



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

DAVI BRAGA TORQUATO

**ANÁLISE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA ETANÓLISE DE  
ÓLEO REFINADO E RESIDUAL**

João Pessoa – PB  
2019

# **ANÁLISE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA ETANÓLISE DE ÓLEO REFINADO E RESIDUAL**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Coordenação de Engenharia  
Química do Centro de Tecnologia da  
Universidade Federal da Paraíba como  
parte dos requisitos necessários para  
obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Andrea Lopes de Oliveira Ferreira

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

T687a Torquato, Davi Braga.

Análise da produção de biodiesel a partir da etanólise  
de óleo refinado e residual / Davi Braga Torquato. -  
João Pessoa, 2019.

50 f.

Orientação: Dr<sup>a</sup> Andrea Lopes de Oliveira Ferreira  
Ferreira.

TCC (Especialização) - UFPB/CT.

1. Biodiesel, óleo refinado de soja, óleo residual. 2.  
catálise básica, transesterificação. I. Ferreira, Dr<sup>a</sup>  
Andrea Lopes de Oliveira Ferreira. II. Título.

UFPB/BC

ANÁLISE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA ETANÓLISE DE  
ÓLEO REFINADO E RESIDUAL

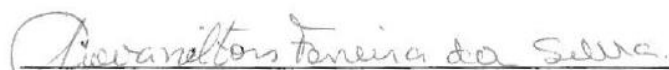
Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Coordenação de Engenharia  
Química do Centro de Tecnologia da  
Universidade Federal da Paraíba como  
parte dos requisitos necessários para  
obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia Química.

Aprovado em 27/09/2019

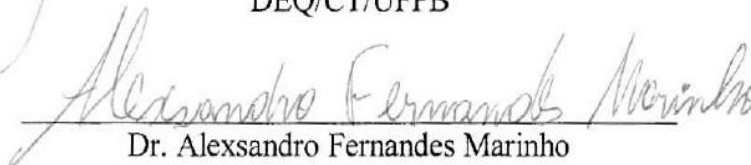
**BANCA EXAMINADORA**



Prof.ª Dr.ª Andrea Lopes de Oliveira Ferreira  
DEQ/CT/UFPB  
Orientadora



Prof. Dr. Giovanilton Ferreira da Silva  
DEQ/CT/UFPB



Dr. Alexsandro Fernandes Marinho  
DEQ/CT/UFPB

## RESUMO

O biodiesel é quimicamente definido como ésteres alquílicos de ácidos graxos derivados de óleos vegetais, gorduras animais ou matérias graxas residuais. Entretanto, o alto custo da matéria-prima quando se utiliza óleos vegetais refinados tem inviabilizado economicamente a produção desse biocombustível. Diante disso, muitas pesquisas têm atentado para o uso de matérias-primas de baixo valor agregado, como é o caso dos óleos residuais de fritura, mostrando a viabilidade técnica e benefícios ambientais de se utilizar um resíduo como matéria-prima. O processo mais comumente empregado para a sua produção é a transesterificação em meio alcalino (alcoólise). Nesse processo, óleos vegetais ou gorduras animais reagem com um álcool, sendo o metanol e o etanol os mais utilizados, em meio alcalino (normalmente NaOH ou KOH) produzindo ésteres alquílicos (biodiesel) e glicerina como subproduto. Neste trabalho, a alcoólise do óleo refinado de soja e óleo de fritura foi empregada utilizando etanol como o agente de transesterificação com catálises básica e enzimática. A transesterificação etílica com catálise enzimática foi realizada sob diferentes condições experimentais: razões molares (RM) etanol:óleo de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 e 6:1 e tempos de reação de 1, 2, 24, 48 e 72 horas, com quantidade fixa de 10 g de óleo residual, uso de lipase imobilizada (*Candida antarctica*) com quantidade fixada em 5% em relação à massa de óleo empregada, na temperatura de 30°C e agitação de 200 rpm. A etanólise do óleo refinado de soja foi analisada através de um planejamento experimental cujas variáveis foram: razões molares (RM) de 3:1, 6:1, 9:1 e 12:1 e temperaturas de 30 e 40 °C. As reações foram conduzidas em erlenmeyers de 150 mL contendo 50 g de óleo refinado e 1 % de catalisador (hidróxido de sódio) em relação à massa de óleo medida, com quantidades de álcool determinadas pelo planejamento de experimentos, mantendo uma agitação fixa de 200 rpm. Os melhores resultados corresponderam as condições na temperatura de 30°C e maiores razões molares, alcançando 92,28 % de rendimento em ésteres utilizando RM de 9:1 e 30°C. Os dois melhores resultados obtidos na transesterificação do óleo refinado na condição de 30°C, razões molares de 9:1 e 12:1, foram aplicados à alcoólise alcalina do óleo residual, com o emprego de 10 g do óleo. Entre os dois experimentos aplicados, a RM etanol:óleo de 9:1 obteve o melhor rendimento de ésteres do óleo residual (82,58%). Análises de viscosidade cinemática das amostras de ésteres etílicos obtidas foram realizadas para avaliar a compatibilidade com as especificações de qualidade vigentes. Os resultados dos procedimentos realizados, demonstram que a etanólise do óleo de soja e do óleo residual em meio alcalino podem ser conduzidas com sucesso, sob as condições estudadas.

**Palavras chaves:** Biodiesel, óleo refinado de soja, catálise enzimática, óleo residual, catálise básica, transesterificação.

## ABSTRACT

Biodiesel is chemically defined as alkyl esters of fatty acids derived from vegetable oils, animal fats or residual fats. However, the high cost of raw materials when using refined vegetable oils has made it economically unfeasible to produce this biofuel. In view of this, many studies have focused on the use of low value-added raw materials, such as frying waste oils, showing the technical feasibility and environmental benefits of using a waste as raw material. The most commonly used process for its production is transesterification in an alkaline medium. In this process, vegetable oils or animal fats react with alcohol, with methanol and ethanol being the most commonly used in alkaline media (usually NaOH or KOH) producing alkyl esters (biodiesel) and glycerin as a by-product. In this work, the alcoholysis of refined soybean oil and frying oil was employed using ethanol as the transesterification agent with basic and enzymatic catalysis. Ethyl transesterification with enzymatic catalysis was performed under different experimental conditions: ethanol:oil of 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 and 6:1 molar ratios (MR) and reaction times of 1, 2, 24, 48 and 72 hours, with a fixed amount of 10 g of residual oil, use of immobilized lipase (*Candida antarctica*) with a fixed amount of 5% in relation to the oil mass used, at a temperature of 30°C and agitation of 200 rpm. The ethanolysis of refined soybean oil was analyzed through experimental planning whose variables were: molar ratios (MR) of 3:1, 6:1, 9:1 and 12:1 and temperatures of 30 and 40 °C. The reactions were conducted in erlenmeyer's with capacities of 150 mL containing 50 g of refined oil and 1 % of catalyst (sodium hydroxide) in relation to the measured oil mass, with quantities of alcohol determined by the planning of experiments, maintaining a fixed agitation of 200 rpm. The best results corresponded to conditions at a temperature of 30°C and higher molar ratios, achieving 92.28 % ester yield using 9:1 and 30°C MR. The two best results obtained in the transesterification of refined oil in the 30°C condition, molar ratios of 9:1 and 12:1, were applied to the alkaline alcoholysis of the residual oil, with the use of 10 g of oil. Between the two applied experiments, the 9:1 molar ratio (MR) obtained the best residual oil ester yield (82.58%). Kinematic viscosity analyses of the ethyl ester samples obtained were performed to assess compatibility with the current quality specifications. The results of the procedures performed demonstrate that the ethanolysis of soybean oil and residual oil in alkaline media can be successfully conducted under the conditions studied.

**Keywords:** Biodiesel, refined soybean oil, residual oil, enzymatic catalysis, basic catalysis, transesterification

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país .....                          | 16 |
| Figura 2: Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel em dezembro de 2018.....                                     | 21 |
| Figura 3: Mecanismo de esterificação de ácidos graxos .....                                                                                     | 23 |
| Figura 4: Etapas do processo de hidroesterificação. 1) Hidrólise dos triacilgliceróis e; 2) esterificação dos ácidos graxos com etanol.....     | 24 |
| Figura 5: Reação geral de transesterificação para obtenção de biodiesel .....                                                                   | 25 |
| Figura 6: Etapas da reação de transesterificação de triacilglicerídeos.....                                                                     | 26 |
| Figura 7: Produção in situ de íons alcóxidos.....                                                                                               | 28 |
| Figura 8: Mecanismo de transesterificação alcalina de óleos vegetais .....                                                                      | 28 |
| Figura 9: Fluxograma do procedimento experimental para a reação de transesterificação do óleo vegetal.....                                      | 34 |
| Figura 10: Viscosímetro utilizado na determinação da viscosidade .....                                                                          | 37 |
| Figura 11: Única fase em experimento realizado com o emprego de catálise enzimática e óleo residual após um período de 24 horas em repouso..... | 39 |
| Figura 12: Separação de fases em reação de transesterificação alcalina do óleo de soja refinado .....                                           | 40 |
| Figura 13: Separação de fases em reação de transesterificação alcalina do óleo residual .....                                                   | 42 |
| Figura 14: Lavagem dos ésteres etílicos provenientes dos óleos refinado e residual.....                                                         | 43 |
| Figura 15: Amostras de ésteres etílicos do óleo refinado após lavagem e secagem.....                                                            | 44 |
| Figura 16: Amostras de ésteres etílicos do óleo de fritura após lavagem e secagem .....                                                         | 44 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Comparação entre processos de catálises ácida e básica na produção de biodiesel de óleos vegetais por transesterificação .....         | 29 |
| Tabela 2: Vantagens e desvantagens do emprego do etanol .....                                                                                    | 31 |
| Tabela 3: Matriz de planejamento experimental .....                                                                                              | 35 |
| Tabela 4: Matriz de planejamento e rendimento dos experimentos realizados .....                                                                  | 41 |
| Tabela 5: Rendimentos mássicos da transesterificação etílica do óleo residual a 30 °C                                                            | 42 |
| Tabela 6: Viscosidade cinemática dos ésteres etílicos de óleo refinado produzidos pela reação de etanólise na temperatura de 30°C, 200 rpm. .... | 45 |
| Tabela 7: Viscosidade cinemática do biodiesel de óleo de fritura produzido na temperatura de 30°C, 200 rpm. ....                                 | 45 |



## SUMÁRIO

|       |                                                                                    |    |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1     | INTRODUÇÃO .....                                                                   | 11 |
| 2     | OBJETIVOS.....                                                                     | 14 |
| 2.1   | Objetivos Gerais .....                                                             | 14 |
| 2.2   | Objetivos Especificos.....                                                         | 14 |
| 3     | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....                                                         | 15 |
| 3.1   | Contexto Histórico .....                                                           | 15 |
| 3.2   | Propriedades Combustíveis Do Biodiesel .....                                       | 16 |
| 3.3   | Matérias-Primas .....                                                              | 19 |
| 3.4   | Métodos de Obtenção de Biodiesel .....                                             | 22 |
| 3.4.1 | Pirólise .....                                                                     | 22 |
| 3.4.2 | Esterificação .....                                                                | 23 |
| 3.4.3 | Hidroesterificação.....                                                            | 24 |
| 3.4.4 | Transesterificação .....                                                           | 25 |
| 3.5   | Catálise Enzimática.....                                                           | 26 |
| 3.5.1 | Lipases .....                                                                      | 27 |
| 3.6   | Catálise Alcalina Homogênea .....                                                  | 27 |
| 3.7   | Rotas Tecnológicas .....                                                           | 30 |
| 4     | MATERIAIS E MÉTODOS .....                                                          | 32 |
| 4.1   | Materiais.....                                                                     | 32 |
| 4.2   | Alcoólise Enzimática do Óleo Residual de Fritura.....                              | 33 |
| 4.3   | Alcoólise Alcalina do Óleo de Soja Refinado .....                                  | 34 |
| 4.4   | Alcoólise Alcalina do Óleo Residual de Fritura .....                               | 35 |
| 4.5   | Purificação dos Ésteres Etílicos Obtidos pelo Processo de Transesterificação ..... | 36 |
| 4.6   | Viscosidade Cinemática a 40 °C.....                                                | 36 |
| 4.7   | Cálculo do Rendimento da Reação.....                                               | 37 |
| 5     | RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                                        | 38 |
| 5.1   | Alcoólise Enzimática do Óleo Residual de Fritura.....                              | 38 |
| 5.2   | Alcoólise Alcalina do Óleo de Soja Refinado .....                                  | 40 |
| 5.3   | Alcoólise Alcalina do Óleo Residual de Fritura .....                               | 41 |
| 5.4   | Purificação dos Ésteres Etílicos por Lavagem .....                                 | 43 |
| 5.5   | Viscosidade Cinemática a 40 °C.....                                                | 45 |
| 6     | CONCLUSÕES .....                                                                   | 47 |

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 48 |
|---------------------------------|----|

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável é indispensável na sociedade e de extrema importância para a subsistência do homem e do meio ambiente no qual ele está inserido. Na busca pela sustentabilidade, a exploração coerente dos recursos naturais se torna cada vez mais necessária, principalmente no que diz respeito a questões energéticas. Por isso, existe uma preocupação e esforço para a produção de energia a partir de fontes renováveis. Nessa atual conjuntura, os biocombustíveis, que são combustíveis derivados de biomassa, menos poluentes e renováveis, são alternativas a serem inseridas na matriz energética mundial no lugar dos derivados de petróleo, carvão e outras fontes esgotáveis e poluentes de energia. Dentre os biocombustíveis obtidos a partir de fontes renováveis, está o biodiesel que pode ser obtido por meio de diversas matérias primas como óleos vegetais, gorduras animais, resíduos agrícolas e óleos residuais proveniente de frituras de alimentos (SOUZA et al., 2016).

O biodiesel é a denominação de ésteres alquílicos de ácidos graxos, tradicionalmente ele é produzido através das reações de transesterificação de triglicerídeos utilizando catalizadores alcalinos, mas também pode ser realizada a reação de alcoolize de triglicerídeos na presença de catalizador ácido ou enzimático. Ele é uma alternativa ao óleo diesel, que é derivado do petróleo utilizado em motores diesel, trazendo ganhos ambientais (DABDOUB, BRONZEL e RAMPIN, 2009).

As grandes motivações para a produção do biodiesel são os benefícios econômicos, sociais e ambientais que esse biocombustível pode trazer. Aqui no Brasil existe o Selo Combustível Social, que é um mecanismo criado pelo Governo Federal para garantir a distribuição de renda junto com o crescimento do mercado, o selo nasceu com a ideia de atrelar a produção de biodiesel à garantia de mercado para os agricultores familiares. Para terem direito ao selo, as unidades produtivas precisam assinar contratos que envolvem a compra de matéria-prima com a agricultura familiar em um percentual mínimo, que varia de estado para estado, comprovando assim a intenção de adquirir uma parte de toda sua matéria-prima da agricultura de baixa renda. Com a criação do selo, uma grande quantidade de famílias que vivem da agricultura passou a vender matéria-prima para as usinas de todo o país. Estudos desenvolvidos pelos Ministério do Desenvolvimento Agrário, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Ministério da Integração Nacional e Ministério das Cidades mostram que a cada 1% de

óleo diesel substituído por biodiesel produzido com a participação da agricultura familiar podem ser gerados cerca de 45 mil empregos no campo, com uma renda média anual de cerca de R\$ 4.900,00 por emprego. A cada 1% de participação deste segmento no mercado de biodiesel, são necessários investimentos da ordem de R\$ 220 milhões por ano, os quais proporcionam um acréscimo de renda bruta anual por volta de R\$ 470 milhões. Assim, cada R\$ 1,00 aplicado na agricultura familiar gera R\$ 2,13 adicionais na renda bruta anual, o que significa que a renda familiar dobraria com a participação no mercado de biodiesel (BIODIESELBR, 2014).

No aspecto ambiental, a produção e utilização do biodiesel reduz de forma drástica a emissão de gases poluentes, contribuindo com benefícios imediatos sobretudo nos grandes centros urbanos. Estudos científicos realizados pela União Europeia indicam que o uso de 1 kg desse biocombustível colabora para a redução de 3 kg de CO<sub>2</sub>, um dos gases causadores do efeito estufa (SEBRAE, 2007).

Apesar de todas as vantagens que estão ligadas ao biodiesel, alguns problemas são enfrentados devido aos altos custos atrelados à matéria-prima, como no caso do biodiesel proveniente do óleo refinado de soja que, atualmente, é a principal matéria-prima para a produção desse biocombustível. Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), 67,84 % do biodiesel fabricado em dezembro de 2018 no Brasil é proveniente do óleo de soja. Dessa forma, a utilização do óleo residual se mostra como uma alternativa economicamente viável por se tratar de uma matéria prima de baixo custo.

Além disso, por não se ter uma legislação específica para o descarte de óleos residuais, muito desse material é descartado de forma inadequada em redes de esgotos, resultando no entupimento de tubulações e consequente utilização de produtos químicos para desentupi-las, produtos estes que são tóxicos e acarretam em danos ambientais juntamente com o óleo. Ao ser despejado nas redes de esgotos comuns, o óleo vai parar em rios e lençóis freáticos (BUMBA, OI e YAMAMURA, 2014). Cada litro desse material que é despejado no ralo polui cerca de 20 mil litros de água, as consequências desse poder destrutivo estão no sistema de tratamento de água de todas as grandes cidades do país: o descarte inadequado do óleo encarece e dificulta o tratamento. Estudos indicam que o Brasil tem uma produção de óleos e gorduras residuais por volta de 1,2 milhão de toneladas por ano. A maior parte desses resíduos (60%) é de origem domiciliar, equivalente a 720 mil toneladas ou 818 milhões de litros. Outra parte vem de bares,

restaurantes e lanchonetes, totalizando cerca de 530 milhões de litros anualmente (BIODIESELBR, 2014).

As principais vantagens ao se utilizar óleos residuais de fritura para obtenção de biodiesel estão no seguimento tecnológico, por não se necessitar do processo de extração do óleo; no âmbito econômico, devido à redução do custo com matéria-prima e no âmbito ambiental, pois soluciona a questão do descarte do resíduo que em geral é feito de forma inadequada no meio ambiente (BUMBA, OI e YAMAMURA, 2014).

Dentre os processos industriais para a produção de biodiesel, a transesterificação em meio alcalino homogêneo é o mais utilizado (RAMOS et al., 2017). A utilização desse tipo de catalisador, no entanto, apresenta algumas desvantagens quando se utilizam óleos ácidos como o de dendê e fritura, ocorrendo um aumento da formação de sabões, o que diminui o rendimento da reação e dificulta o processo de purificação. Tendo em vista esses problemas, uma alternativa que vem sendo estudada é a utilização de enzimas como catalisadores da reação de transesterificação. Enzimas são biocatalisadores que podem ser produzidos por microrganismos e são biodegradáveis. Além das enzimas serem biodegradáveis, não ocorre a formação de sabões durante o processo, o glicerol pode ser recuperado mais facilmente, há uma grande redução na quantidade de efluentes e as enzimas podem ser recuperadas e reutilizadas (EMBRAPA, 2013). Entretanto, a plena implantação industrial do processo de catálise enzimática não tem sido adotada devido principalmente ao custo do biocatalisador que é muito mais alto que as bases de metais alcalinos utilizadas nos processos químicos (RAMOS et al., 2017).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Estudar a produção de biodiesel através da transesterificação do óleo de soja refinado e de óleo residual de fritura, verificando a influência de variáveis de processo, buscando a otimização e a redução de custos na obtenção de um produto de qualidade.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- I. Analisar a alcoólise enzimática do óleo residual de fritura sob diferentes razões molares álcool:óleo e diferentes tempos de reação;
- II. Analisar a alcoólise alcalina do óleo de soja refinado, utilizando planejamento experimental com variação de razão molar álcool:óleo e temperatura;
- III. Aplicar as melhores condições obtidas durante a alcoólise do óleo refinado na transesterificação do óleo residual de fritura;
- IV. Purificação dos ésteres alquílicos obtidos;
- V. Determinação da viscosidade cinemática a 40 °C.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Contexto Histórico

A história do biodiesel nasceu junto com a criação dos motores diesel. O próprio Rudolf Diesel atestou o sucesso do uso de óleo vegetal como combustível (BIODIESELBR, 2014). O Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (Sebrae) em sua primeira edição da cartilha de Biodiesel, em 2007, relata que, segundo o Manual do Biodiesel, no capítulo 2, a utilização de óleo vegetal foi testada por solicitação do governo francês. O objetivo era estimular a autossuficiência energética nas suas colônias do continente africano. O motor diesel, movido a óleo de amendoim, produzido pela companhia francesa Otto, foi apresentado na exposição de Paris, em 1900.

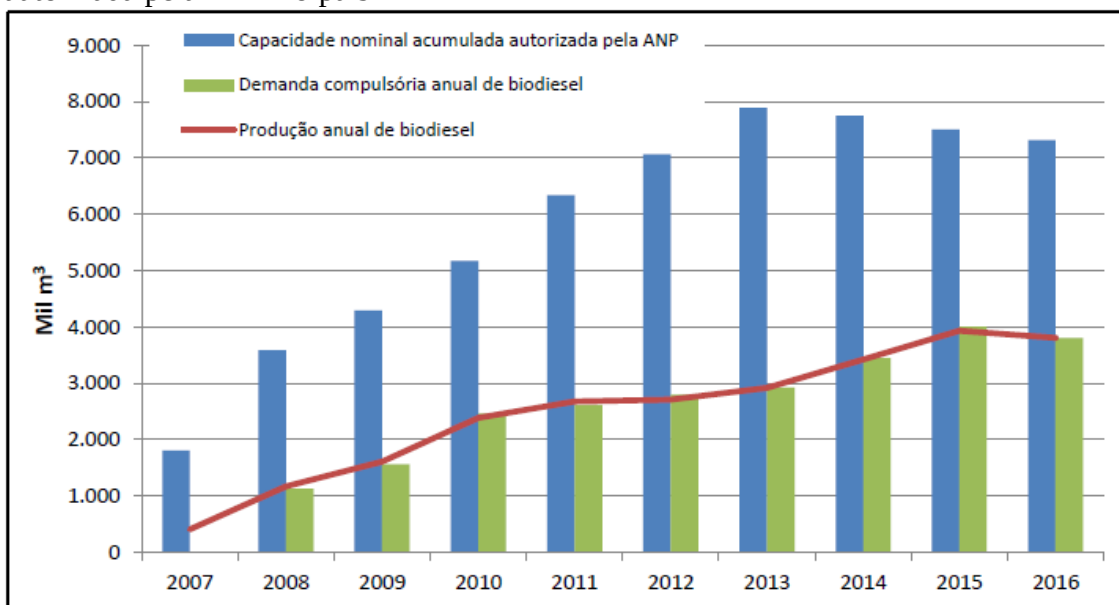
Quando eclodiu a Segunda Guerra Mundial, muitos países sentiram-se inseguros com o suprimento dos derivados de petróleo e passaram a usar o óleo vegetal como combustível de emergência (SEBRAE, 2007). Mas em 1945, com o fim da guerra, a produção e distribuição de petróleo pelo mundo se normalizaram, e as pesquisas para uso de biodiesel foram temporariamente abandonadas. Com a crise de petróleo, a partir de 1973, cientistas e governos buscaram uma alternativa viável para o combustível fóssil. (BIODIESELBR, 2014).

No Brasil, a caminhada do biodiesel começou com a criação do Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pró-Óleo). E, na década de 80, o Plano passou a ser o Programa Nacional de Óleos Vegetais para Fins Energéticos. Novamente, a normalização dos preços do petróleo, juntamente com o alto custo da produção de esmagamento das oleaginosas, foram fatores determinantes para a desaceleração do programa (SEBRAE, 2007).

Avanços mais expressivos foram dados pelo Governo Brasileiro em dezembro de 2003, ao constituir a Comissão Executiva Internacional (CEI) e o Grupo Gestor (GG), encarregados pela implantação das ações para produção e uso do biodiesel. Os estudos e os relatórios da CEI e do GG subsidiaram a formação do Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB) (SEBRAE, 2007). O PNPB foi lançado oficialmente em 2004 tendo entre seus objetivos a diversificação de matérias-primas e a desregionalização, a introdução da agricultura familiar no processo de produção do biocombustível e a inserção do biodiesel na Matriz Energética Brasileira (MEB) (SOUZA et al., 2016).

No que se refere à indústria nacional de biodiesel, ao longo dos anos de existência do PNPB, a produção anual, a demanda compulsória e a demanda da capacidade nominal autorizada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), apresentaram os valores referentes ao período de 2007 a 2016 (Figura 1):

Figura 1: Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país



Fonte: ANP

### 3.2 Propriedades Combustíveis Do Biodiesel

Segundo Parente (2003), a viabilidade técnica de um combustível para motores diesel deve ser vista sob alguns fatores, como:

- **Combustibilidade:** A combustibilidade de uma substância, proposta como um combustível, refere-se ao seu grau de facilidade em realizar a combustão no equipamento de forma desejada, na produção de energia mecânica mais adequada. Em motores diesel, a combustão relaciona-se com o poder calorífico e o índice de cetano, que são propriedades essenciais do combustível. E, pelo fato de definirem a qualidade de pulverização na injeção do combustível, a viscosidade cinemática e a tensão superficial, participam também como fatores de qualidade na combustão.
- **Impactos Ambientais das Emissões:** Esses impactos constituem uma característica básica importante para o meio ambiente. Dessa forma, o teor de enxofre e de hidrocarbonetos aromáticos, além da combustibilidade, são características inerentes relacionadas ao impacto das emissões.



- **Compatibilidade ao Uso:** Refere-se à longevidade, não apenas do motor como também os seus entornos, representada pela lubricidade e pela corrosividade. Sendo esta última definida, principalmente, pelo teor de enxofre e pela acidez do combustível.
- **Compatibilidade ao Manuseio:** Diz respeito ao transporte, aos armazenamentos e a distribuição do combustível. Sendo a corrosividade, a toxidez e o ponto de fulgor as propriedades de maior importância. Em países mais frios, o ponto de fluidez torna-se também uma importante propriedade. Implicando, muitas vezes, na adição de aditivos anticogelantes.

Parente (2003), relata ainda que as características físicas e químicas do biodiesel são semelhantes entre si, independente da natureza da matéria-prima e do agente de transesterificação, seja ele etanol ou metanol. Entre essas características estão:

#### Viscosidade e Densidade

As propriedades fluidodinâmicas de um combustível, importantes para o funcionamento de motores de injeção por compressão (motores diesel), são a viscosidade e a densidade. Essas propriedades exercem grande influência no que diz respeito a circulação e injeção do combustível. Felizmente, as propriedades fluidodinâmicas do biodiesel, independente da matéria-prima, assemelham-se as do óleo diesel mineral, evitando qualquer tipo de adaptação ou regulação no sistema de injeção de motores.

#### Lubricidade

A lubricidade é uma medida da capacidade de lubrificação de uma substância, sendo uma função de diversas propriedades físicas, destacando a viscosidade e a tensão superficial. Os motores a óleo diesel, diferentemente dos motores movidos a gasolina, exigem que o combustível tenha propriedades de lubrificação, exigindo que o líquido que escoar lubrifique adequadamente as suas peças em movimento.

#### Ponto de Névoa e de Fluidez

O ponto de névoa corresponde a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo, e o ponto de fluidez corresponde a temperatura a partir da qual o líquido não mais escoar livremente. Ambos variam segundo a matéria-prima e o álcool utilizado na reação de transesterificação. Essas propriedades estão relacionadas com a temperatura ambiente onde o combustível deva ser armazenado e utilizado. Entretanto,

em todo o Brasil, as temperaturas são amenas, não ocorrendo congelamento do combustível, principalmente por se utilizar o biodiesel em mistura com o óleo diesel mineral.

#### Ponto de Fulgor

Corresponde a temperatura em que o líquido se torna inflamável na presença de uma faísca ou chama. Essa propriedade está relacionada com a segurança nos transportes, manuseios e armazenamentos. Se completamente isento de álcool, o ponto de fulgor do biodiesel é superior à temperatura ambiente, ou seja, o combustível não é inflamável nas condições normais onde ele é transportado, manuseado e armazenado.

#### Poder. Calorífico

O poder calorífico de um combustível representa a quantidade de energia desenvolvida pelo mesmo por unidade de massa, quando ele é queimado. A queima significa a combustão no funcionamento do motor. O poder calorífico do biodiesel é bastante próximo do poder calorífico do óleo diesel. Tendo como diferença média em favor do óleo diesel do petróleo um valor na ordem de apenas 5%. Em uma combustão mais completa, o biodiesel possui um consumo específico equivalente ao diesel mineral.

#### Índice de Cetano

O índice de octano ou octanagem dos combustíveis está para motores do ciclo Otto, da mesma forma que o índice de cetano ou cetanagem está para os motores do ciclo diesel. Dessa forma, quanto maior o índice de cetano de um combustível, melhor será a sua combustão num motor diesel.

#### Teor de Enxofre

Os produtos derivados do enxofre são bastante nocivos ao meio ambiente e ao motor. Como os óleos vegetais e gorduras animais não possuem enxofre, o biodiesel proveniente dos mesmos é completamente isento desse elemento. O biodiesel é um combustível limpo, enquanto o diesel mineral, possuindo enxofre, danifica o meio ambiente.

#### Poder de Solvência

Por ser constituído por uma mistura de ésteres de ácidos carboxílicos, o biodiesel solubiliza um vasto grupo de substâncias orgânicas, incluindo as resinas que constituem as tintas utilizadas na pintura dos veículos. Portanto, cuidados especiais devem ser tomados nas proximidades do ponto ou bocal de abastecimento para evitar danos.

A normatização dos padrões para o biodiesel na Europa é estabelecida pelas normas DIN EN 14214. E as normas ASTM D6751 estabelecem os padrões nos Estados Unidos. Essas normas determinam valores para as propriedades e características do

biodiesel e os respectivos métodos para as determinações. É importante frisar que ésteres alquílicos de óleos e gorduras não poderão ser caracterizados como biodiesel se não forem capazes de atender a todos os parâmetros fixados pelas especificações, expressas nessas normas técnicas (RAMOS et al., 2017). Entre as características e propriedades que estão contempladas nas normas, estão:

- Ponto de Fulgor;
- Teor de Água e Sedimentos;
- Viscosidade;
- Cinzas;
- Teor de Enxofre;
- Corrosividade;
- Número de Cetano;
- Ponto de Névoa;
- Resíduo de Carbono;
- Índice de Acidez;
- Teor de Glicerina Total;
- Teor de Glicerina Livre;
- Temperatura de Destilação para 90% de Recuperação.

As especificações impostas para um combustível estão relacionadas com à sua capacidade de produção, o bom desempenho dos motores e aspectos ambientais. A mínima qualidade é atingida obedecendo as especificações técnicas estabelecidas legalmente para assegurar produtos dentro dos padrões desde a produção até o uso. Algumas características técnicas que podem ser consideradas de elevada importância são: a reação de conversão deve ser completa, implicando na ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biodiesel deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, compostos não glicerídicos, catalisador residual ou do álcool excedente da reação (RAMOS et al., 2017).

### **3.3 Matérias-Primas**

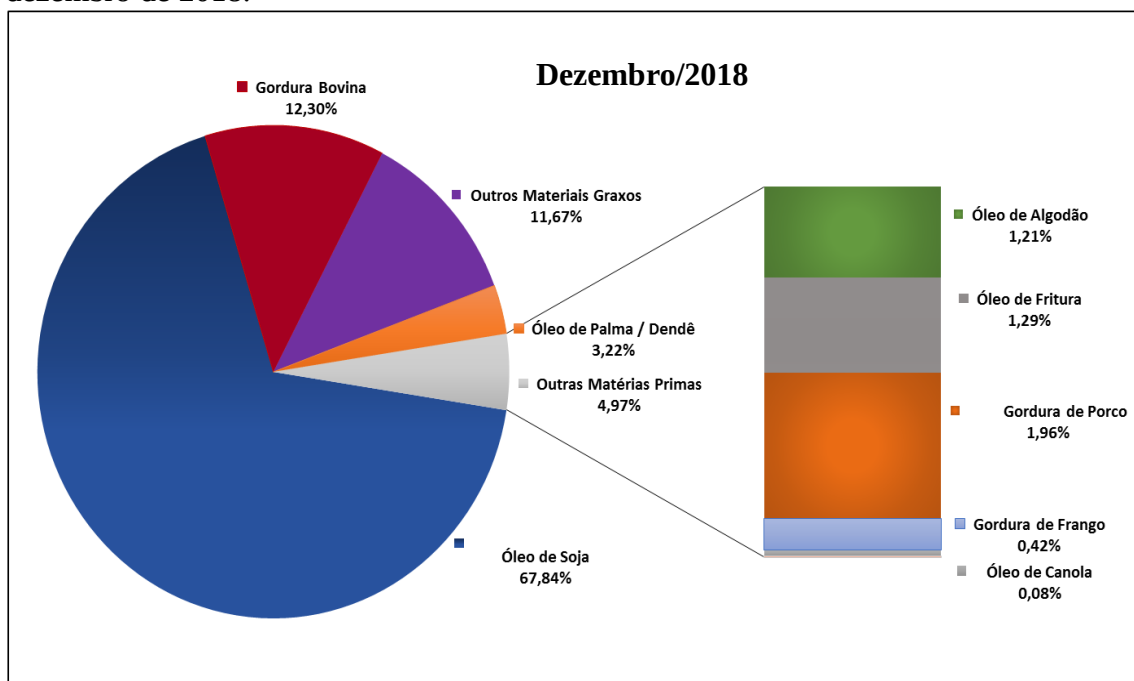
O Brasil, por sua extensa área geográfica e clima tropical e subtropical, é um país que favorece uma grande diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel. Entre elas estão as oleaginosas; como algodão, amendoim, dendê, girassol, mamona, pinhão manso e soja. As gorduras animais e óleos já utilizados em frituras de alimentos também são considerados matérias-primas para o biodiesel. Cada oleaginosa apresenta

características específicas de produtividade por hectare e porcentagem de óleo obtida da amêndoa ou grão dependendo da região, condições de clima e de solo, na qual é cultivada. A produtividade também está associada aos métodos tecnológicos de cultivo, à disponibilidade de sementes e às tecnologias de processamento utilizadas (SEBRAE, 2007).

Devido aos problemas de poluição ocasionados pela utilização de combustíveis fósseis, a procura por fontes de energias renováveis e de menor impacto ambiental vem ganhando espaço no mercado nacional e nas pesquisas científicas. Desse modo, surgem os óleos vegetais que podem gerar biocombustíveis que contribuam com a redução do impacto ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos. Os óleos vegetais são produtos naturais que possuem na sua constituição ésteres de ácidos graxos e glicerina, e são conhecidos como triacilgliceróis, com ácidos graxos contendo cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação (SUARES, 2007). Atualmente, a maior parte do biodiesel produzido no Brasil é de origem vegetal, com maior predominância na soja. Com intuito de diminuir a dependência de um só produto, o governo tem incentivado também o uso de outros materiais. Outros vegetais estão presentes na produção brasileira, como o algodão e o dendê. (BIODIESELBR, 2014).

Da mesma forma que os óleos vegetais, as gorduras animais também podem ser utilizadas na produção de biocombustível, devido ao fato de suas estruturas químicas serem semelhantes e, portanto, as duas possuem moléculas triglicerídicas de ácidos graxos. A produção de biodiesel, a partir de gorduras animais, é bastante atrativa, pois há grande quantidade de resíduos gordurosos gerados a baixo custo de produção inclusive em áreas industriais (OLIVEIRA et al., 2017). Dentre as gorduras animais, o sebo bovino ocupa a segunda posição entre as matérias primas mais utilizadas para a produção de biodiesel. Segundo a ANP, a gordura do boi chegou a responder por 12,30% da produção nacional em dezembro de 2018. A Figura 2 apresenta o perfil nacional de matérias-primas usadas para produção de biodiesel.

Figura 2: Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel em dezembro de 2018.



Fonte: ANP, conforme Resolução ANP nº 17/2004 e Resolução ANP nº 734/2018.

Além dos óleos e gorduras virgens, os óleos e gorduras residuais também constituem matéria-prima para a produção de biodiesel. As possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são provenientes de processamentos domésticos, comerciais e industriais, como: as lanchonetes e cozinhas industriais, comerciais e domésticas, onde se pratica a fritura de alimentos; as indústrias nas quais processam frituras de produtos alimentícios, como amêndoas, tubérculos, salgadinhos e outra gama de petiscos; os esgotos municipais, águas residuais de processos de indústrias de pescado, de couro entre outras. Os óleos de frituras têm um grande potencial de oferta, superando as expectativas mais otimistas. Esses óleos têm origem em determinadas indústrias de produção de alimentos, nos restaurantes comerciais e institucionais, e também, em lanchonetes. Um levantamento sobre ofertas de óleos residuais de frituras, com possibilidade de serem coletados, revela um valor da oferta brasileira superior a 30.000 toneladas anuais (APROBIO, 2017).

Apesar do seu grande potencial de oferta, podendo ser coletados em restaurantes, indústrias, lanchonetes e residências, a participação de óleos residuais de fritura na produção nacional de biodiesel ainda é bastante pequena, representando 1,29% do consumo de matérias-primas para produção nacional desse biocombustível no mês de dezembro de 2018, segundo os dados da ANP. A reciclagem desses óleos é muito vantajosa, visto que esses resíduos são matérias-primas baratas. A utilização dos óleos de

fritura representa uma alternativa ambiental adequada , uma vez que é dado um melhor destino final para os mesmos, evitando assim grande contaminação do meio ambiente (DELATORRE et al., 2011).

Em geral, os ésteres alquílicos de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de matéria-prima oleaginosa ou gordura animal, mas nem toda matéria-prima pode ser utilizada para a obtenção de um produto que atenda às especificações internacionais do biodiesel. Isso porque algumas delas apresentam propriedades não ideais que são transferidas para o biocombustível e que o torna inadequado para o uso direto em motores Diesel. Entre as propriedades indesejadas estão a baixa estabilidade à oxidação, que torna o armazenamento do biodiesel complexo e compromete seu uso direto em motores. Assim como viscosidades muito altas são tecnicamente indesejáveis; por exemplo, o óleo de mamona produz ésteres com viscosidade superior aos limites estabelecidos pela especificação do motor. Nesse sentido, a identificação de uma matéria-prima abundante, barata, de boas propriedades tem importância estratégica e exigirá, muitas vezes, alterações tecnológicas importantes no processo de produção (RAMOS et al., 2017).

### **3.4 Métodos de Obtenção de Biodiesel**

#### **3.4.1 Pirólise**

O processo de craqueamento ou pirólise consiste na quebra das moléculas do óleo vegetal ou gordura, formando uma mistura de compostos químicos com propriedades semelhantes ao do diesel, gases e gasolina de petróleo, que podem ser usados diretamente em motores convencionais. A reação ocorre a altas temperaturas, acima de 350 °C, na presença ou não de catalisador, ou seja, o craqueamento pode ser térmico ou catalítico. Parafinas, olefinas, ácidos carboxílicos e os ésteres, são os principais produtos da decomposição de triglicerídeos, com um rendimento em torno de 60% (TAPANES et al., 2013).

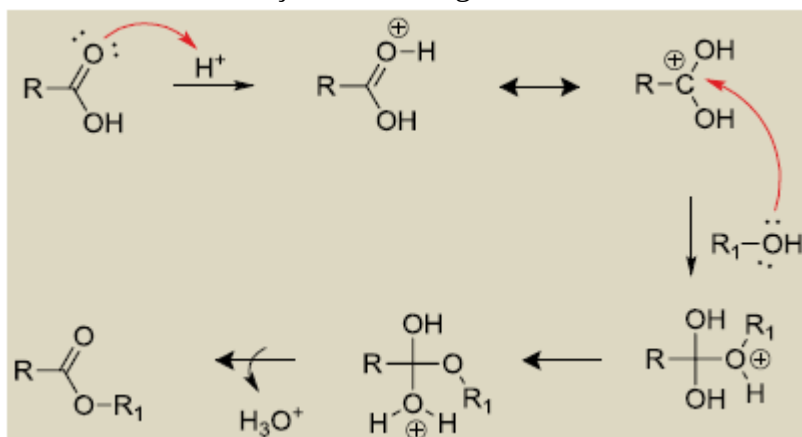
Apesar dos produtos da pirólise serem similares quimicamente ao óleo diesel, o custo do equipamento é elevado. A redução do oxigênio do processo diminui os benefícios de ser um combustível oxigenado, reduzindo seus benefícios ambientais e normalmente produzindo um combustível mais próximo da gasolina do que do diesel (STCP, 2006).

### 3.4.2 Esterificação

A esterificação consiste na reação entre um ácido graxo e a glicerina (triálcool) formando éster (metílico ou etílico) mais água. Esse processo de produção visa o aproveitamento de matérias-primas disponíveis e de baixo custo. Como ácidos graxos resultante do refino de óleos vegetais, gorduras animais, óleos usados e espuma de esgotos (STCP, 2006).

Em materiais graxos cujo teor de ácidos graxos livres é elevado, a transesterificação em meio alcalino não é adequada devido aos problemas associados à purificação do produto pela produção de grandes quantidades de sabão. Nesse caso de matérias-primas de alta acidez, processos de esterificação de ácidos graxos assumem grande importância para produção de biodiesel. A figura 4 mostra o mecanismo de esterificação, inicialmente ocorre a protonação do grupo carbonila do ácido que leva à formação de um carbocátion, que depois sofre um ataque nucleofílico do álcool, produzindo um intermediário tetraédrico que elimina água e leva à formação do éster e a regeneração do catalisador (RAMOS et al., 2011). A Figura 3 apresenta o mecanismo do processo de esterificação.

Figura 3: Mecanismo de esterificação de ácidos graxos



Fonte: RAMOS et al., 2011

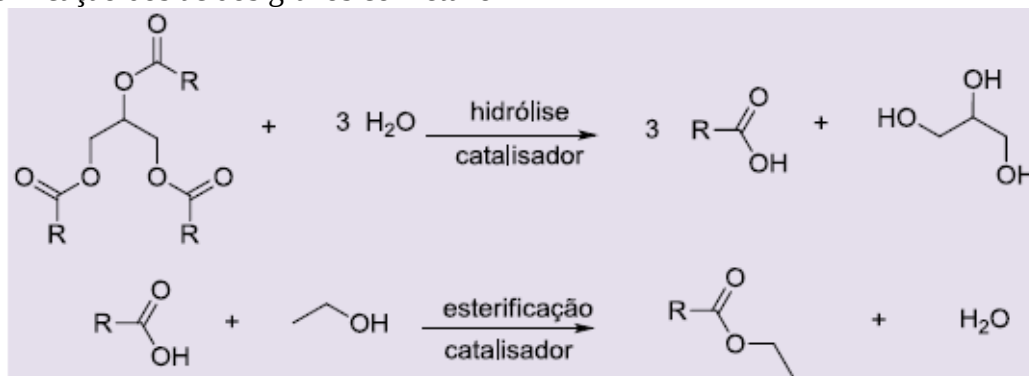
A catálise ácida homogênea apresenta como desvantagem a dificuldade de remoção do resíduo do catalisador do material esterificado. Usualmente, a remoção do catalisador é feita através de lavagem da mistura com álcool, que é separado da fase óleo por extração com solvente imiscível com o óleo, normalmente glicerina. Nesse

procedimento, parte dos ácidos graxos esterificados é perdida, reduzindo o rendimento do processo (STCP, 2006).

### 3.4.3 Hidroesterificação

O processo de hidroesterificação é mais uma alternativa para a produção de biodiesel. Esse processo permite o uso de qualquer matéria-prima graxa (gordura animal, óleo vegetal, óleo de fritura, borras ácidas de refino de óleos vegetais, entre outros) (TAPANES et al., 2013). A quantidade de ácidos graxos livres ou a quantidade de água presentes no material graxo é irrelevante, isto porque a primeira etapa do processo é a hidrólise dos triacilgliceróis. Logo após esta etapa, o glicerol e água são separados do meio e os ácidos graxos são submetidos a um processo de esterificação. Os ácidos graxos livres podem ser facilmente convertidos em biodiesel por um processo de esterificação. Este processo apresenta como vantagens principais a obtenção de uma fase glicérica mais límpida, facilitando o uso do glicerol em outros processos e a produção de um biodiesel sem contaminação com acilgliceróis (RAMOS et al., 2011). A Figura 4 ilustra as etapas do processo de hidroesterificação.

Figura 4: Etapas do processo de hidroesterificação. 1) Hidrólise dos triacilgliceróis e; 2) esterificação dos ácidos graxos com etanol



Fonte: RAMOS et al., 2011

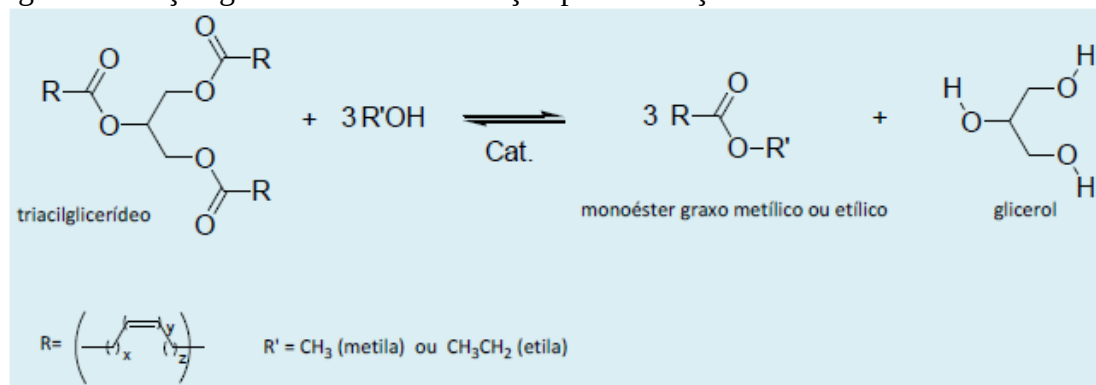
Já existem algumas plantas desse processo em atuação. Nessas plantas atinge-se conversões superiores a 99%. Por exemplo, a fábrica de biodiesel da Agropalma, em Belém-PA, onde se opera com esterificação. Apenas água é gerada como subproduto. Essa água retorna para o processo de hidrólise evitando problemas de contaminação do biodiesel com resíduos de glicerol livre ou total. Ou seja, obtém-se um biodiesel de mais elevada pureza, sem necessidade de etapas de lavagem que geram efluentes e elevado consumo de produtos químicos (TAPANES et al., 2013).



### 3.4.4 Transesterificação

A transesterificação, conhecida também como alcoólise, é a reação de obtenção de ésteres a partir de óleos e álcoois, tendo como subproduto o glicerol. Dentre os álcoois que são utilizados neste tipo de reação o metanol e o etanol são os mais empregados, devido ao custo e suas propriedades físico-químicas (menor cadeia carbônica). Para uma transesterificação estequiométrica completa é necessário, no mínimo, ter uma relação molar de 3:1 entre o álcool e triglicerídeos. A reação de transesterificação pode ser catalisada por álcalis, ácidos ou enzimas, e é o processo para produção de biodiesel usado nos Estados Unidos e na Europa (MACEDO e MACEDO, 2004). Devido a sua versatilidade, ela é utilizada também em diversos processos industriais conhecidos e explorados há muitos anos. Tendo como exemplos os processos de obtenção de tereftalato de polietileno (PET) e das resinas alquídicas (MENEGETTI et al., 2013). A reação geral de transesterificação é apresentada na Figura 5.

Figura 5: Reação geral de transesterificação para obtenção de biodiesel



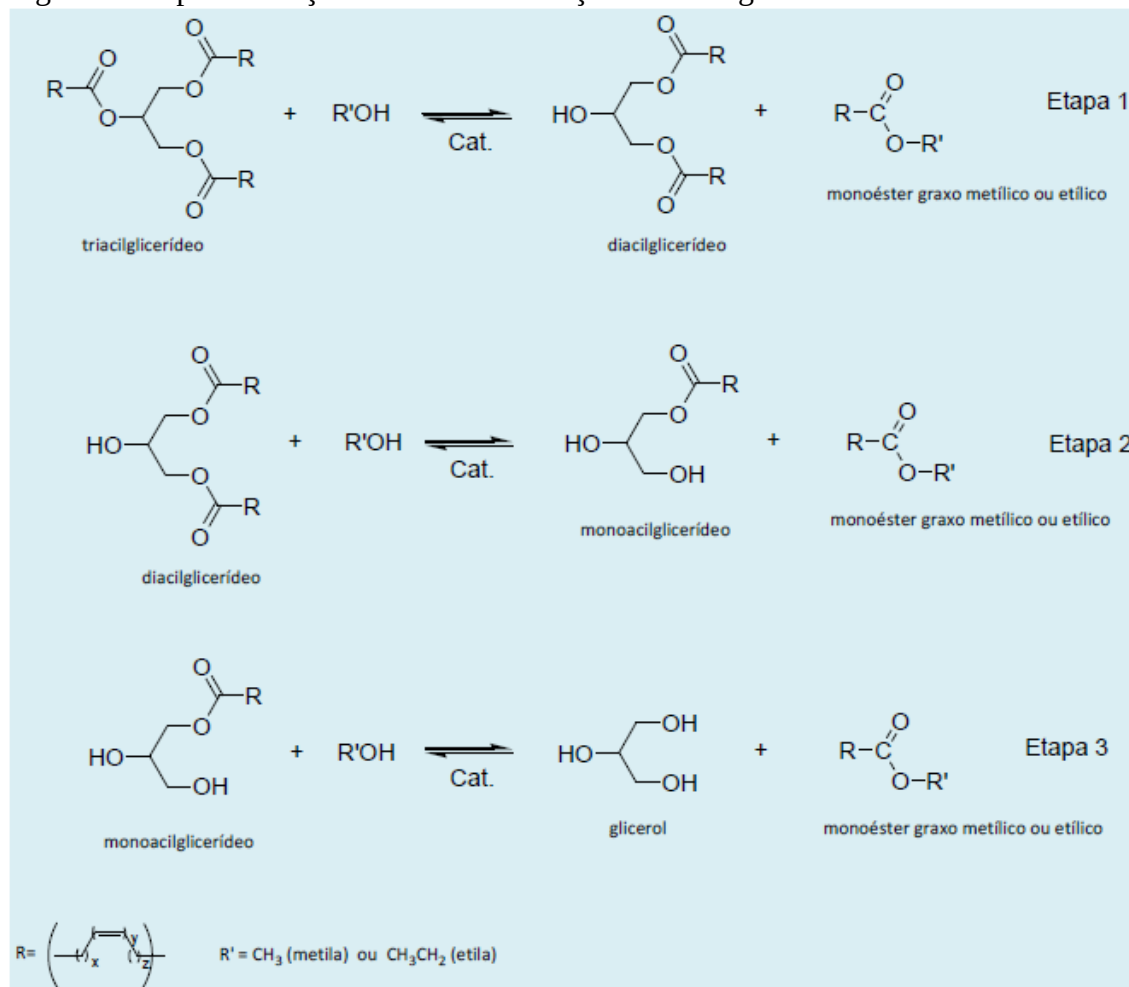
Fonte: MENEGETTI et al., 2013

Como a reação química de transesterificação é reversível, faz-se necessário um excesso de álcool para forçar o equilíbrio para o lado do produto desejado. Portanto, mesmo a estequiometria da reação sendo de 3:1 (álcool:óleo), relações maiores são utilizadas na prática para aumentar a eficiência na geração do produto. Apesar do metanol ser mais frequentemente utilizado por razões físico-químicas (cadeia curta e polaridade), o uso do etanol é mais incentivado pelo Governo Federal. Visto que, além dele ser renovável e muito menos tóxico que o metanol, ainda estimula a cadeia de produção desse insumo no Brasil (STCP, 2006).

É amplamente reconhecido que o mecanismo da reação de transesterificação ocorre em três etapas consecutivas e reversíveis, nas quais são gerados os ésteres desejados, mais diacilglicerídeos e monoalcilglicerídeos como intermediários

(MENEGETTI et al., 2013). A figura 6, a seguir, ilustra as etapas da reação de transesterificação de triacilglicerídeos.

Figura 6: Etapas da reação de transesterificação de triacilglicerídeos



Fonte: MENEGETTI et al., 2013

A transesterificação metílica de óleos vegetais em meio alcalino homogêneo é o processo mais usado para produção de biodiesel. Os alcóxidos metálicos são os catalisadores mais comuns, eles podem ser adicionados diretamente ao meio de reação ou produzidos mediante a dissolução de hidróxido de sódio ou de potássio no álcool utilizado como agente de transesterificação (RAMOS et al., 2011).

### 3.5 Catálise Enzimática

As enzimas são proteínas catalisadoras, elas aumentam a velocidade de uma reação química por diminuir a energia do estado de transição. As moléculas não são

consumidas durante a reação de catálise. Elas contêm uma região específica ou uma “fenda” chamada de sítio ativo. Este liga o substrato, formando um complexo enzima-substrato (ES). O ES é convertido no complexo enzima-produto (EP), que em seguida é dissociado em enzima e produto. Uma enzima permite que a reação aconteça rapidamente em condições existentes dentro da célula, facilitando uma via alternativa de reação com uma menor energia livre de ativação (CHAMPE, HARVEY e FERRIER, 2006). Processos de catálise enzimática para obtenção de biodiesel surgiram na década de 1990 como resposta aos aspectos de desvantagem da catálise alcalina homogênea comumente utilizada na indústria, com ênfase na utilização de materiais de partida com altos teores de água e de ácidos graxos livres e o apelo ambiental proveniente da utilização de processos mais brandos. (RAMOS et al, 2017).

### 3.5.1 Lipases

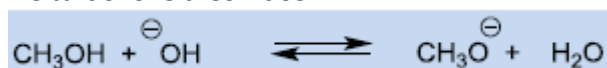
Os catalisadores enzimáticos empregados em processos de obtenção de biodiesel são as lipases, enzimas que tem a função biológica de catalisar hidrólise de gorduras e óleos, liberando ácidos graxos livres, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol livre. Entretanto, estas enzimas também podem atuar como catalisadores de reações de acidólise, aminólise, alcoólise (transesterificação), esterificação e interesterificação dependendo das condições. As lipases, enquanto catalisadores enzimáticos, apresentam vantagens importantes sobre os catalisadores clássicos, como a especificidade, a regioseletividade e a enantioseletividade, permitindo a catálise de reações com um número reduzido de subprodutos, com baixo custo para o tratamento de resíduos e em condições amenas de temperatura e pressão (RAMOS et al, 2011).

## 3.6 Catálise Alcalina Homogênea

Na transesterificação em meio alcalino homogêneo, um mol do triglicerídeo reage com três mols de um álcool de cadeia curta para produzir três mols de monoésteres graxos e um mol de glicerina, conforme ilustrado na Figura 5. O íon alcóxido, normalmente produzido *in situ* mediante o uso de bases de Brönsted-Lowry, como os hidróxidos de metais alcalinos, produzido conforme a figura 7 a seguir, é o nucleófilo da reação. A adição direta dos alcóxidos metálicos ao meio de reação é desejável, visto que, a reação dos íons hidróxido com o álcool gera alcóxido e água, e a água hidrolisa ésteres graxos, diminuindo o rendimento da transesterificação. Os íons alcóxidos realizam um ataque

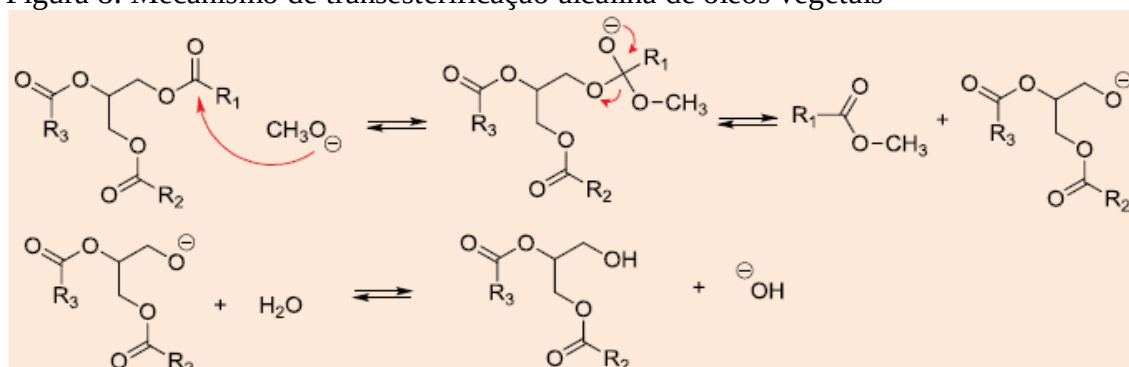
nucleofílico no carbono da carbonila do triglicerídeo, levando a formação de um intermediário tetraédrico. A reação no sentido direto mostra que o colapso deste intermediário produz uma molécula de monoéster graxo e a base conjugada de um diacilglicerídeo que logo após ser protonada formará o próprio diacilglicerídeo. Esse ciclo de reação é repetido de modo que o diacilglicerídeo também é atacado pelo nucleófilo, originando outra molécula de monoéster graxo e uma molécula de monoacilglicerídeo que, ao reagir novamente através do mesmo mecanismo, resulta em uma terceira molécula de monoéster graxo e uma molécula de glicerol. Para deslocar o equilíbrio no sentido de produção do biodiesel, o álcool é comumente utilizado em excesso estequiométrico, com razões molares (RM) de até 12:1 (RAMOS et al., 2017). O mecanismo da transesterificação é apresentado na Figura 8.

Figura 7: Produção in situ de íons alcóxidos



Fonte: RAMOS et al., 2011

Figura 8: Mecanismo de transesterificação alcalina de óleos vegetais



Fonte: RAMOS et al., 2011

O processo de transesterificação por catálise básica é extremamente simples e permite a utilização de baixas temperaturas e catalisadores de baixo custo, com conversões próximas a 100%. Porém, esse processo tem algumas desvantagens como: A etapa de separação da glicerina é bastante demorada e dispendiosa; os óleos e gorduras utilizados devem ter baixo teor de ácidos graxos livres, o que limita a utilização de matérias-primas. Uma outra rota para a produção de biodiesel, é a catálise ácida homogênea, que pode utilizar tanto óleos vegetais como ácidos graxos, em reações de transesterificação ou esterificação, respectivamente. Nesses processos se utiliza ácidos fortes, como o sulfúrico, e permitem a utilização de óleos residuais e até de borras ácidas provenientes do processo de refinação. Como essas matérias-primas apresentam baixo custo, a sua utilização seria de interesse econômico. Entretanto, as taxas de reação e

conversão total são inferiores aos obtidos por catálise básica. Além disso, é necessária uma etapa de neutralização do catalisador (STCP, 2006). A Tabela 1 compara os processos de catálises ácida e básica na transesterificação de óleos vegetais.

Tabela 1: Comparação entre processos de catálises ácida e básica na produção de biodiesel de óleos vegetais por transesterificação

| Parâmetros                           | Método de Catálise Básica | Método de catálise Ácida |
|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| <b>Temperatura de reação (K)</b>     | 303 – 338                 | 338                      |
| <b>Tempo de reação (h)</b>           | 1 - 6                     | 69                       |
| <b>Rendimento de ésteres (% m/m)</b> | 96                        | 90                       |
| <b>Remoção de</b>                    | Álcool, catalisador       | Álcool, catalisador      |
| <b>Purificação</b>                   | Glicerol, sabões          | Glicerol                 |
| <b>Ácidos gordos livres</b>          | Produtos de saponificação | Ésteres, água            |

Fonte: Adaptado de AL-ZUHAIR, 2007

Normalmente, a transesterificação em meio alcalino homogêneo, seja utilizando etanol ou metanol, pode ser conduzida em temperaturas superiores a 40 °C. Porém, o emprego de temperaturas mais elevadas pode favorecer não somente a reação de alcoólise como também reações paralelas indesejáveis. Outro parâmetro relevante a ser considerado na transesterificação em meio alcalino é a quantidade percentual de base de Brönsted-Lowry utilizada. O hidróxido de sódio é utilizado em quantidades que variam de 0,3 a 1,0 % em relação a massa de triacilglicerídeo empregada (óleo vegetal ou gordura animal). Apesar da função do NaOH ser a de gerar íons alcóxidos *in situ*, observa-se ao final do processo que o hidróxido de sódio converte parte da matéria-prima em sais de ácidos graxos (sabões) que são de difícil remoção de processos subsequentes de purificação dos monoésteres. Assim, existe uma relação direta entre a quantidade de base utilizada e a quantidade de sabão produzida no processo. Amostras obtidas da transesterificação do óleo de soja com etanol em reações conduzidas por 1 hora, com RM 12:1 e 30 °C, mostram que o uso de 0,3 % de NaOH resultou em 2400 ppm de sabão e, o uso de 1,0 % de NaOH resultou em 8220 ppm de sabão. Dessa forma, o uso de hidróxido de sódio deve ser reduzido ao mínimo (RAMOS et al., 2017).

A quantidade de sabão produzida também é favorecida pelo alto teor de ácidos graxos livres da matéria-prima. Estes reagem preferencialmente com íon hidróxido, formando sabões e evitando a formação de íons alcóxido, que são os nucleófilos da reação. Portanto, é importante conhecer previamente a acidez da matéria-prima para se estabelecer as condições da reação. De forma geral, quando a acidez é inferior a 1%, o

material graxo pode ser submetido ao processo de transesterificação em meio alcalino. Em materiais graxos com teor de ácidos graxos livres superior a 1 %, a alcoólise em meio alcalino deixa de ser atrativa, pois, além de dificultar a purificação do produto pela produção de grandes quantidades de sabão, parte da matéria-prima não é utilizada para produzir monoésteres graxos (RAMOS et al., 2017).

### 3.7 Rotas Tecnológicas

Apenas álcoois simples, tais como metanol, etanol, propanol, butanol e amil-álcool, podem ser usados na reação de transesterificação. O etanol e o metanol são os mais utilizados. O metanol é mais frequentemente utilizado que o etanol por razões de natureza física e química. As principais vantagens dele sobre o etanol são duas: uma cadeia química curta que permite uma reação mais fácil e eficiente e o fato de o maquinário importado das usinas brasileiras estar mais adaptado ao metanol (BIODIESELBR, 2008).

#### Rota Metílica x Rota Etílica

O metanol é um líquido incolor, com peso molecular de 32,04, possuindo um odor suave em temperatura ambiente. A sua fórmula molecular é  $\text{CH}_3\text{OH}$ . O metanol é uma das matérias-primas mais utilizadas na indústria química. Ele tem propriedades combustíveis e energéticas semelhantes ao etanol. Os dois tem características combustíveis, mas o metanol tem uma toxicidade mais elevada. O Brasil não é autossuficiente na produção de metanol e ainda importa para outras finalidades, e não para o uso como combustível. O metanol é normalmente encontrado como subproduto da indústria de petróleo. Por isso, uma das principais vantagens de se usar etanol na produção de biodiesel é que ele não é tóxico, é biodegradável (inclusive é usado na área de alimentos) e já produzido em escala. O etanol é hoje uma das principais fontes de energia no Brasil. É uma fonte de energia renovável, pouco poluente, e se usado em células a combustível, possibilita uma eficiência energética melhor que a utilizada atualmente e com praticamente nenhuma emissão de poluentes. Além disso, o Brasil detém o título de maior produtor mundial de cana-de-açúcar, e também o de maior produto de açúcar e etanol (STCP, 2006). A Tabela 2 apresenta vantagens e desvantagens do uso do etanol na produção de biodiesel.

Tabela 2: Vantagens e desvantagens do emprego do etanol

| Vantagens                                                                                                                        | Desvantagens                                                                                                                                         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Produção alcooleira do Brasil consolidada;                                                                                       | Os ésteres possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação;                                                                            |
| Produce biodiesel com maior índice de cetano e maior lubricidade, quando comparado ao biodiesel metílico;                        | Possui azeotropia quando misturado com água, fazendo com que sua desidratação tenha maiores gastos energéticos;                                      |
| Se for produzido a partir de biomassa (como é o caso de quase toda a produção brasileira), obtém um combustível 100 % renovável; | Os equipamentos de processo de planta com rota metílica têm volume bem menor do que os equipamentos para rota etílica, para uma mesma produtividade. |
| Gera ainda mais ocupação e renda no segmento rural;                                                                              |                                                                                                                                                      |
| Gera ainda mais economia de divisas;                                                                                             |                                                                                                                                                      |
| Não é tóxico como o metanol;                                                                                                     |                                                                                                                                                      |

Fonte: Adaptado de STCP, 2006

Apesar de muitas pesquisas com Biodiesel etílico já terem sido realizadas em vários lugares do mundo, a maior parte dos países que utilizam o Biodiesel, o fazem via rota metílica. Isso ocorre porque nesses países, a disponibilidade de etanol derivado de biomassa é bastante reduzida. Dessa forma, entre o etanol e o metanol fóssil, evidentemente, escolhe-se o mais barato (atualmente) e o mais reativo, que é o metanol. Porém, devido à imensidão territorial, o cenário brasileiro é atípico. É fato bastante reconhecido, a importância do etanol para o mercado energético brasileiro (STCP, 2006).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este Trabalho Final de Curso foi conduzido no laboratório de bioengenharia (LABIO) pertencente ao Departamento de Engenharia Química (DEQ), localizado no Centro de Tecnologia (CT) do Campus I da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, no período de outubro de 2018 a julho de 2019.

Para a obtenção do biocombustível através do processo da alcoólise enzimática e alcalina, foram utilizados como matéria-prima: óleo de soja refinado e óleo residual de fritura cedido de um quiosque situado em João Pessoa – PB. O álcool etílico foi o escolhido como o agente de transesterificação da reação.

### 4.1 Materiais

Os principais materiais utilizados durante o procedimento experimental foram:

#### Reagentes

- Óleo de soja (Soja Liza – 100% Óleo de Soja Refinado);
- Óleo residual de fritura (adquirido em um quiosque situado na cidade de João Pessoa – PB);
- Álcool Etílico Absoluto Anidro, P.A. (A.C.S.) (99,8% ALPHATEC);
- Hidróxido de Sódio, P.A. (A.C.S.) (98%);
- Lipase de *Candida antarctica* (Novozym 435) comercial da SIGMA.

#### Equipamentos

- Agitador rotativo (Incubadora Shaker ALPAX);
- Balança eletrônica;
- Balança analítica;
- Viscosímetro (modelo ME-18V Visco-Thermostat).



## 4.2 Alcoólise Enzimática do Óleo Residual de Fritura

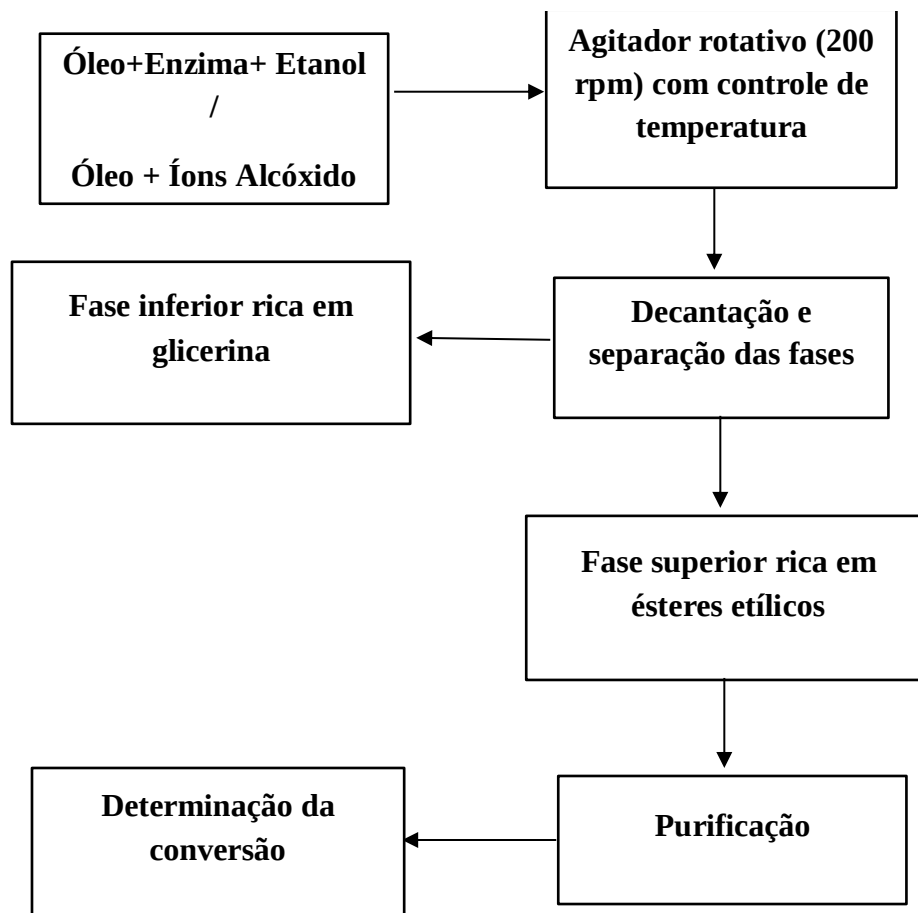
O óleo residual de fritura coletado de um quiosque localizado no bairro de Tambaú em João Pessoa – PB, utilizado nessa parte dos experimentos, passou por um simples processo de filtração com papel filtro (0,45 µm) para retirada de materiais particulados provenientes do processo de fritura.

Para a transesterificação enzimática do óleo residual utilizou-se, como catalisador, uma lipase comercial imobilizada de *Candida antarctica* (Novozym 435). As reações foram realizadas sob as seguintes condições experimentais: razão molar etanol:óleo (RM) de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 e 6:1, tempo de reação de 1, 2, 24, 48 e 72 horas e temperatura de 30°C. Os experimentos foram realizados em erlenmeyers de 150 mL, com quantidades fixas de óleo de 10 g em todos os experimentos, bem como a quantidade de lipase foi fixada em 5% em relação à massa de óleo medida. As quantidades de álcool etílico foram determinadas com base nas condições experimentais pré-estabelecidas. O intervalo de estudo das variáveis procurou analisar a influência dessas variáveis de processo na alcoólise enzimática do óleo de fritura.

Depois de calculada as quantidades de catalisador e etanol para todos os experimentos, os erlenmeyers contendo o óleo residual, a lipase e o álcool etílico foram colocados em um agitador rotativo, com controle digital de temperatura (incubadora shaker), com agitação de 200 rpm. Decorrido os tempos de reação, as amostras foram colocadas em repouso em funis de separação por um período de 24h.

A Figura 9 apresenta o fluxograma dos procedimentos experimentais realizados em todos os experimentos estudados.

Figura 9: Fluxograma do procedimento experimental para a reação de transesterificação do óleo vegetal



Fonte: Autoral

#### 4.3 Alcoólise Alcalina do Óleo de Soja Refinado

Os ésteres etílicos foram obtidos por transesterificação alcalina do óleo de soja refinado com álcool etílico anidro, empregando hidróxido de sódio como catalisador.

Para obter as melhores respostas sobre o comportamento da transesterificação etílica do óleo de soja refinado, diferentes condições de reação foram desenvolvidas através de um planejamento experimental sob as seguintes condições experimentais: razão molar etanol:óleo (RM) de 3:1, 6:1, 9:1 e 12:1 e temperaturas de 30 °C e 40 °C. A quantidade de óleo foi mantida fixa em 50 g em todos os experimentos, bem como a quantidade do catalisador testado foi fixada em 1% em relação à massa de óleo medida. As quantidades de etanol foram pré-estabelecidas de acordo com o planejamento de experimentos. O tempo estipulado para as reações correspondeu a 1 hora.

Os experimentos foram realizados em erlenmeyers de 150 mL. Depois de calculada as quantidades de NaOH e álcool etílico para todos os experimentos, esperou-

se a completa dissolução do hidróxido de sódio no etanol para se obter a formação dos íons alcóxidos que são os nucleófilos da reação de transesterificação. Após essa etapa, verteu-se as respectivas soluções com os íons alcóxidos nos erlenmeyers contendo o óleo refinado. Os erlenmeyers, contendo a matéria-prima fonte dos triglicerídeos e os íons alcóxidos foram colocados no agitador rotativo, com controle digital de temperatura e agitação, à 200 rpm.

Após o tempo de reação pré-estabelecido, as amostras foram colocadas em funis de separação para a separação das fases (fase superior rica em ésteres etílicos e fase inferior rica em glicerina). O tempo de decantação decorrido foi de 24 h para que houvesse uma melhor separação das fases. Na tabela 3 está representada a matriz de planejamento experimental.

Tabela 3: Matriz de planejamento experimental

| <i><b>Experimento</b></i> | <i><b>Razão Molar (RM)</b></i> | <i><b>Temperatura (°C)</b></i> |
|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| <b>1</b>                  | <b>3:1</b>                     | <b>30</b>                      |
| <b>2</b>                  | <b>6:1</b>                     | <b>30</b>                      |
| <b>3</b>                  | <b>9:1</b>                     | <b>30</b>                      |
| <b>4</b>                  | <b>12:1</b>                    | <b>30</b>                      |
| <b>5</b>                  | <b>3:1</b>                     | <b>40</b>                      |
| <b>6</b>                  | <b>6:1</b>                     | <b>40</b>                      |
| <b>7</b>                  | <b>9:1</b>                     | <b>40</b>                      |
| <b>8</b>                  | <b>12:1</b>                    | <b>40</b>                      |

Fonte: Autoral

#### 4.4 Alcoólise Alcalina do Óleo Residual de Fritura

O óleo residual e fritura utilizado nos experimentos passou por uma filtração com papel de filtro (0,45 µm) para retirada de materiais particulados, antes da sua utilização na reação.

Para a aplicação da reação de transesterificação alcalina do óleo de soja residual, escolheu-se os melhores resultados obtidos na alcoólise alcalina do óleo refinado, visando otimizar o processo utilizado na reação com o óleo residual e, assim, conseguir um bom resultado em termos de rendimento.

Os dois experimentos com os melhores resultados atingidos na reação de transesterificação do óleo refinado através do planejamento experimental foram aplicados

à alcoólise do óleo residual utilizando 10 g de matéria-prima lipídica, a mesma proporção de catalisador (1 % em relação à massa de óleo medida), o tempo de reação de 1 hora e meia e agitação mecânica com controle de temperatura de 200 rpm.

Decorrido o tempo de reação, a amostra foi colocada em um funil de separação onde permaneceu por um período de 24 horas para que houvesse a separação das fases. Fase superior rica em ésteres etílicos de óleo residual e fase inferior rica em glicerina.

#### **4.5 Purificação dos Ésteres Etílicos Obtidos pelo Processo de Transesterificação**

Após o período de decantação, onde foi permitida a separação espontânea das fases, a glicerina foi removida do meio de reação por simples drenagem da fase inferior.

A fase superior, contendo os ésteres etílicos, foi submetida a um processo de lavagem com água para remoção de impurezas e catalisador residual. A lavagem consistiu na adição de alíquotas de água cujo volume correspondeu a cerca de 50 % do volume total de ésteres, seguida de agitação manual. A mistura foi colocada em repouso num funil de separação até que ocorresse a separação das fases. A fase inferior, composta por água, resíduos de glicerina, álcool e impurezas, foi removida do funil de separação por escoamento. Seguindo este procedimento, foram realizadas várias lavagens com água, para completa remoção dos contaminantes.

Todas as amostras de biodiesel apresentavam, após as lavagens, alguma turvação devido à presença de água que, em seguida, foi retirada através de secagem. Para isso, as amostras de biodiesel foram colocadas em béqueres e aquecidas em estufa na temperatura de 105 °C durante 1 hora, para total eliminação de água residual e traços de álcool provenientes da reação.

#### **4.6 Viscosidade Cinemática a 40 °C**

As viscosidades cinemáticas das amostras de ésteres foram determinadas de acordo com a norma ABNT NBR 10441, em um viscosímetro ME-18V Visco-Thermostat JULABO, utilizando capilar em banho térmico a 40°C. A Figura 10 apresenta o viscosímetro utilizado durante o procedimento. Para o cálculo das viscosidades das amostras utilizou-se a Equação 1:

$$v = k \cdot t \quad (1)$$

Em que  $v$  é a viscosidade cinemática ( $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ )

$k$  é a constante do capilar ( $\text{mm}^2.\text{s}^{-2}$ ) e

$t$  é o tempo em segundos.

Figura 10: Viscosímetro utilizado na determinação da viscosidade



Fonte: Autoral

#### 4.7 Cálculo do Rendimento da Reação

Realizada a etapa de purificação, foi calculado o rendimento definido como a massa da fração superior ( $M_S$ ) em relação à massa de óleo empregada ( $M_O$ ).  $M_S$  foi determinada após o processo de purificação através das lavagens exaustivas com água. A equação usada para os cálculos dos rendimentos mássicos está apresentada na Equação 2.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{M_S}{M_O} 100 \quad (2)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Alcoólise Enzimática do Óleo Residual de Fritura

Os experimentos em diferentes tempos de reação ocorreram em sequências de ordem crescente, começando com o emprego de 1 hora de reação. As reações foram realizadas por transesterificação enzimática do óleo residual com etanol anidro (99,8%), com o uso da lipase imobilizada de *Candida antarctica* como catalisador.

Após o primeiro tempo de reação, que correspondeu a 1h, e a permanência das amostras em funis de separação por um período de 24h, não houve a separação de fases em nenhum dos experimentos realizados (razões molares etanol:óleo de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 e 6:1) para este tempo de reação. Diante disso, diferentes tempos de reação foram testados na tentativa de se analisar o efeito dessa variável de processo sobre a alcoólise enzimática. Foram realizados experimentos com 2 horas de reação, não havendo separação de fases após o período de um dia de repouso em funis de separação. Seguindo este procedimento, realizou-se experimentos com 24, 48 e 72 horas de reação, nas diferentes razões molares, não havendo separação espontânea de fases após o período de 24 horas em repouso em funis de separação.

Todas as amostras produzidas nos diferentes tempos de reação passaram por um processo de centrifugação, no qual foram submetidas à uma agitação de 2000 rpm durante um período de 30 minutos. Esse procedimento foi realizado na tentativa de se induzir a separação de fases de ésteres e glicerina decorrentes de uma reação de transesterificação. Após o tempo de agitação, não foi observado nenhuma separação de fases nos experimentos estudados. Com esse fato, a pesquisa com a transesterificação enzimática foi abandonada e foi adotado um planejamento experimental com o emprego de catálise alcalina homogênea na etanólise de óleo refinado e residual. A Figura 11 apresenta uma amostra da reação de alcoólise enzimática após o período de repouso em funil de separação, onde não ocorreu a separação de fases.

Figura 11: Única fase em experimento realizado com o emprego de catálise enzimática e óleo residual após um período de 24 horas em repouso.



Fonte: Autoral

Diante dos resultados, novas pesquisas na área da catálise enzimática devem ser realizadas a fim de se obter desempenhos satisfatórios.

Alguns fatores podem ter influenciado negativamente a reação enzimática, como por exemplo, o tipo de álcool empregado e a presença ou não de um solvente. Segundo Uriosote (2004), as lipases catalisam a alcoólise de triglicerídeos em reações que ocorrem mais eficientemente quando a cadeia carbônica do álcool for maior do que a do etanol e metanol, e a reação com esses dois álcoois tem melhor desempenho em presença de solvente orgânico do que em meio isento de solventes.

PEREIRA et al. (2001), relata ainda que a presença de etanol ou propanol como doadores de grupo acila, na reação de alcoólise enzimática, pode ocasionar danos na camada de hidratação da interação camada-proteica e na estrutura da enzima, acarretando numa inibição parcial ou total da preparação enzimática. Esse efeito negativo é atribuído à alta polaridade desses álcoois, o que ocasiona uma migração do álcool para a fase sólida (enzima/suporte), saturando o microambiente da enzima, ocasionando uma remoção da água contida na preparação enzimática reduzindo, dessa forma, a atividade da lipase devido ao elevado poder desidratante do álcool.

Outros fatores também podem ser analisados em planejamentos experimentais que venham a ser realizados, como o emprego de outras lipases, bem como um estudo da

influência da quantidade de catalisador (lipase) em relação à massa de óleo empregada associada a diferentes tempos de reação.

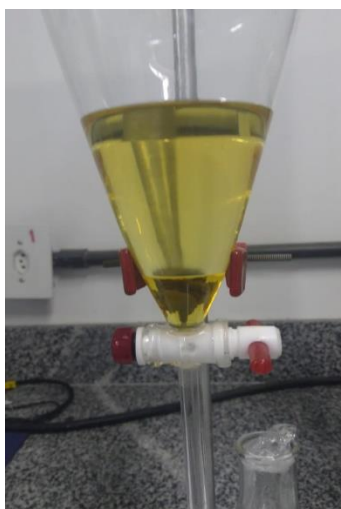
## 5.2 Alcoólise Alcalina do Óleo de Soja Refinado

Os ésteres etílicos foram produzidos por transesterificação alcalina do óleo de soja refinado e do óleo residual de fritura com etanol anidro em nível estequiométrico e em excesso estequiométrico, empregando o hidróxido de sódio.

A escolha do óleo de soja refinado foi feita para se determinar as melhores condições estudadas, eliminando o efeito causado pelos componentes não glicerídicos, e aplica-las à transesterificação do óleo residual. A matriz do planejamento experimental desenvolvida neste trabalho, bem como os rendimentos obtidos para cada experimento estudado, encontra-se listados na tabela 4.

O planejamento experimental abordou razões molares etanol:óleo (RM) de 3:1, 6:1, 9:1 e 12:1, temperaturas de 30 e 40 °C. A escolha dessas condições teve como objetivo abordar as condições comumente utilizadas em trabalhos sobre a produção de biodiesel do óleo de soja na literatura, obtendo as melhores condições possíveis para a aplicação na reação com o óleo residual de fritura. A Figura 12 apresenta a separação de fases em reação com óleo refinado de soja.

Figura 12: Separação de fases em reação de transesterificação alcalina do óleo de soja refinado



Fonte: Autoral



A resposta adotada para informar o desempenho da transesterificação foi o cálculo do rendimento mássico da fase superior. A Tabela 4 apresenta a matriz de planejamento experimental e os rendimentos obtidos.

Tabela 4: Matriz de planejamento e rendimento dos experimentos realizados

| <i>Experimento</i> | <i>Razão Molar (RM)</i> | <i>Temperatura (°C)</i> | <i>Rendimento (%)</i> |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1                  | 3:1                     | 30                      | 50,79                 |
| 2                  | 6:1                     | 30                      | 81,78                 |
| 3                  | 9:1                     | 30                      | 92,28                 |
| 4                  | 12:1                    | 30                      | 85,75                 |
| 5                  | 3:1                     | 40                      | 44,58                 |
| 6                  | 6:1                     | 40                      | 77,32                 |
| 7                  | 9:1                     | 40                      | 89,65                 |
| 8                  | 12:1                    | 40                      | 81,34                 |

Os experimentos que obtiveram o melhor resultado em termos de rendimento mássico foram os realizados na temperatura de 30 °C. Tendo o experimento 3, com RM etanol:óleo de 9:1, o melhor desempenho, obtendo um rendimento de 92,28 %. Esses resultados indicam que a transesterificação etílica do óleo de soja, utilizando hidróxido de sódio como catalisador, tem melhor desempenho em condições brandas de temperatura, próximo a temperatura ambiente. O emprego de temperaturas elevadas pode favorecer reações paralelas indesejadas (RAMOS et al., 2017). E como a transesterificação é uma reação reversível, um excesso de álcool se faz necessário para forçar a reação para o lado dos produtos.

Os valores apresentados na Tabela 4 são relacionados aos rendimentos mássicos da fase superior (rica em ésteres etílicos) após a etapa de lavagens com água. Durante essa etapa de purificação, provavelmente tenha ocorrido perdas de determinadas quantidades de ésteres etílicos, de modo que o rendimento real da reação de transesterificação seja ainda maior do que o calculado.

### 5.3 Alcoólise Alcalina do Óleo Residual de Fritura

Para a transesterificação alcalina do óleo residual de fritura, utilizou-se as razões molares que obtiveram o melhor desempenho na reação com o óleo de soja refinado na

temperatura de 30 °C, que corresponde aos experimentos 3 e 4. Com proporções das razões molares etanol:óleo de 9:1 e 12:1, respectivamente.

A proporção de catalisador empregado permaneceu a mesma da alcoólise do óleo refinado, ou seja, 1 % de hidróxido de sódio em relação à massa de óleo medida. A diferença foi o tempo de reação que, para o caso da reação com o óleo residual, foi de 90 min. A escolha de um maior tempo foi realizada na tentativa de compensar o efeito negativo que os componentes não glicerídicos, presentes no óleo residual de fritura, exercem sobre o rendimento da reação de transesterificação. E a massa de óleo residual utilizada nos experimentos foi de 10 g. A Figura 13 apresenta a separação de fases na reação com o óleo residual de fritura.

Figura 13: Separação de fases em reação de transesterificação alcalina do óleo residual



Fonte: Autoral

. A tabela 5 apresenta as condições empregadas na transesterificação do óleo residual de fritura e os respectivos rendimentos mássicos obtidos.

Tabela 5: Rendimentos mássicos da transesterificação etílica do óleo residual a 30 °C

| <i><b>Experimento</b></i> | <i><b>Razão Molar (RM)</b></i> | <i><b>Rendimento (%)</b></i> |
|---------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| 1                         | 9:1                            | 82,58                        |
| 2                         | 12:1                           | 65,92                        |

Após a reação com o óleo residual de fritura, não foi observado nenhuma formação de sabão aparente, indicando que o óleo residual empregado na reação mesmo

com suas características, em princípio, desfavoráveis a produção de biodiesel, devido à existência de ácidos graxos livres e água, que favorecem a reação de saponificação, conseguiu alcançar rendimentos razoáveis.

Os resultados para a alcoólise do óleo residual foram satisfatórios, com um rendimento mássico bastante elevado (acima dos 80%) para o caso da proporção molar etanol:óleo de 9:1, apresentando o melhor desempenho entre os dois experimentos aplicados. De forma análoga ao processo com o óleo refinado, cujo o maior rendimento correspondeu à proporção (RM) de 9:1.

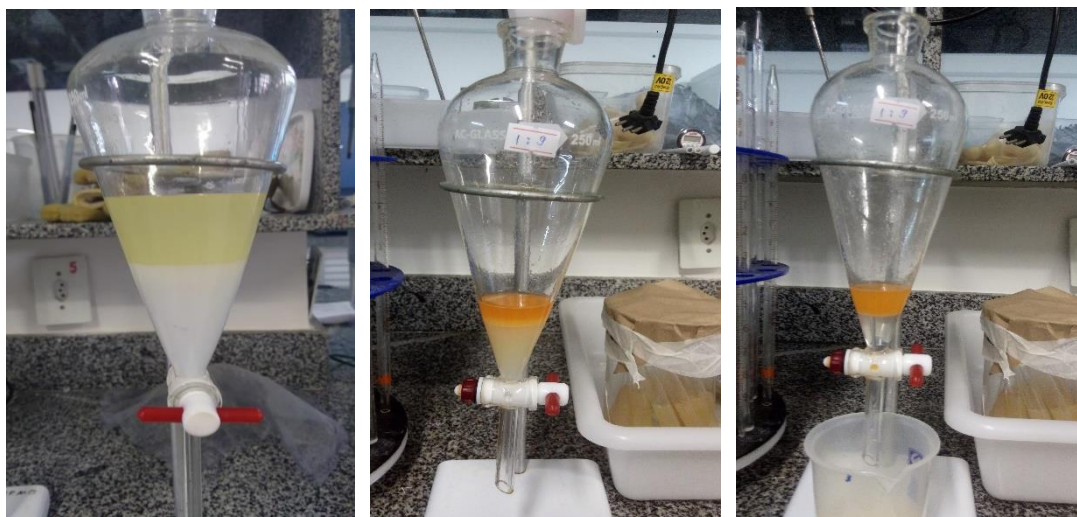
#### **5.4 Purificação dos Ésteres Etílicos por Lavagem**

Durante o processo de formação dos íons alcóxidos, que são os nucleófilos da reação de transesterificação, ocorre também a formação de água, como ilustrado na figura 7. A presença de água favorece a formação de emulsões densas proveniente da reação de saponificação, formando sabões em quantidades proporcionais à concentração de álcali. Não apenas a água, mas também a presença de alto teor de ácidos graxos favorece essa formação de emulsões que dificultam o processo de purificação do biodiesel (RAMOS et al., 2011). Em testes experimentais realizados, quando foi utilizado uma quantidade de hidróxido de sódio de 5% em relação a massa de óleo, bem maior que a quantidade empregada no planejamento experimental apresentado anteriormente, foi possível observar a formação de sabão, o que dificultou o processo de separação e lavagem com água dos produtos obtidos, tornando o processo dispendioso, ou seja, tecnicamente inviável à sua aplicação.

O emprego da lavagem dos ésteres, através da adição de água aquecida à 80°C, na proporção volumétrica de 50 % em relação aos ésteres etílicos, seguida de agitação manual à temperatura ambiente (SILVA, TONELLO e WILMSEN, 2017), apresentou resultados aceitáveis que puderam ser observados pelo acompanhamento da coloração das alíquotas de água utilizadas na lavagem e pelo aspecto do biodiesel apresentado,

Figura 14: Lavagem dos ésteres etílicos provenientes dos óleos refinado e residual

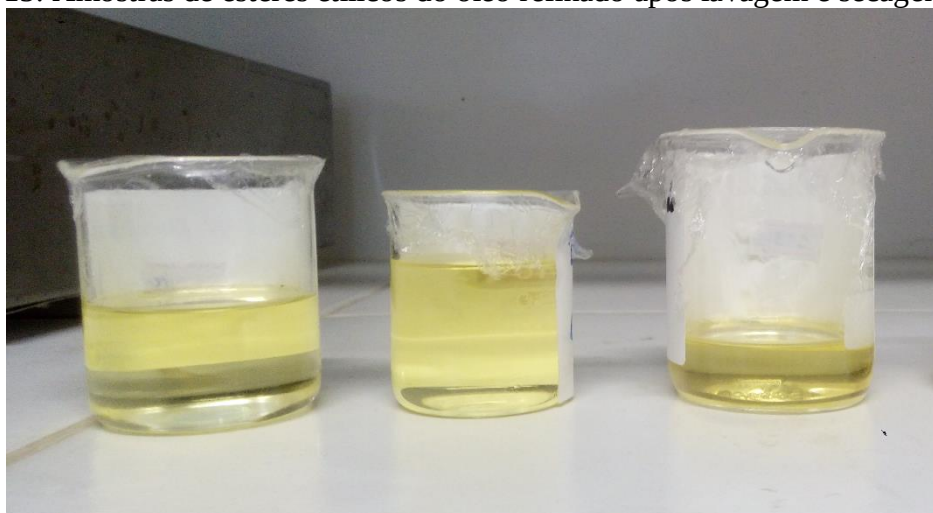
principalmente após a secagem a 105°C. A Figura 14 ilustra o processo de lavagem das amostras de ésteres etílicos.



Fonte: Autoral

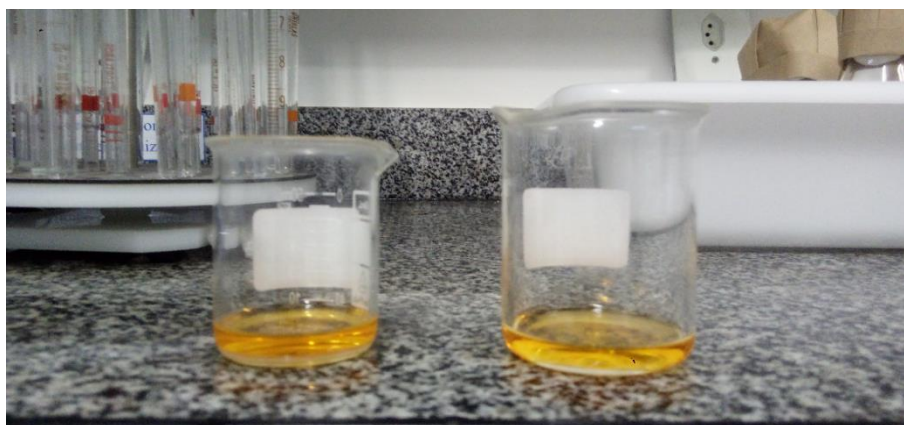
Anteriormente ao processo de secagem a 105°C, as amostras de ésteres apresentavam-se turvas e, depois desse processo, se apresentaram transparentes com a liberação da água através da sua evaporação. As Figuras 15 e 16 apresentam as amostras de ésteres de óleo refinado e residual após a etapa de lavagem e de secagem.

Figura 15: Amostras de ésteres etílicos do óleo refinado após lavagem e secagem



Fonte: Autoral

Figura 16: Amostras de ésteres etílicos do óleo de fritura após lavagem e secagem



Fonte: Autoral

### 5.5 Viscosidade Cinemática a 40 °C

A viscosidade é uma importante propriedade fluidodinâmica de um combustível no que diz respeito ao funcionamento de motores de injeção por compressão (motores diesel). Essa propriedade exerce grande influência na circulação e injeção do combustível (PARENTE, 2003). Diante dos bons resultados obtidos com a transesterificação alcalina do óleo de soja refinado e do óleo residual de fritura na menor temperatura, a Tabela 6 e 7 apresentam as viscosidades cinemáticas a 40°C dos ésteres produzidos pela reação de alcoólise na temperatura de 30 °C.

Tabela 6: Viscosidade cinemática dos ésteres etílicos de óleo refinado produzidos pela reação de etanólise na temperatura de 30°C, 200 rpm.

| <b>Caracterização</b>                               | <b>RM (1:3)</b> | <b>RM (1:6)</b> | <b>RM (1:9)</b> | <b>RM (1:12)</b> |
|-----------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Viscosidade cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s) | 5,255           | 4,935           | 4,762           | 4,643            |

Fonte: Autoral

Tabela 7: Viscosidade cinemática do biodiesel de óleo de fritura produzido na temperatura de 30°C, 200 rpm.

| <b>Caracterização</b>                               | <b>RM (1:9)</b> |
|-----------------------------------------------------|-----------------|
| Viscosidade cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s) | 4,957           |

Fonte: Autoral

A viscosidade do biodiesel tem o seu valor aumentado com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação. O método ABNT NBR 10441 estabelece um

intervalo aceitável de viscosidade de 3,0 a 6,0 mm<sup>2</sup>/s (LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009).

Através da análise dos resultados obtidos, conclui-se que os valores para a viscosidade cinemática a 40 °C estão dentro do intervalo aceitável estabelecido pela norma vigente. Cujas faixas variam de 3,0 a 6,0 mm<sup>2</sup>/s. Portanto, as amostras de ésteres etílicos produzidos atendem as especificações de padrão de qualidade do biodiesel para essa propriedade analisada.

## 6 CONCLUSÕES

Esse trabalho possibilitou o aprofundamento dos conhecimentos sobre a produção de biodiesel como uma alternativa potencial ao óleo diesel de petróleo, proporcionando ganhos ambientais.

Os resultados obtidos na etanólise enzimática do óleo residual não foram satisfatórios, necessitando de novas pesquisas que podem envolver a utilização de diferentes tipos de álcoois na presença ou não de solventes orgânicos, o uso de outras lipases com o estudo da influência da quantidade de catalisador em relação à massa de óleo, e em diferentes tempos de reação.

Para a etanólise em meio alcalino, os melhores resultados em termos de rendimento de recuperação em ésteres etílicos foram obtidos nas condições de maiores razões molares e de menor temperatura. A razão molar (etanol:óleo) de 9:1 a 30°C apresentou o melhor desempenho, tanto para o óleo refinado quanto para o óleo residual. O que implica em menores gastos energéticos necessários para se atingir um bom rendimento, embora um excesso de álcool no caso da transesterificação etílica deva ser utilizado.

A etanólise alcalina dos óleos empregados neste trabalho, apresentou uma boa viabilidade técnica, podendo ser comparada e até mesmo substituir a transesterificação metílica tradicional.

Os resultados desse trabalho também indicam a possibilidade de se usar uma matéria-prima residual, como é o caso do óleo de fritura, e o emprego do etanol como agente transesterificante. Acarretando em uma redução da poluição ambiental, através da produção de um combustível ambientalmente correto e da destinação sustentável para um produto que é muitas vezes descartado no meio ambiente de forma inadequada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **ANP, conforme Resolução ANP nº 17/2004 e Resolução ANP nº 734/2018**, de 28 de junho de 2018. Matérias-primas (MP) Nacional – ANP. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/images/PROD\\_FORN\\_BIOCOMBUSTIVEIS/Biodiesel/Processamento\\_de\\_materias-primas.xlsx](http://www.anp.gov.br/images/PROD_FORN_BIOCOMBUSTIVEIS/Biodiesel/Processamento_de_materias-primas.xlsx)>. Acesso em: 22 abr. 2019.

AL-ZUHAIR, S. Production of biodiesel: possibilities and challenges. **Biofpr – Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, United Arab Emirates, v. 1, n. 1, p. 57-66, 2007.

ASSOCIAÇÃO DOS PRODUTORES DE BIODIESEL DO BRASIL (APROBIO). **Biodiesel e suas propriedades**. [S.I.], 12 jan. 2017. Disponível em: <<https://aprobio.com.br/2017/01/12/biodiesel-e-suas-propriedades/>>. Acesso em 08 jun. 2019.

ASSOCIAÇÃO DOS PRODUTORES DE BIODIESEL DO BRASIL (APROBIO). **Matérias-primas para o biodiesel**. [S.I.], 13 jan. 2017. Disponível em: <<https://aprobio.com.br/2017/01/13/materias-primas-para-o-biodiesel/>>. Acesso em: 08 jun. 2019.

BIODIESELBR. **Agricultura familiar, emprego e o lado social do biodiesel**. [S.I.], 02 jan. 2014. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/social/aspectos-sociais>>. Acesso em 18 abr. 2019.

BIODIESELBR. **Etanol x metanol**. [S.I.], 28 jan. 2006. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/processo-producao/etanol-metanol>>. Acesso em: 08 jun. 2019.

BIODIESELBR. **História e biodiesel**. [S.I.], 20 fev. 2008. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia>>. Acesso em: 22 abr. 2019.

BIODIESELBR. **Óleo de fritura usado**. [S.I.], 02 jan. 2014. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/plantas/oleo-fritura-usado>>. Acesso em: 06 mai. 2019.

BUMBA, M. A. C.; OI, R. K.; YAMAMURA, H. Produção de Biodiesel a partir do óleo de fritura: uma alternativa sustentável. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. **Anais do congresso brasileiro de engenharia química**. Florianópolis: 2014. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/1308-19979-158693.pdf>>. Acesso em: 26 mar. 2019.

CHAMPE, P.C.; HARVEY, R. A.; FERRIER, D. R. **Bioquímica ilustrada**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2006. 544 p.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, Ribeirão Preto, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DELATORRE, A. B. et al. Produção de biodiesel: considerações sobre as diferentes matérias-primas e rotas tecnológicas de processos. **Perspectiva online**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 1, 2011. Disponível em: <



[http://seer.perspectivasonline.com.br/index.php/biologicas\\_e\\_saude/article/viewFile/510/422](http://seer.perspectivasonline.com.br/index.php/biologicas_e_saude/article/viewFile/510/422)>. Acesso em: 04 abr. 2019.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Embrapa pesquisa produção de biodiesel com catalisadores enzimáticos**. [S.I.], 12 mar. 2013. Disponível em: <<http://www.cnpma.embrapa.br/nova/mostra2.php3?id=1016>>. Acesso em: 18 abr. 2019.

FILHO, E. H. C. **Estudo da produção enzimática de biodiesel utilizando óleo residual e etanol**. 2008. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza, 2008.

FRANGE, R. C. C.; GARCIA, M. T. J. Desenvolvimento de emulsões óleo de oliva/água: avaliação da estabilidade física. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, Uberaba, v.30, n.3, p. 263-271, 2009.

LEGISWEB. **Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014**. [S.I.], 26 ago. 2014. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>>. Acesso em: 08 jul. 2019.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MACEDO, G.A.; MACEDO, J.A. Biodiesel: produção de biodiesel por transesterificação de óleo vegetais. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, [S.I.], n. 32, jan./jun. 2004.

MENEGHETTI, S. M. P. et al. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Maceió, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.

OLIVEIRA, T. et al. Um estudo de matérias-primas para fabricação de biodiesel. **REGS – Revista Educação, Gestão e Sociedade**, [S.I.], v. 7, n. 27, ago. 2017. Disponível em <[http://uniesp.edu.br/sites/\\_biblioteca/revistas/20170919090714.pdf](http://uniesp.edu.br/sites/_biblioteca/revistas/20170919090714.pdf)>. Acesso em: 22 abr. 2019.

PARENTE, E. J. de S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003. 66 p.

PEREIRA, E. B.; CASTRO, H. F.; MORAES, F. F.; ZANIN, G. M. Kinetic studies of lipase from *Candida rugose*: A comparative study between free and enzyme immobilized onto porous chitosan beads. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 91/93, p.739-752, 2001.

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Curitiba, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Revista Virtual de Química**, Curitiba, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

SERVIÇO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS (SEBRAE). **Biodiesel**. 1. ed. Brasília, DF, 2007.

SILVA, V. D.; TONELLO, M.; WILMSEN, D. Biodiesel a partir de óleo residual de fritura: um biocombustível de fonte renovável. **Revista Conversatio**, Xaxim, v. 2, n. 4, p. 543-558, jul./dez. 2017.

SOUZA, V. H. A. et al. Um panorama do biodiesel no Brasil e no mundo: esforços para a ampliação do setor e desafios. **Revista Augustus**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 41, p. 117-130, jan./jun. 2016.

STCP. ENGENHARIA DE PROJETOS LTDA. **Diagnóstico da produção de biodiesel no Brasil**. 2006. Disponível em: <[https://www.mma.gov.br/estruturas/sqa\\_pnla/\\_arquivos/item\\_4.pdf](https://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/item_4.pdf)>. Acesso em 06 jun. 2019.

TAPANES, N. de la C. O. et. al. Biodiesel no Brasil: matérias-primas e tecnologias de produção. **AS&T – Acta Scientiae & Technicae**, [S.I.], v. 1, n. 1, feb. 2013. Disponível em: <<http://www.uezo.rj.gov.br/ojs/index.php/ast/article/view/11>>. Acesso em: 22 abr. 2019.

URIOSTE, D. **Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta**. 2004. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena – Faenquil, Lorena, 2004.