

ESTUDO DA VIABILIDADE DE SÍNTESE DE UM BIODIESEL UTILIZANDO COMO FONTE UM RESÍDUO GORDUROSO DE UM RESORT DO MUNICÍPIO DE ATIBAIA/SP

*STUDY OF THE FEASIBILITY OF SYNTHESIS OF A BIODIESEL USING AS A SOURCE A
FATTY WASTE FROM A RESORT IN THE MUNICIPALITY OF ATIBAIA/SP*

DOI: 10.24933/rep.v8i1.356

v.8 n.1 (2024)

BAÚ, Rosana Zanetti¹; CANTARANI, Thiago Romeu²; QUADROS, Larissa Philadelpho²

¹Professor(a) Doutor(a) do Curso de Engenharia Química da Universidade São Francisco;

²Egresso(a) do Curso de Engenharia Química, Universidade São Francisco

rosanazanettibau@gmail.com

RESUMO. A preocupação com o meio ambiente tem sido responsável por estudos envolvendo a busca por combustíveis mais limpos, provenientes de fontes renováveis ou de resíduos ricos em matéria orgânica. O biodiesel tem sido estudado como um combustível alternativo, o qual pode ser obtido por reações de transesterificação a partir de óleos de origem vegetal ou animal. Com o intuito de encontrar novas fontes de materiais graxos para produção de biodiesel, este trabalho envolveu o estudo da viabilidade de se usar resíduos provenientes de caixa de gordura de um resort localizado em Atibaia/SP. A metodologia envolveu primeiramente a coleta do resíduo e extração da sua porção oleosa. Dois tipos de biodiesel foram produzidos por transesterificação com metanol em meio básico, um deles utilizando-se o resíduo oleoso e o outro utilizando-se o óleo de soja, para comparação dos resultados. Foram feitas medidas de ponto de fulgor, viscosidade e densidade, cálculo do rendimento e do teor de glicerina produzida, além da determinação da composição química por cromatografia gasosa. O biodiesel obtido do resíduo apresentou menor rendimento de reação e menor ponto de fulgor (84% e 146°C, respectivamente) comparado com o proveniente do óleo de soja (92% e 161°C, respectivamente) e maiores valores de viscosidade e densidade, assim como maior teor de ésteres de cadeia saturada. Os dados obtidos foram comparados com os parâmetros estabelecidos pela ANP (Agência Nacional do Petróleo), mostrando que o resíduo é promissor para obtenção de biodiesel.

Palavras-chave: biodiesel; ácido graxo; transesterificação; resíduo gorduroso

ABSTRACT. Concern for the environment has been responsible for studies involving the search for cleaner fuels, coming from renewable sources or waste rich in organic matter. Biodiesel has been studied as an alternative fuel, which can be obtained by transesterification reactions from oils of vegetable or animal origin. In order to find new sources of fatty materials for biodiesel production, this work involved studying the feasibility of using waste from a grease trap at a resort located in Atibaia/SP. The methodology first involved collecting the residue and extracting its oily portion. Two types of biodiesels were produced by transesterification with methanol in a basic medium, one using the oily residue and the other using soybean oil, to compare the results. Measurements were made of flash point, viscosity and density, calculation of the yield and content of glycerin produced, in addition to determining the chemical composition by gas chromatography. The biodiesel obtained from the residue showed a lower reaction yield and lower flash point (84% and 146°C, respectively) compared to that from soybean oil (92% and 161°C, respectively) and higher viscosity and density values, as well as a higher content of saturated chain esters. The data obtained was compared with the

parameters established by the ANP (National Petroleum Agency), showing that the residue is promising for obtaining biodiesel.

Keywords: biodiesel; fatty acid; transesterification; greasy residue

INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis fósseis tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, sendo uma das principais causas da produção de óxidos de enxofre e nitrogênio, gases que possuem efeito estufa na atmosfera. Como alternativa para a redução dos impactos ambientais, o uso de combustíveis derivados da biomassa tem ganhado cada vez mais mercado, pois além de não possuírem enxofre e compostos aromáticos em sua composição, podem utilizar a matéria orgânica como fonte de carbono contribuindo, inclusive, para a redução do lixo e para o reaproveitamento de resíduos. A eminente escassez do petróleo é um dos fatores responsáveis pelo incentivo à busca de combustíveis alternativos, e o biodiesel tem se mostrado um composto com propriedades físico-químicas adequadas e que pode promover a substituição parcial ou total dos combustíveis fósseis (GALEMBECK; BARBOSA; SOUSA, 2009; OLIVEIRA et al., 2017).

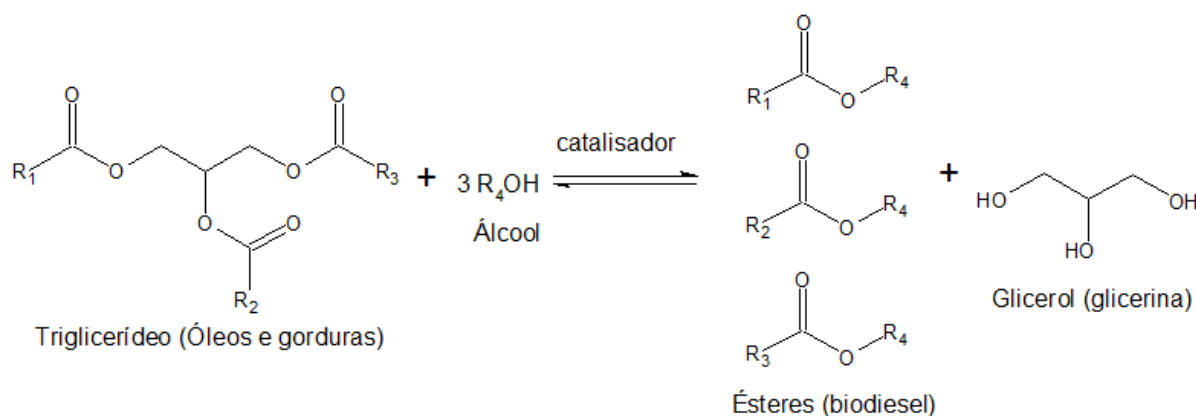
O Biodiesel é um combustível de origem renovável composto por uma mistura de ésteres graxos, utilizado como substituto parcial ao diesel, principalmente em carros, ônibus ou caminhões com motores a diesel. No Brasil, sua adição tornou-se obrigatória em 2008, adicionado na proporção de 5% ao diesel comercializado, sendo esta quantidade aumentada gradativamente, chegando atualmente a 12% (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009; AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2024). Em 2018, o Brasil atingiu o segundo lugar mundial como produtor de biodiesel, com 5,3 bilhões de litros por ano, abrindo espaço para pesquisas de novas matérias primas para produzi-lo, sendo as mais comuns os óleos provenientes da mamona, girassol, soja, dendê, algodão, amendoim e milho. Atualmente, 70% da produção do biodiesel vem do óleo de soja e os outros 30% de gorduras animais e de outras fontes (OLIVEIRA et al., 2017; PUPULIN, 2019).

O biodiesel e o diesel têm eficiências de energia muito similares, com estimativa de 80,55% para o biodiesel contra 83,28% para o diesel. A eficiência mais baixa para o biodiesel reflete uma exigência de energia ligeiramente mais elevada para converter a energia contida no óleo vegetal em biocombustível (custo energético do processo). Em termos do uso eficaz de energia fóssil, o biodiesel rende ao redor de 3,2 unidades da energia para cada unidade da energia fóssil consumida no ciclo de vida. Em contraste, o ciclo de vida do diesel rende somente 0,83 unidades da energia do produto do combustível por unidade da energia fóssil consumida, indicando que o biodiesel é ambientalmente favorável (GAZZONI, 2007).

A Figura 1 apresenta a reação de esterificação para obtenção de um biodiesel, que consiste na transesterificação de triglicerídeos, ou esterificação de ácidos graxos, ambos na presença de um álcool de baixa massa molar, geralmente etanol ou metanol e de um catalisador ácido ou básico. A reação conduz a uma mistura de ésteres alquílicos de cadeia longa, representadas pelos grupos R_1 , R_2 e R_3 , e glicerol (LOPES; BAÚ, 2020; SOLOMONS, 2018, p. 207-212). As cadeias carbônicas podem ser iguais ou diferentes, dependendo do triglicerídeo, e apresentar insaturações entre carbonos, sendo que a quantidade de insaturações presentes na molécula reflete no seu estado físico. Assim, um triglicerídeo é classificado como gordura quando há, no máximo, uma insaturação em suas cadeias e seu estado físico é sólido. Por sua vez, óleos são triglicerídeos com duas ou mais insaturações, se apresentando na forma líquida (SOLOMONS, 2018).

A matéria prima para se obter o biodiesel pode ser um óleo vegetal, uma gordura animal ou óleos residuais de restaurantes, hotéis, indústrias, entre outros. Dentre os diversos óleos vegetais que podem produzir o biodiesel, o proveniente da soja merece destaque, pois é a oleaginosa mais cultivada no Brasil, ocupando a 2ª posição do ranking mundial da produção. Além disso, o óleo residual proveniente de frituras também pode ser utilizado como matéria-prima (BÓSIO, 2014). As gorduras de fonte animal são bem atrativas para a produção de biodiesel, uma vez que o grande volume produzido e o baixo custo proporcionam interesse na indústria e favorecem a pesquisa na área. Em média, são produzidos por ano cerca de 2,5 milhões de toneladas de gordura provenientes do abate de aves, bovinos e suínos. Desses resíduos, podem ser aproveitados o sebo bovino, a banha de porco e o óleo de peixes e aves, sendo que, para cada quilograma de rejeito de origem animal, pode-se produzir aproximadamente 650 mL de biodiesel (OLIVEIRA et al., 2017).

Figura 1 – Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel. O grupo R indica uma cadeia carbônica, sendo R₁, R₂ e R₃ grupos com mais de nove carbonos e R₄ um grupo metil ou etil.



Fonte: OLIVEIRA et al., 2013.

A escolha apropriada do álcool a ser utilizado como reagente é importante, podendo refletir na eficiência da produção do biocombustível (MACHADO et al., 2011). O metanol é um composto derivado de fontes minerais, como o gás metano, e sua principal vantagem em relação ao etanol é a cadeia curta que possibilita a reação em tempo menor e maior facilidade na retirada do glicerol. Além disso, na maioria dos países cuja produção do biodiesel é bastante desenvolvida, seu custo é bastante baixo e seu consumo na reação de transesterificação cerca de 50% menor em relação ao etanol anidro, com menor consumo energético no processo de fabricação (OLIVEIRA et al., 2017). No entanto, no Brasil, o etanol é apresentado como álcool de menor custo, cerca de 10 vezes menor, tornando-se um insumo promissor para o país (DIB, 2010).

Um subproduto importante do processo de produção do biodiesel é a glicerina, a qual contém cerca de 80% de glicerol (1,2,3-propanotriol) e o restante de água, sais e metanol. Esse subproduto passa por um processo de neutralização, seguida da retirada de ácidos graxos que, às vezes, são formados no processo. A glicerina é produzida em uma proporção de 1:9 com relação ao biodiesel, ou seja, 1 m³ de glicerina é obtida para cada 9 m³ de biodiesel produzido. Atualmente são produzidas e consumidas 30 mil toneladas por ano de glicerina, mas as projeções apontam para uma produção de cerca de 250 mil toneladas, o que corresponde a uma quantidade muito superior ao consumo e produção atuais, o que pode gerar problemas. Apesar da glicerina ter importantes aplicações nas indústrias de cosméticos, fármacos, papéis, tabacos, no ramo de bebidas, alimentos e ração animal, buscar uma saída para sua destinação tem sido

um desafio, visto que seu valor a cada dia diminui em detrimento de sua oferta e procura (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009; VICENTE; NASCIMENTO; NINK, 2023).

A falta de legislação específica, no Brasil, para se efetuar o descarte adequado da glicerina gera um grande problema, pois ela pode estar presente em um efluente industrial sendo tratada de maneira ineficiente ou ser lançada em rios, ou ainda, queimada, podendo gerar sérios problemas de contaminação ambiental. Tendo em vista ser um resíduo com grande DBO (demanda bioquímica de oxigênio), seu descarte em rios irá produzir um crescimento desordenado de microrganismos para degradá-lo e, se for queimado, pode liberar compostos com potencial cancerígeno, como a acroleína. Essa queima ocorre quando alguma indústria utiliza a glicerina como um combustível para gerar energia, mas, algumas empresas, simplesmente estocam esse material sem se preocupar com o seu destino (PEITER et al., 2016).

A caixa de gordura é um reservatório que está obrigatoriamente presente nas residências, hotéis, fábricas, hospitais e estabelecimentos congêneres. Esse resíduo é composto por altas concentrações de óleos e graxas provenientes, principalmente, das atividades nas cozinhas e que, em grande escala, se torna um problema ambiental que merece atenção. Seu conteúdo é despejado nos esgotos e deve ser enviado para tratamento em uma ETE (Estação de Tratamento de Esgotos). Devido ao seu caráter gorduroso, resíduos dessa natureza podem ser reaproveitados para produção de sabão ou biodiesel, reduzindo a quantidade que é enviada à ETE e evitando o desperdício de um material que pode ter um destino mais nobre do que a degradação anaeróbica (BARROS; MAIA; DI SOUZA, 2013).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi analisar a viabilidade da utilização de resíduos provenientes de caixa de gordura primária de um resort, como alternativa para a produção de biodiesel, por meio de reações de transesterificação, comparando-se os produtos provenientes do resíduo e do óleo de soja comercial, em termos de composição química, rendimento de reação e parâmetros como viscosidade, ponto de fulgor e densidade. A avaliação dos parâmetros de acordo com as normas estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) foi um ponto importante a ser considerado para estabelecer a qualidade do biodiesel gerado por este tipo de resíduo.

METODOLOGIA

A pesquisa abordada neste trabalho foi experimental e se iniciou com a coleta e extração do material oleoso proveniente do resíduo da caixa de gordura de um resort do município de Atibaia/SP. Após a extração, o material oleoso foi submetido à transesterificação com metanol e catalisador básico para obtenção do biodiesel. Esta última reação foi repetida utilizando-se óleo de soja comercial como matéria-prima com o intuito de se comparar os dois produtos. Com os dois tipos de biodiesel obtidos, foram feitas medidas de ponto de fulgor, densidade, viscosidade e análises de cromatografia gasosa (CG) para determinação da composição química de cada um. Os resultados obtidos foram comparados e discutidos baseando-se nos parâmetros estabelecidos pela ANP.

Todos os solventes e reagentes utilizados foram obtidos da marca Synth. O óleo de soja comercial foi obtido da marca Lisa. Para acerto do pH foram utilizadas tiras de indicador universal pH 0-14 da marca Macherey-Nagel. A seguir estão descritas todas as etapas da metodologia empregada.

Extração do material gorduroso proveniente do resíduo

A coleta de 2 kg de resíduo foi realizada retirando-se a parte sobrenadante presente na caixa de gordura, o qual foi mantido em balde plástico com tampa, em local seco e temperatura ambiente.

Dois tipos de extração foram realizados para determinação do teor de óleos e gorduras (TOG) do resíduo. A primeira extração foi do tipo sólido-líquido, na qual três amostras previamente pesadas do resíduo foram colocadas em béqueres com hexano, na proporção de 2:1 (m/v), sendo tampadas e mantidas em repouso por 60 minutos (uma das amostras) e 150 minutos (as demais amostras). Após esse tempo as amostras foram filtradas em funil de vidro com papel de filtro e ao filtrado adicionou-se sulfato de sódio anidro como agente dessecante (cerca de 10 g para cada 50 mL de filtrado), sendo filtradas novamente após 10 minutos de agitação. O solvente foi removido utilizando-se um rotaevaporador (Marca Fisatom, mod. 801) à temperatura de 60°C e sob pressão reduzida (BARROS; MAIA; DI SOUZA, 2013). As massas das amostras foram medidas em temperatura ambiente e o TOG determinado por meio da equação (1), sendo que a massa inicial corresponde ao resíduo coletado da caixa de gordura e a massa final ao material gorduroso obtido após a extração.

$$TOG (\%) = \frac{\text{massa final (g)}}{\text{massa inicial (g)}} \cdot 100 \quad (1)$$

A segunda extração foi do tipo líquido-líquido com diluição do resíduo, sendo realizada em triplicata. A uma quantidade de resíduo (em gramas) foi adicionada água destilada, na proporção de 1:10 (m/v). O meio foi acidificado até pH=2 com solução aquosa 50% de H₂SO₄. O resíduo foi transferido para um funil de decantação e lavado com 3 porções de hexano (50 mL de hexano para cada 200 mL de resíduo diluído). As fases orgânicas coletadas foram misturadas e adicionou-se sulfato de sódio anidro como agente dessecante (cerca de 10 g para cada 50 mL de fase orgânica), sendo filtradas após 10 minutos de agitação. O solvente foi removido utilizando-se um rotaevaporador à temperatura de 45°C, sob pressão reduzida (BARROS; MAIA; DI SOUZA, 2013). As massas das amostras foram medidas em temperatura ambiente e o TOG determinado por meio da equação (1).

Os óleos provenientes de ambas as extrações descritas foram misturados e reservados em frasco âmbar tampado, à temperatura ambiente, até serem submetidos à reação de transesterificação.

Reação de transesterificação

A reação de transesterificação se baseou no procedimento descrito por Samios e colaboradores (SAMIOS et al., 2009) sendo utilizada em trabalhos anteriores para obtenção de biodiesel a partir de óleo de coco (FARIA; BAÚ, 2016; LOPES; BAÚ, 2020). Inicialmente, foi realizada a dissolução, em um béquer, de 0,5 g de KOH em 20 mL de metanol. Essa mistura foi adicionada à 50 mL de óleo de soja em um balão de fundo chato de 250 mL, previamente aquecido à 65-70°C, em banho-maria. Ao balão foi conectado um condensador de refluxo de bolas e o sistema foi mantido sob agitação vigorosa e aquecimento por 1 hora. Após este tempo foi acrescentada vagarosamente, pela parte superior do condensador, uma mistura de 30 mL de metanol com 0,75 mL de H₂SO₄ P.A. mantendo-se a agitação por mais 1 hora, ainda sob aquecimento de 65-70°C. Em seguida, a mistura reacional foi filtrada à pressão reduzida e levada a um rotaevaporador para remoção do excesso de metanol. O conteúdo resultante foi transferido para um funil de decantação até separação das fases. A fase inferior (que contém o

glicerol) foi coletada e seu volume determinado. A fase que permaneceu no funil foi lavada com 3 porções de 25 mL de água deionizada a 70°C, sendo esta a fase que consiste no biodiesel. Este procedimento foi repetido trocando-se o óleo de soja pelo óleo extraído do resíduo da caixa de gordura. Os dois biodieseis foram caracterizados por medidas de densidade, ponto de fulgor, viscosidade e cromatografia gasosa.

Determinação da densidade

Com um picnômetro de 25 mL mediu-se a densidade dos biodieseis obtidos. Para calibração do picnômetro, foi realizado o seguinte procedimento: em um béquer de 250 mL, colocou-se 150 mL de água destilada, com o auxílio de um termômetro mediu-se a temperatura da água. Pesou-se o picnômetro vazio e anotou-se sua massa, completando seu volume com água destilada, sendo colocado dentro de um béquer contendo água destilada, evitando-se que o nível de água do béquer ultrapassasse a tampa do picnômetro. Após o equilíbrio térmico, com um papel poroso, enxugou-se o líquido presente na parte externa do picnômetro, anotou-se a massa. A pesagem foi realizada em duplicata. A diferença entre as massas do picnômetro cheio e vazio permitiu determinar a massa de água contida e o volume correto do picnômetro.

Ao picnômetro seco adicionou-se a amostra até encher completamente e colocou-se a tampa de maneira que o excesso de líquido escorresse pelo capilar. O picnômetro foi seco e pesado. A diferença entre as massas do picnômetro cheio e vazio determinou a massa do biodiesel e, dividindo-se esse valor pelo volume do picnômetro calibrado foi encontrado o valor da sua densidade. Esse procedimento foi realizado para os óleos (as matérias-primas) e os biodieseis (produtos) a 25°C.

Medida do Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor dos biodieseis foi medido num fulgorímetro Pensky-Martens, da Anton Paar, com vaso aberto *Cleveland*, detector de ionização, ignição a gás e resolução 0,1°C. A amostra foi adicionada no vaso aberto até a marca definida pelo equipamento. Em seguida, um termômetro digital foi inserido dentro da amostra e a faísca foi acesa. Iniciou-se o aquecimento da amostra até o momento do *flash point*, em que os vapores da amostra se inflamaram na presença da faísca.

Medida da Viscosidade

A análise de viscosidade dos óleos e dos biodieseis foram realizadas em um reômetro *Discovery Hybrid Rheometer*, da *TA Instruments*, em temperatura constante de 40°C, numa taxa de cisalhamento constante de 50 s⁻¹. Os testes foram conduzidos utilizando-se uma geometria de placas paralelas com um diâmetro de 50 mm e uma distância entre as placas de 1 mm. Todos os ensaios foram feitos em duplicata.

Cromatografia Gasosa (CG)

Para determinação da composição dos ésteres metílicos presentes nos biodieseis, as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa, em um cromatógrafo da *Agilent*, modelo CG FID, com hidrogênio como gás de arraste. A temperatura do injetor estava a 220°C e foi injetado 0,2 µL de amostra. Na primeira rampa de aquecimento, a temperatura inicial foi de 110°C, com 5°C/min de taxa de aquecimento, chegando até 170°C, passando por 10 minutos de tempo de espera. Na segunda rampa de aquecimento, a temperatura atingiu 220°C com 8

minutos de tempo de espera, na mesma taxa de aquecimento. Os resultados foram comparados com dados de ésteres metílicos padrões já inseridos no equipamento, os quais possuíam cadeias carbônicas de 4 (C4) até 18 carbonos (C18), além de cadeias saturadas e insaturadas, em alguns tipos de compostos. O *software* do equipamento forneceu os picos com as porcentagens de cada componente da amostra analisada, pelo cálculo da integral de cada pico, e os dados foram organizados em uma tabela de acordo com o tipo de cadeia carbônica e sua quantidade na amostra, em porcentagem.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A obtenção de biodiesel a partir de óleos vegetais, animais ou residuais é bastante reportada na literatura, devido não apenas à necessidade de reduzir o consumo de combustíveis fósseis, como também de dar um destino mais nobre aos resíduos que podem ser reaproveitados, evitando seu descarte indevido, o que pode gerar consequências ao meio ambiente (BARROS; MAIA; DI SOUZA, 2013; BÓRIO, 2014; DUARTE et al., 2022; MACHADO et al., 2011).

Em trabalhos anteriores discutiu-se o reaproveitamento de frutas que são descartadas em grande quantidade no Brasil, o modo como se pode extrair o seu óleo e a viabilidade de se obter biodiesel a partir dessa fonte (FARIA; BAÚ, 2016; LOPES; BAÚ, 2020). Neste trabalho, o foco foi investigar a viabilidade de se aproveitar um resíduo proveniente de caixas de gordura primárias para obtenção de biodiesel, visto que é um resíduo presente em todo local que possui uma cozinha e que pode gerar um reaproveitamento de material oleoso para produção de um biocombustível, agregando valor a esse resíduo, além de minimizar impactos ambientais decorrentes de seu descarte incorreto (BARROS; MAIA; DI SOUZA, 2013).

O resort, de onde se extraiu o resíduo, é um local com grande atividade na cozinha e que gera muitos resíduos gordurosos, tanto de fontes vegetais como de animais. Ao se ter contato com a caixa de gordura do local, observou-se que havia um material pastoso sobrenadante ao resíduo líquido, constatando-se que a parte oleosa estava associada a este material e, portanto, houve a coleta apenas da parte sobrenadante, a qual apresentou aspecto pastoso e coloração cinza, conforme mostra a Figura 2(a).

Figura 2 – (a) Resíduo coletado da caixa de gordura; (b) Material oleoso extraído do resíduo.



Fonte: Próprio autor.

Duas técnicas de extração foram aplicadas com o objetivo de se retirar o material gorduroso presente no resíduo, apresentado na Figura 2(b). A primeira técnica foi uma extração sólido-líquido, em que um solvente de caráter apolar, como o hexano, foi adicionado ao resíduo sólido e deixados em contato por um certo tempo, permitindo a interação entre as moléculas de gordura ou óleo, que também são apolares, e o solvente. O caráter das interações intermoleculares é do tipo dipolo-induzido, que ocorre apenas entre substâncias apolares, assim, espera-se que quanto maior for o tempo de contato entre o resíduo e o hexano, mais interações serão estabelecidas e mais moléculas de óleo ou gordura migrarão para o solvente (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2018). Os resultados obtidos das extrações estão descritos na Tabela 1, sendo possível observar que o maior tempo de contato entre o resíduo e o hexano (de 60 para 150 minutos) melhora significativamente o teor de gorduras e óleos (TOG) retirados. Portanto, os melhores resultados foram obtidos com 150 minutos de procedimento e a média dos resultados foi determinada apenas com a duplicata dos experimentos com este tempo de extração e apresentada junto com o desvio padrão (σ).

Tabela 1 – Quantidade de material gorduroso extraído do resíduo.

Extração sólido-líquido			
Tempo (min)	Massa do resíduo (g)	Óleo/Gordura extraído (g)	TOG (%)
60	19,17	0,49	2,55
150	108,25	37,66	34,78
150	99,79	28,99	29,05
Média $\pm\sigma$	104,02 \pm 5,99	33,32 \pm 6,13	31,92 \pm 4,05
Extração líquido-líquido			
Replicata	Massa do resíduo (g)	Óleo/Gordura extraído (g)	TOG (%)
1	156,90	51,88	33,06
2	100,65	31,99	31,78
3	198,65	72,89	36,69
Média $\pm\sigma$	152,07 \pm 49,118	52,25 \pm 20,45	33,84 \pm 2,55

Fonte: Próprio autor.

A segunda técnica empregada para extração do material gorduroso/oleoso (extração líquido-líquido) consistiu em diluir o resíduo em água destilada e acidificar o meio até pH=2, sendo transferido para um funil de decantação com posterior adição de hexano. Após agitação e repouso, o sistema apresentou duas fases, sendo a inferior aquosa e a superior orgânica (contendo o hexano e o óleo de interesse). A agitação desse sistema gerou uma emulsão entre as fases, a qual levou cerca de 72 horas para desmanchar e possibilitar a separação. Além disso, como o resíduo era pastoso, percebeu-se a presença de sólidos insolúveis em suspensão na fase aquosa, o que dificultou a separação das fases, exigindo a retirada da fase orgânica pela parte superior do funil, com uma pipeta (ENGEL et al., 2016).

A fase aquosa passou por mais duas lavagens com hexano e as fases orgânicas coletadas foram misturadas e o solvente removido em rotaevaporador. Os resultados estão descritos na Tabela 1 e mostram melhores valores de TOG, com relação à extração sólido-líquido. No entanto, com relação ao tempo de procedimento e à quantidade de solvente utilizado, pode-se concluir que a extração sólido-líquido apresenta uma maior eficiência, quando se emprega o tempo de 150 minutos pois, levando-se em conta apenas os valores de TOG nesse tempo empregado, o valor médio seria de 31,92 \pm 4,05%, o que não difere muito do valor encontrado para a extração líquido-líquido, de 33,84 \pm 2,55%. Acredita-se, inclusive, que o aumento do tempo de extração sólido-líquido, para além de 150 minutos, pode produzir maiores valores de TOG, sendo este um processo que necessita de investigação.

O material oleoso extraído foi submetido à reação de transesterificação em meio básico, sendo esta reação repetida com o óleo de soja comercial, para comparação das propriedades do biodiesel obtido das duas fontes. A Tabela 2 apresenta os dados de rendimento das reações e a quantidade de glicerina obtida.

Tabela 2 – Rendimento das reações de transesterificação.

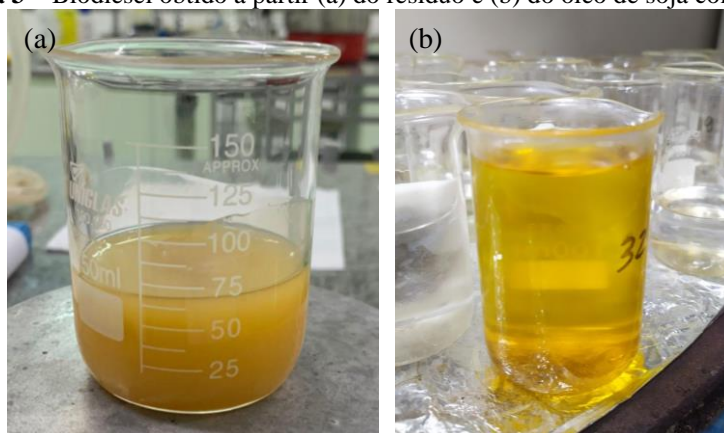
Matéria-prima	Volume utilizado (mL)	Volume de biodiesel (mL)	Volume de glicerina (mL)	Rendimento (%)
Óleo extraído do resíduo	50,0	42,0	5,1	84
Óleo de soja	50,0	46,0	4,9	92

Fonte: Próprio autor.

O biodiesel de soja apresentou um maior rendimento, sendo este resultado esperado devido à maior pureza do óleo de soja em comparação com o óleo extraído do resíduo. A glicerina obtida correspondeu a cerca de 10% do volume final da reação, em ambos os biodieseis, o que foi condizente com resultados relatados na literatura (VICENTE; NASCIMENTO; NINK, 2023).

A Figura 3 apresenta o aspecto visual dos produtos obtidos. Como se observa, o biodiesel obtido do óleo proveniente do resíduo é mais escuro e com maior turbidez (Fig. 3(a)), comparado ao obtido a partir do óleo de soja (Fig. 3(b)).

Figura 3 – Biodiesel obtido a partir (a) do resíduo e (b) do óleo de soja comercial.



Fonte: Próprio autor.

Os óleos utilizados como matérias-primas e os biodieseis obtidos tiveram suas densidades e viscosidades determinadas, sendo o ponto de fulgor medido apenas para os biodieseis. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de densidade (a 25°C), viscosidade (a 40°C) e ponto de fulgor.

Substância	Densidade (g.cm ⁻³)	Viscosidade (mPa.s)	Ponto de Fulgor (°C)
Óleo extraído do resíduo	0,94	112,0	-
Biodiesel (do resíduo)	0,92	23,5	146
Óleo de soja	0,92	44,0	-
Biodiesel (de soja)	0,88	7,2	161

Fonte: Próprio autor.

De acordo com a Resolução da ANP nº 920, de 4 de abril de 2023, a qual especifica os parâmetros de qualidade do biodiesel comercializado no Brasil, a densidade deve estar na faixa de 0,85 a 0,90 g.cm⁻³, a viscosidade entre 2,55 e 4,50 mPa.s e o ponto de fulgor deve apresentar

temperatura mínima de 100°C (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2024). Dessa forma, o biodiesel obtido do óleo extraído do resíduo apresentou valor acima do limite desejável, tanto para viscosidade como para densidade. Para resolver este problema seria adequado realizar uma purificação do material, visto que as medidas foram feitas do produto bruto e, para isso, seria adequada a realização de lavagens, filtração e destilação do produto. O valor de densidade encontrado para o biodiesel de soja ficou dentro do permitido, mas a viscosidade também ficou acima do estabelecido pela ANP. Por fim, os pontos de fulgor medidos para ambos os biodieseis foram adequados, acima de 100°C.

Conforme apresentado na Tabela 3, o valor de viscosidade obtido para o óleo extraído do resíduo foi maior do que para o óleo de soja, o mesmo ocorrendo para os respectivos biodieseis produzidos, comprovando a presença de quantidade maior de ácidos graxos saturados de cadeia longa. O óleo extraído do resíduo se apresentou como um líquido viscoso à temperatura ambiente com coloração amarela escura, como visto na Figura 2(b). O estado físico do material é um indicativo dos tipos de moléculas que o compõe, dessa forma, a presença de cadeias carbônicas maiores e saturadas produz maior quantidade de interações intermoleculares produzindo um estado físico sólido (ou pastoso). Por outro lado, cadeias carbônicas curtas ou longas insaturadas geram menor quantidade de interações, diminuindo a viscosidade do material levando-o ao estado líquido, como ocorre com o óleo de soja (SOLOMONS, 2018).

Para comprovar a composição química dos biodieseis obtidos foi realizada a cromatografia gasosa, em que cada molécula que compõe a amostra produz um pico no cromatograma, os quais são identificados por seus tempos de retenção comparando-se com padrões previamente analisados, nas mesmas condições do analito. Por normalização das áreas dos picos obteve-se a porcentagem de cada componente. Os resultados da cromatografia são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição química (%) dos biodieseis.

Cadeia carbônica	Biodiesel do resíduo	Biodiesel de soja
C4	-	-
C6	0,45	-
C8	0,65	0,02
C10	1,55	0,03
C12	0,21	0,05
C14	0,13	0,09
C14:1	0,62	0,03
C15	0,63	0,12
C16	15,54	11,43
C16:1	2,34	0,09
C17	1,42	0,09
C17:1	0,67	0,56
C18	15,37	3,53
C18:1	21,49	25,25
C18:2	34,87	52,81
C18:3	4,06	5,90
Total de cadeias saturadas curtas	2,99	0,19
Total de cadeias saturadas longas	32,96	15,17
Total de cadeias insaturadas	64,05	84,64

Fonte: Próprio autor.

Durante a reação de transesterificação, conforme Figura 1, ocorre a troca da porção glicerol (no triglicerídeo) pela cadeia carbônica proveniente do álcool (R₄), sendo que o restante dos carbonos da molécula, representados pelos grupos R₁, R₂ e R₃ não sofrem modificação e,

portanto, a análise cromatográfica revela a composição das cadeias que estavam presentes no óleo extraído do resíduo e no óleo de soja utilizados como matérias-primas. Como o álcool utilizado na reação foi o metanol, obteve-se ésteres metílicos como produtos e, como a fonte oleosa é uma mistura de ácidos graxos e triglicerídeos com diferentes tamanhos de cadeias carbônicas, conseqüentemente, o biodiesel se apresenta como uma mistura dos respectivos ésteres (OLIVEIRA et al., 2013).

Os resultados da Tabela 4 mostram todas as cadeias carbônicas que compõem os biodieseis analisados e suas respectivas proporções, as quais revelam a presença de maior quantidade de cadeias saturadas longas, C16 e C18, para o biodiesel obtido do resíduo (de maior viscosidade) e maior quantidade de cadeias insaturadas, C18:1 e C18:2, para o biodiesel de soja (de menor viscosidade), estando de acordo com os valores de viscosidade mostrados na Tabela 3 e que, conforme já discutido, são reflexos das cadeias carbônicas que compõem esses materiais.

Cabe enfatizar que o resíduo de caixa de gordura pode variar de composição, de acordo com os alimentos processados na cozinha e, portanto, dependendo da época e do local onde é coletado, a quantidade de cadeias saturadas e insaturadas sofrerá variações, o que pode acarretar diferentes viscosidade e densidade das respectivas matérias-primas e dos biodieseis que serão produzidos. Portanto, a caracterização do óleo do resíduo se torna imprescindível pois, se a quantidade de cadeias saturadas longas for grande, ele se apresentará como uma gordura pastosa e não será viável para produção de biodiesel, visto que a viscosidade deve estar de acordo com os valores estabelecidos pela ANP e, durante a transesterificação, não devem ocorrer alterações nas cadeias carbônicas.

CONCLUSÃO

A utilização de resíduos e de fontes renováveis para se obter combustíveis tem sido alvo de muitas pesquisas, devido à possibilidade de redução tanto de poluentes de efeito estufa lançados na atmosfera, como de conseqüências ao meio ambiente em virtude da extração, que pode ser agressiva, e da utilização de combustíveis fósseis. Neste sentido, a produção de biodiesel tem crescido e se tornado uma opção atrativa para ser incorporado ao diesel utilizado em motores com ignição por compressão, sendo adicionado atualmente na quantidade de 12%. De modo a combinar a produção desse importante biocombustível com o reaproveitamento de um resíduo, que é de extrema relevância para a questão ambiental, este trabalho teve como objetivo a extração da porção oleosa de um resíduo proveniente de caixa de gordura e sua utilização como fonte para produção de biodiesel.

Dois métodos foram utilizados para extração do óleo do resíduo, um deles envolveu uma extração sólido-líquido e outra uma extração líquido-líquido, diluindo-se o resíduo. A maior quantidade de óleo foi obtida da extração líquido-líquido, mas o tempo e a quantidade de solventes empregados foram muito grandes, comparando-se com a extração sólido-líquido. Desse modo, constatou-se que a extração sólido-líquido é a mais favorável para se obter o óleo e que tem a possibilidade de alcançar melhores resultados deixando-se o resíduo por mais tempo em contato com o solvente e, para isso, novos testes devem ser realizados para aprimorar a técnica, tornando-a reprodutível e confiável.

Após a extração do óleo do resíduo foi realizada a reação de transesterificação em meio básico, com metanol. A mesma reação foi realizada com o óleo de soja e os dois biodieseis obtidos foram comparados com relação à densidade, viscosidade, ponto de fulgor e composição química, sendo esta determinada por cromatografia gasosa. O biodiesel obtido a partir do óleo do resíduo apresentou ponto de fulgor de 146°C, parâmetro aceitável de acordo com as normas da ANP. No entanto, os valores de densidade e de viscosidade ficaram acima da faixa

estabelecida como aceitável, segundo a ANP e, por isso, entende-se que o material deve passar por um processo de purificação para melhora dessas propriedades. Para o biodiesel obtido a partir do óleo de soja, apenas a viscosidade ficou acima da faixa estabelecida pela ANP e, por isso, conclui-se que o tratamento feito com os biodieseis após o término da reação deve ser revisto, de modo a se obter um produto mais puro. Acredita-se que o emprego de mais lavagens do produto, seguida de filtração e destilação deve melhorar sua qualidade, sendo estas sugestões para trabalhos futuros.

A análise da composição química dos biodieseis, por cromatografia gasosa, revelou a presença de maior quantidade de cadeias saturadas longas naquele proveniente do resíduo, justificando os altos valores de viscosidade obtidos, pois cadeias carbônicas desse tipo realizam maiores quantidades de interações intermoleculares interferindo na viscosidade do material. Em contrapartida, o biodiesel de soja apresentou maior quantidade de cadeias insaturadas, justificadas também pela menor viscosidade do material.

As propriedades do biodiesel obtido a partir do resíduo revelaram que este material é promissor como fonte oleosa/gordurosa, sendo atingido o objetivo do trabalho, mas outras investigações são necessárias, como purificação do biodiesel obtido, para melhorar os valores de viscosidade, e repetição de todo o processo, para validação do melhor método de extração do óleo proveniente do resíduo. Ainda como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se a determinação de parâmetros como precisão, confiabilidade e reprodutibilidade, que são importantes para que o processo possa sair de pequena escala para uma escala piloto e, futuramente, para escala industrial.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E B. **Resolução ANP nº 920/2023**. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-920-2023-estabelece-a-especificacao-do-biodiesel-e-as-obrigacoes-quanto-ao-controle-da-qualidade-a-serem-atendidas-pelos-agentes-economicos-que-comercializem-o-produto-em-territorio-nacional?origin=instituicao>>. Acesso em: 30 jan. 2024.

BARROS, H. S.; MAIA, C. E. M.; DI SOUZA, L. Extração do óleo presente na espuma de esgoto para uso na produção de biodiesel. **Química: ciência, tecnologia e sociedade**, v. 2, n. 1, p. 42–48, 2013.

BÓRIO, P. **Caracterização do descarte do óleo de cozinha utilizado no município de Matelândia e seus impactos no meio ambiente**. 2014. 44 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2014.

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

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. Ilha Solteira: [s.n.]. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/88869>>. Acesso em: 22 jan. 2024.

DUARTE, V. H. et al. Biocombustíveis: uma revisão sobre o panorama histórico, produção e aplicações do biodiesel. **Meio Ambiente(Brasil)**, v. 4, n. 2, p. 50–68, 2022.

ENGEL, R. G. et al. **Química orgânica experimental: técnicas de escala pequena – Tradução da 3ª edição norte-americana**. 3. ed. [s.l.] Cengage Learning Brasil, 2016.

FARIA, J. C. F. DE; BAÚ, R. Z. **ESTUDOS VISANDO A SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE COCO VERDE**. Conic-Semesp/Volume 4. **Anais...Guarulhos-SP: Faculdade Eniac**, 2016. Disponível em: <<https://www.conic-semesp.org.br/anais/anais-conic.php?ano=2016&act=pesquisar>>. Acesso em: 28 jan. 2024

GALEMBECK, F.; BARBOSA, C. A. S.; SOUSA, R. A. DE. Aproveitamento sustentável de biomassa e de recursos naturais na inovação química. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 571–581, 2009.

GAZZONI, D. L. **Ciclo de vida do diesel e do biodiesel**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/gazzoni/ciclo-vida-diesel-biodiesel-07-05-07>>. Acesso em: 22 jan. 2024.

LOPES, V. A.; BAÚ, R. Z. Estudos visando a síntese de biodiesel a partir do óleo de coco verde. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento**, p. 17–30, 8 jun. 2020.

MACHADO, M. et al. Estudo do Crambe (Crambe Abyssinica) como fonte de óleo para produção de biodiesel. **ENERBIO**, 2011.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. DA; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.

OLIVEIRA, D. M. DE et al. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p. 734–737, 2013.

OLIVEIRA, T. et al. Um estudo de matérias-primas para fabricação de biodiesel. **Educação, Gestão e Sociedade: revista da Faculdade Eça de Queirós**, v. 7, n. 27, 2017.

PEITER, G. C. et al. ALTERNATIVAS PARA O USO DO GLICEROL PRODUZIDO A PARTIR DO BIODIESEL. **Revista Brasileira de energias renováveis**, v. 5, n. 4, p. 519–537, 2016.

PUPULIN, C. **O Brasil é o segundo maior produtor de biodiesel do planeta**. Disponível em: <<https://www.canalbioenergia.com.br/brasil-e-o-segundo-maior-produtor-de-biodiesel-do-planeta/>>. Acesso em: 22 jan. 2024.

SAMIOS, D. et al. A Transesterification Double Step Process — TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 4, p. 599–605, abr. 2009.

SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica** – v. 2, 12. ed. [s.l.] Grupo GEN, 2018.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; SNYDER, S. A. **Química Orgânica** - v. 1, 12. ed. [s.l.] Grupo Gen, 2018.

VICENTE, P. N. DOS A.; NASCIMENTO, F. A.; NINK, R. A. Aproveitamento energético do glicerol: análise das propostas de queima direta e emprego em células à combustível no contexto da planta piloto de biodiesel do IFBA – campus Paulo Afonso. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 6, n. 4, p. 3208–3223, 20 out. 2023.

Recebido em: 07/02/2024

Publicado em: 13/12/2024