fez-se necessário o desenvolvimento de novas metodologias de

transformação química dos óleos e gorduras para que suas propriedades se tornassem mais adequadas ao uso como combustível. Assim, em meados da década de 1970, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais através da reação de transesterificação (RAMOS et al., 2017).

3.2 Óleo de Fritura Residual

O óleo de fritura (óleo vegetal) faz parte do grupo dos lipídios, conhecido como triglicerídeos, os lipídios são um grupo de compostos que apesar de quimicamente diferentes apresentam uma característica em comum, que é a insolubilidade em água, os lipídios estão presentes tanto em organismos animais como também nos vegetais, eles atuam em diversas funções nesses organismos, por exemplo, são fundamentais para o funcionamento de alguns sistemas enzimáticos. Por apresentarem variedades estruturais os lipídios são divididos dependendo da complexidade das suas moléculas, sendo dividido em lipídios simples e lipídios complexos. Os lipídios simples são os que ao sofrerem hidrólise irão produzir ácidos graxos e álcoois, são eles os monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos, a Tabela abaixo mostra algumas características desses compostos.

Tabela 1. Características dos lipídios simples.

Substâncias	Estrutura	Característi	Exemplo
	Molecular	cas	
Monoglicerídeo		São formados pela esterificação de apenas uma das hidroxilas presentes na molécula de glicerol	H H—C—OH H—C—OH H—C—OH H—C—O—C—(CH ₂) ₁₂ —CH ₃ H monoestearina
Diglicerídeos	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Formados pela esterificação de duas hidroxilas presentes na molécula de glicerol	$ \begin{array}{c c} H & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ $

Os óleos vegetais (óleo de cozinha) são gorduras que são extraídas de plantas, onde a maioria das extrações são feitas a partir das sementes das plantas, mas o óleo pode ser extraído também utilizando as folhas, raízes e galhos de algumas plantas. São formados por triglicerídeos (possuem em sua formula estrutural uma molécula de glicerol ligada a três moléculas de ácidos graxos), segue abaixo a fórmula genérica dos triglicerídeos:

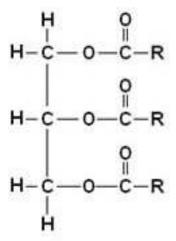


Figura 1. Ilustração genérica de um triglicerídeo.

Fonte: Google Imagens, 2021.

Se o óleo for obtido através de gordura animal, ele apresentará em sua estrutura molecular radicais de ácidos graxos saturados (só com ligações simples). Mas se for óleo, predominará radicais de ácidos graxos insaturados (possui ligações duplas ou triplas). O óleo de cozinha é um líquido espeço de coloração amarelada utilizado para fritar alimentos em grande ou em pouca quantidade. Infelizmente, em muitos casos, esse óleo de cozinha usado em residências, bares e restaurantes acaba sendo jogado no ralo da pia ou mesmo nos vasos sanitários. Outras pessoas já preferem colocá-lo em algum recipiente

vedado e descartá-lo com o lixo orgânico comum. Entretanto, todos esses métodos de descarte do óleo de cozinha usado são meios de contaminação do meio ambiente, podendo poluir as águas, o solo e até mesmo a atmosfera (ZHENG et al., 2006).

Os prejuízos econômicos e ambientais quando o consumidor não é consciente e despeja indevidamente o óleo residual de cozinha usado na rede de esgoto ou nos lixões são enormes. Ao ser despejado na pia ou no vaso sanitário, o óleo usado passa pelos canos da rede de esgoto e fica retido em forma de gordura. Isso é ruim porque atrai pragas que podem causar várias doenças. Além disso, esse óleo encrustado nos encanamentos dificulta a passagem das águas pluviais e causa o extravasamento de água na rede de esgoto e o seu entupimento, levando ao mau funcionamento das estações de tratamento (YUAN et al., 2008). Por essa razão, faz-se necessário o uso de produtos químicos poluentes para desentupir essas instalações, o que leva à mais poluição e a mais gastos econômicos. Esse esgoto contaminado com o descarte do óleo de cozinha usado chega às Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), que irão separá-lo da água e tratá-lo para que a água possa ser novamente despejada nos mananciais, como rios e lagos. No entanto, esse tratamento realizado nas ETEs não é feito com o esgoto total, mas apenas com cerca de 68%, o que significa que o óleo acaba chegando aos mananciais aquáticos. Além disso, o custo desse tratamento é alto, correspondendo a cerca de 20% do custo com o tratamento do esgoto. Visto que o óleo é menos denso que a água, ele fica na superfície dos rios e lagos, impedindo a entrada de luz e oxigênio. Isso causa a morte de várias espécies aquáticas, como o fitoplâncton, podendo trazer consequências sérias, pois o fitoplâncton está na base da cadeia alimentar dos ecossistemas aquáticos, servindo de alimento para organismos maiores que também poderão morrer.

O óleo de cozinha usado chega também aos solos, tanto por meio das margens dos mananciais aquáticos quanto por meio do óleo descartado no lixo comum que acaba parando nos lixões. O óleo contamina o solo e acaba sendo absorvido pelas plantas, prejudicando-as, além de afetar o metabolismo das bactérias e outros micro-organismos que fazem a deterioração de compostos orgânicos que se tornam nutrientes para o solo (VAN KASTEREN; NISWORO, 2007). É também por meio da infiltração no solo que esse óleo de cozinha polui os lençóis freáticos. Outro problema resultante é que esse óleo usado torna o solo impermeável e, quando ocorrem as chuvas, contribui para o surgimento de enchentes. Além do solo e da água, até mesmo a atmosfera acaba sendo poluída, porque a decomposição do óleo produz o gás metano, que é um gás do efeito estufa, ou seja, é

capaz de reter o calor do sol na troposfera, o que aumenta o problema do aquecimento global (SANTOS et al., 2016).

3.3 Soja

A fatos históricos que indicam que a soja é originaria do Japão e da China, sendo conhecida a mais de cinco mil anos pelo o homem, porém a soja só foi introduzida na Europa a partir do século XVIII, já no Brasil a soja teve início em meados do final do século XIX, no estado da Bahia sendo plantada em peque escala apenas em um estado, a disseminação da Soja aconteceu no Brasil graças aos imigrantes Japoneses que viam para o Brasil e traziam consigo as sementes da mesma.

A soja é uma oleaginosa com foco nacional tendo mercado garantido no país, pois a mesma é uma das três principais culturas produzidas no Brasil; seu óleo é tido como coproduto de qualidade a baixos preços (IBGE, 2011).

O óleo de soja é uma ótima fonte de ácidos graxos, que apresenta em sua composição, 50 % de ácido linoleico e 7 % de ácido linolênico, além de 23,3 % de ácido oleico, tendo consequentemente, a função de baixar os níveis de colesterol no organismo (FERRARI et al., 2005; SILVA et al., 2006; TSUTSUMI, 2005). A Tabela abaixo mostra os ácidos graxos que compõem o óleo de soja:

Tabela 2. Composição típica em ácidos graxos do óleo de soja.

Ácidos Graxos	Valores de Referência (%)	
Ácido Mirístico	< 0,5	
Ácido Palmítico	7,0 - 14,0	
Ácido Palmitoleico	< 0,5	
Ácido Esteárico	1,4 - 5,5	
Ácido Oleico (Ômega 9)	19,0 - 30,0	
Ácido Linoleico (Ômega 6)	44,0 - 62,0	
Ácido Linolênico (Ômega 3)	4,0 - 11,0	
Ácido Araquídico	< 1,0	
Ácido Eicosenoico	< 1,0	
Ácido Behênico	< 0,5	

Fonte: Agência Nacional da Vigilância Sanitária – ANVISA, 2021.

3.4 Biodiesel

O biodiesel é um combustível alternativo de queima limpa, por não ser derivado do petróleo ele é considerado renovável, não toxico e praticamente livre de enxofre, podendo ser produzido a partir de recursos domésticos, como no caso do óleo de cozinha que pode ser empregado para a produção de biodiesel. Esse tipo de combustível apresenta características semelhantes ao do diesel comum (derivado do petróleo), podendo ser utilizado em motores de ignição de ciclo a diesel sem façam alterações nos motores.

O biodiesel é biodegradável e não tóxico composto de metil ou etil ésteres, pode ser produzido a partir de diversas matérias primas, além dos óleos vegetais, também gorduras animais e gorduras residuais, por meio de diversos processos. Pode ser usado puro, ou em misturas com diesel mineral em diversas proporções.

A produção do biodiesel é feita pelo processo de transesterificação, seja em meio ácido ou alcalino, onde o último é mais utilizado. Nesse processo químico, faz-se reagir os triglicerídeos (óleos vegetais) com o álcool (etanol ou metanol) que é o agente transesterificante, produzindo glicerina e ésteres dos ácidos graxos componentes do óleo vegetal.

A transesterificação é utilizada em todo o mundo como uma das principais tecnologias para se produzir biodiesel, nesse processo uma mistura da matéria prima (óleos vegetais ou gordura animal) com metanol ou etanol vai se associar a um catalizador para se produzir o biodiesel. O metanol é mais utilizado nesse processo devido ao elevado valor do etanol, por isso vários países utilizam o metanol nos processos de transesterificação. Sendo um processo de caráter reversível que tem por finalidade transformar um triglicerídeo de cadeia longa em um éster de cadeia menor, na presença de um álcool de cadeia curta (metanol, etanol) e um catalizador (KOH, NaOH). A reação de transesterificação acontece quando um mol de triglicerídeo (presente no óleo vegetal) reage com três mols de álcool (metanol, etanol), transformando o triglicerídeo em monoésteres de ácidos graxos que compõem o biodiesel, formando como subproduto da reação a glicerina, a Figura 2 ilustra como ocorre essa reação:

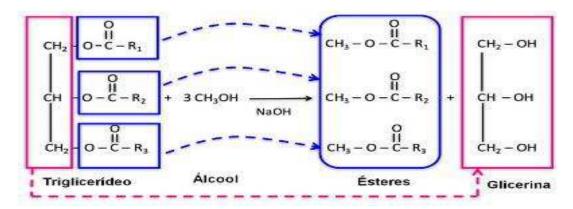


Figura 2. Reação de transesterificação.

O processo de transesterificação é uma reação química na qual um éster é transformado em outro através da troca do resíduo alcoxila, se reagirmos o éster original com um álcool (etanol/metanol) o processo de transesterificação é chamado de alcoólise, a imagem abaixo mostra a equação geral da transesterificação (na ausência de catalisador):

Figura 3. Reação de transesterificação na ausência de catalisador.

A transesterificação de óleos vegetais se dá pela reação de um triglicerídeo com um álcool, utilizando como catalizador um ácido ou uma base forte, essa reação vai formar como produto uma mistura de ésteres de ácidos graxos e como subproduto o glicerol. A imagem abaixo mostra como ocorre essa reação:

Figura 4. Reação de transesterificação com catalisador.

O processo de transesterificação ocorre seguindo uma estequiometria molar de 3:1 de álcool por triglicerídeo, mas como a reação possui um caráter reversível o álcool (agente transesterificante) é adicionado em excesso, contribuindo com o aumento do rendimento do éster e também com a separação do éster com o glicerol. Em relação à os agentes transesterificantes, as reações ocorrem geralmente com álcoois de baixa massa molecular, como o etanol, metanol, butanol, álcool amílico entre outros. Porém o etanol e o metanol são os mais utilizados, por ter menor valor comercial na maioria dos países o metanol é o álcool mais utilizado em reações de transesterificação, além disso, o metanol apresenta propriedades físico-químicas vantajosas para esse tipo de reação (é um álcool de cadeia curta, é uma molécula polar, reage rapidamente com o triglicerídeo, consegue dissolver facilmente o catalizador básico). Além do mais permite a separação simultânea do glicerol.

Este biocombustível possui um grande apelo social, por se tratar de uma fonte de energia renovável, limpa, originada da agricultura. Outro fato importante é que o gás carbônico liberado na atmosfera é absolvido pela plantação, em específico, a lavoura da mamona, que precisa absorver esse gás para realizar a fotossíntese. Além disso, não emite poluentes presentes no diesel convencional, como compostos de enxofre.

A transesterificação mostra-se como uma opção para melhorar o desempenho dos óleos vegetais como combustíveis, sendo um processo simples, cujo produto denominado de éster alquílico, tem características similares ao óleo diesel obtido do petróleo (CONCEIÇÃO et al., 2009). É a reação em que um éster é transformado em outro através da troca de grupos alcóxidos. É o processo em que o triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta como o metanol ou o etanol em excesso na presença de um catalisador ácido ou alcalino produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol.

Um cronograma foi firmado previsto na Resolução nº 16, do ano de 2018 que prevê um aumento percentual mínimo de biodiesel a ser adicionado ao diesel comum derivado do petróleo. Segue abaixo uma Tabela com o percentual brasileiro de teor de biodiesel adicionados no diesel derivado do petróleo:

Tabela 3. Teor de biodiesel adicionados no diesel derivado do petróleo.

Mês e ano	Porcentagem de biodiesel adicionado	
2003	Facultativo	
Janeiro de 2008	2% de biodiesel	
Julho de 2008	3% de biodiesel	
Julho de 2009	4% de biodiesel	
Janeiro de 2010	5% de biodiesel	
Agosto de 2014	6% de biodiesel	
Novembro de 2014	7% de biodiesel	
Março de 2018	10% de biodiesel	
Setembro de 2019	11% de biodiesel	

Fonte: ANP, 2018.

De acordo com a Aprobio (Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil), com a utilização do B11 "que é o diesel comum com 11% de biodiesel", teve uma demanda de aproximadamente 600 milhões de litros de biocombustíveis em um ano, com uma taxa de três milhões de toneladas de soja a mais para a produção do biocombustível.

A produção de biodiesel também pode gerar empregos no campo, com a matériaprima que nesse caso é a soja sendo plantada e colhida por fazendas de famílias que
trabalham com agricultura, abrindo espaço para os menores produtores para que assim
possa se gerar renda e emprego a essas famílias que moram nas zonas rurais, esse tipo de
produção é muito satisfatória para a economia do país pois interfere positivamente no
PIB, diminuindo a importação de combustíveis fósseis gerando assim mais renda e
trabalho. O PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel), já vem
trabalhando com isso a alguns anos, incentivando cerca de 75 mil famílias nesse setor.

Segundo a global Energy Transformation os biocombustíveis tem capacidade de reduzir em aproximadamente 70% as emissões globais de dióxido de carbono (CO₂).

4. METODOLOGIA

4.1. Local da Pesquisa

A pesquisa foi realizada no laboratório de Biocombustíveis e Química Ambiental, situado na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG-CES) campus Cuité, com a orientação do professor Dr. José Carlos Oliveira Santos.

4.2. Coleta e Tratamento do Óleo Residual

O óleo residual de fritura que foi utilizado durante o procedimento dessa pesquisa foi coletado no restaurante universitário situado no Campus Cuité da Universidade Federal de Campina Grande. As amostras foram coletadas, purificadas e submetidas a processos de transesterificação.

O processo de purificação do óleo residual foi realizado da seguinte forma: a) Decantação do óleo residual por 30 dias após processo de coleta.



Figura 5. Processo de decantação natural do óleo residual.

b) Filtragem onde o óleo residual foi filtrado em papel de filtro qualitativo para a remoção dos sedimentos pesados e de sólidos em suspensão usando um sistema de vácuo (bomba de vácuo).



Figura 6. Processo de filtragem do óleo residual.

4.3. Procedimento de extração

Para obtenção dos ésteres metílico e etílico, inicialmente foi realizado um cálculo da massa molar do óleo de soja residual a partir do índice de saponificação. Com o conhecimento dessa massa, foram calculadas as quantidades de álcool (metanol e etanol) e de catalisador (KOH) necessárias para a realização da reação. A reação de transesterificação foi realizada adotando-se uma razão molar óleo/álcool (metanol e etanol) igual a 1:6 e 0,7% de catalisador (óleo/catalisador) (PELANDA, 2009), mantendo-se a temperatura em aproximadamente 45°C porque temperaturas superiores à temperatura de ebulição do metanol (60°C) podem acelerar a saponificação dos glicerídeos pelo catalisador alcalino antes da completa alcoólise (FERRARI et al., 2005) durante 1 hora. No agitador mecânico Quimis modelo Q250M2, adicionou-se uma quantidade de óleo residual purificado e vagarosamente (para não formar emulsão) uma mistura recém-preparada contendo hidróxido de potássio e metanol/etanol. Após a adição completa do catalisador e dos álcoois, a temperatura foi mantida em torno de 45°C durante 1 hora.

Após a reação de transesterificação, transferiu-se a mistura reacional para um funil de separação permitindo a separação das fases: superior contendo o éster metílico e inferior composta de glicerol, sabões, excesso de base e álcool.

Após o tempo de espera da separação de fases, retirou-se a fase inferior (éster metílico e etílico) que foi armazenada em recipientes próprios. As imagens abaixo ilustram esse processo de separação de fases:



Figura 7. Processo de separação de fases dos ésteres metílico e etílico.

Em seguida, foi realizada a lavagem dos dois ésteres (metílico e etílico) com água destilada e solução de ácido clorídrico 0,01M. Foram feitas três lavagens com água destilada (retirar da fase dos ésteres resíduos de glicerol e sabões) e duas lavagens com solução de HCl 0,01M (neutralizar os ésteres). Para verificar a eficiência da lavagem ácida foi utilizada a fenolftaleína. Após as lavagens serem feitas, foi adicionado sulfato de magnésio anidro para poder retirar a água que ainda estivesse presente nos ésteres. Em seguida, com o intuito de remover o metanol ou etanol que ainda poderia estar presente no éster, foi utilizado um evaporador rotativo. A imagem abaixo mostra o processo de purificação dos ésteres:



Figura 8. Processo de purificação dos ésteres.

4.4. Caracterização Físico-Química

O óleo de soja residual foi caracterizado mediante índice de acidez (AOCS Cd3d-63), índice de iodo (AOCS Cd 1-25), índice de saponificação (AOCS Cd 3b-76), teor de sabão (AOCS Cc 17-95), índice de peróxido, densidade relativa, teor de cinzas, teor de umidade e voláteis (AOCS Da-2a-48), viscosidade dinâmica.

Os procedimentos adotados para caracterizar o éster metílico obtido após a transesterificação foram os mesmos utilizados para caracterizar o óleo residual (AOCS, 1999).

Todas as análises foram feitas em duplicata e calculado a sua média.

4.4.1. Índice de Acidez

Em um erlenmeyer de 250 mL, foi pesado 10g de amostra e adicionado 62 mL da mistura do solvente neutralizada (31 mL de tolueno + 31 mL de álcool isopropílico). A amostra deve estar bem dissolvida na mistura de solventes. Para facilitar esse processo, aqueceu-se um pouco. Foram adicionados 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulado com KOH 0,1N até obter uma coloração rosa permanente durante 30 segundos. O mesmo procedimento foi repetido sem a presença das amostras para determinar o branco. O índice de acidez pode ser calculado por meio da seguinte equação:

Índice de Acidez =
$$(A - B)$$
. N. 56,1 / W

onde A: volume da solução de KOH 0,1N utilizado na titulação da amostra (mL); B: volume da solução de KOH 0,1N utilizado na titulação do branco (mL); N: normalidade da solução de KOH; W: massa da amostra (g).

4.4.2. Índice de Iodo

Num erlenmeyer de 250 mL, foi pesado 0,26 g de amostra, adicionado 20 mL de clorofórmio e 25 mL de solução de Wijs (girando o erlenmeyer para manter maior contato com a amostra). Em seguida, o frasco foi armazenado num local escuro a temperatura de 25°C ± 5°C, durante 30 minutos. Após esse tempo, foi adicionado 20 mL de solução de iodeto de potássio 10%, 100 mL de água destilada e titulado com solução de Na₂S₂O₃ 0,1 N, misturando-se vigorosamente. Quando a coloração amarela estava quase

desaparecendo, foi adicionado 1 mL de solução indicadora de amido e titulado até o desaparecimento da coloração escura. O mesmo procedimento foi repetido sem a presença da aamostra para determinar o branco. O índice de iodo pode ser calculado por meio da seguinte equação:

Índice de Íodo =
$$12.6 \cdot N \cdot (A - B) / W$$

onde: N: normalidade da solução de tiossulfato de sódio; A: volume da solução de $Na_2S_2O_3$ 0,1N utilizado na titulação do branco (mL); B: volume da solução de $Na_2S_2O_3$ 0,1N utilizado na titulação da amostra (mL); W: massa da amostra (g).

4.4.3. **Teor de Sabão**

Num erlenmeyer de 250 mL, foi pesado 10g de amostra, adicionado 0,25 mL de água deionizada e agitado vigorosamente. Em seguida, uma solução contendo 0,1 g do indicador bromofenol e 50 mL de acetona neutralizada foi preparada, sendo adicionado no erlenmeyer contendo a amostra, 50 mL dessa solução recém preparada e caso exista sabão, ocorre uma separação de fases e a camada superior terá uma coloração verde azulada. Então, a mistura foi titulada com uma solução de ácido clorídrico 0,01N padronizada até a viragem da coloração verde azulada para o amarelo. O mesmo procedimento foi repetido sem a presença da amostra para determinar o branco. O teor de sabão pode ser calculado por meio da seguinte equação:

$$Teor\ de\ Sab\~ao = (A - B) \cdot N \cdot 304,4 / W$$

onde: A: volume da solução de HCl utilizado na titulação da amostra (mL); B: volume da solução de HCl utilizado na titulação do branco (mL); N: normalidade da solução de ácido clorídrico; W: massa da amostra (g).

4.4.4. Índice de Saponificação

Num erlenmeyer de 250 mL foram pesados 2,0 g da amostra e adicionado 25 mL de potassa alcoólica. Esse erlenmeyer foi conectado a um condensador de bolas e o conjunto foi aquecido suavemente durante 1 hora para que a amostra fosse completamente saponificada. Em seguida, foi adicionado ao erlenmeyer algumas gotas de fenolftaleína e titulado com solução de HCl 0,5M até o desaparecimento da coloração rosa. O mesmo procedimento foi repetido sem a presença da amostra para determinar o branco. O índice

de saponificação pode ser calculado por meio da seguinte equação:

Índice de Saponificação =
$$(B - A)$$
. N. 56,1 / W

onde: A: volume da solução de HCl 0,5M utilizado na titulação da amostra (mL); B: volume da solução de HCl 0,5M utilizado na titulação do branco (mL); N: normalidade da solução de HCl; W: massa da amostra(g).

A partir do índice de saponificação, pode-se calcular a massa molar do óleo e do biodiesel:

4.4.5. Indice de Peróxido

Num erlenmeyer com tampa esmerilhada de 250 mL foram pesados 3 g da amostra e adicionado 30 mL de solução ácido acético:clorofórmio 3:2 (v/v) e misturados com leve agitação. Adicionou-se 0,5 mL de solução de KI 10% e deixou-se em repouso por 1 minuto. Adicionou-se 30 mL de água destilada e 0,5 ml de solução de amido 1%. Titulou-se com solução de tiossulfato de sódio 0,01 N com agitação constante até a cor azul desaparecer. O índice de peróxido pode ser calculado por meio da seguinte equação:

Índice de Peróxido =
$$(A - B)$$
. N/W

onde: A: volume do tiossulfato utilizado na titulação da amostra (mL); B: volume do tiossulfato utilizado na titulação do branco (mL); N: normalidade da solução de Na₂S₂O₃; W: massa da amostra (g).

4.4.6. **Densidade Relativa**

Num picnômetro de 5mL previamente pesado, foi adicionado aproximadamente 5 mL de água destilada e pesado. Em seguida foi adicionado aproximadamente 5 mL da amostra e pesado. O cálculo da densidade foi feito de acordo com a expressão:

$$dx = mx / m\acute{a}gua$$

onde: d_x : densidade relativa da amostra; m_x : massa da amostra de óleo (g); $m_{água}$: massa da amostra de água (g).

4.4.7. Teor de cinzas

Com auxílio de uma estufa a 105°C ± 5°C, a cápsula de procelana foi secada durante 1 hora. Após esse período, ela foi colocada no dessecador para esfriar. Então, a cápsula vazia foi pesada e adicionado aproximadamente 6g de amostra. A placa com a amostra foi levada à mufla a 550°C±5°C por 4 horas. Após esse período, ela foi colocada no dessecador para esfriar. Então, a cápsula com a amostra foi pesada. O teor de cinzas pode ser calculado por meio da seguinte equação:

$$% Cinzas = [(C - B)/A] . 100$$

onde: A = massa da amostra; B = cápsula de porcelana + amostra após mufla; C = cápsula de porcelana + amostra antes da mufla.

4.4.8. Teor de Umidade e Voláteis

Com auxílio de uma estufa a 105°C±5°C, a placa de Petri foi secada durante 1 hora. Após esse período, ela foi colocada no dessecador para esfriar. Então, a placa vazia foi pesada e adicionado aproximadamente 6g de amostra. A placa com a amostra foi levada à estufa a 105°C±5°C por 1 hora. Após esse período, ela foi colocada no dessecador para esfriar. Então, a placa com a amostra foi pesada. O teor de umidade e voláteis pode ser calculado por meio da seguinte equação:

% Umidade e Voláteis =
$$[(C-B)/A]$$
. 100

onde: A = massa da amostra; B = Placa + amostra após estufa; <math>C = Placa + amostra antes da estufa.

4.4.9. Viscosidade Dinâmica

Para determinação da viscosidade foi utilizado um viscosímetro Quimis modelo Q860M26. Esse equipamento dispõe de cinco rotores distintos entre si em relação ao diâmetro, sendo que para o óleo residual será utilizado o rotor nº 2 e para o éster metílico e o epóxido, o rotor nº 1. A viscosidade foi determinada a 40°C. O aquecimento da amostra foi promovido por meio de uma chapa de aquecimento, a temperatura foi medida por um sensor que acompanha o produto.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de óleo residual de soja oriundas do Restaurante Universitário do CES/UFCG apresentaram partículas dispersas que após o período de decantação e o processo de filtração foram suprimidas. A caracterização físico-química do óleo residual com impurezas e do óleo residual filtrado estão representada na Tabela 1.

Tabela 4. Parâmetros físico-químicos da matéria-prima.

Parâmetros	Óleo Residual com	Óleo Residual
	Impurezas	Filtrado
Aspecto	Amarelado com	Amarelado límpido
	particulados	
Umidade e Voláteis (%)	0,20	0,09
Cinzas (%)	0,58	0,05
Densidade (g/cm ³)	0,9215	0,9156
Índice de acidez (mg KOH/g	0,416	0,420
óleo)		
Índice de iodo (mg I ₂ /g óleo)	145	154
Teor de sabão (ppm de oleato de	0,44	0,15
sódio)		
Índice de saponificação (mg	185,0	181,5
KOH/g óleo)		
Índice de peróxido (meq/Kg)	0,01	0,05
Massa molar aproximada (g/mol)	910	927
Viscosidade Cinemática a 40°C	27,8	27,3
(mm^2/s)		

Fonte: Dados da Pesquisa, 2020.

O índice de acidez é a principal característica que permite verificar o estado de conservação do óleo, que está relacionado com a pureza, natureza, qualidade, tipo de processamento e condições de conservação. Ou seja, permitindo caracterizar a rancidez hidrolítica (do óleo) a partir da hidrólise da ligação éster por lipase e umidade, que é definido pela quantidade de hidróxido de potássio (em miligramas) necessária para poder neutralizar os ácidos graxos livres de 1 grama da amostra (óleo de cozinha). A partir dos dados da Tabela 1 é possível verificar que os óleos residual e filtrado apresentaram elevados índices de acidez, superior ao limite estabelecido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Esses elevados índices de acidez são decorrentes da degradação

térmica e oxidativa do óleo devido a temperatura que o óleo foi submetido no processo de fritura (CASTRO et al., 2018), pois os glicerídeos vão se decompor mais rapido com a ajuda da luz ou por aquecimento, e a rancidez é geralmente acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. A Figura 8 ilustra a reação de determinação de ácidos graxos livres.

Figura 9. Reação de determinação de ácidos graxos livres.

Esse elevado valor de acidez pode dificultar a reação de transesterificação em catalise básica, pois os ácidos graxos livres vão saponificar na presença de um catalizador básico diminuindo assim o rendimento do biodiesel, o índice de acidez tem a finalidade de quantificar os teores de ácidos graxos livres presentes em óleos, o que caracteriza a rancidez, que é a decomposição dos glicerídeos devido ao aquecimento ou presença de luz (BRASILINO, 2010). A densidade das amostras filtradas e não filtradas apresentaram densidades próximas ao óleo de soja comercial, fazendo-nos deduzir que não existem quantidades significativas de água ou impurezas que alterem a densidade da matéria-prima (ALMEIDA et al., 2011). O grau de insaturação e o peso molecular dos triglicerídeos estão relacionados com a sua densidade, pois quanto maior for o grau de insaturação e menor o peso molecular do triglicerídeo menor será a densidade do mesmo, existindo assim uma relação entre a densidade e os índices de iodo e saponificação.

O índice de peroxido é bastante utilizado para medir o estado de oxidação de óleos e gorduras, de acordo com Malacrida (2003), o índice de peroxido nos óleos não deve ultrapassar o valor de (10 meg/1000g) de amostra.

Para os óleos, tanto os filtrados como os não filtrados, o índice de iodo encontrado no presente trabalho confere com a faixa de índice de iodo encontrado no trabalho de Morais (2017), 10-18 g I₂/100g. O índice de iodo permite avaliar o grau de instauração dos óleos, estando ligado diretamente com o número de insaturações (ligações duplas e triplas), ou seja, quanto maior for o número de ligações duplas ou triplas maior será o

índice de iodo. A média do teor de umidade para o óleo filtrado foi de 0,09%. De acordo com a Instrução Normativa N° 49 a umidade óleos vegetais devem ser sempre abaixo de 0,8%, mostrando que nossa média está contida no parâmetro esperado, a umidade de acordo com o método de Karl Fischer é um fator que está ligado diretamente com o processo de transesterificação utilizando um catalizador básico, pois a água vai favorecer a reação de hidrólise dos monoésteres, aumentando a produção de sabão e diminuindo satisfatoriamente no rendimento do biodiesel. A elevada viscosidade cinemática das amostras de óleo indica que as moléculas de triglicerídeos presentes nos óleos dificultam o processo de fluidez. Essa elevada viscosidade se deve ao fato de que os triglicerídeos são formados por cadeias grandes de ácidos graxos, que sofrem atrações intermoleculares, aumentando a viscosidade do óleo.

O índice de acides e o teor de umidade da matéria prima devem ser relativamente baixos, pois a presença de ácidos graxos livres e de água são prejudiciais para o processo de obtenção do biodiesel. Desta forma, a reação de transesterificação foi realizada com a finalidade de retirar a molécula de glicerol do triglicerídeo e reduzir consequentemente a viscosidade do óleo melhorando sua fluidez (característica lubrificante).

A reação de transesterificação usando o óleo residual filtrado com metanol e etanol na presença de hidróxido de potássio proporcionou a obtenção da mistura de ésteres metílicos e etílicos (biodiesel). O rendimento na produção do éster metílico foi de 98% e no éster etílico de 96%, valores bem satisfatórios devido a utilização de álcoois bastante reativos, indicando a eficiência do processo. É importante ressaltar que existem alguns fatores que ajudam no rendimento de uma reação, são eles: o uso de catalisador e a eficiência na separação de fases (CANDEIA, 2008). Assim que despejado no funil de separação, a mistura reacional apresentou duas fases, uma com coloração mais clara (biodiesel) e outra com coloração mais escura (glicerina). Devido a cautela com a retirada da parte inferior da mistura reacional, foi possível ter um maior rendimento do éster metílico de óleo residual. O uso de KOH como catalisador no processo de produção de biodiesel foi mais um fator relevante no rendimento dos mesmos, pois a utilização de um catalizador vai ajudar a solubilizar melhor o álcool na matéria prima (óleo vegetal) melhorando o rendimento do processo de transesterificação.

Os ésteres metílico e etílico (biodiesel) obtidos foram caracterizados de acordo com suas propriedades físico-químicas listadas na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros físico-químicos dos ésteres de óleo residual.

Parâmetros	Ésteres Etílicos	Ésteres Metílicos
Aspecto	Amarelo límpido	Amarelo límpido
Umidade e Voláteis (%)	0,288	0,015
Cinzas (%)	0,21	0,02
Densidade (g/cm ³)	0,907	0,900
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,335	0,200
Índice de iodo (g I ₂ /100g óleo)	20,83	25,0
Teor de sabão (ppm de oleato de sódio)	1,78	0,22
Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	214	203
Índice de Peróxido (meq/Kg)	0,038	0,041
Massa molar aproximada (g/mol)	1052	998
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm²/s)	4,9	5,4

Fonte: Dados da Pesquisa, 2021.

Diferentemente do óleo residual, o éster metílico e etílico derivados desse óleo, apresentaram um índice de acidez de (0,20 mg KOH/g para o éster metílico) e (0,335 mg KOH/g para o éster etílico) abaixo do limite estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), (0,5), indicando um bom estado de conservação desse biodiesel, mostrado que o processo de transesterificação ocorreu com sucesso, diminuindo o elevado valor de acides da amostra, Tabela 4. Um biodiesel com um alto índice de acidez é inviável comercialmente, pois elevados índices de acidez podem provocar problemas no motor, como a corrosão de peças dentro do motor, o índice de acides é muito importante para verificar a qualidade do biodiesel pois se o valor do índice for superior ao da resolução prevista pela ANP pode indicar a presença de água, e a presença de água vai dificultar a combustão e também danificar as peças do motor como já foi falado anteriormente.

A densidade do biodiesel está ligada diretamente com o tamanho de sua cadeia carbônica, ou seja, quanto maior for a cadeia do alquiléster maior será o valor da densidade, porém o valor de densidade diminuirá com as insaturações que podem estar presentes na molécula, um outro fato que também pode influenciar na densidade são as impurezas, (álcool). A densidade relativa encontrada para o éster metílico de óleo residual foi de (900 kg/m³) indicando que ela está dentro do limite estabelecido pela ANP para o diesel, já para o éster etílico o valor de densidade foi de (0,907 kgm³) sendo esse valor um pouco maior do que o estabelecido pela ANP. A densidade é de suma importância para se ter um biocombustível de qualidade, desempenhado um papel importante na

circulação e injeção do combustível. Essa propriedade fluidodinâmica, em elevados valores, pode levar a formação de fumaça negra e emissão de material particulado (DIB, 2010).

O índice de iodo indica o teor de insaturação do combustível, ele nos mostra a tendência que um combustível tem de se oxidar, estando relacionado com o grau de insaturação dos alquilésteres e também pela posição das ligações duplas das cadeias carbônicas, se a molécula possuir muitas insaturações mais sucessível ela será a degradação oxidativa e térmica, que gera produtos insolúveis formando a deposição de resíduos no interior do motor como também o entupimento no sistema de injeção. Segundo Lang et al. (2001) e Wagner et al. (2001) valores elevados de índice de iodo favorecem a ocorrência de polimerização, que é a formação de depósitos de resíduos em motores a diesel. Como os valores encontrados de índice de iodo dos dois ésteres não ultrapassaram o limite proposto pela ANP que é de (130 g I₂/100g óleo), para o éster metílico o valor encontrado foi de (25,0 g I₂/100g óleo) e o valor encontrado para o éster etílico foi de (20,83 g I₂/100g óleo), mostrando que fica mais improvável que o biodiesel aqui gerado, ocorra polimerização facilmente, acarretando a formação de depósitos de goma quando aplicados em motores a diesel.

Os índices de saponificação são extremamente importantes, pois nos fornecem informações sobre impurezas existentes no biodiesel, esse índice se baseia na massa dos ácidos graxos livres após a saponificação, se o peso molecular do ácido graxo for alto o índice de saponificação será baixo e assim visse e versa. Para o biodiesel, o índice de saponificação foi maior do que o resultado encontrado para o óleo residual tabela 1, nos mostrando mais uma vez que o processo de transesterificação ocorreu de maneira satisfatória para os dois ésteres obtidos, indicando que as impurezas insaponáveis foram reduzidas no processo de transesterificação. Os valores encontrados de índice de saponificação dos dois ésteres foram de (214 mg KOH/g óleo para o éster metílico) e (203 mg KOH/g óleo para o éster etílico).

O teor de umidade também é um parâmetro muito importante para definir a qualidade do biodiesel. A presença de água no biodiesel vai elevar a acides do mesmo que acaba facilitando a corrosão em tanques de combustível, a presença de água pode levar a formação de uma reação de hidrólise, produzindo ácidos graxos livres que trazem consequentemente prejuízos para o motor. O biodiesel pode absorver água pela persistência do monoglicerídeo e diglicerídeo que sobraram da reação incompleta de transesterificação, pois essas moléculas podem agir como um emulsificante, fazendo com

que a água se misture com o biodiesel. O teor de umidade obtido foi bem baixo com relação ao estabelecido pela ANP, trazendo mais um ponto positivo na utilização de biodiesel.

A análise da viscosidade cinemática do éster metílico de óleo residual permite concluir que a reação de transesterificação foi eficiente e de extrema importância para reduzir a viscosidade do óleo original Tabela 4. Esse parâmetro está correlacionado com o tamanho da cadeia carbônica da molécula e também pelo grau de saturação da mesma, a viscosidade cinemática a 40°C encontrada para o éster metílico foi igual a (5,4 mm²/s) e a viscosidade cinemática encontrada para o éster etílico foi de (4,9 mm²/s), são valores satisfatórios que estão contidos nos parâmetros propostos pela ANP sendo o valor mínimo de viscosidade de (3,0 mm²/s) e o valor máximo estabelecido é de (6,0 mm²/s), valores acima ou abaixo do estabelecido vão ocasionar problemas na injeção e circulação do biodiesel, a alta viscosidade pode gerar heterogeneidade durante a combustão do biodiesel acarretando deposição de resíduos nas partes internas do motor. A análise visual da separação das fases após a reação, bem como a redução da viscosidade em relação ao óleo residual exemplificam a eficiência da transesterificação, que apresentou rendimento igual a (98%) do éster metílico e (96%) do éster etílico.

Podemos observar que a obtenção do biodiesel pela rota metílica obteve-se um maior rendimento, com 2% a mais que o biodiesel produzido pela rota etílica, segue abaixo uma tabela com algumas vantagens e desvantagens da utilização desses dois agentes trans esterificantes:

Tabela 6. Vantagens e desvantagens pela rota metílica.

Vantagens	Desvantagens
Consome menos eletricidade.	É toxico.
Mais reativo.	Por possuir chama invisível apresenta um
	maior risco de incêndio.
Por ser mais reativo o tempo de reação é	O valor do metanol é maior que o do
menos da metade do que pela rota etílica.	etanol.
A transesterificação vai consumir menos	É tradicionalmente um produto fóssil
metanol, cerca de 45% amenos do que se	obtido através da reação de síntese do CH ₄
fosse utilizado etanol anidro.	com CO ₂ .

Fonte: Dados da Pesquisa, 2020.

Tabela 7. Vantagens e desvantagens pela rota etílica.

Vantagens	Desvantagens
Não é tóxico.	Serão necessarios mais equipamentos para
	se produzir o biodiesel
Produz um combustivel 100% renovavel.	Apresenta dificuldade na separação de
	fases pois os esteres etilicos tem uma
	afinidade maior com a glicerina
Gera mais economia de divisas.	Demanda mais gastos energeticos por ser
	mais azeotropica
O biodiesel produzido vai possuir um	Dependendo do valor da materia prima o
maior indice de cetano	custo do biodiesel pode ser 100% mais
	caro.

Fonte: Dados da Pesquisa, 2021.

6. CONCLUSÃO

O uso de combustíveis fósseis vem desencadeando uma série de problemas para o meio ambiente. Com o aumento do preço do petróleo e pôr o mesmo ser uma fonte de energia não renovável, fez com que novas metodologias para produção de combustíveis fossem estudadas, uma dessas metodologias é a reciclagem do óleo de cozinha que já foi utilizado e já não tem mais finalidade para o consumo humano, esse óleo que muitas vezes acaba sendo descartado de maneira incorreta pode ser reciclado e com os devidos cuidados e procedimentos ser utilizado para produção de biodiesel, evitando assim que mais um resíduo danoso seja jogado no meio ambiente. Por possuir sua estrutura molecular parecida com a do diesel comum (derivado de petróleo) o óleo de cozinha (óleo de soja) tem grandes vantagens em relação a produção de biodiesel, utilizando o processo de transesterificação para a produção.

Com processo de transesterificação por alcoólise etílica e metílica realizado neste referido trabalho, foi possível obter um combustível renovável (biodiesel) de boa qualidade, com parâmetros físico-químicos dentro dos limites estabelecidos pela ANP, nos mostrando que o processo ocorreu de maneira satisfatória tanto para o éster metílico quanto para o etílico, variando um pouco os resultados dos ésteres obtidos, como a densidade e viscosidade, essa variação nos valores se dá pelo fato do etanol apresentar maior cadeia carbônica que o metanol, mudando um pouco os resultados dos parâmetros físico-químicos.

Então com os resultados obtidos nesse trabalho podemos afirmar que ao utilizar o óleo de cozinha usado como matéria-prima para produção de biodiesel iremos obter um combustível renovável com bons parâmetros físico-químicos, e como no Brasil ainda não existe um órgão responsável pela coleta correta do óleo de cozinha usado para que o mesmo possa ser reaproveitado, milhares de litros de óleo vão continuar sendo descartados incorretamente causando danos para o meio ambiente (fauna e flora), além do que esses óleos poderiam ser usados para a produção de biocombustíveis que vão gerar empregos e renda para o país.

7. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, J. K. P., NUNES, G. P., TEIXEIRA, C. C. M., RODRIGUES, D. P., MELLO, J. R. Caracterizações Físico-químicas de Óleos Vegetais Utilizados Para Produção de Biodiesel com Metodologias Alternativas Simples. In: XXXI Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Belo Horizonte: ENEGEP, p. 1-14, 2011.

AGARWAL, A. K.; Prog. Energ. Combust. 2007, 33, 233.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 7, de 19 de Março de 2008. Disponível em: < https://www.udop.com.br/download/legislacao/comercializacao/juridico_legiscalcao/res _7_comercializacao_biodiesel.pdf >. Acesso em 23 de Março de 2021.

ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustiveis <u>www.anp.gov.br</u> – Dados das emisões de dioxido de carbono 2015. Acesso dia 12 de Maio de 2021.

ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustiveis <u>www.anp.gov.br</u> – Dados estatisticos 2016. Acessado dia 20 de Maio de 2021.

ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustiveis <u>www.anp.gov.br</u> – Dados estatisticos 2015. Acessado dia 20 de Maio de 2021.

AOCS: American Oil Chemists' Society Official Methods. AOCS: Champaign, 1999.

ARBAIN, N. H.; SALIMON, J. Synthesis and Characterization of Ester Trimethylolpropane Based *JatrophaCurcas* Oil as Biolubricant Base Stocks. *Journal of Science and Technology*, v.2, n.2, p. 47–58, 2010.

BARTHICHOTO, M.; MATIAS, A. C. G.; SPINELLI, M. G. N.; ABREU, E. S. Responsabilidade ambiental: perfil das práticas de sustentabilidade em unidades produtoras de refeições de Higienópolis, Município de São Paulo. *Qualitas Revista* Eletrônica, v.14, n.1, 2013.

BRASILINO, M. G. A.Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de Pinhão Manso (jatrophacurcas l.) e suas misturas ao diesel. 122 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

CANDEIA, R. A. Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2008, p. 150.

CARVALHO, H. M.; RIBEIRO, A. B. Biodiesel: Vantagens e desvantagens numa comparação com o diesel convencional. *Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense*, v. 2, n. 1, p. 49-53, 2012.

CASTRO, S. V. F.; SILVA, C.; PORTELA, F.; GOMES, M. Caracterização estrutural e físico-química de biodiesel produzido a partir de óleo residual do refeitório do IFGoiano—campus urutaí. Multi-Science Journal, v. 1, n. 12, p. 47-53, 2018.

CONCEIÇÃO, M. M.; DANTAS, M. B.; ROSENHAIM, R.; FERNANDES JR., V. J.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Evaluation of the oxidative induction time of the ethylic castor biodiesel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97: p.643-646, 2009.

DIB, F. H. Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador. (Dissertação de mestrado). Universidade Estadual Paulista, 2010.

EREDA, T. Epoxidação de óleos vegetais, visando a obtenção de lubrificantes industriais. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2004.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção agrícola municipal 2009. Comunicação Social, 2009. Diretoria de Pesquisas. Departamento de Agropecuária. Disponível em:http://www.ibge.gov.br/>. Acesso dia 20 de maio de 2021.

LANG, X. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresource Technology*, v. 80, p; 53-62, 2001.

LATHI, P. S; MATTIASSON, B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. *Applied Catalysis B: Environmental*

Science, v. 69, n. 5, p. 207-212, 2007.

MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê - óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 6, n. 2, p. 245-249, 2003.

MORAIS, V. S.; DE CASTRO, E. V. R.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P.; JÚNIOR, R. F.; SENA, D. R. Cor ASTM: Um método simples e rápido para determinar a qualidade do biodiesel produzido a partir de óleos residuais de fritura. *Química Nova*, v. 36, n. 4, p. 587-592, 2013.

PELANDA, F. M. *Obtenção e caracterização de lubrificantes a partir de óleo de fritura e óleo de soja refinado*. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Tecnologia em Química Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

PIANOVSKI JÚNIOR, G. Utilização de misturas de óleo diesel e ésteres etílicos de óleo de soja como combustíveis alternativos: Análise do desempenho e do processo de combustão no motor diesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2002.

RAMOS, L.P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Revista Virtual Química*, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de éster metílico: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

SALIMON, J.; SALIH, N.; ABDULLAH, B. M. Improvement of Physicochemical Characteristics of Monoepoxide Linoleic Acid Ring Opening for Biolubricant Base Oil. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, v. 201, p. 1-8, 2011.

SANTOS, J. C. O. Recovery of used lubricating oils - A brief review. *Progress in Petrochemical Science*, v. 1, n. 3, p. 1-4, 2018.

SANTOS, J. C. O. Thermal Characterization of the Favelone Oil (*Cnidoscolus phyllacanthus*). *Journal of Food Technology* (Faisalabad), v. 5, n.1, p. 77-78, 2007.

SANTOS, J. C. O.; ALMEIDA, R. A.; CARVALHO, M. W. N. C.; LIMA, A. E. A.; SOUZA, A. G. Recycling of lubricating oils used in gasoline/alcohol engines. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 18, n. 137, p. 1463-1470, 2019.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils. *Journal of Food Engineering*, v. 67, n. 4, p.401-405, 2005.

SILVA, M. S.; NAVES, M. M. V.; OLIVEIRA, R. B.; LEITE, O. S. M. Composição química e valor protéico do resíduo de soja em relação ao grão de soja. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 26, n. 3, p. 571-576, 2006.

SANTOS, J.C.O.; ARAÚJO, A. L.; COSTA, A. P.; MARTINS, J. S. Chemistry and sustainable development: the use of Brazilian regional plants in the context of chemical concepts. *Academia Journal of Scientific Research*, v. 4, n. 3, p.276-278, 2016.

TSUMISUMI, C. Y. Saúde em soja. *Sapiência. Informativo Científico da FAPEPI*, v. 2, n. 4, 2005.

VAN KASTEREN, J. M. N.; NISWORO, A. P. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 50, n. 4, p. 442-458, 2007.

VINOTH, K. R. *Analytical Methods in Biodiesel Production*. In: Praveen Kumar R., Bharathiraja B., Kataki R., Moholkar V. (eds) Biomass Valorization to Bioenergy. Energy, Environment, and Sustainability. Springer: Singapore, 2020.

WU, X.; ZHANG, X.; YANG, S.; CHEN, H.; WANG, D. The study of epoxidized rapeseed oil used as a potential biodegradable lubricant. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 77, n. 5, p. 561-563, 2000.

YUAN, X.; LIU, J.; ZENG, G.; SHI, J.; TONG, J.; HUANG, G. Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology. *Renewable Energy*, v. 33, n. 7, p. 1678-1684, 2008.

ZHENG, S.; KATES, M.; DUBÉ, M. A.; McLEAN, D. D. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass and Bioenergy*, v. 30, n. 3, p.267-272, 2006.