



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E  
NUCLEARES

RICARDO LUÍS DOS SANTOS PINHEIRO

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM ÓLEO RESIDUAL E ROTA ETÍLICA COM  
REMOÇÃO DO EXCESSO DE ETANOL**

Recife  
2021

RICARDO LUÍS DOS SANTOS PINHEIRO

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM ÓLEO RESIDUAL E ROTA ETÍLICA COM  
REMOÇÃO DO EXCESSO DE ETANOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de concentração: Fontes Renováveis de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Emmanuel Damilano Dutra

Coorientador: Prof. Dr. Jorge Luiz Silveira Sonogo

Recife

2021

Catálogo na fonte:  
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

P654p Pinheiro, Ricardo Luís dos Santos.  
Produção de biodiesel com óleo residual e rota etílica com remoção do excesso de etanol. / Ricardo Luís dos Santos Pinheiro. – 2021.  
67 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Emmanuel Damilano Dutra.  
Coorientador: Prof. Dr. Jorge Luiz Silveira Sonogo.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2021.  
Inclui referências e anexo.

1. Combustíveis. 2. Óleo residual. 3. Etanol. 4. Arraste gasoso.  
5. Biodiesel. 6. Transesterificação. I. Dutra, Emmanuel Damilano (orientador).  
II. Sonogo, Jorge Luiz Silveira (coorientador). III. Título.

662 (22. ed.)

UFPE  
BCTG/2022-174

RICARDO LUÍS DOS SANTOS PINHEIRO

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM ÓLEO RESIDUAL E ROTA ETÍLICA COM  
REMOÇÃO DO EXCESSO DE ETANOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de concentração: Fontes Renováveis de Energia.

Aprovado em: 19/11/2021

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Rômulo Simões Cezar Menezes (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

---

Dra. Lúcia Allebrandt da Silva Ries (Examinador Externo)  
Universidade Estadual do Rio Grande do Sul – UERGS

---

Dr. Allan de Almeida Albuquerque (Examinador Externo)  
Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço imensamente a minha família, meu pai Rejane e Rivaldo, meus irmãos Rodrigo e Rivane, e meus sobrinhos amados, Beatriz e Pedro. Sem a ajuda dessas pessoas, nada seria possível. Agradeço a minha avó Maria de Lourdes, por todo o apoio que me deu, e ao meu avô Euclides.

Quero deixar aqui meus sinceros agradecimentos aos meus amigos mais próximos que me ajudaram a superar os momentos difíceis desta jornada: Rafael, Richard e Juliana. Aos meus colegas de pesquisa: Maria Helena, Arthur, Ana Maria, Natache, Paulo, Herenice, Raphael, Claudio, Andressa e Adalberto.

O início da minha jornada científica se deu através do professor Rômulo, que acreditou no meu potencial e investiu no meu crescimento dentro da universidade. Por isso, eu não poderia deixar de dedicar um espaço para esse profissional. Desejo agradecer ao professor Emmanuel, meu orientador, que soube me acolher da melhor forma possível dentro do mestrado, servindo como uma bússola para mostrar a direção certa. Apesar de todas as dificuldades que tive, o professor Emmanuel foi compreensível e humano. Sentimento igual tenho pelo professor Jorge, meu coorientador, e a Élder, que continuará a pesquisa no laboratório. Agradeço também a Sabrina, por tirar todas as minhas dúvidas e por me ensinar tanto.

Deixo aqui um agradecimento especial ao professor Schuler e professora Kátia, que sempre apoiaram meu projeto e estiverem dispostos a tirar dúvidas durante minha jornada. Agradeço também a todos os professores e funcionários do DEN ao qual tive a sorte de conhecer ao longo da jornada.

Por fim, agradeço a FACEPE pelo apoio financeiro durante a pesquisa.

## RESUMO

O biodiesel é um biocombustível que pode ser utilizado como um substituto total ou parcial do diesel mineral, sendo comumente produzido por método de transesterificação pela rota metílica. Isto ocorre porque o metanol possui vantagens físico-químicas na reação de transesterificação em relação ao etanol, permitindo a decantação rápida entre as duas fases finais do processo. Existem estudos na literatura que procuram viabilizar a produção de biodiesel etílico, entretanto experimentos com o uso do arraste gasoso para este fim são escassos. Este trabalho teve como objetivo estudar diferentes rotas de produção de biodiesel de óleo residual obtidos em pontos de coleta da UFPE pelo método da transesterificação com hidróxido de sódio como catalisador. Estudaram-se as seguintes rotas de produção: rota metílica com razão molar óleo:álcool de 1:6, rota etílica com razão molar óleo:álcool 1:12 e remoção do excesso de etanol por aquecimento, e rota etílica com razão molar óleo:álcool 1:12 e remoção do excesso de etanol por arraste gasoso. Os três métodos ocorreram em um reator experimental de biodiesel a uma rotação de 600 rpm, por 2 horas e temperatura de 60 °C. O biodiesel metílico apresentou um rendimento de 87,2% e massa específica de 881,6 kg/m<sup>3</sup>, já o biodiesel pela rota etílica por aquecimento apresentou rendimento de 85,6% e massa específica de 877,13 kg/m<sup>3</sup>; o biodiesel produzido pela rota etílica por arraste gasoso apresentou rendimento de 85,13% e massa específica de 877,0 kg/m<sup>3</sup>. A produção de biodiesel por arraste gasoso obteve resultados semelhantes aos demais, sendo uma metodologia viável que permite a separação completa entre o biodiesel e a glicerina.

**Palavras-chave:** óleo residual; etanol; arraste gasoso; biodiesel; transesterificação.

## ABSTRACT

Biodiesel is a biofuel that can be used as a total or partial replacement for mineral diesel in internal combustion engines. The methyl route transesterification is the most used method for the production of this biofuel. This is because methanol has physicochemical advantages in the transesterification reaction in relation to ethanol, allowing the decantation between the two final stages of the process (biodiesel and glycerin) in a faster and more efficient way. There are studies in the literature that seek to enable the production of ethylic biodiesel, however experiments with the use of gas stripping for this purpose are scarce. This work aimed to study different production routes of biodiesel from used cooking oil (UCO) obtained at collection points at UFPE using the method of transesterification by basic catalysis with sodium hydroxide. The following production routes were studied: methyl route with oil:alcohol molar ratio of 1:6, ethyl route with oil:alcohol molar ratio 1:12 and removal of excess ethanol by heating, and ethyl route with oil molar ratio: 1:12 alcohol and removal of excess ethanol by gas stripping. The three methods took place in an experimental biodiesel reactor at 600 rpm rotation, for 2 hours and a temperature of 60 °C. Methyl biodiesel had a yield of 87.2% and a specific mass of 881.6 kg/m<sup>3</sup>, whereas biodiesel via the ethylic route by heating showed a yield of 85.6%, a specific mass of 877.13 kg/m<sup>3</sup> and efficiency of 86.14% ethanol extraction; the biodiesel produced by the ethylic route by gas stripping presented a yield of 85.13%, a specific mass of 877.0 kg/m<sup>3</sup>. The gas stripping method proved to be promising and the experiments presented results similar to that obtained using traditional methodologies.

**Keywords:** waste oil; ethanol; gas stripping; biodiesel; transesterification.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Emissões de CO <sub>2</sub> na geração e consumo de energia por setor no Brasil em 2015	17
Figura 2 –	Perfil de matérias-primas usadas para a produção de biodiesel no Brasil	25
Figura 3 –	Mudanças físico-químicas do óleo no processo de fritura	26
Figura 4 –	Usinas piloto de biodiesel da Biorrefinaria Experimental de Resíduos Sólidos Urbanos (BERSO)	30
Figura 5 –	Reações químicas decorrentes do processo de transesterificação	32
Figura 6 –	Exportação de glicerina bruta e de glicerol	37
Figura 7 –	Fluxograma de processo do pré-tratamento do óleo de fritura residual	39
Figura 8 –	Coleta de óleo residual com alto grau de degradação por empresa terceirizada	40
Figura 9 –	Aquecimento do óleo residual	41
Figura 10 –	Fluxograma de processo da produção de biodiesel	42
Figura 11 –	Reator experimental de biodiesel e banho termostaticado	44
Figura 12 –	Aquecimento da mistura de biodiesel e glicerina após a retirada do reator	45
Figura 13 –	Retirada de amostra do biodiesel durante o arraste gasoso	46
Figura 14 –	Amostras de biodiesel pela rota metílica e etílica	48
Figura 15 –	Processo de lavagem de biodiesel: a) primeira lavagem, ainda em processo de decantação; b) terceira lavagem; c) quinta lavagem; d) sétima lavagem	51
Figura 16 –	Processo de secagem do biodiesel: a) biodiesel após a lavagem, ainda com umidade; b) biodiesel após o processo de secagem na estufa	51
Figura 17 –	Biodiesel produzido por diferentes rotas: a) rota metílica; b) rota etílica por aquecimento na chapa; c) rota etílica por arraste gasoso	52

Figura 18 –	Evolução da separação do biodiesel e da glicerina por aquecimento na chapa (da esquerda para direita): 0 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min e 60 min	53
Figura 19 –	Evolução da separação do biodiesel e da glicerina por arraste gasoso (da esquerda para direita): 0 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min e 60 min	53
Figura 20 –	Comparação entre óleo de fritura residual (à direita) e biodiesel (à esquerda)	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Consumo energético no setor de transporte entre os anos de 2010 e 2018 no Brasil	16
Tabela 2 –	Especificações do biodiesel	19
Tabela 3 –	Composição percentual de ácidos graxos nas amostras de biodiesel	20
Tabela 4 –	Composição percentual de ácidos graxos para óleo de soja	21
Tabela 5 –	Principais ácidos graxos encontrados na natureza	22
Tabela 6 –	Evolução do percentual do teor de biodiesel presente no diesel fóssil do Brasil	24
Tabela 7 –	Resultado das análises físico-químicas do óleo de fritura das UPRs em Brasília	27
Tabela 8 –	Panorama da capacidade de produção de biodiesel por região do Brasil	28
Tabela 9 –	Propriedades físico-químicas do biodiesel de óleo de fritura dos restaurantes da UFPE	33
Tabela 10 –	Valores médios dos principais componentes da glicerina	35
Tabela 11 –	Composição da glicerina bruta de diferentes tipos de matéria-prima	36
Tabela 12 –	Características físico-químicas dos efluentes bruto e tratado via eletrofloculação	38
Tabela 13 –	Composição do óleo de soja refinado	42
Tabela 14 –	Rendimento em massa do biodiesel	55
Tabela 15 –	Eficiência da remoção do excesso de etanol	56
Tabela 16 –	Massa específica das amostras de biodiesel de diferentes rotas e métodos de extração de etanol	58
Tabela 17 –	Estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel de diferentes rotas e métodos de extração de etanol	58
Tabela 18 –	Composição percentual de ácidos graxos nas amostras de biodiesel	60

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGL	Ácidos Graxos Livres
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CEIB	Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
COP 21	Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
GEE	Gases do Efeito Estufa
GG	Grupo Gestor
HC	Hidrocarbonetos
ISO	<i>Internacional Organization for Standardization</i>
LACOM	Laboratório de Combustíveis e Materiais
NO <sub>x</sub>	Óxidos de Nitrogênio
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PRÓ-ÓLEO	Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos
RPM	Rotações Por Minuto
SO <sub>2</sub>	Dióxido de Enxofre
TEP	Tonelada Equivalente de Petróleo
VVM	Volume de ar por Volume do meio, por Minuto

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	<b>15</b>
2.1	PROBLEMÁTICA DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS	15
2.2	BIODIESEL: MATÉRIA-PRIMA E DETALHAMENTO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO	18
<b>2.2.1</b>	<b>Matérias-primas do biodiesel</b>	<b>22</b>
2.2.1.1	Uso de óleos vegetais para produção de biodiesel no Brasil	23
2.2.1.1.1	<i>Usinas de biodiesel no Brasil</i>	27
<b>2.2.2</b>	<b>Processos de produção de biodiesel</b>	<b>31</b>
2.2.2.1	Transesterificação	31
2.2.2.1.1	<i>Rota metílica</i>	33
2.2.2.1.2	<i>Rota etílica</i>	34
<b>2.2.3</b>	<b>Coprodutos e resíduos da transesterificação</b>	<b>34</b>
2.2.3.1	Glicerina	34
2.2.3.2	Água de lavagem	37
<b>2.2.4</b>	<b>Arraste gasoso na recuperação de etanol</b>	<b>38</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>39</b>
3.1	COLETA E PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO DE FRITURA	39
3.2	PRODUÇÃO DE BIODIESEL	41
<b>3.2.1</b>	<b>Rota etílica</b>	<b>42</b>
3.2.1.1	Remoção de etanol por aquecimento	44
3.2.1.2	Remoção de etanol por arraste gasoso	46
<b>3.2.2</b>	<b>Rota metílica</b>	<b>47</b>
3.3	ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL	48
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL POR CROMATOGRAFIA GASOSA	48
3.5	EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DO ETANOL	49
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>50</b>
4.1	ESTUDO SOBRE A PRODUÇÃO DE BIODIESEL	50
<b>4.1.1</b>	<b>Rendimento em massa do biodiesel</b>	<b>54</b>

4.2	ESTUDO DA EFICIÊNCIA ENTRE OS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO EXCESSO DE ETANOL	55
4.3	ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL	57
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL POR CROMATOGRAFIA GASOSA	60
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>62</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>63</b>
	<b>ANEXO A - CROMATOGRAMAS</b>	<b>67</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas houve um aumento por demanda de fontes renováveis de energia devido aos problemas ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis e a perspectiva de diminuição das suas reservas mundiais. O gás carbônico, assim como os demais gases liberados pela queima dos derivados do petróleo, afeta o aquecimento global, elevando a temperatura do planeta Terra e causando severos danos ao meio ambiente (VIEIRA et al., 2018).

Uma alternativa aos derivados de petróleo é o desenvolvimento de combustíveis renováveis usando como matéria-prima óleos vegetais. O primeiro motor ciclo diesel foi alimentado com óleo de amendoim pelo seu inventor Rudolph Diesel em 1900 durante a Exposição Mundial de Paris. O óleo vegetal, entretanto, possui uma alta viscosidade e resulta em uma combustão incompleta, havendo ainda depósito de carbono no motor. Um dos métodos para alterar as características físico-químicas do óleo vegetal é através da transesterificação, em que os triacilglicerídeos do óleo reagem com a mistura de um álcool de cadeia curta e um catalisador, gerando ésteres do álcool empregado e glicerina. O biodiesel, biocombustível resultante do processo de transesterificação, possui propriedades semelhantes ao diesel convencional de petróleo, podendo ser usado diretamente ou misturado ao diesel fóssil em motor de combustão interna sem necessidade de alterações no veículo (KUMAR et al., 2019).

A transesterificação é uma reação reversível, sendo comum a utilização de um excesso de álcool para direcionar o equilíbrio da reação aos produtos. Na rota metílica, a razão molar entre óleo e álcool é 1:6, representando um excesso de álcool de 100%, enquanto na rota etílica se utiliza uma razão de 1:12, um excesso de 300% do álcool necessário para a produção de biodiesel, cuja razão molar estequiométrica é de 1:3 (VIEIRA et al., 2018).

O álcool mais utilizado no processo de transesterificação é o metanol por causa de suas propriedades físicas, como polaridade e curta cadeia molecular, além de possuir baixo custo e ter propriedades químicas que favorecem o processo de transesterificação. Na produção de biodiesel pela rota metílica, as emulsões são separadas facilmente por decantação, formando duas fases: uma fase mais leve, rica em ésteres, e uma fase mais pesada que contém o glicerol. Porém, o Brasil é o segundo maior produtor de etanol no mundo, com uma estimativa de safra 2021/20

de 29,22 bilhões de litros produzidos (Conab, 2021). O álcool etílico advindo da cana-de-açúcar (biomassa) pode ser utilizado para a produção de biodiesel, gerando um biodiesel mais limpo se comparado ao metanol derivado do petróleo. Entretanto, a rota etílica acarreta a formação de uma emulsão estável que dificulta a separação dos ésteres e do glicerol. Faz-se necessário a busca por tecnologias que viabilizem a produção de biodiesel etílico (DANTAS et al., 2016).

Uma forma de mitigar os efeitos negativos deste álcool durante a produção de biodiesel seria realizar a remoção do etanol excedente após o processo de transesterificação. No entanto, o método comumente usado na extração ainda é de elevado custo financeiro e energético. Por esse motivo, novas abordagens têm isso investigadas, a exemplo do processo de arraste gasoso para produção de bioetanol (RODRIGUES et al., 2018). Métodos de baixo custo para remoção de etanol que resultem em maior eficiência na etapa de separação podem viabilizar o uso da rota etílica em sistemas de produção de biodiesel em larga escala ou de forma descentralizada.

## **Objetivos**

### **Objetivo Geral**

O presente estudo teve como objetivo avaliar a produção de biodiesel pela rota etílica a partir de óleo residual integrado com a recuperação do excesso de etanol por arraste gasoso.

### **Objetivos específicos**

Os objetivos específicos que levaram a conquista do objetivo geral foram:

- Comparação entre a produção de biodiesel pelas rotas metílica e etílica;
- Avaliação do efeito da remoção do excesso de etanol na separação das fases;
- Avaliação da eficiência da remoção do etanol por aquecimento e por arraste gasoso;
- Avaliação das propriedades físico-químicas do biodiesel quanto ao atendimento dos parâmetros de qualidade definidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 PROBLEMÁTICA DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

A perfuração do primeiro poço de petróleo ocorreu em 1846 em Bibiheybat, no Azerbaijão, impulsionado pela busca do homem por um combustível capaz de suprir o aumento da demanda energética mundial (SOUZA, 2011). Com o avanço no uso e processamento do petróleo, Rudolph Diesel desenvolveu o motor à combustão interna no final daquele século, realizando com sucesso experimentos com petróleo cru e óleo de amendoim (SUAREZ, 2007). Os combustíveis fósseis, como o óleo diesel, apresentaram melhores rendimentos nos motores a combustão, além de possuírem um preço competitivo no mercado de trabalho. À medida que os veículos evoluíram, os óleos vegetais passaram a apresentar inúmeras desvantagens quando usados como combustíveis, entre elas destacam-se o entupimento de filtros de óleos e bicos injetores, a diminuição da durabilidade do motor, ocorrência de grande quantidade de depósitos de carbono e o encarecimento de sua manutenção (RAMOS et al., 2017).

O principal problema para o uso de óleo *in natura* como combustível, reconhecido em experimentos na Bélgica, Alemanha, Itália, França e outros países, é relacionado a sua alta viscosidade. Por esse motivo, vários métodos foram testados para resolver esse problema, como o pré-aquecimento do óleo vegetal e a mistura do óleo com diesel mineral ou etanol. Apenas em 1937 o cientista búlgaro George Chavanne realizou a patente do método de transesterificação do óleo nomeado "*Procedure for the transformation of vegetable oils for their uses as fuels*", que permitia a quebra das moléculas de triglicerídeos utilizando metanol ou etanol. Já em 1977, o cientista brasileiro Expedito Parente desenvolveu o primeiro método industrial de produção de biodiesel e, em 1989, a primeira planta de biodiesel em escala industrial entrou em operação na cidade de Asperhofen, Áustria (GUO; SONG; BUHAIN, 2015).

A matriz energética brasileira atual possui uma elevada participação de fontes renováveis se comparada aos demais países do mundo. O Brasil apresentou 42,9% de fontes renováveis no ano de 2017 e 41,3% em 2015, enquanto o percentual de renováveis para a matriz energética mundial correspondeu a apenas 13,7% em 2015 (BRASIL, 2019).

Entretanto, no setor de transportes brasileiro ainda há a prevalência de combustíveis fósseis, conforme dados da Tabela 1. O óleo diesel representou 43,6% do consumo energético no ano de 2018, correspondendo a 36,615 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep). É interessante observar que a participação do diesel tem diminuído ao longo dos anos, caindo de 46,6% em 2010 para 43,6% em 2018, enquanto o biodiesel cresce gradativamente, saindo do patamar de 2,1% em 2010 para 4,3% em 2018, o que representa 3,643 milhões tep. Em 2010 o percentual obrigatório de biodiesel no diesel comercial era de 5% e alcançou o percentual mais alto em março de 2021, com 13%. O segundo combustível mais utilizado no setor de transporte brasileiro é a gasolina, com 25,6% do consumo energético no ano de 2018. Diferentemente do diesel, a participação da gasolina aumentou se comparado ao ano de 2010, chegando a 29,9% em 2014, enquanto o etanol diminuiu de 17,3% em 2010 para 15,1% em 2014. O preço competitivo da gasolina em comparação ao etanol é um dos motivos que afetou seu crescimento (BRASIL, 2019).

Tabela 1 – Consumo energético no setor de transporte entre os anos de 2010 e 2018 no Brasil

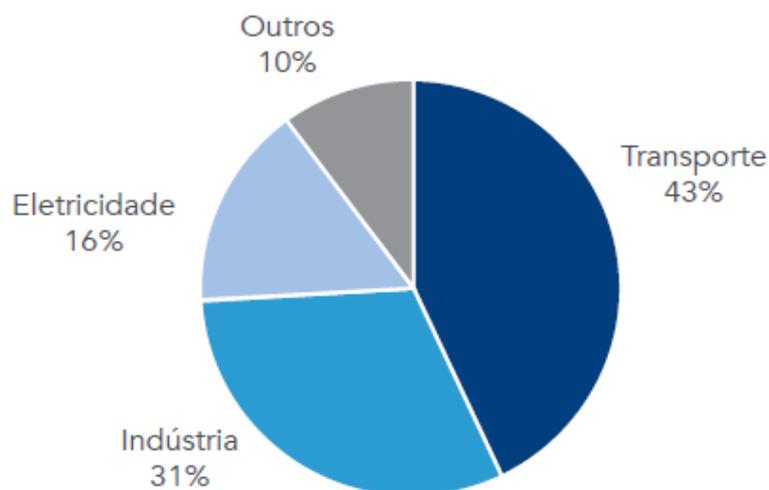
Fontes (%)	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
<b>Óleo diesel</b>	46,6	46,3	45,8	46,3	45,0	43,6	43,6	43,7	43,6
<b>Biodiesel</b>	2,1	2,2	2,2	2,2	2,5	3,0	3,1	3,4	4,3
<b>Óleo combustível</b>	1,4	1,3	1,3	1,2	1,2	1,1	1,0	1,1	1,2
<b>Gasolina automotiva</b>	25,2	28,2	31,0	29,4	29,9	27,6	29,2	29,3	25,6
<b>Querosene</b>	4,6	4,8	4,8	4,3	4,2	4,3	4,0	3,9	4,0
<b>Álcool etílico</b>	17,3	14,5	12,6	14,3	15,1	18,3	16,7	16,3	18,7
<b>Outras</b>	2,8	2,6	2,4	2,2	2,1	2,1	2,2	2,3	2,6
<b>TOTAL</b>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Fonte: Adaptado de BRASIL (2019).

O aumento das emissões de gases do efeito estufa (GEE) é um dos temas que preocupa líderes de todo o planeta, pois isto acarreta o aumento da temperatura global. Durante a 21ª Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (COP 21), em 2015, o Brasil assinou o Acordo de Paris, onde se comprometeu com outras 194 nações a diminuir as emissões de gases poluentes, mantendo o

aquecimento global abaixo de 2 °C e limitando o aumento para 1,5 °C em relação aos níveis pré-industriais. O setor de transporte, nesse contexto, representa um papel fundamental para o Brasil atingir sua meta, uma vez que 43% das emissões de dióxido de carbono no âmbito energético são provenientes deste setor (Figura 1).

Figura 1 – Emissões de CO<sub>2</sub> na geração e consumo de energia por setor no Brasil em 2015



Fonte: Fundação Getúlio Vargas (FGV) (2017, p. 10).

Diversificar o setor de transporte brasileiro, incentivando o uso de biocombustíveis em detrimento aos combustíveis de origem fóssil, tornou-se imperativo para diminuir os impactos negativos causados pela combustão. Castellaneli e Ross (2007) realizaram um estudo com biodiesel de óleo de fritura utilizando-o em geradores a diesel de praças de pedágio. As emissões em relação ao diesel diminuíram em 43% de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), 37% de hidrocarbonetos (HC) e 13,4% de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>). Além dessas vantagens, o biodiesel não emite enxofre ou compostos aromáticos tóxicos, uma vez que tais substâncias não fazem parte da sua composição. A emissão de fumaça diminuiu entre 36% a 40%, havendo apenas um leve odor de óleo de fritura.

## 2.2 BIODIESEL: MATÉRIA-PRIMA E DETALHAMENTO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível de natureza renovável cujas matérias-primas incluem os óleos vegetais e as gorduras animais, bem como o óleo residual gerado como consequência da cocção de alimentos com óleos comestíveis (ROCHA, 2008; VIEIRA et al., 2018). Produzido por processos químicos, como a transesterificação, o biodiesel pode ser utilizado para substituir total ou parcialmente o diesel mineral em motores de ignição por compressão interna (RAMOS et al., 2017). As propriedades específicas do biodiesel variam de acordo com a matéria-prima utilizada, de modo que possui viscosidade cinemática de 3,0 a 6,0 mm/s<sup>2</sup>, número de cetano de 50 a 65, ponto de névoa 4 a 14 °C e ponto de fulgor de 110 a 190 °C. O poder calorífico é aproximadamente 10% menor do que o diesel, com valores que variam de 37 a 45 MJ/kg (GUO; SONG; BUHAIN, 2015; FGV, 2017). O biocombustível pode ainda ser produzido por qualquer fonte de ácido graxos, como as borras de refino, a matéria graxa de esgotos, óleos ou gorduras animais fora de especificações (FGV, 2017).

De acordo com Silva (2005), o biodiesel possui uma série de vantagens em comparação ao diesel fóssil, entre elas destacam-se a não formação de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) na sua combustão, devido a sua ausência de enxofre e compostos aromáticos; possui ponto de fulgor mais alto do que o diesel mineral, proporcionando uma maior segurança no manuseio e armazenamento; e número de cetano cerca de 18% maior do que o diesel mineral, conferindo-lhe um aumento no poder de combustão e autoignição.

Segundo o mesmo autor, entretanto, o biodiesel apresenta algumas características indesejáveis, como menor estabilidade oxidativa devido às ligações insaturadas presentes nas cadeias carbônicas dos ácidos graxos, o que prejudica na conservação do biocombustível; e ponto de névoa superior ao diesel mineral, refletindo negativamente no funcionamento do filtro de combustível, característica que pode ser amenizada com utilização de aditivos.

A resolução nº 45 de 25 de agosto de 2014 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) discorre sobre as especificações do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2014 (BRASIL, 2014). Todas as obrigações do controle de qualidade são necessárias para os agentes econômicos que comercializam o biocombustível, levando em consideração que a indústria de

biodiesel envolve atividades relacionadas à produção, importação, exportação, transporte, armazenagem, comercialização e distribuição do produto. A comercialização do biodiesel deve ser realizada apenas por produtores e agentes econômicos que possuam o Certificado de Qualidade emitido pela ANP de atendimento aos limites estabelecidos.

A caracterização do biodiesel deve ser feita de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e das normas internacionais: *Comité Européen de Normalisation*, *American Society for Testing and Materials (ASTM)* e *International Organization for Standardization (ISO)*. A Tabela 2 apresenta as especificações do biodiesel com seus respectivos limites de acordo com a ANP.

Tabela 2 – Especificações do biodiesel

<b>Características</b>	<b>Unidade</b>	<b>Limite</b>
Massa específica a 20 °C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100
Teor de éster, mín.	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02
Enxofre total, máx.	mg/kg	10
Número de cetano	-	Anotar
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoaciglicerol, máx.	% massa	0,7
Diaciglicerol, máx.	% massa	0,20
Triaciglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol e/ou etanol, máx.	% massa	0,20
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	Hora	12

Fonte: Adaptado de ANP (2014).

Uma pesquisa realizada por Silva (2011) utilizou óleo de fritura residual para a produção de biodiesel através da catálise básica via rota metílica e etílica. O planejamento experimental envolveu o uso de hidróxido de potássio como catalisador com concentração de 1,7% (m/m), a razão molar de álcool:óleo 7:1, rotação de 80 rpm e temperaturas de 48 °C para biodiesel metílico e 30 °C para biodiesel etílico. A composição das amostras de biodiesel foi analisada por cromatografia gasosa, com uma conversão acima de 99% em biodiesel. O maior percentual de ácido graxo foi o ácido linoleico (C18:2), seguido do ácido oleico (C18:1) e ácido palmítico (C16:0) para ambos: Biodiesel Metílico Residual (BMR) e Biodiesel Etílico Residual (BER) (Tabela 3), de modo que apresentou composição de ácidos graxos semelhante ao óleo de soja (Tabela 4). A porcentagem do ácido palmítico encontrado no biodiesel é maior do que a porcentagem presente no óleo de soja, devido aos traços de gordura animal que passam para o óleo durante o processo de fritura. Como o biodiesel foi produzido utilizando óleo residual, essas impurezas afetaram o resultado da cromatografia.

Tabela 3 – Composição percentual de ácidos graxos nas amostras de biodiesel

Nomes dos ácidos graxos de origem dos ésteres	Ácidos graxos	Composição Média (%)			
		BMR	Desvio BMR	BER	Desvio BER
Ácido Mirístico	C 14:0	0,2	0,2	0,2	0,1
Ácido Palmítico	C 16:0	12,8	0,4	12,9	0,2
Ácido Palmitoléico	C16:1	1,1	0,1	1,1	0,1
Ácido Esteárico	C 18:0	4,3	0,1	4,3	0,1
Ácido Oléico	C 18:1	28,9	0,2	29,0	0,1
Ácido Linoléico	C 18:2	46,5	0,4	46,9	0,3
Ácido Linolênico	C 18:3	4,8	0,3	4,6	0,4
Ácido Araquídico	C 20:0	0,3	0,1	0,3	0,2
Ácido Eicosenóico	C20:1	0,4	0,1	0,4	0,1
Ácido Behênico	C 22:0	0,4	0,1	0,4	0,1
	C 22:1	0,1	0,1	0,0	0,1
	C 24:1	0,1	0,1	0,0	0,1

Fonte: Silva (2011, p.115)

Tabela 4 – Composição percentual de ácidos graxos para óleo de soja

<b>Ácido Graxo</b>	<b>Composição Percentual</b>	
Ácido Mirístico	C 14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C 16:0	7,0 – 14,0
Ácido Palmitoléico	C 16:1	< 0,5
Ácido Esteárico	C 18:0	1,4 – 5,5
Ácido Oléico	C 18:1	19,0 – 30,0
Ácido Linoléico	C 18:2	44,0 – 62,0
Ácido Linolênico	C 18:3	4,0 – 11,0
Ácido Araquídico	C 20:0	< 1,0
Ácido Eicosenóico	C 20:1	< 1,0
Ácido Behênico	C 22:0	< 0,5

Fonte: Silva (2011, p.115)

Uma pesquisa realizada por Berwanger et al. (2015) analisou amostras de biodiesel em uma usina localizada no Rio Grande do Sul, cuja matéria-prima era óleo de soja. 180 ensaios analíticos foram realizados em 36 amostras coletadas em recipientes de PVC e submetidos a testes químicos no laboratório da empresa. O óleo de soja foi submetido ao método da transesterificação. A porcentagem de glicerol livre resultou em 0,024% em massa, levemente acima do limite estabelecido na resolução nº 45/2014 da ANP, e de glicerol total atingiu o nível 0,21%. A presença de glicerina em conjunto com mono-, di- e triacilglicerídeos não reagidos indicam uma baixa eficiência de conversão do óleo em biodiesel. Como consequência, a presença desses elementos pode contaminar o biocombustível.

Um estudo realizado com óleo de sementes de laranja *Citrus sinensis* por Veronica et al. (2019) analisou o biodiesel produzido pelo processo de transesterificação com uso de catalisador básico pela rota metálica, a 60 °C durante 60 minutos de reação. O óleo foi extraído pelo método Soxhlet com n-hexano. O biodiesel apresentou uma densidade de 900 kg/m<sup>3</sup>, viscosidade cinemática de 3,79 mm<sup>2</sup>/s a 40 °C, ponto de fulgor de 190 °C, ponto de fluidez de -6 °C, ponto de névoa de -2 °C, teor de cinzas de 0,1%, teor de umidade de 0,1% e índice de acidez de 0,1 mgKOH/g.

## 2.2.1 Matérias-primas do biodiesel

O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos e gorduras de origem animal, vegetal ou microbiana. De acordo com o decreto número 270 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) de 2005, óleos e gorduras são produtos que possuem majoritariamente glicerídeos de ácidos graxos em suas composições, além de outros lipídeos insolúveis em água como fosfolipídeos e constituintes insaponificáveis em menores quantidades. A diferença entre óleos e gorduras consiste essencialmente no estado físico. Os óleos vegetais possuem a forma líquida quando expostos à temperatura de 25 °C, enquanto as gorduras vegetais são sólidas (ANVISA, 2005).

Os ácidos graxos se diferenciam entre si pelo número de carbonos e pela presença de insaturações (ligações duplas). Quando as possuem, os ácidos graxos são conhecidos como insaturados ou poli-insaturados, no caso de apresentarem várias ligações duplas, e na falta destas, são chamados de saturados. As ligações duplas podem produzir isômeros cis ou trans (RAMOS et al., 2017). Os ácidos graxos insaturados também se diferenciam pela posição da ligação. A Tabela 5 apresenta uma lista com os ácidos graxos comumente encontrados na natureza.

Tabela 5 – Principais ácidos graxos encontrados na natureza

Ácido Graxo	Nome Sistemático	Símbolo	Fórmula
Butírico	Butanoico	C4 ou C4:0	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Capróico	hexanóico	C6 ou C6:0	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
Caprílico	octanóico	C8 ou C8:0	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
Cáprico	decanóico	C10 ou C10:0	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>
Otusílico	cis-4-decenóico	C10:1(n4)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
Caproleico	cis-9-decenóico	C10:2(n9)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
Láurico	dodecanóico	C12 ou C12:0	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
Lauroleico	cis-5-lauroleico	C12:1(n5)	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>
Lindérico	cis-4-dodecenóico	C12:1(n4)	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>
Mirístico	tetradecanóico	C14 ou C14:0	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
Palmítico	hexadecanóico	C16 ou C16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>

Palmitoleico	cis-9-hexadecenoico	C16:1(n9)	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
Estearico	octadecanoico	C18 ou C18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
Oleico	cis-9-octadecenoico	C18:1(n9)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Linoleico	cis-9, cis-12-octadecadienoico	C18:2(n9,12)	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Linolenico	cis-9, cis-12, cis-15-octadecatrienoico	C18:3(n9,12,15)	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
Araquidico	eicosanoico	C20 ou C20:0	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>

Fonte: RAMOS et al. (2016, p. 325).

Os óleos e gorduras podem conter ácidos graxos livres ou na forma associada, como nos casos dos acilgliceróis, que representa a junção dos ácidos graxos com glicerol. Esses compostos são definidos de acordo com o número de moléculas associadas ao glicerol, recebendo a denominação de monoacilglicerol, diacilglicerol ou triacilglicerol (RAMOS et al., 2016). É importante observar que os óleos e gorduras são compostos por uma enorme variedade de ácidos graxos, sendo normal a presença de mais de 10 ácidos graxos diferentes ligados de forma randômica à glicerina. Por isso, é comum que a composição química dessas substâncias seja expressa em função dos ácidos graxos e não dos compostos que realmente estão presentes nelas (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

#### 2.2.1.1 Uso de óleos vegetais para produção de biodiesel no Brasil

O Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pró-óleo) surgiu em 1975 como consequência do primeiro choque de petróleo e foi coordenado pelo Ministério da Agricultura, cujo objetivo era tornar o preço do óleo vegetal competitivo com o óleo mineral, cabendo à Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária (Embrapa) identificar plantas que produzissem um óleo de baixo custo. Mais de 300 mil litros de biodiesel foram produzidos, sendo testados em motores de ônibus, caminhões e tratores, com resultados positivos. A maior dificuldade ainda consistia na busca de uma oleaginosa com gastos reduzidos para produzir um biocombustível com preço competitivo comercialmente. Com o fim do governo Geisel em 1979, o programa foi extinto. Além disso, as nações da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) aumentaram a produção de petróleo ao perceberem o crescimento das pesquisas em formas alternativas, havendo uma

queda no preço do combustível fóssil. Apenas na segunda metade da década de 1990 os estudos sobre biodiesel voltaram a decolar no Brasil (ALVES FILHO, 2003).

Em 1998 foram realizados testes com 20 ônibus em Curitiba durante 3 meses. Eles funcionaram com uma mistura de 20% de biodiesel e 80% de diesel mineral (B20) em seus motores. Aproximadamente 80 mil litros de ésteres metílicos foram usados e os resultados mostraram uma diminuição de 35% na emissão de fumaça dos veículos. No ano seguinte, os testes realizados utilizaram ésteres etílicos e foram aprovados em condições semelhantes ao anterior (RAMOS et al., 2017).

Em 2003 houve o surgimento da Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel (CEIB) e do Grupo Gestor (GG) pelo governo federal visando o início de uma política para a produção e regulamentação do biodiesel no território nacional. Em 2004 ocorreram os primeiros testes misturando o biodiesel ao diesel fóssil. Nos anos seguintes, o teor de 2% de biodiesel foi autorizado para a comercialização de forma voluntária, mas apenas em 2008 a mistura de 2% de biodiesel passou a ser obrigatória no Brasil. O percentual tem aumentado gradativamente até chegar à porcentagem de 13% de biodiesel em março de 2021, diminuindo para 10% em setembro devido a razões econômicas, de acordo com a Tabela 6 (ANP, 2021).

Tabela 6 – Evolução do percentual de teor de biodiesel presente no diesel fóssil do Brasil

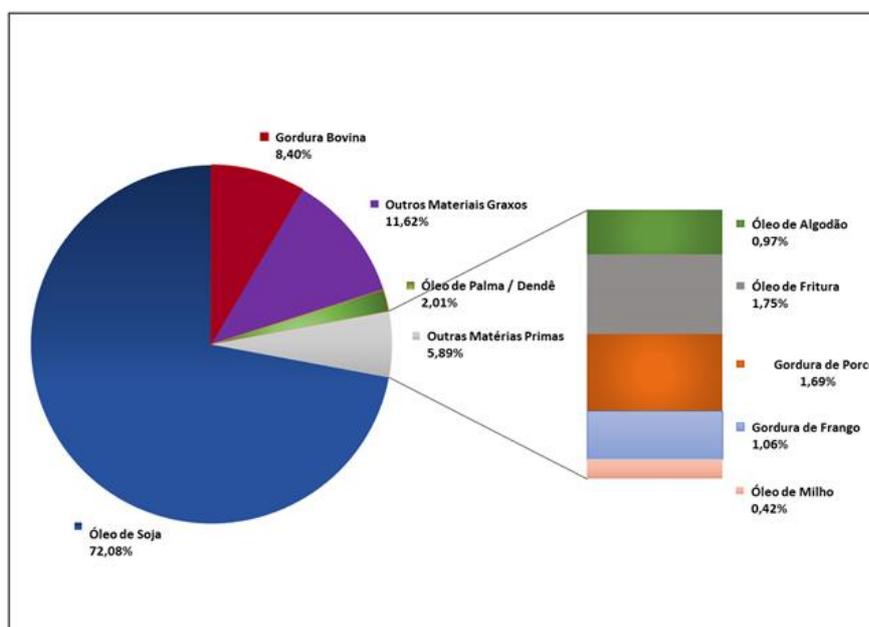
<b>Mês/Ano</b>	<b>Percentual de biodiesel</b>
Jan/2008	2%
Jul/2008	3%
Jul/2009	4%
Jan/2010	5%
Ago/2014	6%
Nov/2014	7%
Mar/2017	8%
Mar/2018	10%
Mar/2019	11%
Mar/2020	12%
Mar/2021	13%
Set/2021	10%

Fonte: ANP (2021)

As modificações estruturais dos ácidos graxos afetam as propriedades macroscópicas dos óleos e gorduras. Por exemplo, o ponto de fusão é influenciado pelo grau de insaturação da molécula, diminuindo consideravelmente com o aumento de ligações duplas. Dessa forma, os óleos de soja e de milho são líquidos em 25 °C, já o sebo animal possui uma constituição sólida por ser formado de triacilglicerídeos saturados (RAMOS et al., 2016). A estrutura molecular dos ácidos saturados permite uma interação maior entre as cadeias carbônicas por ter uma rotação mais livre, resultando em uma atração maior e, conseqüentemente, um ponto de fusão mais alto. Outras propriedades físico-químicas dos óleos e gorduras também são influenciadas pelo grau de insaturação, como a viscosidade, propriedade que representa a resistência ao escoamento do líquido. Ela será maior quanto mais saturado for o óleo ou gordura (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

No Brasil, prevalece a produção de biodiesel a partir de óleo de soja, representando cerca de 72% da produção nacional (Figura 2). Isso se deve ao alto nível de estruturação da cadeia produtiva brasileira de soja, com anos de pesquisa e desenvolvimento tecnológico da planta. Além disso, o país é o segundo maior produtor mundial do grão, ficando atrás apenas dos Estados Unidos. Outra fonte com representatividade no processo produtivo é a gordura bovina, correspondendo a 8,4% do perfil de matérias-primas (ANP, 2020; FGV, 2017).

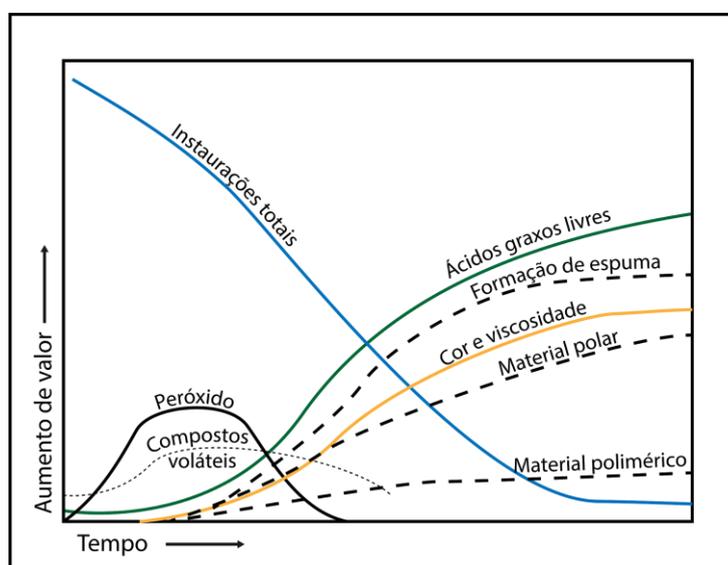
Figura 2 – Perfil de matérias-primas usadas para a produção de biodiesel no Brasil



Fonte: ANP (2019).

O óleo de fritura representa 1,75% do perfil de matérias-primas, realidade que precisa ser modificada tendo em vista os benefícios ambientais causados pelo reaproveitamento deste resíduo. O óleo sofre uma série de degradações, como hidrólise e oxidação, quando exposto a altas temperaturas durante o processo de cocção dos alimentos. Suas características físico-químicas variam de acordo com o tempo de exposição e o tipo de óleo utilizado, como observado na Figura 3. Durante a fritura, ácidos graxos livres são produzidos e causam as mudanças sensoriais do óleo. Alguns produtos também são produzidos devidos à oxidação, como peróxidos, hidroperóxidos, hidróxidos e cetonas (CHOE; MIN, 2007; OLIVEIRA, 2015).

Figura 3 – Mudanças físico-químicas do óleo no processo de fritura



Fonte: Adaptado de CHOE e MIN (2007, p.78).

Mendonça et al. (2008) realizaram uma pesquisa com óleos vegetais residuais de 2 Unidades de Produção de Refeição (UPR) em Brasília, no Distrito Federal, que serviam em média 1500 refeições por dia. As coletas foram feitas de 2 em 2 dias com 5 amostras da UPR1 e 6 amostras da UPR2. O tempo T0 corresponde ao óleo de soja virgem e os tempos T1, T2, T3, T4 e T5 correspondem respectivamente a 2, 4, 6, 8 e 10 dias de fritura intermitente. Os resultados das análises estão presentes na Tabela 7. Observa-se que o percentual de ácido oléico aumentou com o passar do dia em que o óleo de fritura foi descartado, mudando de 0,14 para 0,91 na UPR1 e de 0,19 para 1,20 na UPR2.

Tabela 7 – Resultado das análises físico-químicas do óleo de fritura das UPRs em Brasília

Análises	Acidez (% ácido oléico)		Índice de Peróxido (meq/kg da amostra)		Índice de Iodo (% de iodo)	
	UPR1	UPR2	UPR1	UPR2	UPR1	UPR2
<b>Tempo até o descarte</b>						
<b>T0</b>	0,14	0,19	3,34	2,67	99,72	108,85
<b>T1</b>	0,62	0,30	8,02	4,34	108,25	104,60
<b>T2</b>	0,64	0,39	9,69	6,34	104,60	100,49
<b>T3</b>	0,69	0,81	5,01	9,01	119,23	123,31
<b>T4</b>	0,91	1,03	11,03	7,52	108,85	112,76
<b>T5</b>	-	1,20	-	13,54	-	123,96

Fonte: MENDONÇA et al. (2008, p. 20).

A caracterização físico-química dos óleos residuais faz-se fundamental para determinar se o material precisará passar por processos de pré-tratamento ou purificação antes de sua utilização como matéria-prima para a produção de biodiesel. Um valor de índice de acidez alto pode levar a processos de saponificação, reação que compete com a transesterificação durante a produção do biodiesel por catálise básica. O material graxo com acidez inferior ou igual a 1 mg KOH/g pode ser utilizado para a produção de biodiesel sem necessidade de etapas de neutralização (GRANGEIRO et al., 2016).

O grau de insaturação do óleo varia a depender do processamento utilizado na fritura. Valores elevados de índice de iodo resultantes da cocção de alimentos indicam um maior grau de insaturação, o que representa uma tendência à oxidação dos óleos vegetais (GRANGEIRO et al., 2016). Outro fator importante para a produção de biodiesel é a presença de umidade, que favorece a formação de ácidos graxos livres e reação de saponificação. A matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel, portanto, deve ter o mínimo de umidade para favorecer o rendimento da reação (SILVA, 2005).

#### 2.2.1.1.1 Usinas de biodiesel no Brasil

No ano de 2020, existiam 51 usinas de biodiesel autorizadas pela ANP em operação no Brasil, um número que só tende a crescer devido ao aumento na

produção e consumo nacional de biodiesel. De acordo com a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), entre os anos de 2005 a 2020, foram produzidos mais de 47 bilhões de litros de biodiesel no país, que possui a posição de terceiro maior produtor e consumidor no ranking internacional; ficando atrás da Indonésia e dos Estados Unidos. No ano de 2020, foram consumidos 6,4 bilhões de litros desse biocombustível, um aumento de 10% em relação ao ano anterior (EPE, 2021).

Entretanto, prevalece a centralização da produção nacional de biodiesel, com as regiões Centro-Oeste e Sul representando 80% da capacidade de produção total do país. Em abril de 2020 cerca de 42% da capacidade de produção nacional se localizava na região Centro-Oeste com um total de 25 plantas de biodiesel em operação. A região Sul representava aproximadamente 38% da capacidade total de produção, enquanto a região Sudeste correspondia a apenas 9%. O Nordeste possui 4 plantas autorizadas pela ANP, duas localizadas na Bahia, uma no Ceará e uma no Piauí. Pernambuco não tem usina operando em escala industrial atualmente. A capacidade de produção de biodiesel no Nordeste gira em torno de 7%, sendo superior apenas à região Norte, que representa cerca de 4% da produção nacional de biodiesel, como pode ser observado na Tabela 8 (ANP, 2019).

Tabela 8 – Panorama da capacidade de produção de biodiesel por região do Brasil

<b>Região</b>	<b>UF</b>	<b>Nº de usinas</b>	<b>Limite</b>
Norte	RO	1	90,00
	TO	2	881,00
	<b>Total</b>	<b>3</b>	<b>971,00</b>
Nordeste	BA	2	1.645,46
	CE	1	50,00
	PI	1	250,0
	<b>Total</b>	<b>4</b>	<b>1.945,46</b>
Centro-Oeste	GO	6	3.500,00
	MS	2	1.300,00
	MT	17	6.263,46
	<b>Total</b>	<b>25</b>	<b>11.063,46</b>

	MG	1	463,64
Sudeste	RJ	2	616,70
	SP	4	1.321,67
	Total	7	2.402,01
	PR	2	2.277,00
Sul	RS	9	7.083,33
	SC	1	510,00
	Total	12	9.870,33
Total		51	26.252,26

Fonte: ANP (2020).

Diante desta realidade, várias pesquisas estão sendo realizadas no Brasil para viabilizar a produção descentralizada de biodiesel, favorecendo pequenas e médias comunidades tanto de capitais quanto de regiões isoladas.

A Universidade de Brasília (UnB), em parceria com a Embrapa, desenvolveu uma miniusina de craqueamento térmico para a produção de bio-óleo, combustível com características físico-químicas semelhantes ao diesel convencional, usando óleo de soja refinado, para ser replicado em cidades do interior. A miniusina tinha capacidade de produção de 200 litros por dia de biocombustível, sendo construída em alvenaria no campo experimental da Embrapa Soja, em Londrina. Entretanto, várias modificações eram necessárias para viabilizar o protótipo. Houve dificuldade para manter constante o nível de óleo vegetal dentro do reator, entupimento na torre de destilação e nos tubos de saída da torre. Além disso a viscosidade do bio-óleo produzido estava acima dos limites permitidos pela ANP, solidificando-se na temperatura ambiente. O processo mostrou-se oneroso e com um alto nível de dificuldade para ser operacionalizado (FELICI et al., 2009).

Uma usina de biodiesel em escala semi-industrial foi desenvolvida pela Universidade Federal da Bahia (UFBA) com capacidade de produção de 13,8 mil litros de biodiesel por dia (5 milhões de litros por ano). A usina-piloto utiliza tanto óleo vegetal in natura como óleo de fritura residual proveniente de restaurantes, lanchonetes, hospitais e outros tipos de estabelecimentos. Os óleos residuais passam por processos de filtração, lavagem e secagem. O reator utiliza o processo de

transesterificação com o uso de álcool etílico ou metílico e pelo método de catálise básica, variando entre hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio a depender do teste realizado. A reação demora 45 minutos e, após a retirada da glicerina, o biodiesel é lavado e enviado para o tanque de estocagem. No Laboratório de Emissões Veiculares são realizadas análises do desempenho do biocombustível puro e em misturas de diferentes proporções do diesel convencional, observando a curva de potência em função do consumo de combustível e emissão de gases do efeito estufa, entre outros parâmetros (LORA; VENTURINI, 2012).

A Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) possui uma usina piloto de biodiesel localizada no Departamento de Energia Nuclear (DEN), que usa óleo de fritura residual como matéria-prima (Figura 4). A usina faz parte da Biorrefinaria Experimental de Resíduos Sólidos Orgânicos (BERSO), cujo objetivo é transformar o *campus* Recife da UFPE em uma cidade modelo no reaproveitamento da biomassa, utilizando materiais de baixo custo para sua construção para que o modelo possa ser replicado em pequenos municípios. A usina opera em batelada através do método de transesterificação por via metílica do óleo coletado nos restaurantes e nos pontos de coleta voluntários espalhados pelo campus. O catalisador é o hidróxido de sódio. O biodiesel passa por análises físico-químicas para ser testado em motores e grupos geradores na BERSO. Pretende-se utilizar o biocombustível proveniente do óleo residual da própria universidade para alimentar a frota de veículos e gerar eletricidade ao *campus*.

Figura 4 – Usina piloto de biodiesel da Biorrefinaria Experimental de Resíduos Sólidos Urbanos (BERSO)



Fonte: O autor (2019).

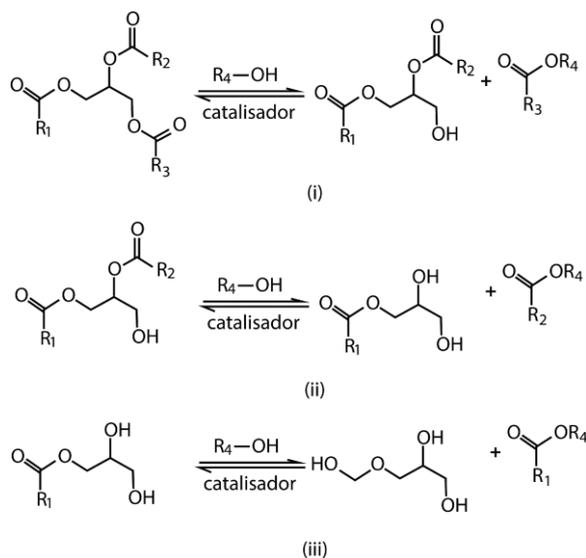
## 2.2.2 Processos de produção de biodiesel

### 2.2.2.1 Transesterificação

Existem várias tecnologias de produção de biodiesel a depender do catalisador utilizado no processo de transesterificação, tais como por catálise enzimática, heterogênea ou homogênea, sendo a última a mais utilizada na indústria. Nesse caso, os triacilgliceróis contidos nos óleos vegetais ou nas gorduras animais interagem com um álcool de cadeia curta, como o metanol ou o etanol, na presença de um catalisador básico. Ao final da reação observam-se duas fases: uma menos densa contendo monoésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) e uma mais densa onde está localizado o glicerol. A reação de transesterificação é reversível, por isso o álcool é adicionado em excesso para que o equilíbrio da reação seja direcionado aos produtos. O álcool pode ser reaproveitado se retirado por destilação e desidratado ao final do processo (VIEIRA et al., 2018).

Na transesterificação ocorrem três reações consecutivas e reversíveis, em que monogliceróis e digliceróis são formados como produtos intermediários, como pode ser observado nas reações i, ii e iii da Figura 5, onde R1, R2, R3 e R4 representam genericamente diferentes radicais químicos. A estequiometria da reação exige três mols de mono-álcool para cada mol de trigliceróis. Os catalisadores tradicionalmente utilizados na transesterificação são os alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico e clorídrico. Quando o óleo vegetal possui alto teor de ácidos graxos livres, a utilização da catálise básica é inviável, devido à formação de sabão que consome o catalisador e cria emulsões, dificultando a separação da glicerina e do biodiesel no final da reação e prejudicando as etapas de separação, lavagem e purificação. A água é outro fator agravante, pois a hidrólise dos ésteres gera a formação de ácidos graxos e, conseqüentemente, sabão. Óleos vegetais com acidez maior do que 0,5% de ácidos graxos livres (AGLs) e umidade menor que 0,06% (m/m) de H<sub>2</sub>O precisam passar por um processo de esterificação, para reduzir a concentração de AGL (SILVA et al., 2021). Outra opção seria a transesterificação por catálise homogênea ácida usando um ácido forte de Brønsted, entretanto ela é mais lenta do que a rota básica, possui um rendimento menor e causa corrosões nos equipamentos. Por isso, o uso de catalisadores básicos é largamente utilizado na indústria de biodiesel (SAUREZ et al., 2007; VIEIRA et al., 2018).

Figura 5 – Reações químicas decorrentes do processo de transesterificação



Fonte: Adaptada de Suarez (2007, p. 669).

Uma pesquisa realizada por Outili et al. (2020) estudou a produção de biodiesel de óleo de fritura proveniente de um restaurante universitário por meio do método da transesterificação. Procurou-se uma forma de otimizar o processo através da conversão da reação, do consumo de energia e do balanço químico verde, conceito baseado na prevenção da geração de resíduos. Para este fim, foram analisados a eficiência de carbono, a eficiência mássica da reação, o fator estequiométrico e o fator ambiental. Como resultado, obteve-se uma conversão de 100% do óleo em biodiesel com um consumo mínimo de energia de 2,69 kJ. A quantidade de hidróxido de potássio usada como catalisador foi de 2% em massa e a razão molar álcool/óleo foi de 4,73 a uma temperatura de 45 °C. O biodiesel produzido estava em conformidade com os padrões internacionais ASTM (*American Society for Testing and Materials*).

Grangeiro et al. (2017) realizaram um estudo sobre a produção de biodiesel pelo processo de transesterificação por catálise básica pela rota metílica utilizando como matéria-prima óleo de fritura residual coletado nos restaurantes do campus Recife da UFPE. O óleo foi processado no Centro Tecnológico de Bioenergia do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), localizado em Caetés, Pernambuco. As análises referentes aos parâmetros físico-químicos do biodiesel foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) na UFPB. A tabela 9 apresenta os resultados obtidos, os quais estão dentro das normas estabelecidas pela ANP.

Tabela 9 – Propriedades físico-químicas do biodiesel de óleo de fritura dos restaurantes da UFPE

<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>	<b>Normas</b>
Ponto de Névoa	1 °C	ASTM D2500
Ponto de Fluidez	1 °C	ASTM D49
Estabilidade a Oxidação	0,30h	EN14112
Viscosidade Cinemática	4,7 mm <sup>2</sup> /s	NBR 10441
Densidade	889,7 kg/m <sup>3</sup>	NBR 14065
PetroOXY	0h 3min 31s	EM 16091

Fonte: GRANGEIRO et al. (2017, p. 47).

### 2.2.2.1.1 Rota metílica

A rota metílica utiliza o metanol como reagente durante a produção de biodiesel. Na transesterificação em meio alcalino, o íon metóxido é um bom núcleo para reagir com o carbono eletrofílico, sendo bastante utilizado na indústria de biodiesel. O ponto de ebulição relativamente baixo do metanol (65 °C) é outro fator que contribui para a sua utilização em larga escala, já que a recuperação do excesso de metanol é facilmente realizada por destilação. Além disso, o preço do metanol é mais baixo no mercado internacional em relação ao etanol anidro (RAMOS et al., 2016).

O metanol, entretanto, é uma substância tóxica que pode causar uma série de problemas de saúde aos trabalhadores que estão expostos a este reagente. Uma pesquisa de Assis (2017) realizada com 42 trabalhadores da Usina de Processamento de Biodiesel Quixadá, no Ceará, mostrou que a inalação de vapores é uma das principais exposições ocupacionais. Durante os processos diários de transesterificação, filtragem e lavagem do biodiesel, pré-tratamento de glicerina e recuperação do metanol, os trabalhadores estavam expostos a vapores dessa substância. Já as equipes de apoio operacional eram expostas nas atividades de limpeza de filtro e manutenção das linhas. Dos 27 funcionários que trabalhavam nessas seções, 71,42% relataram dores de cabeça e 42% apresentaram formigamento. Além disso, 40,5% demonstraram sintomas de irritabilidade e 35,7% relataram ansiedade, sendo estas queixas relacionadas a efeitos neurotóxicos da exposição ao metanol.

### 2.2.2.1.2 Rota etílica

O uso de etanol é pouco expressivo na indústria de biodiesel. Durante a transesterificação, o etanol gera um nucleófilo com maior obstrução estérica, dificultando a reação. Ao final do processo, a separação do biodiesel e da glicerina por vezes é incompleta ou não ocorre da forma devida. Em comparação com a rota metílica, a temperatura de ebulição do etanol (78 °C) é levemente mais alta do que o metanol e a recuperação do seu excesso se torna mais difícil devido a formação de azeotrópos, misturas que possuem ponto de ebulição fixo, tal qual uma substância pura, não sendo possível separá-las por destilação simples (RAMOS et al., 2016).

Entre as duas rotas, o metanol possui maior conversão em biodiesel em reações de transesterificação e de esterificação por sua cadeia ser mais curta (DEMIRBAS, 2008). Como resultado, ocorre assim uma diminuição na eficiência da quebra da molécula do triacilglicerídeo em éster e glicerol quando a cadeia molecular do álcool aumenta. A formação de emulsões estáveis e indesejáveis é outro fator negativo na rota etílica, o que dificulta a separação e purificação dos ésteres.

## 2.2.3 Coprodutos e resíduos da transesterificação

### 2.2.3.1 Glicerina

A glicerina bruta é um subproduto da reação de transesterificação. Estima-se que 1 quilograma de glicerina seja produzido para cada 10 quilogramas de biodiesel sintetizados. A glicerina também é produzida na indústria de sabão e de ácidos graxos, substância oriunda da destilação de gorduras animais ou óleo de palma, com aplicações na indústria de tintas, plásticos, fertilizantes e cosméticos. A produção de glicerina tem aumentado nos últimos anos como consequência do aumento da produção de biodiesel em todo o mundo, devido ao seu forte apelo ambiental. Em 2007, cerca de 160 mil toneladas de glicerina foram produzidas a partir do biodiesel. Até 2020, estima-se que esse número salte para 2,7 milhões de toneladas, como consequência da demanda de biodiesel calculada em torno de 30,3 bilhões de litros (KUMAR et al., 2019).

A glicerina bruta possui várias aplicações no comércio, como na formação de produtos químicos resistentes a manchas e usados para lubrificação na indústria

química, uso como aditivos em medicamentos para doenças cardíacas, cosméticos e bronzeadores na indústria farmacêutica e utilizado como ração para vacas, porco e aves na indústria de animais. Apesar de estar bastante presente na indústria, a superprodução de glicerina é um problema que precisa ser considerado como consequência da produção de biodiesel. O preço da glicerina bruta, por exemplo, caiu cerca de 80% nos últimos anos devido ao aumento de sua oferta (KUMAR et al., 2019).

Uma opção para agregar valor comercial à glicerina seria purificá-la. A glicerina bruta apresenta um teor de glicerol em torno de 80%, podendo ser elevado para 99,6% em processos de purificação, onde são necessárias etapas de filtragem, destilação, remoção de cor e de íons. Esses processos, entretanto, são de elevado custo e inviáveis para pequenos produtores de biodiesel (BAUMI et al., 2017).

A glicerina bruta proveniente da indústria de biodiesel apresenta ainda uma série de contaminantes que diminuem seu valor econômico, como umidade, metanol, cinzas, sabão, ácidos graxos e catalisadores (KUMAR et al., 2019). Esses produtos também prejudicam o meio ambiente se a glicerina for descartada de forma indevida na natureza. Oliveira et al. (2013) realizaram uma pesquisa com 41 amostras de glicerina oriundas de 16 usinas de biodiesel de diferentes regiões do Brasil para analisar sua composição química. O resultado pode ser visualizado na Tabela 10, onde observa-se a presença de cinzas, sódio, fósforo e cálcio, além de outras substâncias.

Tabela 10 – Valores médios dos principais componentes da glicerina

<b>Parâmetro</b>	<b>Média</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
Glicerol (%)	74,4	40,4	90,1
Umidade (%)	9,7	0,8	26,6
Lipídios totais (%)	7,8	0	37,7
Sódio (g/kg)	20,8	6,1	28,2
Fósforo (mg/kg)	541	17	2.111
Cálcio (mg/kg)	36,2	0	153
pH	7,2	2,3	12,7

Fonte: OLIVEIRA et al. (2013, p. 510).

É importante destacar que a composição química do glicerol varia consideravelmente para cada usina, pois o tipo de matéria-prima utilizada influencia na sua composição. Thompson e He (2006) realizaram estudos com glicerina obtida por processo de transesterificação a 50 °C por 60 minutos com óleo de colza, canola, soja, crambe e óleo de cozinha usado (OCU). O teor de carbono médio foi de 25%, com exceção do óleo de fritura, que apresentou um valor de 37,7%. As cinzas contidas no glicerol bruto provêm dos catalisadores e de impurezas dos óleos e gorduras, atingindo um percentual de 5,5% para o óleo de fritura (Tabela 11).

Tabela 11 – Composição da glicerina bruta de diferentes tipos de matéria-prima

<b>Matéria-prima</b>	<b>Colza</b>	<b>Canola</b>	<b>Soja</b>	<b>Crambe</b>	<b>OCU</b>
Ca (ppm)	24	19,7	11	163,3	-
Mg (ppm)	4	5,4	6,8	126,7	0,4
P (ppm)	65	58,7	53	136,7	12
S (ppm)	21	14	-	128	19
Carbono (%)	25,3	26,3	26	24	37,7
Gordura (%)	9,74	13,1	7,98	8,08	60,1
Na (%)	1,06	1,07	1,2	1,1	1,4
Cinzas (%)	0,7	0,65	2,73	0,25	5,5

Fonte: THOMPSON, HE (2006, p. 264).

A exportação de glicerol de alta pureza tem crescido nos últimos anos e muitas usinas de biodiesel têm investido em equipamentos para purificar seu subproduto. Em 2018 houve uma exportação estimada de 82 mil toneladas de glicerol, 35,7% superior ao ano anterior como pode ser observado na Figura 5. A receita sob a sua exportação gira em torno de 59,9 milhões de dólares, um aumento correspondendo a 63,5% se comparado com 2017, sendo a China a maior consumidora desse produto, correspondendo a um total de 79%. Destaca-se ainda a produção de glicerina bruta, que atingiu o patamar de 0,5 milhão de toneladas, exportando 292 mil toneladas. Já a sua receita correspondeu a 97,8 milhões de dólares, 47,7% se comparado com 2017 (EPE, 2019).

Figura 6 – Exportação de glicerina bruta e de glicerol



Fonte: EPE (2019, p. 46).

### 2.2.3.2 Água de lavagem

Após a separação da glicerina por decantação, o biodiesel precisa passar por um processo de lavagem com água para a retirada de impurezas, procedimento que gera um resíduo poluidor. O efluente dessa etapa é composto por água, biodiesel residual, catalisador, sabão, metanol, vestígio de óleo não reagido e glicerina. Dessa forma, a água de lavagem não pode ser descartada no meio ambiente sem passar por um tratamento adequado. Cerca de 3 a 9 litros de água são usados durante o processo de lavagem para cada litro de biodiesel (MOZAFFARIKHAH et al., 2017).

A resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) de 13 de maio de 2011 discorre sobre as condições, padrões, parâmetros e diretrizes para a gestão de efluentes que forem lançados em corpos d'água. Substâncias químicas tóxicas podem contaminar o ambiente aquático, afetando a vida marinha e o ecossistema local, sendo necessário um monitoramento de parâmetros físicos, químicos e biológicos (HOLANDA; MACIEL; SANTOS, 2012).

Uma pesquisa realizada por Cordeiro et al. (2015) analisou a água de purificação de biodiesel após o processo de eletrofloculação. O processo de transesterificação ocorreu com óleo de soja pela rota metílica com hidróxido de potássio como catalisador, sendo o efluente resultado da lavagem dos ésteres metílicos obtidos no experimento. A primeira lavagem ocorreu com uma solução de ácido clorídrico de 0,5 M e água, as demais lavagens aconteceram com água destilada. Após o processo de eletrofloculação, as variáveis químicas e físicas foram

monitoradas (Tabela 12). Observou-se um considerável aumento do pH (5,57), diminuição da turbidez (0,026 NTU) e de óleos e graxas (47 mg/L), ficando dentro dos parâmetros exigidos pelo Conama na Resolução nº 430/2011.

Tabela 12 – Características físico-químicas dos efluentes bruto e tratado via eletrofloculação

Água	pH	Turbidez (NTU)	Cor aparente	DQO (mg/L)	Óleos e graxas (mg/L)
Primeira lavagem	3,04	68,4	0,286	5.293,85	68
Eletrofloculação (pós-primeira lavagem)	5,57	0,026	0,053	1.842,75	47
Resolução Conama nº 430/2011	5 a 9	Até 40	Nível natural do corpo receptor	-	50

Fonte: CORDEIRO et al. (2015, p. 55).

#### 2.2.4 Arraste gasoso na recuperação de etanol

O arraste gasoso é um método que consiste no borbulhamento de uma mistura com o propósito de retirar uma substância mais volátil. De acordo com Sonego et al. (2018), a técnica de *gas stripping* ou arraste gasoso pode ser utilizada no processo de produção de etanol junto com a fermentação para melhorar o rendimento da reação. Com outras vantagens, essa técnica pode ainda proporcionar a redução da geração de vinhaça e diminuir os custos de produção.

Uma pesquisa realizada por Rodrigues et al. (2018) avaliou o desempenho do arraste gasoso na produção de etanol de cana-de-açúcar. Nesse sentido, foi variado a vazão do gás, a temperatura da solução e a concentração inicial do etanol. Percebeu-se que a inibição do etanol pode ser minimizada se combinados os métodos de arraste gasoso com CO<sub>2</sub> e reciclagem de célula.

Estudos sobre o uso do arraste gasoso na produção de biodiesel pela rota etílica não foram encontrados na literatura. O excesso de etanol necessário para a produção de biodiesel, uma vez que a reação de transesterificação é reversível, torna-se um empecilho na etapa de decantação. Uma solução para contornar esse problema e viabilizar a fabricação em larga escala de biodiesel etílico seria o desenvolvimento de um método capaz de retirar o excesso de etanol na solução antes que ela seja transportada para a etapa de decantação.

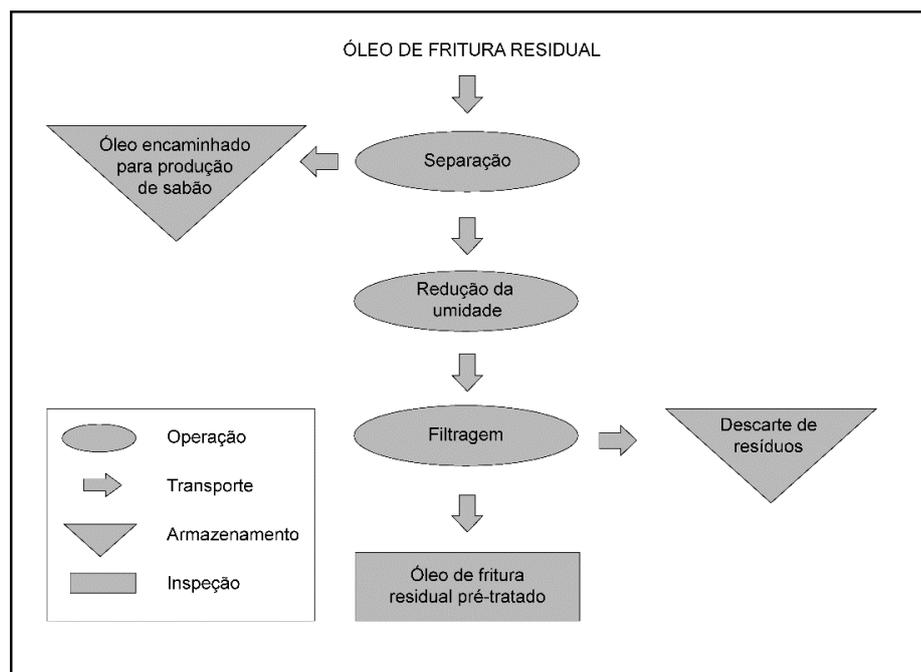
### 3 METODOLOGIA

A pesquisa foi realizada com a utilização de óleo de fritura residual oriundo dos pontos de coleta voluntária no campus Recife da UFPE, em que amostras deste material foram utilizados para a produção de biodiesel por três métodos distintos: catálise básica pela rota metélica, catálise básica pela rota etélica com uso de arraste gasoso e catálise básica pela rota etélica com aquecimento na chapa. Analisou-se a qualidade do biodiesel em parceria com o Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG-UFPE) e com o Laboratório de Cromatografia do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

#### 3.1 COLETA E PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO DE FRITURA

A coleta de óleo de fritura residual ocorreu com o apoio da Diretoria de Gestão Ambiental (DGA) da UFPE, responsável por monitorar os pontos de coleta voluntária espalhados na universidade. Para o processo de pré-tratamento, seguiu-se o fluxograma de processo da Figura 7.

Figura 7 – Fluxograma de processo do pré-tratamento do óleo de fritura residual



Fonte: O autor (2021).

A primeira etapa englobou uma análise sensorial das amostras coletadas, depositadas em garrafas PET ou frascos de vidro pelos usuários, seguida da separação dos conteúdos indesejados. Observou-se os aspectos físicos das amostras, selecionando para descarte os materiais que apresentavam características pastosas, coloração escura ou fragmentos sólidos de grande proporção misturados ao óleo, como pedaços de carne e outros alimentos. Retirou-se também as amostras com forte odor. Estes materiais não serviriam para a produção de biodiesel devido ao alto grau de degradação e foram encaminhados para uma empresa terceirizada, especializada na reciclagem do óleo de fritura e gordura animal para fabricação de sabão (Figura 8).

Figura 8 – Coleta de óleo residual com alto grau de degradação por empresa terceirizada



Fonte: O autor (2020).

Após a etapa de separação, uma amostra do óleo de fritura residual foi encaminhada para o Laboratório de Energia de Biomassa para iniciar o processo de redução da umidade. Foram pesados 500 gramas de óleo em um becker de 1 litro e aquecido sob agitação constante em uma chapa por 2 horas a 100 °C (SALTARIN, 2013). A temperatura foi controlada com o uso de um termômetro submerso no óleo, como demonstrado na Figura 9. Este procedimento teve como objetivo reduzir a umidade a teores aceitáveis, uma vez que a água e os ácidos graxos livres influenciam negativamente o processo de transesterificação (MENDOW, 2012). Após o resfriamento do óleo, foi realizado um processo de filtragem para a remoção de particulados sólidos.

Figura 9 – Aquecimento do óleo residual



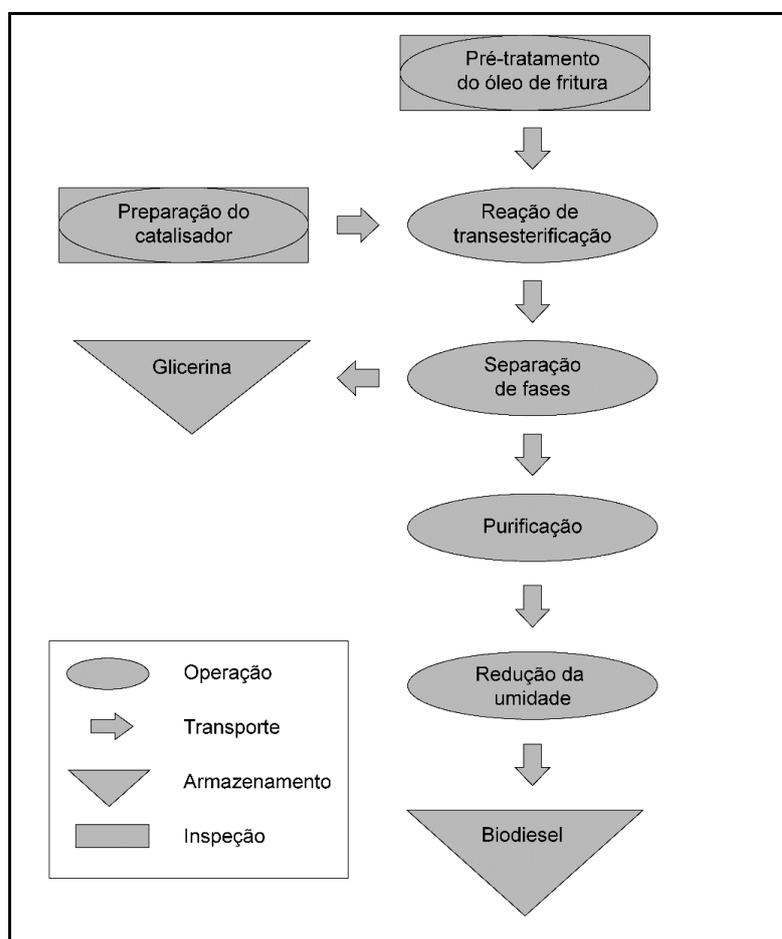
Fonte: O autor (2020).

### 3.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O processo de produção de biodiesel seguiu as etapas do fluxograma apresentado na Figura 10. Após o pré-tratamento da matéria-prima, em que os óleos coletados foram misturados em uma única amostra para fins de padronização, o material foi depositado em um reator de 1 L. Na etapa de transesterificação, o catalisador e o álcool foram adicionados e a mistura mantida sob agitação constante com controle da temperatura.

Na rota metílica, ao final do processo, o biodiesel foi transferido para um funil de separação. Na rota etílica, foram realizadas duas metodologias distintas: aquecimento na chapa para a remoção do excesso de etanol e utilização do arraste gasoso para a retirada do excesso de etanol. Ao final de ambos os processos, o material foi transferido para um funil de decantação correspondente. A etapa de purificação ocorreu por lavagens sucessivas com água destilada no biodiesel. Em seguida o biocombustível purificado passou pelo processo de secagem na estufa.

Figura 10 – Fluxograma de processo da produção de biodiesel



Fonte: O autor (2021).

### 3.2.1 Rota etílica

A razão molar utilizada para a produção de biodiesel pela rota etílica foi de 1:12 de óleo:álcool. A composição dos ésteres do biodiesel oriundo do óleo de fritura residual tem uma variação pequena ao do óleo de soja refinado. Dessa forma, utilizou-se a composição do óleo de soja da Tabela 13 para o cálculo da massa de cada ácido graxo.

Tabela 13 – Composição do óleo de soja refinado

	Massa Molar	Composição Centesimal	Contribuição em massa
C12:0	200,32	0,002	0,40

C20:0	315,53	0,009	2,81
C16:0	256,42	0,098	25,13
C16:1	254,42	0,004	1,02
C18:0	284,48	0,024	6,83
C18:1	282,46	0,289	81,63
C18:2	280,46	0,507	142,19
C18:3	278,46	0,065	18,10
C14:0	228,37	0,001	0,23
<b>TOTAL</b>		<b>0,999</b>	<b>278,34</b>

Fonte: SILVA (2011, p. 132).

O triglicerídeo é formado pela união de 3 ácidos graxos, com exceção do átomo de hidrogênio, e uma estrutura de glicerol menos três hidroxilas. Com isso, pode-se calcular a massa molar do triglicerídeo através da equação 1.

$$\text{Massa Molar do Triglicerídeo} = 3 \times 278,34 - 3 + 41 = 873,02 \text{ g/mol} \quad (1)$$

Ao considerar a massa utilizada de 500 gramas de óleo de fritura residual e a razão molar de 1 mol de triglicerídeo para 12 mols de etanol (massa molar igual a 46 g/mol), é possível calcular a massa necessária de álcool realizando uma regra de três simples, como pode ser visto na equação 2.

$$\begin{array}{l} 873,02 \text{ g de triglicerídeos} \text{ ----- } 12 \times 46 \text{ g de etanol} \\ 500 \text{ g de triglicerídeos} \text{ ----- } X \text{ g de etanol} \end{array} \quad (2)$$

Através do cálculo acima, encontra-se que a quantidade necessária de etanol para o processo de transesterificação é de 360 gramas. Dessa forma, foram utilizados 500 gramas de óleo de fritura, 360 gramas de etanol e 5 gramas de hidróxido de sódio (1% em massa).

Inicialmente, pesou-se 5 gramas de hidróxido de sódio, com o auxílio de um vidro de relógio e um bastão de relógio para transferir o reagente, em uma balança analítica. Em seguida, o catalisador foi depositado em um becker de 500 gramas e foi adicionado 360 gramas de etanol. Utilizou-se um agitador magnético para dissolver o

hidróxido de potássio no etanol até a formação do etóxido. Por fim, colocou-se a mistura e o óleo de fritura no reator experimental, demonstrado na Figura 11.

Figura 11 – Reator experimental de biodiesel e banho termostatizado



Fonte: O autor (2020).

O reator de biodiesel foi dimensionado para trabalhar com uma capacidade máxima de 1 litro e está acoplado a um agitador mecânico previamente regulado para funcionar a 600 rpm. Há uma camisa de controle de temperatura interna conectada ao banho termostatizado, essencial para manter a temperatura da reação em 60 °C, verificada através de um termômetro adaptado inserido dentro do reator. Após a mistura de óleo e etóxido ser inserida, o agitador mecânico ficou em funcionamento por 2 horas, tempo estimado para a realização da reação de transesterificação. Ao final do processo, a mistura foi colocada em um becker para ser pesada.

### 3.2.1.1 Remoção de etanol por aquecimento

A mistura resultante da reação de transesterificação foi colocada na chapa aquecedora com um agitador magnético para realizar a agitação contínua durante o processo de aquecimento. Um termômetro foi utilizado para o monitoramento da

temperatura, ajustada para 90 °C (Figura 12). Esta etapa teve como objetivo remover o excesso de etanol que não reagiu na transesterificação. A cada 10 minutos uma alíquota de 2 mL foi retirada para futuras análises, começando no momento exato em que a amostra foi colocada na chapa aquecedora até o momento de sua retirada, 1 hora depois. O experimento foi realizado em triplicata.

Figura 12 – Aquecimento da mistura de biodiesel e glicerina após a retirada do reator



Fonte: O autor (2020).

Posteriormente, a amostra foi pesada e transferida para um funil de decantação, onde permaneceu em repouso por 24 horas até haver a separação completa entre a glicerina e o biodiesel. A glicerina foi retirada e sua massa calculada com o auxílio de uma balança analítica. O biodiesel seguiu para o processo de purificação.

Realizaram-se lavagens sucessivas com água destilada no biocombustível para a retirada de impurezas e resíduos do catalisador. Inicialmente, 80 mL de água destilada foi aquecida a 80 °C e depositada no funil de decantação com o biodiesel sob agitação manual. Esperou-se cerca de 30 minutos para a separação entre a água e o biodiesel, depois retirou-se a água de lavagem. O processo se repetiu por 8 vezes, até o resíduo proveniente da lavagem do biodiesel ficar com uma tonalidade translúcida e o pH da água neutralizar.

Ao final da etapa de lavagem, o biodiesel foi transferido para um becker, pesado e colocado na estufa a 110 °C por 1 hora para a sua secagem em todas as amostras. O biodiesel purificado foi resfriado a temperatura ambiente e depositado em um recipiente plástico. Conservou-se a amostra final na geladeira para futuras análises.

### 3.2.1.2 Remoção de etanol por arraste gasoso

O processo de remoção do excesso de etanol por arraste gasoso ocorreu em um reator pneumático desenvolvido pelo grupo de pesquisa em Energia da Biomassa para o experimento. A temperatura de 60 °C do reator foi regulada através do banho termostático e uma bomba de ar comprimido foi acoplada ao sistema de borbulhamento, com uma vazão fixa de 10 L/min controlada por um fluxômetro. Após a reação de transesterificação, que ocorreu com as mesmas proporções e parâmetros da rota etílica, a amostra foi transferida para o reator. Durante 60 minutos, a mistura foi submetida a ação do borbulhamento de ar comprimido e aquecimento, sendo retirada uma alíquota de 2 mL a cada 10 minutos do processo para posterior análise (Figura 13).

Figura 13 – Retirada de amostra do biodiesel durante o arraste gasoso



Fonte: O autor (2020).

O biodiesel submetido ao arraste gasoso foi depositado em um becker para a medição de sua massa e transferida para um funil de decantação. A amostra ficou em repouso por 24 horas para a glicerina ser retirada e pesada, garantindo dessa forma a separação completa entre as fases.

A etapa de lavagem e de secagem do biodiesel seguiu o mesmo procedimento descrito nas etapas da produção de biodiesel com remoção do etanol por aquecimento.

### 3.2.2 Rota metílica

A razão molar de óleo:álcool utilizada na produção de biodiesel pela rota metílica foi de 1:6. O cálculo de massa de álcool necessária para a reação de transesterificação utilizou os dados da tabela 13 para encontrar o valor da massa média do triglicerídeo, determinada em 873,02 gramas. A massa molar do metanol é 32 g/mol e, como foram utilizados 6 mols de metanol, determinou-se a massa do álcool através da equação 3.

$$\begin{array}{l} 873,02 \text{ g de triglicerídeos} \text{ ----- } 6 \times 32 \text{ g de metanol} \\ 500 \text{ g de triglicerídeos} \text{ ----- } X \text{ g de metanol} \end{array} \quad (3)$$

A massa de metanol teórica para o experimento correspondeu a 110 gramas. Dessa forma, a produção de biodiesel pela rota metílica utilizou 500 gramas de óleo de fritura residual devidamente purificado, 110 gramas de metanol e 5 gramas de hidróxido de sódio (1% em massa).

As etapas de produção foram idênticas a metodologia adotada para o biodiesel pela rota etílica, com a pesagem do hidróxido de sódio, mistura e homogenização deste catalisador com o metanol para a preparação do metóxido, e posteriormente transferência ao reator de transesterificação junto com o óleo de fritura.

O tempo de reação foi de 1 hora com a temperatura regulada pelo banho termostaticado a 60 °C e rotação de 600 rpm. Após a finalização desta etapa, a amostra foi transferida para um becker e pesada, sendo então depositada em um funil de decantação para a separação das fases. A amostra, assim como nos demais experimentos, ficou em repouso por 24 horas para a glicerina ser retirada e pesada.

As etapas de lavagem e secagem do biodiesel seguiram o mesmo procedimento adotado nas amostras pela rota etílica, tendo como única exceção a quantidade de água necessária para a lavagem. Utilizou-se em média metade da água necessária para a lavagem do biodiesel etílico, uma vez que a água do biodiesel metílico apresentou um aspecto quase translúcido desde a primeira lavagem, sendo este um dos parâmetros visuais para determinar o fim da lavagem. Não houve alterações no processo de secagem em estufa.

### 3.3 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL

A caracterização físico-química do biodiesel ocorreu em parceria com o Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG-UFPE). As amostras de biodiesel pela rota metílica, pela rota etílica com remoção de etanol por aquecimento e pela rota etílica com remoção de etanol por arraste gasoso foram armazenadas em recipientes plásticos (Figura 14) e encaminhadas para o Litpeg onde foram realizadas as análises da massa específica e de estabilidade oxidativa.

Figura 14 – Amostras de biodiesel pela rota metílica e etílica



Fonte: O autor (2020).

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL POR CROMATOGRAFIA GASOSA

As amostras de biodiesel foram analisadas pelas técnicas de cromatografia gasosa para a determinação de sua composição química. A análise foi realizada no laboratório de cromatografia gasosa do Departamento de Engenharia Química (DEQ-UFPE). A metodologia utilizada para a análise da cromatografia gasosa se deu através da comparação das áreas dos picos obtidos nos cromatogramas. Cada elemento da amostra injetada possui um tempo diferente de resposta do detector, sendo possível identificar determinado composto através deste tempo e calcular a sua área submetida a integração eletrônica. O padrão utilizado foi o hexano que pode ser determinado pelo seu tempo de resposta consideravelmente inferior em comparação aos outros compostos.

### 3.5 EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DO ETANOL

O excesso de etanol utilizado para a produção de biodiesel pode ser calculado a partir da razão molar óleo:álcool e da massa de cada componente. O óleo de fritura possui a massa molar de 873,02 g/mol, de acordo com as considerações realizadas na equação 1. Como foram utilizadas 500 gramas de óleo, têm-se que a quantidade molar de óleo usada foi de 0,5727 mol. A relação estequiométrica para a transesterificação ser bem-sucedida corresponde a razão molar 1:3, portanto seria necessário adicionar um valor molar de etanol 3 vezes maior: 1,718 mol. A massa molar do etanol é 46,07 g/mol e, caso fosse utilizado 1,718 mol de etanol, em massa corresponderia a 79,148 gramas.

A partir da massa de etanol teórica necessária para uma reação de transesterificação bem-sucedida, é possível calcular a eficiência de remoção do etanol com os métodos de arraste gasoso e aquecimento na chapa aquecedora. Levou-se em consideração que a diferença de massa antes e depois destes processos representou apenas a saída de etanol da solução.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

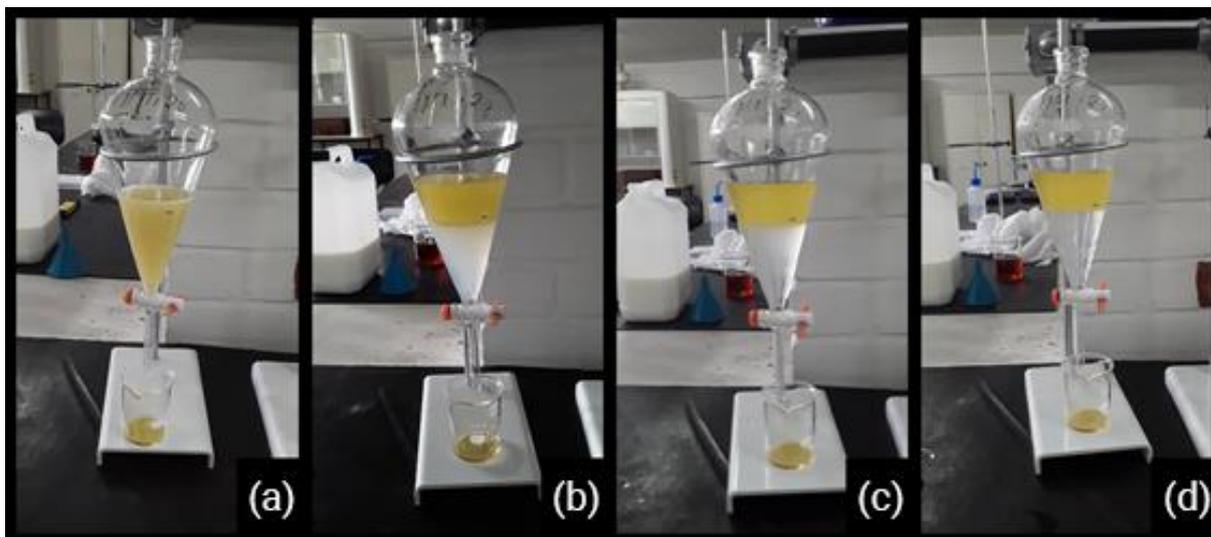
### 4.1 ESTUDO SOBRE A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A produção de biodiesel pelas três metodologias (rota metílica, rota etílica com remoção de etanol por aquecimento e rota etílica com remoção de etanol por arraste gasoso) apresentou semelhanças nas etapas de lavagem e secagem do biocombustível. Inicialmente, foram apresentados os resultados que se assemelharam para em seguida detalhar o rendimento e diferenças entre os métodos.

Na figura 15 é possível observar as várias etapas da purificação do biodiesel: a Figura 15a representa a mistura de biodiesel com água destilada, imediatamente após a agitação do funil de decantação. Levou-se cerca de alguns minutos para a separação de duas fases: uma fase leitosa e mais densa, onde estão concentradas as impurezas, e uma fase amarelada e menos densa, o biodiesel propriamente dito. Com a lavagem sucessiva, a parte leitosa começou a ficar translúcida, à medida que as impurezas do biodiesel diminuíram, como podem ser visualizadas nas Figuras 15b e 15c. Finalmente, a água de lavagem do biodiesel passa a apresentar uma coloração transparente, como na Figura 15d, representando o fim da etapa de lavagem.

Observou-se no experimento que o pH da água de lavagem diminuiu à medida que as lavagens foram executadas. A água apresentou o valor máximo de pH de 10,8 em uma primeira lavagem e o valor mínimo de 8,2 em uma última lavagem. Como era esperado, a água tornou-se menos alcalina. Os valores estão de acordo com a pesquisa de Grangeiro (2009), que apresentou uma variação de pH de 10,65 a 8,56 na lavagem do biodiesel de óleo de fritura residual. Segundo a resolução CONAMA 430/2011, os efluentes provenientes de fontes poluidoras poderão ser lançados no corpo receptor se estiverem dentro de algumas exigências técnicas, entre elas o pH, que pode variar de 5 a 9.

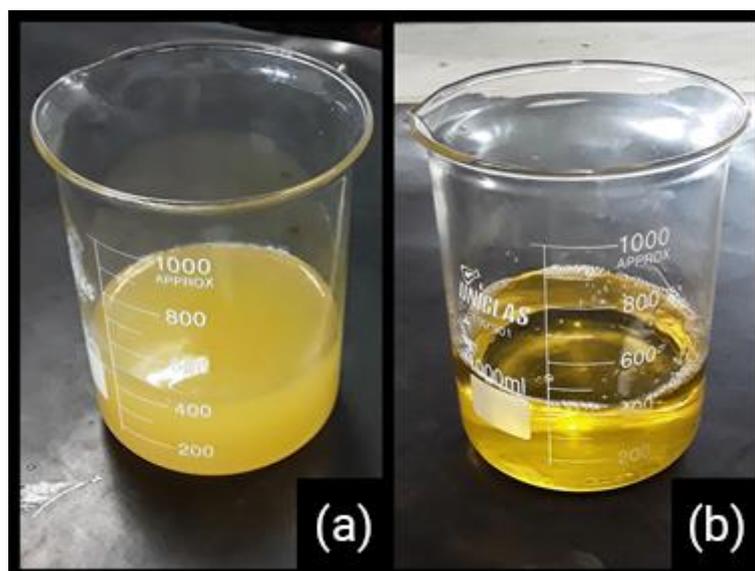
Figura 15 – Processo de lavagem de biodiesel: a) primeira lavagem, ainda em processo de decantação; b) terceira lavagem; c) quinta lavagem; d) sétima lavagem



Fonte: O autor (2020).

Na Figura 16 pode-se observar a diferença no aspecto do biodiesel após a secagem na estufa, a Figura 16a apresenta o biocombustível úmido, com uma coloração ainda turva, e a Figura 16b representa o biodiesel após a secagem, com aspecto translúcido e livre de umidade. Não houve alterações nesta etapa para as três metodologias aplicadas.

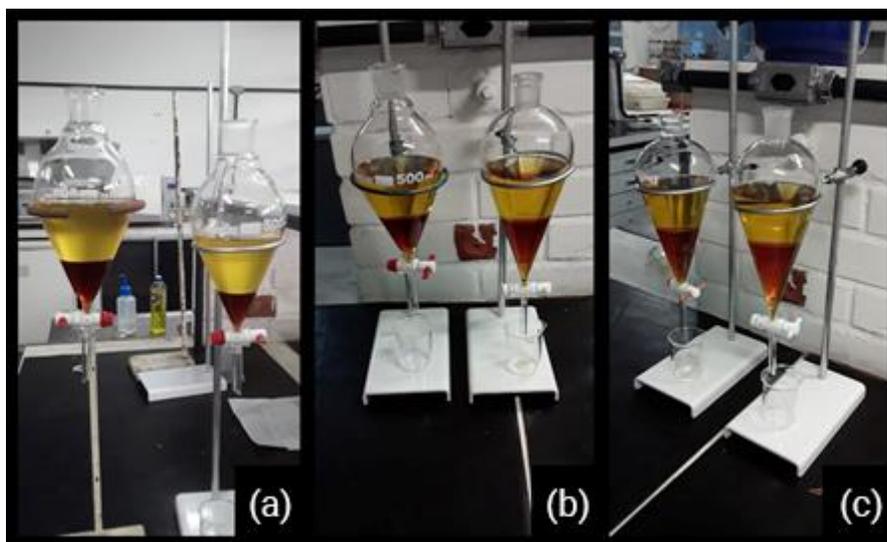
Figura 16 – Processo de secagem do biodiesel: a) biodiesel após a lavagem, ainda com umidade; b) biodiesel após o processo de secagem na estufa



Fonte: O autor (2020).

O resultado qualitativo da produção de biodiesel pelos três métodos pode ser visualizado na Figura 17, onde a Figura 17a apresenta o biodiesel metílico, as Figuras 17b e 17c apresentam o biodiesel etílico obtido por aquecimento e arraste gasoso, respectivamente. Observa-se que a separação das fases ocorreu de maneira completa nas três metodologias, com uma parte mais densa e escura representada pela glicerina e uma fase menos densa e mais clara correspondente ao biodiesel. Dessa forma, percebe-se que a produção de biodiesel pela rota etílica é possível desde que seja removido o excesso de etanol após o processo de transesterificação, seja por arraste gasoso ou por aquecimento.

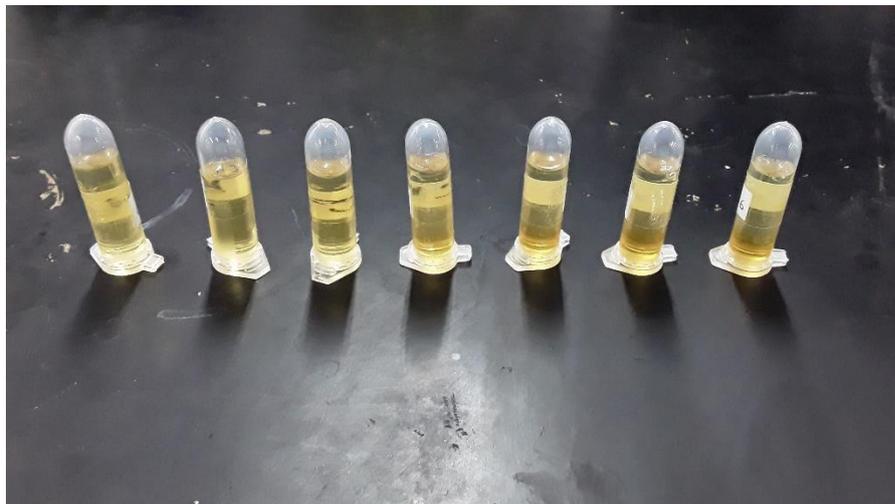
Figura 17 – Biodiesel produzido por diferentes rotas: a) rota metílica; b) rota etílica por aquecimento na chapa; c) rota etílica por arraste gasoso



Fonte: O autor (2020).

Alíquotas foram retiradas a cada 10 minutos durante o processo de remoção do excesso de etanol na chapa aquecedora: 0 minuto, 10 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 40 minutos, 50 minutos e 60 minutos (Figura 18). Observa-se que a separação de fases começou a ocorrer a partir da quarta amostra no processo de aquecimento, ou seja, apenas a partir de 30 minutos em aquecimento constante para remover etanol que o biodiesel e a glicerina começaram a se separar, ainda de forma pouco expressiva. Caso o processo fosse finalizado antes deste tempo ou mesmo não houvesse a extração do excesso de etanol, a produção de biodiesel pela rota etílica não seria bem-sucedida, devido a formação de emulsões estáveis ocasionadas pela reação do etanol no processo de transesterificação.

Figura 18 – Evolução da separação do biodiesel e da glicerina por aquecimento na chapa (da esquerda para direita): 0 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min e 60 min.



Fonte: O autor (2020)

A Figura 19 representa as alíquotas retiradas a cada 10 minutos do processo de remoção do excesso de etanol por arraste gasoso. Pode-se perceber que a separação de fases ocorreu a partir dos 40 minutos de extração no reator pneumático, intervalo de tempo maior do que a remoção por aquecimento devido a menor eficiência do primeiro método. Experimentos futuros são necessários para determinar os parâmetros ótimos de vazão do gás, temperatura e tempo.

Figura 19 – Evolução da separação do biodiesel e da glicerina por arraste gasoso (da esquerda para direita): 0 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min e 60 min.



Fonte: O autor (2020)

#### 4.1.1 Rendimento em massa do biodiesel

O biodiesel produzido pela rota etílica com uso de aquecimento apresentou um peso para o biodiesel, logo após a retirada da glicerina, correspondente a 428 gramas, o equivalente ao valor médio de 85,6% de rendimento em massa. Entretanto, cerca de 22% do peso do biodiesel foi perdido durante o processo de lavagem com água destilada devido a processos de saponificação. Altarin (2013) utilizou três lavagens sucessivas a uma temperatura de 50 °C, uma primeira lavagem apenas com água destilada, uma segunda lavagem com uma solução de  $H_3PO_4$  a 0,5% e uma última lavagem novamente com água destilada. Essa etapa é importante para a remoção de contaminantes. Porém, esse processo está associado também a formação de emulsões devido à presença de catalisador, ácido graxos e glicerina. Portanto, uma solução para melhorar o rendimento do biodiesel após o processo de lavagem seria utilizar uma lavagem ácida.

A produção de biodiesel pela rota etílica usando arraste gasoso para a remoção do excesso de etanol apresentou resultados semelhantes à metodologia de aquecimento. A separação de fases entre biodiesel e glicerina ocorreu após alguns minutos em que as misturas foram colocadas no funil de decantação, já sendo nítidas as duas fases. Após a retirada da glicerina, constatou-se que sua massa pesava 162,67 gramas em média, enquanto que o biodiesel correspondeu a 425,68 gramas, um rendimento em massa de 85,13%. A lavagem do biodiesel, ao qual ocorreu em seguida, reduziu a massa do biodiesel em 16,05%, reforçando a necessidade de uma alteração neste processo.

O rendimento em massa da produção pela rota etílica ficou próximo nas duas metodologias aplicadas para a extração de etanol. Observou-se que o uso do arraste gasoso é tão eficiente quanto o método tradicional, apesar de pesquisas ainda serem necessárias para melhorar seu rendimento.

O resultado da produção de biodiesel pela rota metílica apresentou 436 gramas de biodiesel, um rendimento em massa de 87,2% e a massa de glicerina encontrada correspondeu a 98 gramas. Diferentemente do processo observado na rota etílica, a lavagem de biodiesel resultou em uma perda de massa bastante pequena, cerca de 3% da massa de biodiesel foi perdida durante esta etapa. Isso se deu pela ausência de emulsificação durante esta etapa. A água resultante da lavagem do biodiesel apresentou uma coloração transparente desde a primeira lavagem, não sendo

necessário fazer mais do que 3 lavagens no biocombustível. A presença de umidade é um dos fatores que colaboram para o processo de saponificação durante a reação de transesterificação. Como o metanol é isento de umidade, o processo de saponificação não ocorre durante a reação. Já o álcool etílico, apesar de ser anidro, ainda possui um pequeno percentual de água na sua composição, favorecendo assim processos de formação de sabão e, conseqüentemente, emulsificação na etapa de lavagem com água destilada.

A Tabela 14 apresenta os valores de rendimentos para os três métodos utilizados. Os rendimentos foram próximos, apesar do desvio padrão alto da rota etílica por arraste gasoso. O processo de produção de biodiesel em laboratório possui várias etapas manuais e um erro é capaz de se propagar por todo o processo.

Tabela 14 – Rendimento em massa do biodiesel

Rota	Amostra	Rendimento (%)	Média (%)	Desvio Padrão (%)
Metílica	Única	87,20	87,20	-
Etílica por aquecimento	1	85,80	85,60	0,72
	2	86,20		
	3	84,80		
Etílica por arraste gasoso	1	80,80	85,13	4,40
	2	89,60		
	3	85,00		

Fonte: O autor (2021).

#### 4.2 ESTUDO DA EFICIÊNCIA ENTRE OS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO EXCESSO DE ETANOL

A eficiência de remoção do excesso do etanol foi calculada para os dois métodos da rota etílica: aquecimento na chapa e arraste gasoso com ar comprimido, realizados em triplicata. Os resultados estão dispostos na Tabela 15. Fez-se a consideração de que todo o componente volátil removido através dos métodos descritos foi o etanol, sendo esta então a causa para a diminuição da massa observada ao longo do processo. O valor teórico do etanol necessário para o processo de transesterificação foi 79,16 g.

Tabela 15 – Eficiência da remoção do excesso de etanol

<b>Método</b>	<b>Amostra</b>	<b>Eficiência (%)</b>	<b>Média (%)</b>	<b>Desvio Padrão (%)</b>
Chapa aquecedora	1	86,98	86,14	4,70
	2	81,07		
	3	90,36		
Arraste gasoso	1	80,65	80,79	0,24
	2	80,65		
	3	81,07		

Fonte: O autor (2021).

A utilização da chapa aquecedora para a extração do excesso de etanol resultou em uma eficiência média de 86,13% com um desvio padrão de 4,70%. A quantidade de etanol extraída através deste método foi suficiente para permitir a separação das fases após o processo de transesterificação. Em um estudo realizado por Silva et. al, a taxa de saponificação de ésteres graxos em misturas de hidróxidos com etanol foi 3,5 vezes maior do que em misturas de metanol com hidróxidos na presença de água a 60 °C. Por isso, há a necessidade de reduzir a umidade para evitar efeitos de saponificação. O desvio padrão consideravelmente alto foi obtido em decorrência de erros associados a calibração do equipamento e sua interação humana, uma vez que a chapa aquecedora exigia um controle manual da temperatura, sendo regulado no decorrer do experimento para mantê-la em uma temperatura constante.

O método de arraste gasoso apresentou uma eficiência média de 80,79% com um desvio padrão de 0,24%, valor relativamente menor do que o método por aquecimento. Essa eficiência permitiu a produção bem-sucedida do biodiesel, com uma separação rápida e nítida durante a fase de decantação. Apesar da diferença em comparação ao método de separação convencional, o arraste gasoso apresentou um desvio padrão menor. A eficiência da remoção pode ser controlada através da variação da vazão do gás de arraste, da temperatura e do tempo de extração. Além disso, uma vantagem desse método é poder trabalhar em temperaturas mais baixas, uma vez que o borbulhamento facilita o arraste do etanol.

### 4.3 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL

O aspecto do biodiesel, para as 7 amostras analisadas, apresentou uma tonalidade amarelada, de aparência limpa e isento de impurezas. A Figura 20 mostra uma comparação entre o óleo de fritura, com uma cor mais alaranjada e de tom escuro (à direita), e o biodiesel proveniente deste óleo, de cor amarelo-claro (à esquerda).

Figura 20 – Comparação entre óleo de fritura residual (à direita) e biodiesel (à esquerda)



Fonte: O autor (2020)

Os resultados das análises físico-química das amostras de biodiesel estão presentes nas tabelas 15 e 16, onde ME representa o biodiesel pela rota metílica, CH representa o biodiesel pela rota etílica com remoção de etanol por aquecimento, realizado na chapa aquecedora, e RE corresponde ao biodiesel pela rota etílica com remoção de etanol por arraste gasoso, realizado no reator pneumático. Os numerais representam o número da triplicata. Como o biodiesel metílico foi produzido por um único experimento, este não possui indicar numérico.

Tabela 16 – Massa específica das amostras de biodiesel de diferentes rotas e métodos de extração de etanol

<b>Método</b>	<b>Amostra</b>	<b>Massa Específica (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
Rota metílica	Única	881,6	881,6	-
Rota etílica por aquecimento	1	877,3	877,1	0,15
	2	877,1		
	3	877,0		
Rota etílica por arraste gasoso	1	877,2	877,0	0,17
	2	876,9		
	3	876,9		

Fonte: O autor (2021).

De acordo com a resolução ANP nº 45/2014 (tabela 2), a massa específica do biodiesel a 20°C deve estar entre 850 kg/m<sup>3</sup> e 900 kg/m<sup>3</sup> para ser utilizado nos veículos automobilísticos. A bomba injetora dos motores dosa o volume a ser inserido na câmara de combustão e, quando a densidade varia, a relação ar-combustível sofre alteração (SHERIVE; BRINK, 2002). Combustíveis com valores de densidade baixos geram uma mistura pobre, acarretando a diminuição da potência do motor, já combustíveis com densidade elevada podem aumentar a emissão de poluentes, como hidrocarbonetos e monóxido de carbono, devido à elevada relação ar-combustível. O biodiesel produzido pela rota metílica apresentou 881,6 kg/m<sup>3</sup> de massa específica, valor superior às amostras pela rota etílica, com médias de 877,13 kg/m<sup>3</sup> para a metodologia por aquecimento e 877 kg/m<sup>3</sup> para a metodologia por arraste gasoso. Nota-se que as duas metodologias pela rota etílica apresentam valores próximos e estão dentro dos limites estabelecidos pela ANP, assim como o biodiesel metílico.

Tabela 17 – Estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel de diferentes rotas e métodos de extração de etanol

<b>Método</b>	<b>Amostra</b>	<b>Estabilidade Oxidativa (h)</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
Rota metílica	Única	1,99	1,99	-
Rota etílica com aquecimento	1	1,96	1,75	0,23
	2	1,50		
	3	1,78		

Rota etílica com arraste gasoso	1	1,11	1,76	0,76
	2	2,60		
	3	1,58		

---

Fonte: O autor (2021).

A estabilidade oxidativa da amostra de biodiesel pela rota metílica apresentou o valor de 1,99 hora, enquanto o biodiesel etílico pelo método de aquecimento atingiu a média de 1,75 hora e, pelo método de arraste gasoso, apresentou valor médio de 1,76 hora. A resolução ANP nº 798/2019 determinou que o valor mínimo da estabilidade oxidativa para o biodiesel é de 12 horas, utilizando para isto a Norma Europeia EN 14112, que trata do Teste de Estabilidade Oxidativa Acelerada pelo método Rancimat. Dessa forma, todas as amostras de biodiesel não se encontram em conformidade com as normas da ANP. O período de indução resultante desta metodologia está relacionado com o grau de degradação do biodiesel, como índice de acidez e viscosidade cinemática (PRANKL, 2003). Devido a utilização de óleo de fritura residual, tais resultados indicam que o óleo usado no processo de transesterificação apresentava um alto grau de degradação, prejudicando assim a qualidade final do biodiesel. Uma alternativa para melhorar este parâmetro seria o uso de antioxidantes que reagem com os produtos de oxidação das matérias graxas e biodiesel para a formação de produtos mais estáveis. Um trabalho de Santos (2016) estudou o uso do antioxidante sintético TBQH com diferentes concentrações em uma amostra de biodiesel que apresentava um tempo médio de estabilidade a oxidação de 1,33 hora, conseguindo elevar este tempo para 4,01 horas com uso de TBQH 2000 ppm, 7,36 horas para uma concentração de TBQH 3000 ppm e 17 horas com o uso de TBQH 5000 ppm.

Observa-se que o biodiesel produzido por arraste gasoso possui características físico-químicas semelhantes aos demais métodos já consolidados na literatura, tendo potencial para ser utilizado como uma metodologia nova que viabiliza o uso do etanol como reagente na produção de biocombustível.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL POR CROMATOGRAFIA GASOSA

A caracterização química do biodiesel foi realizada através da análise dos cromatogramas obtidos das amostras (anexo A), utilizando-se para o cálculo as áreas de picos de cada componente e o tempo de resposta. A tabela 17 apresenta os dados percentuais dos ácidos graxos encontrados no biodiesel metílico (BME), biodiesel etílico por aquecimento na chapa (BCH) e biodiesel etílico por arraste gasoso no reator pneumático (BRE). A composição química do óleo de soja foi obtida pelo estudo de Queiroz (2011) para servir como parâmetro ao presente trabalho.

O maior percentual de ácido graxo correspondeu ao ácido linoleico (C 18:2) para as três amostras estudadas, seguido pelo ácido oleico (C 18:1) e o ácido palmítico (C 16:0), valores que se assemelham ao óleo de soja, reforçando que a maior parte da fonte de matéria-prima utilizada para a produção do biodiesel foi o óleo de soja.

Tabela 18 – Composição percentual de ácidos graxos nas amostras de biodiesel

Nome dos ácidos graxos dos ésteres	Ácidos graxos	BME (%)	BCH (%)	Desvio BCH (%)	BRE (%)	Desvio BRE (%)	Óleo de soja (%)
Ácido Palmítico	C 16:0	12,16	13,08	7,61	14,57	2,07	7,00 – 14,00
Ácido Esteárico	C 18:0	3,14	3,67	3,24	2,96	0,81	1,40 – 5,50
Ácido Oléico	C 18:1	24,33	24,43	14,38	25,49	5,36	19,00 – 30,00
Ácido Linoléico	C 18:2	54,82	55,12	26,46	53,54	5,19	44,00 – 62,00
Ácido Linolênico	C 18:3	5,55	3,70	2,88	3,44	2,37	4,00 – 11,00

Fonte: O autor (2021).

Todos os ácidos graxos do biodiesel metílico ficaram dentro do intervalo da composição química do óleo de soja. Esta rota foi realizada de forma única, diferente do biodiesel etílico ao qual foi produzido em triplicata. Os valores do biodiesel etílico por aquecimento também ficaram dentro do estipulado para o óleo de soja, com exceção do ácido linolênico, levemente inferior. O óleo de fritura tem maior chance de quebra de insaturações. Entretanto, este experimento apresentou um alto valor de desvio padrão devido a imprecisões da chapa aquecedora. O biodiesel etílico produzido por arraste gasoso apresentou valores semelhantes aos demais e dentro

dos padrões do óleo de soja, mas seu desvio padrão ainda foi elevado, mesmo sendo consideravelmente menor do que os experimentos por aquecimento. Dessa forma, observa-se que os três métodos produzem biodiesel quimicamente semelhantes e de acordo com a literatura (SILVA, 2011).

## 5 CONCLUSÕES

A produção de biodiesel pela rota etílica pode se tornar viável ao se extrair o excesso de etanol utilizado no processo de transesterificação. Os resultados obtidos de rendimento em biodiesel pela rota etílica e metílica foram próximos, estando a massa específica dentro dos limites estabelecidos pela ANP e havendo necessidade de correção da estabilidade oxidativa. Este parâmetro estava atrelado ao grau de degradação do óleo de fritura usado, uma vez que todas as rotas apresentaram valores inferiores aos limites da ANP, não tendo relação com o tipo de metodologia utilizado para a produção de biodiesel.

Os dois métodos usados para a remoção do excesso de etanol no presente trabalho foram eficazes em viabilizar a separação entre as duas fases finais do processo de transesterificação: biodiesel e glicerina. A eficiência da extração do etanol por aquecimento na chapa foi maior em comparação ao método do arraste gasoso, atingindo o valor de 86,14% de extração do excesso do álcool contra 80,79%. Entretanto, foi necessário aquecer o biodiesel a uma temperatura aproximada de 90 °C por 1 hora enquanto o arraste gasoso demanda um menor gasto energético para o aquecimento do biodiesel, elevando sua temperatura a apenas 60 °C.

Embora o arraste gasoso não seja usado na indústria de produção de biodiesel, esse método é bastante promissor para viabilizar a produção de ésteres etílicos. Nesse cenário, estudos futuros são necessários com o objetivo de investigar condições ótimas de temperatura, vazão do gás e tempo do arraste gasoso, encontrando a eficiência ótima de remoção do etanol. Além disso, é requerido avaliar métodos de recuperação do álcool em conjunto ao arraste gasoso para diminuir seu custo de operação.

## REFERÊNCIAS

- ALVES FILHO, J. **Matriz energética brasileira: da crise à grande esperança**. Rio de Janeiro: Mauad, 2003.
- ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Renovabio, 2019. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/renovabio>>. Acesso em 16 mai. 2020.
- ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Mistura de biodiesel ao diesel passa a ser 13% a partir de hoje (1/3). Disponível em: <[https://www.gov.br/anp/pt-br/canais\\_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/mistura-de-biodiesel-ao-diesel-passa-a-ser-de-13-a-partir-de-hoje-1-3](https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/mistura-de-biodiesel-ao-diesel-passa-a-ser-de-13-a-partir-de-hoje-1-3)>. Acesso em 2 jun. 2021.
- ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Resolução-RDC n. 270, de 22 de setembro de 2005.
- ASSIS, C. S.; JESUS, L. D. F.; MIRANDA, A. C.; MOREIRA, M. F. R. **Uso do metanol e risco de exposição dos trabalhadores de uma usina de biodiesel**. Revista Brasileira de Medicina do Trabalho, v. 1, n. 15, p. 29-41, 2017.
- BERWANGER, C. et al. **Controle de qualidade do biodiesel B100 oriundo do processamento de óleo degomado de soja** - Nota técnica Quality control of B100 biodiesel obtained from soy biodiesel processing - Technical note. p. 740–746, 2015.
- CASTELLANELLI, C. A.; ROOS, C. **Análise ambiental e econômica do biodiesel obtido por meio do óleo de fritura usado em praças de pedágio**. Revista Ibero Americana de Estratégia, v. 6, n. 2, p. 165–173, 2007.
- CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar: safra 2021/20, 2º levantamento**. v.1, n.1. Brasília: Conab, 2021.
- CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011.
- DANTAS, J. et al. **Síntese, caracterização e performance catalítica de nanoferritas mistas submetidas a reação de transesterificação e esterificação via rota metílica e etílica para biodiesel**. Revista Materia, v. 21, n. 4, p. 1080–1093, 2016.
- DEMIRBAS, A. **Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic SCF conditions**. Bioresource Technology, v. 99, n. 5, p. 1125–1130, 2008.
- EPE – EMEPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Análise de conjuntura dos Biocombustíveis - Ano 2018**. Nota técnica, 2019.
- EPE – EMEPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Análise de conjuntura dos Biocombustíveis - Ano 2020**. Nota técnica, 2021.

FELICI, P. H. N. et al. **Mini-usina de craqueamento térmico de óleos vegetais para comunidades isoladas de pequenos produtores: avaliação operacional de um protótipo.** Semina: Ciências Agrárias, v. 30, n. 4, p. 779–792, 2009.

FGV. **Biocombustíveis.** FGV Energia. agosto 2017. ano 4. nº 8. ISSN 2358-5277.

GRANGEIRO, R. V. T. **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel.** Dissertação de mestrado, João Pessoa: UFPB, 2009.

GRANGEIRO, R. V. T.; PINHEIRO, R. L. S.; MENEZES, R. S. C. **Coleta seletiva de óleo de fritura para produção e uso de biodiesel no campus Recife da UFPE. Educação ambiental na gestão de resíduos sólidos.** Recife, p. 249-258, 2016.

GRANGEIRO, R. V. T. et al. **Avaliação do potencial de uso do óleo de fritura dos restaurantes da Universidade Federal de Pernambuco para produção de biodiesel.** Arrudea, v. 3, n. 1-2, p. 41-50, 2017.

GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. **Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 42, p. 712–725, 2015.

KUMAR, L. R. et al. **A review on variation in crude glycerol composition, biovalorization of crude and purified glycerol as carbon source for lipid production.** Bioresource Technology, v. 293, n. September, p. 122155, 2019.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis: volume 1.** Rio de Janeiro: Interciência, 2012.

MENDONÇA, M. A. et al. **Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no Distrito Federal.** Revista Comunicação em Ciência da Saúde. v. 19, n. 2, p. 115-122, 2008.

MENDOW, G.; VEIZAGA, N. S.; SANCHEZ, B. S.; QUERINI, C. A. **Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol by washing with neutral water and water saturated with carbon dioxide.** Bioresource Technology, v. 118, p. 598-602, 2012.

MME. Ministério de Minas e Energia. **Balanco Energético Nacional 2019: Ano Base 2018.** Rio de Janeiro: EPE, 2019.

MME. Ministério de Minas e Energia. **Instrumentos – RenovaBio,** 2019. Disponível em: < <http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-combustiveis-renova-veis/programas/renovabio/instrumentos>>. Acesso em 03 nov. 2019.

OLIVEIRA, J. S.; ANTONIAS, R.; FREITAS, S. C.; MULLER, M. D. **Composição química da glicerina produzida por usinas de biodiesel no Brasil e potencial de unso na alimentação animal.** Ciência Rural, v. 43, n. 3, p. 509-512, 2013.

- OLIVEIRA, S. C. **Dimensionamento de um sistema de reciclagem de óleo de fritura para produção de sabão e resinas poliméricas.** Monografia, Brasília: UnB. 2015.
- OUTILI, N. et al. **Biodiesel production optimization from waste cooking oil using green chemistry metrics.** *Renewable Energy*, v. 145, p. 2575–2586, 2020.
- PRANKL, H. **Stability of Biodiesel used as a fuel for diesel engines and heating systems.** Presentation of the Biostab Project Results. Austria: BLT Wieselbur, 2003.
- QUEIROZ, D. S. **Transesterificação de triacilglicerol de óleos de milho e de soja: análise quimiométrica do processo e propriedades físico-químicas essenciais do produto, para uso como biodiesel.** Tese de Doutorado, Uberlândia: UFG / UFMS / UFU. 2011.
- RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. **The chemistry of oils and fats and their extraction and refining processes.** *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 1, p. 2–15, 2013.
- RAMOS, L.P. et al. **Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis.** *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 1, p. 317-369, dez. 2016.
- RAMOS, L. P. et al. **Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties.** *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017.
- ROCHA, S. P. V. **Modelo de avaliação de viabilidade econômico-financeira de usinas de pequeno e médio porte de produção de biodiesel.** Monografia, Recife: UFPE, 2008, 100 p.
- RODRIGUES, K. C. S.; SONEGO, J. L. S.; CRUZ, A. J. G.; BERNARDO, A.; BADINO, A. C. **Modeling and simulation of continuous extractive fermentation with CO<sub>2</sub> stripping for bioethanol production.** *Chemical Engineering Research and Design*, v. 132, p. 77-88, 2018.
- SALTARIN, M. J. **Produção de biodiesel em laboratório a partir de óleo e gordura residual pela rota etílica com hidróxido de sódio.** Dissertação de mestrado, Salvador: UFBA, 2013.
- SANTOS, J. M. **Avaliação da ação de extratos naturais na estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de fritura.** Projeto de Conclusão de Curso, Rio de Janeiro: 2016.
- SHERIVE, R.; N.; BRINK, J. **Indústria dos processos químicos.** Rio de Janeiro: Guanabara, 2002.
- SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol.** Dissertação de mestrado, Campinas: UNICAMP. 2005.

SILVA, R. J. M. C. L. et al. **Ethanol dehydration by absorption and biodiesel production by reactive distillation: An innovative integrated process.** Biomass and Bioenergy, v. 154, 106263, 2021.

SILVA, T. A. R. **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanolise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais.** Tese de doutorado, Uberlândia: UFG/UFMS/UFU, 2011.

SONEGO, J. L. S.; LEMOS, D. A.; CRUZ, A. J.; BADINO, A. C. **Optimization of fed-batch fermentation with in situ ethanol removal by CO<sub>2</sub> stripping.** Energy & Fuel, n. 32, p. 954-960, 2018.

SONEGO, J. L. S.; DIEGO, A. L.; RODRIGUES, G. Y.; CRUZ, A. J. G.; BADINO, A. C. **Extractive batch fermentation with CO<sub>2</sub> stripping for ethanol production in a bubble column bioreactor: experimental and modeling.** Energy & Fuels, n. 28, p. 7552-7559, 2014.

SOUZA, T. P. C. **Simulação de uma Planta de Biodiesel com estudo de viabilidade econômica preliminar utilizando Hysys.** Dissertação de mestrado, Recife: UFPE, 2011.

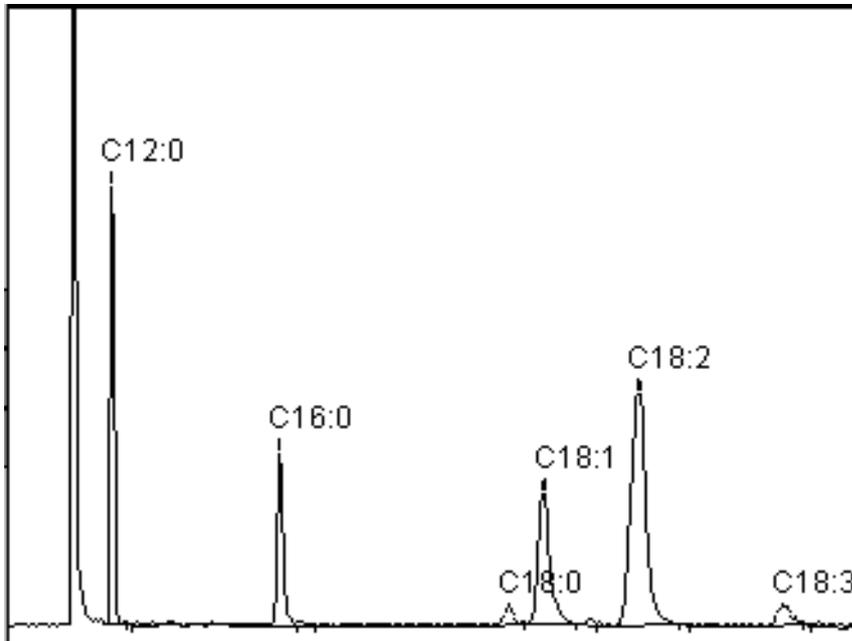
SUAREZ, P. A. Z. et al. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica.** Química Nova, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

VERONICA, E.; RITA, A.; DAVID, E.; ANTHONY, O. **Syntheses and characterization of biodiesel from citrus synensis seed oil.** Scientific African, v. 6, e00217, 2019.

VIEIRA, J. S. C. et al. **Esterificação E Transesterificação Homogênea De Óleos Vegetais Contendo Alto Teor De Ácidos Graxos Livres.** Química Nova, v. 41, n. 1, p. 10-16, 2018.

**ANEXO A – CROMATOGRAMAS**

## 1) Cromatografía de biodiesel etílico de óleo residual



## 2) Cromatografía de biodiesel metílico de óleo residual

