



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO – CAMPUS BALSAS
BACHARELADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

OTHAVIO HENRIQUE QUEIROZ DE SOUSA

**OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS VIA
ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE
FRITURA E DE MATERIAIS GRAXOS DE REDES DE
DISTRIBUIÇÃO DE ESGOTO DOMÉSTICO**

Balsas-MA

2020

OTHAVIO HENRIQUE QUEIROZ DE SOUSA

**OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS VIA
ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE
FRITURA E DE MATERIAIS GRAXOS DE REDES DE
DISTRIBUIÇÃO DE ESGOTO DOMÉSTICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Maranhão Campus Balsas, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador Prof. Drº Aderlânio da Silva Cardoso.

Balsas-MA

2020

OTHAVIO HENRIQUE QUEIROZ DE SOUSA

**OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS VIA
ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE
FRITURA E DE MATERIAIS GRAXOS DE REDES DE
DISTRIBUIÇÃO DE ESGOTO DOMÉSTICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Maranhão Campus Balsas, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Aprovado em _____ de _____ de _____.

Banca Examinadora

Dr. Aderlanio da Silva Cardoso – UFMA – Orientador.

Dra. Ana Paula de Melo e Silva Vaz – UFMA.

MSc. Adriano de Ulhoa Torres – UFMA.

Dedico esse trabalho a Deus que me deu forças para concluir este projeto de forma satisfatória.

Pelo carinho, afeto e apoio que minha família me deu durante toda a minha graduação, dedico esta monografia a eles.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me proporcionar saúde e forças para sempre persistir diante das dificuldades. Agradeço a minha família por toda a força que me proporcionaram nesse tempo de graduação.

Aos meus amigos verdadeiros que sempre me apoiaram e que me incentivaram para a conclusão desse projeto.

Aos meus professores que contribuíram para minha formação, especialmente ao meu orientador Professor Drº Aderlânio da Silva Cardoso por me proporcionar essa experiência e acreditar em minha capacidade.

RESUMO

O biodiesel tem atraído atenção significativa por ser um combustível biodegradável, e por possuir características físico-químicas semelhantes ao diesel comum. Entre as principais fontes de matérias-primas utilizadas para sua produção, destacam-se os óleos vegetais. Porém, possuem alto custo para seu processamento, encarecendo a produção do biodiesel. Diante disso, os óleos, gorduras residuais e materiais graxos da caixa de gordura apresentam-se como matérias-primas alternativas por apresentarem boa disponibilidade, terem um custo acessível, cujo uso poderia minimizar impactos ambientais decorrentes de descartes incorretos no meio ambiente. Entretanto, o óleo residual apresenta algumas limitações como alto teor de ácidos graxos livres, necessitando de etapas de pré-tratamento para que esteja apto para a produção de biodiesel. O presente trabalho tem como objetivo obter ésteres metílicos de ácidos graxos provenientes de óleos residuais e materiais graxos coletados em redes de esgoto doméstico. As amostras de óleos residuais e da caixa de gordura foram coletadas de estabelecimentos e foram submetidas às etapas de purificação. Para a síntese do biodiesel, realizou-se a reação de esterificação com catalisador ácido para reduzir a quantidade de ácidos graxos livres e, em seguida, realizar a transesterificação alcalina a 60°C, 75°C e 90°C. Em seguida, foi determinada a densidade e foram calculados os índices de qualidade: acidez, saponificação, iodo, peróxido para as amostras de óleos residuais, esterificados e produtos da transesterificação. Sobre a percepção dos estabelecimentos em relação à gestão adequada do óleo residual, foi aplicado um questionário em 8 locais diferentes para compreender a forma com a qual lidam com o gerenciamento desses resíduos, na cidade de Balsas. Com base nos dados, a condição reacional que proporcionou maior rendimento de 94,32% foi com a utilização de uma temperatura de 75°C, razão molar metanol: álcool de 1:6 e 0,7% de KOH para o óleo residual. Como esta foi a melhor condição reacional, ela foi utilizada para obter biodiesel proveniente de materiais graxos da caixa de gordura, obtendo um rendimento de 82,26%. Com relação ao questionário, as respostas mostraram que grande parte dos entrevistados conhecem os impactos causados pelo descarte incorreto. Espera-se que o trabalho venha contribuir com a criação de um sistema de gerenciamento de resíduos oleosos na cidade, realçando sua utilidade como matéria-prima para produção de biodiesel.

Palavras chaves: Óleo residual. Caixa de gordura. Esterificação. Transesterificação. Biodiesel.

ABSTRACT

Biodiesel has attracted attention for being a biodegradable fuel and for having similar physical-chemical characteristics to diesel. Among the raw materials used for biodiesel production, vegetable oils are the main source. However, the high cost related to oil processing can increase the costs of biodiesel production. Therefore, waste cooking oils and fats present as an excellent alternative raw material for biodiesel production due to their availability and low cost. In addition, the use of these raw materials could help to mitigate environmental impacts related to their unsustainable disposal into the environment. However, waste cooking oil and fats have some limitations, such as a high free fatty acid content, which has to be reduced first in order to be suitable for biodiesel production. The present work aims to obtain fatty acid methyl esters acids from waste cooking oils and grease trap waste from domestic wastewater network. The grease trap waste and waste cooking oil were collected from restaurants and bakeries, and they were purified in a chemical laboratory. For biodiesel synthesis, it was conducted an esterification reaction with homogeneous acid catalyst in order to reduce the free fatty acid content. Then, alkaline transesterification was carried out at three different temperatures 60°C, 75°C and 90°C. The raw materials and products were characterized by determining their density and acid, saponification, iodine and peroxide indexes. In relation to the knowledge about the waste cooking oil management, a questionnaire was applied to understand the disposal and management of this waste in some business establishment which prepare and serve food in Balsas. The results show that the reaction condition that promoted the highest yield of biodiesel (up to 96.2%) was a 1:6 oil: methanol molar ratio, 0.7% KOH and a temperature of 75°C for waste cooking oil. As this was the best reaction condition, it was applied to obtain biodiesel from grease trap waste and it was obtained a yield of 82.26%. On the perception of establishments in relation to the proper management of residual oil, a questionnaire was applied in 8 different locations to understand the way in which they deal with the management of this waste, in the city of Balsas. In addition, it was found out that they have an understanding about the possible environmental impacts that could be caused by incorrect waste cooking oil disposal. It is expected that this work brings a contribution to the development of a waste cooking oil management system in Balsas, with a focus on the use of this waste as raw material for biodiesel production.

Key words: Waste cooking oil. Grease trap. Esterification. Transesterification. Biodiesel.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1: Matérias-primas utilizadas na produção de Biodiesel (2014-2019).....	17
Figura 2:Reação de transesterificação.....	26
Figura 3: Reação de esterificação.....	28
Figura 4: Mapa de localização da cidade de Balsas-MA.....	35
Figura 5:Coletas de resíduos oleosos da caixa de gordura.	36
Figura 6:Filtração a vácuo da amostra de materiais graxos da caixa de gordura. ...	37
Figura 7:Análise da densidade através de picnômetro.....	38
Figura 8: Execução da reação de esterificação.....	41
Figura 9:Mistura de biodiesel bruto e glicerina bruta.....	42
Figura 10:Amostras de óleo residual, biodiesel (60°C, 75°C e 90°C), glicerina e material graxo da caixa de gordura.	45
Figura 11:Densidade a 20°C das amostras de óleo residual e material graxo da caixa de gordura, antes e depois da reação de esterificação.....	48
Figura 12:Densidade do biodiesel bruto obtido na transesterificação do óleo residual a 60°C, 75°C e 90°C e da caixa de gordura.....	49
Figura 13:Índice de acidez das amostras de óleos residuais, antes e depois da esterificação e da transesterificação.	50
Figura 14:Índice de acidez para amostra de óleo da caixa de gordura, antes e depois das reações de esterificação e transesterificação.....	51
Figura 15:Índice de saponificação para as amostras de óleos residuais, antes e depois de esterificado em diferentes temperaturas.....	53
Figura 16:Índice de saponificação para biodiesel bruto (60°C, 75°C e 90°C) e da caixa de gordura.....	54
Figura 17:Índice de iodo das amostras de óleos residuais e da caixa de gordura, antes e depois da esterificação.	55
Figura 18:Índice de iodo para biodiesel bruto de óleo residual (60°C, 75°C e 90°C) e do material graxo da caixa de gordura.	56
Figura 19:Índice de peróxido das amostras de óleos residuais e da caixa de gordura, antes e depois da esterificação.	57
Figura 20: Índice de peróxido para as amostras de biodiesel bruto dos óleos residuais e da caixa de gordura.....	58

Figura 21:Consumo médio mensal de óleos nos estabelecimentos.....	59
Figura 22:Tipo de óleo ou gordura consumido.	60
Figura 23:Periodicidade da troca de óleo residual nos estabelecimentos.....	61
Figura 24: Destinação do óleo residual.	62
Figura 25:Finalidades do óleo residual.....	63

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1: Rendimento dos óleos esterificados e conversão de ácidos graxos livres (AGL). ¹ Calculada com o uso dos dados do índice de acidez.....	44
Tabela 2: Rendimento biodiesel e glicerina bruta e teor de ésteres.....	44
Tabela 3: Análise da variância do rendimento do biodiesel obtido em determinadas temperaturas.	47

LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOCS – *American Oil Chemists Society*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

CNPE – Conselho Nacional de Eficiência Energética

CONAB – Companhia Nacional de Estabelecimento

MDL – Mecanismo de Desenvolvimento Limpo

NBR – Normas Técnicas

USDA – *United States Department of Agriculture*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo geral	14
2.2 Objetivos específicos	14
3. REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1. Biodiesel	15
3.1.1 Matérias-primas para a produção do biodiesel	16
3.1.1.1 Mamona	17
3.1.1.2 Pinhão Manso	18
3.1.1.3 Algodão	19
3.1.1.4 Girassol	19
3.1.1.5 Dendê	20
3.2 Fontes alternativas de óleo para indústria de biodiesel	21
3.2.1 Óleo e gorduras residuais para produção de biodiesel	21
3.2.2 Impactos ambientais da má gestão do óleo residual	23
3.3 Impactos ambientais positivos e negativos do biodiesel	24
3.4 Processos de obtenção de Biodiesel	25
3.4.1 Reação de Transesterificação	26
3.4.2. Reação de Esterificação	28
3.5. Catalisadores	30
3.5.1 Catalisadores homogêneos básicos	30
3.5.2 Catalisadores homogêneos ácidos	31
3.6. Catalisadores heterogêneos	32
3.6.1 Catalisadores heterogêneos básicos	33
3.6.2. Catalisadores heterogêneos ácidos	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 Caracterização da área de estudo	35

4.2 Questionário sobre a gestão de óleo residual em restaurantes e padarias de médio ou grande porte da cidade de Balsas-MA.	36
4.3 Procedimentos metodológicos	36
4.4 Análise do Óleo	37
4.4.1 Índice de Saponificação	37
4.4.2 Densidade Específica	38
4.4.3 Índice de Acidez.....	39
4.4.4 Índice de Iodo	39
4.4.5 Índice de peróxido.....	40
4.5 Síntese de Biodiesel	40
4.6 Purificação e análise das amostras de ésteres	42
4.7 Análise estatística	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1 Rendimento óleo esterificado, biodiesel e glicerina bruta	44
5.2. Análise estatística ANOVA.....	46
5.3 Densidade	47
5.4 Índice de Acidez.....	50
5.5. Índice de Saponificação	52
5.6. Índice de Iodo.....	55
5.7 Índice de Peróxido	57
5.8 Percepção dos estabelecimentos em relação ao gerenciamento e descarte do óleo residual.....	59
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	66
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
8. APÊNDICES	83

1. INTRODUÇÃO

Em virtude da ampla utilização de fontes de energia provenientes de origem fósseis e os impactos ambientais e na saúde, a produção e o consumo de biodiesel vem sendo globalmente incrementando como uma alternativa gradativa para a substituição do diesel mineral. Biodiesel deriva da produção vegetal, a qual apresenta uma vasta gama de oleaginosas aptas para a cadeia produtivas, estimulando pesquisas e incentivos fiscais de órgãos governamentais e industriais a fim de promover o progresso na área de biocombustíveis (BRIEU,2009).

Apesar do biodiesel ser produzido por compostos biodegradáveis e apresentar menor toxicidade e menor emissão de poluentes em relação ao diesel, o uso de oleaginosas na cadeia produtiva do biodiesel vem sendo amplamente discutido quanto à disponibilidade e custo da matéria-prima, o uso de terras agricultáveis e o impasse da produção de alimentos *versus* biocombustíveis. À vista disso, essas adversidades podem ser solucionadas com o uso de matérias-primas com custo acessível e alta disponibilidade, como o óleo residual (HAJJARI *et al.*, 2017).

Com a crescente demanda do consumo de biodiesel, diversas tecnologias e métodos vem sendo desenvolvidos para integrar o óleo residual como uma matéria-prima alternativa para a cadeia produtiva do biodiesel e contribuindo para um uso mais sustentável desse resíduo. Entretanto, a cidade de Balsas ainda não contém um sistema de coleta desse tipo de resíduo e muitas pessoas ainda lançam esse resíduo líquido na rede de esgoto. Entre os itens de um sistema de esgoto, tem-se a caixa de gordura, para onde vai o óleo residual, bem como gorduras e outros lipídeos. Por ser constituído predominantemente por ésteres, esse resíduo da caixa de gordura teria potencial para ser convertido a biodiesel. Como boa parte da população lança o óleo no sistema de esgoto, seria conveniente caracterizar e utilizar esse resíduo na produção de Biodiesel. Tal estudo auxiliaria na promoção do desenvolvimento de um sistema de armazenamento e coleta de óleo residual na cidade de Balsas, trazendo dados sobre o processo de gestão desses resíduos, bem como uma solução para o descarte desse resíduo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Obter ésteres metílicos de ácidos graxos a partir do uso de óleo residual de fritura e de materiais graxos presentes em caixas de gordura de redes de distribuição de esgoto doméstico.

2.2 Objetivos específicos

Realizar o diagnóstico do processo de gestão de óleos e gorduras residuais em estabelecimentos comerciais (*i.e.*, restaurantes e padarias) através da aplicação de um questionário estruturado;

Coletar, purificar e caracterizar os óleos residuais, bem como os materiais graxos nas caixas de gordura dos estabelecimentos comerciais selecionados;

Obter e caracterizar os ésteres metílicos de ácidos graxos a partir das matérias-primas que foram purificadas, utilizando catálise homogênea;

Comparar o rendimento e as características dos ésteres metílicos de ácidos graxos obtidos a partir de óleos e gorduras residuais com o processo utilizando os materiais graxos que foram coletados no sistema de coleta de esgoto doméstico;

Propor alternativa para melhor gestão e aproveitamento dos óleos e gorduras residuais produzidos em estabelecimentos comerciais na cidade de Balsas-MA.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Biodiesel

O biodiesel é um combustível biodegradável e renovável oriundo de óleos vegetais e gorduras animais. Este biocombustível é definido como uma mistura de ésteres monoaquílico de ácidos graxos de cadeia longa, apresentando propriedades físico-químicas similares ao diesel comum, tornando o seu uso adequado aos motores convencionais (MACHADO, 2013). Enweremadu *et al.* (2011) realizaram um estudo para comparar os dois combustíveis, em um motor diesel Lombardini e concluíram que a quantidade de calor gerada na queima do biodiesel é similar a queima do diesel proveniente do petróleo.

Por ser renovável, apresenta vantagens em relação aos combustíveis de fontes fósseis, tais como: teor médio de oxigênio (11%), maior ponto de fulgor, menor emissão de partículas poluentes HC, CO₂, CO, baixa concentração de enxofre, melhor ponto de ignição (fator relacionado a alta concentração de cetanos) boa lubricidade, além de não apresentar alta toxicidade. Em relação ao diesel comum, a utilização de biodiesel reduz em até 78% as emissões de gás carbônico e em 90% as emissões de materiais particulados como a fumaça (DIAS, 2007).

No Brasil, a comercialização do biodiesel obedece às diretrizes impostas pela lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 (BRASIL, 2005) (e atualizações) que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, bem como sobre a adição de biodiesel em diesel de origem fóssil. A quantidade inicial permitida de biodiesel no diesel em 2008 era de 2%, e aumentou para 5 % em 2010. E em março 2020 o percentual da mistura atingiu 12%.

O objetivo do governo brasileiro é aumentar este percentual, a Lei Federal nº 13.263, de 26 de março de 2016, permitiu ao Conselho Nacional de Política Energética aumentar o percentual de biodiesel em diesel fóssil até a marca de 15%, contanto que passe pelos testes de qualidades que atestem aptidão aos motores (BRASIL, 2016). Sendo assim, a resolução CNPE nº16/2018 estabeleceu um estudo para aumentar o percentual de biodiesel em diesel de 1% ao ano, estipulando a marca de 15% em 2023 (CNPE, 2018). Portanto, com o aumento da demanda por biodiesel, é necessário o investimento em pesquisa para que matérias-primas alternativas venham a ser utilizadas na cadeia produtiva do biodiesel.

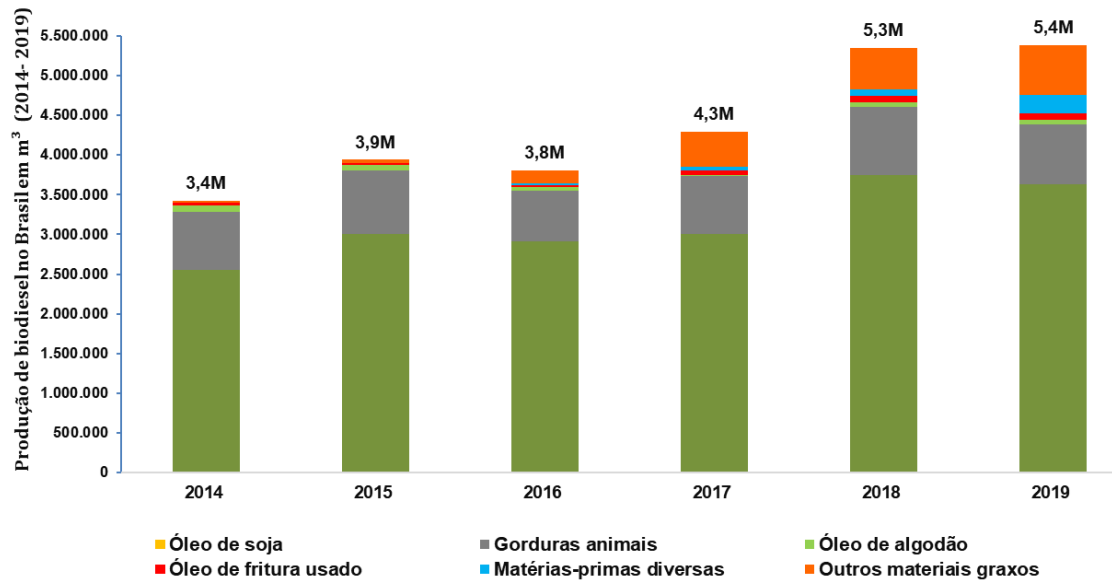
3.1.1 Matérias-primas para a produção do biodiesel

Há uma variedade de matérias-primas que podem ser utilizadas para a obtenção do biodiesel, incluindo diversos tipos de óleos vegetais comestíveis (*e.g.*, óleo de soja, óleo de dendê, óleo de girassol, óleo de colza), óleos vegetais não comestíveis (*e.g.*, óleo de mamona, óleo de pinhão de manso), óleos produzidos por microalgas, gorduras animais, óleos residuais, graxas e entre outros (ADEWALE; DUMONT, M. J.; NGADI, 2015).

Para a escolha da matéria-prima é necessário seguir diversos parâmetros a fim de manter a qualidade do biodiesel tais como: propriedades físico-químicas, composição química e teor de óleo. As características físico-químicas dos óleos vegetais estão associadas à quantidade de carbono presente nas estruturas químicas dos ácidos graxos. Estes ácidos são cadeias lineares que se divergem pelos números de átomos de carbonos e também pela presença de insaturações não conjugadas e configuração *cis* (BORUGADDA.; GOUD, 2014).

O custo para a produção do biodiesel está inteiramente relacionado ao preço da matéria-prima, o qual pode encarecer a produção em torno de 70% a 95% (MEHER.; VIDYA-SAGAR; NAIK, 2006). Além disso, a escolha da matéria-prima está associada com os aspectos geográficos, como clima e condições do solo (BORUGADDA.; GOUD, 2014). Logo, o Brasil apresenta uma posição de destaque na produção mundial de biodiesel em decorrência da diversidade de oleaginosas do país, com alta produtividade e excelente qualidade (*e.g.*, produção de soja) (PINTO *et al.*, 2005).

O primeiro levantamento da safra de grãos no Brasil no período de 2019-2020 estimada pela Companhia Nacional de Estabelecimento (Conab), aponta uma produção de 245,8 milhões de toneladas, sendo que a soja representa um total de 120,4 milhões de toneladas (CONAB, 2019), o que coloca o Brasil entre os maiores produtores mundiais de soja. De acordo com a (FIGURA 1), o total de biodiesel produzido em 2019 foi de aproximadamente 5,4 milhões m³, dos quais 3,7 milhões m³ foram produzidos por insumo de óleo de soja, seguido das gorduras bovinas (748.933 mil m³); outros materiais graxos (627.188 mil de m³); matérias-primas diversas (229.808 mil m³) e óleos de fritura residual (84.439 mil m³).

Figura 1: Matérias-primas utilizadas na produção de Biodiesel (2014-2019).

Fonte: Elaborado pelo autor (2020). (ABIOVE, 2020).

Devido a utilização da soja em grande escala no Brasil para a obtenção de biodiesel, o governo brasileiro, indústrias de biodiesel e universidades vem propondo a utilização de matérias-primas alternativas à soja tais como óleo de mamona, pinhão manso, algodão, girassol, dendê, entre outras. Portanto, por a soja ser também utilizada para outros fins como a alimentação, a pressão para o aumento do uso de terras agricultáveis para plantação de soja pode aumentar. Logo, faz-se necessária maior diversificação de fontes oleaginosas para a cadeia produtiva do biodiesel (LUZ *et al.*, 2015).

3.1.1.1 Mamona

A mamona, *Ricinus communis L.* é uma espécie originária da Ásia meridional, porém pode ser encontrada em várias partes do mundo, onde vem sendo utilizada principalmente para a extração do óleo presente na semente (RAMOS *et al.*, 2017). O óleo da mamona possui em sua composição cerca de 90% de triglicerídeos do ácido ricinoléico, o que faz apresentar propriedades diferentes em relação aos outros tipos de óleos vegetais, especialmente a sua viscosidade. O biodiesel de mamona é altamente viscoso, cerca de 7 vezes maior que diesel mineral e tem seus valores fora

dos limites permitidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (CANGEMI; SANTOS, 2010).

Laureano *et al.* (2008) realizaram a transesterificação do óleo de mamona para produzir biodiesel, utilizando uma concentração de 1% (m/m) de metóxido de sódio como catalisador, razão molar metanol/óleo 7,5:1 e variando a temperatura entre 40°C, 50°C e 60°C e obtiveram rendimentos favoráveis em torno de 98% em 2h de reação, para a temperatura mais elevada. Em relação a viscosidade cinemática os valores encontrados a 40°C situaram-se entre 14,2 e 16,6 mm².s⁻¹ o que faz com que o biodiesel de mamona puro não esteja dentro dos limites de 5,5 mm²/s estabelecido pela norma Europeia EN 14214 (2003).

3.1.1.2 Pinhão Manso

O pinhão manso *Jatropha curcas L.*, pertencente à família *Euphorbiaceae* é umas das oleaginosas que são utilizadas como matéria-prima para obtenção de biodiesel. É uma espécie nativa de áreas tropicais, amplamente distribuída no Brasil, sendo adaptada a diversas condições edafoclimáticas. Os ácidos graxos presentes no óleo de pinhão manso são semelhantes aos do óleo de soja, porém a presença de ésteres de forbol, um componente tóxico torna-se inviável utilizar esse óleo na alimentação humana (OLIVEIRA, 2014).

As sementes do pinhão manso possuem 1 a 1,3 cm de largura e 1,5 a 2,0 cm de comprimento, apresentando um teor de óleo entre 35% e 38% e constituem cerca de 53% a 79% do peso do fruto (DIAS, 2007). Dentre as oleaginosas utilizadas para a produção de óleo, o pinhão manso é umas das oleaginosas mais atraente devido ao seu alto rendimento de até 1.500 kg/ha de óleo, três vezes maior que a produção do óleo de soja (DRUMOND *et al.*, 2010). De Oliveira et al. (2010) investigaram diferentes condições reacionais para a reação de esterificação do óleo de pinhão manso. Foi observado que a utilização de 1,5% de H₂SO₄, razão molar álcool/óleo de 8:1 e tempo de reação de 60 minutos foi a condição reacional que favoreceu uma conversão igual a 72%.

3.1.1.3 Algodão

O algodão (*Gossypium hirsutum L.*), pertencente à família *Malvaceae*, é uma espécie fibrosa e oleaginosa, sendo umas das plantas mais cultivadas em todo o mundo. A cultura do algodão apresenta uma importância socioeconômica para o nordeste do Brasil. Esta oleaginosa pode apresentar um teor de óleo de 23% a 27% e com produção de 453,1 mil toneladas em 2018 (GONDIM-TOMAZ *et al.*, 2016; SEVERINO *et al.*, 2019). Em relação à composição química, o óleo de algodão é composto predominantemente por ácido linoleico (46,7%-58,2%) e palmítico (21,4%-26,4%) (CAVALCANTI MATA; ROCHA; DUARTE, 2004), o que o torna um óleo com condições químicas ideais para a produção de biodiesel. Entretanto, o óleo de algodão é mais destinado para a produção de alimentos.

Quanto à produção de biodiesel a partir do óleo de algodão, Dantas *et al.* (2006) produziram biodiesel através da reação de transesterificação do óleo de algodão e obtiveram uma conversão de 98,6% do óleo em ésteres etílicos, apresentando as características físico-químicas: índice de acidez de 0,55 mg KOH/g, densidade de 0,876 g/cm³ a 20 °C e índice de saponificação de 199 mg KOH/g. Apesar de ser a quinta oleaginosa mais produzida mundialmente, os algodões contêm gossipol, um pigmento presente na sua semente, o qual pode acarretar o aumento da acidez do óleo e, conseqüentemente, pode reduzir o rendimento do biodiesel obtido via reação de transesterificação (CAVALCANTI; ROCHA; DUARTE, 2004).

3.1.1.4 Girassol

O Girassol (*Helianthus annuus L.*) é uma das principais culturas de oleaginosas no mundo, cuja produtividade média mundial é de cerca de 1300 kg/ha e com teor de óleo em torno de 45%. O girassol apresenta boa adaptação a varrições climáticas, podendo suportar longos períodos de estresse hídrico (DANTAS, 2006). Em relação ao óleo de girassol, este apresenta alto teor de ácidos graxos insaturados, linoléico (63,71%), oléico (24,43%) e palmítico (6,80%) (OLIVEIRA, 2004).

As boas características físico-químicas do seu óleo, rendimento em larga escala e elevada qualidade fazem com que o óleo de girassol seja uma boa alternativa para a geração de biodiesel (TAVARES, 2009). Entretanto, a baixa produtividade

desta planta, quando comparado à produtividade da soja, bem como a utilização deste óleo na alimentação humana são alguns dos obstáculos que impedem a utilização em larga escala do óleo de girassol na produção de biodiesel. Outra grande dificuldade para a inclusão do girassol na cadeia produtiva é devido ao alto investimento tecnológico no processamento de seus grãos em decorrência da sua cerosidade (LIMA, 2016). Quando utilizado para a produção de biodiesel, são obtidos baixos rendimentos (e.g., 70%), com o uso da reação de transesterificação (Ventura *et al.*, 2010).

3.1.1.5 Dendê

O dendezeiro é uma oleaginosa nativa da África, pertencente à família das *Arecaceae*, chegando a ter 15 m de altura. Apresenta grande cultivo no Brasil, especialmente na região Amazônica e seu principal produto é o óleo de palma ou dendê (PÁDUA, 2012). De acordo com o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USADA) os maiores produtores de óleo de palma são Indonésia e Malásia, com 52,78 % e 32,84%, respectivamente. O Brasil ocupa a 11ª posição com 0,58% com produção de 340 mil toneladas (USDA, 2016). Dentre os óleos mundialmente utilizados na produção de biodiesel, o óleo de dendê é o que apresenta maior produtividade para esta finalidade, chegando a atingir 8.000 kg de óleo ha/ano, enquanto a soja e mamona aproximam-se de 500 kg/ha e 700 kg/ha (BARCELOS *et al.*, 2015).

Ali e Tay (2013) realizaram a transesterificação do óleo de palma utilizando metanol e hidróxido de potássio como catalisador. Os principais parâmetros considerados para a reação foram a razão molar metanol: óleo, tempo e temperatura. Em seus estudos, observaram que às condições reacionais de uma razão molar metanol: óleo de 6:1, em 60 minutos e temperatura de 60°C proporcionaram um biodiesel com rendimento de aproximadamente de 88% em ésteres. O fracionamento do óleo de palma produz a oleína de palma, a qual aumenta a acidez do óleo, o que faz necessário realizar uma reação de esterificação para obter maior conversão em ácidos graxos ésteres metílicos/etílicos (BARRIUSO; ASTIASARÁN; ANSORENA, 2013).

Portanto, a utilização de diferentes oleaginosas para a produção do biodiesel traz vantagens, tais como: redução de custos logísticos, desenvolvimento local, geração de mão de obra e aproveitamentos de culturas regionais (SANLI; CANAKCI; ALPTEKIN, 2014). Uma das principais questões na indústria do biodiesel é o emprego de oleaginosas que não tenham competição com a indústria alimentícia (BANKOVIC-ILIC *et al.*, 2014).

3.2 Fontes alternativas de óleo para indústria de biodiesel

De acordo com Suarez *et al.* (2009), um dos principais desafios na produção de biocombustíveis é o emprego de matérias-primas que atendam às necessidades energéticas, sem alterar a geração de alimentos. Em virtude disso, diversos autores vêm estudando o possível potencial de fontes alternativas de matérias-primas para a indústria do biodiesel. Uma dessas alternativas são os óleos e gorduras residuais.

3.2.1 Óleo e gorduras residuais para produção de biodiesel

Os óleos e gorduras residuais são considerados uma alternativa promissora para a síntese de biodiesel devido ao baixo custo e alta disponibilidade, além de não competir com a indústria alimentícia (DE AZEREDO, 2012). Esses resíduos são resultantes de processamentos de óleos em ambiente domiciliar, comercial e industrial. Dentre todos os processos de preparação de alimentos, a fritura é o método mais comum utilizado nas residências, em restaurantes e estabelecimentos, por proporcionar sabor aos alimentos. Na fritura, os óleos chegam em torno de 60°C – 120°C por longos períodos de tempo e, por razões econômicas, são reutilizados (TALEBIAN-KIAKALAIEH; AMIN, 2013).

Algumas mudanças são observadas na estrutura química dos óleos em decorrência da sua exposição à altas temperaturas, como aumento da viscosidade, tendência da gordura a apresentar espuma, mudança do calor específico e da cor. As principais reações que ocorrem em decorrência do processo de fritura é oxidação (rancidez oxidativa e hidrolítica) e polimerização (TALEBIAN-KIAKALAIEH; AMIN, 2013). A rancidez oxidativa ocorre nos lipídeos, produzindo ácidos graxos livres, hidroperóxidos e peróxidos. A taxa de reação de oxidação é influenciada por tempo

de exposição, tipo de óleo, luminosidade, temperatura e quantidade de oxigênio (KOH; SURH, 2015).

A rancidez hidrolítica é uma reação química na qual uma molécula de água quebra uma ou mais ligações químicas. A hidrólise pode afetar positivamente ou negativamente as características do óleo residual e água proveniente dos alimentos aumenta o teor de acidez do óleo (SAGUY, 2003). Em decorrência das altas temperaturas, o óleo tende a sofrer o processo de polimerização, ocasionando na formação de compostos polares não voláteis. Esses compostos aumentam a viscosidade, reduz a transferência de calor, aceleram a degradação do óleo e possibilitam a produção de espuma e a alteração de cor (CHOE; MIN, 2007).

Apesar de apresentarem características indesejáveis para a produção de biodiesel, como a presença de ácidos graxos livres e água, a utilização de óleo residual na indústria de biodiesel pode trazer alguns benefícios, tais como o baixo custo da matéria-prima, a não necessidade do uso de processo de extração de óleo e por propor destinação correta desse resíduo, que geralmente é descartado de forma imprópria na rede de esgoto (*e.g.*, boa parte indo parar nas caixas de gorduras) e no meio ambiente, ocasionando vários impactos ambientais (WUST, 2004). Portanto, a utilização de óleos e gorduras residuais pode promover tanto a manutenção de um ambiente ecologicamente equilibrado quanto à redução dos custos com matéria-prima para biodiesel.

De acordo com a norma NBR 8160 (ABNT,1999), a caixa de gordura é um dispositivo com capacidade de reter óleos, gorduras e graxas (de origem vegetal ou animal) encontrados em efluentes provenientes de estabelecimentos comerciais, públicos ou residenciais e frequentemente são utilizados no tratamento prévio de efluente que apresenta gordura em sua composição. A separação do material flutuante (óleos e gorduras) do sedimentáveis (restos de alimentos) ocorre através da gravidade do fluxo devido à instalação de um filtro de gordura, que impede à passagem do material lipídico nas redes de esgoto sanitário (LONG *et al.*, 2012; HUSAIN *et al.*, 2014).

Os efluentes gerados em restaurantes são constituídos de proteínas, carboidratos e material lipídico (óleos e graxas) em decorrência da preparação dos alimentos, além da presença de compostos químicos alcalinos e/ou ácidos (sabões, detergente) proveniente da limpeza das louças e materiais de cozinha (GURD *et al.*,

2019). De acordo com Oliveira et al. (2014), o material retido na caixa de gordura é denominado de espuma e a acumulação deste material ao longo do tempo nas estações de tratamento apresentam potencial como matéria-prima para a produção de biodiesel. Cerca de 20% do lodo nas estações de tratamento são constituídos por materiais gordurosos (óleos e graxas) os quais podem ser convertidos em ésteres de ácidos graxos.

Entretanto, o material possui um alto teor de ácidos graxos livres. Aguilargarnica *et al.* (2014) coletou a espuma da caixa de gordura de uma estação de tratamento de esgoto e obteve um percentual de 78,47% de ácidos graxos livres. Para que seja considerado como uma matéria-prima alternativa para a produção de biodiesel, os óleos e gorduras residuais geralmente devem passar por etapas de pré-tratamento e purificação a fim de remover impurezas e diminuir a acidez. (COSTA *et al.*, 2007).

3.2.2 Impactos ambientais da má gestão do óleo residual

O descarte e a destinação adequada de óleos residuais e de rejeitos graxos presentes em caixas de gorduras tem sido uns dos principais problemas a serem solucionados pela gestão de resíduos sólidos (LAGO, 2013). No Brasil, estima-se que a quantidade de óleos residuais produzida seja de 3 bilhões de litros, porém apenas 2,5% é reaproveitado. O resto é descartado pela população e indústrias em corpos hídricos, redes de esgoto ou solo (FILHO *et al.*, 2013).

De acordo com Kunzler e Schirmann (2011), o óleo utilizado em processos de fritura sofre intensa degradação em sua composição química em decorrência das elevadas temperaturas no processo. Em geral, quando não pode mais ser utilizado em processo de fritura, esses resíduos domésticos e industriais são destinados as redes de esgotos. Quando descartado no ralo da pia, o óleo de fritura e gorduras ocasionam mal cheiro e danos aos sistemas de esgoto de drenagem. Em contato com recursos hídricos, o resíduo sendo mais leve e menos denso que à água possibilita a formação de uma barreira que prejudica à entrada de luz solar, reduzindo a oferta de oxigênio e alterando a cadeia alimentar aquática, o que pode ocasionar um desequilíbrio ecológico (OLIVEIRA; AQUINO, 2010).

De acordo com GOMES *et al.* (2013) o despejo de óleos residuais em redes de esgotos traz danos estruturais tais como: entupimentos de tubulações e caixas de gorduras, resultante da mistura entre o óleo e a matéria orgânica; obstrução de bocas de lobo decorrente do acúmulo de resíduos sólidos. Para serem removidos são utilizados produtos químicos como bicarbonato de sódio, os quais podem aumentar o custo do tratamento dos efluentes. Todos esses problemas ocasionam pressões no sistema de coleta do esgoto e aumentam a possibilidade de infiltração do esgoto (contendo óleo residual) no solo, com possível contaminação do lençol freático e diminuição da permeabilidade do solo (GOMES, 2013).

A falta de informação e a ausência de um sistema de coleta desses óleos residuais, intensifica o despejo impróprio desses resíduos no meio ambiente (ROSENHAIM, 2009). Botelho (2012) assegura que a educação ambiental é a principal ferramenta para sensibilizar a população sobre as consequências da destinação incorreta de óleos de frituras, além de promover suas vantagens quando descartado corretamente. A reciclagem de óleos residuais além de minimizar alterações não desejadas no ambiente apresenta um valor econômico, sendo matéria-prima na produção de biocombustíveis, sabões, tintas e vidros (REIS; ELLWANGER; FLECK, 2007).

3.3 Impactos ambientais positivos e negativos do biodiesel

A aplicação de fontes renováveis para a produção de energia está se consolidando devido aos impactos ambientais causados em decorrência do processo de produção e do consumo de combustíveis fósseis (MOTA *et al.*, 2009; GREENE *et al.*, 2006). Logo, o Brasil tem incentivado a substituição do combustível fóssil pelo uso dos biocombustíveis, especialmente o biodiesel, visando reduzir a emissão de poluentes atmosféricos que intensificam o efeito estufa (MOTA *et al.*, 2009).

Uma das principais vantagens do uso de biodiesel está na redução das emissões de CO₂, uma vez que este gás será removido da atmosfera no processo de fotossíntese pelas plantas oleaginosas. Barnwal e Sharma (2005) estudaram a combustão do petróleo e do biodiesel e observaram uma redução de cerca de 50% de monóxido de carbono e hidrocarboneto quando biodiesel foi utilizado. Além disso,

a fuligem foi reduzida em 60%, os gases aromáticos em 15% e não ocorreu a emissão de dióxido de enxofre (SO₂).

Em relação à contaminação do solo por combustíveis Lapinskiené *et al.* (2006) realizam estudos toxicológicos em amostras de solos contaminados com biodiesel e diesel e concluíram que o biodiesel não apresenta toxicidade ao solo em concentrações até 12% v/v diferentemente do diesel que apresenta toxicidade quando a sua concentração é superior a 3% v/v. O estudo também determinou que o nível de biodegradação do biodiesel foi de 80% contendo materiais que podem servir como fonte de energia para os micro-organismos presentes no solo.

Além de não causar tantos impactos negativos no meio ambiente, quando comparado com combustíveis de petróleo, o biodiesel possui impactos positivos econômicos. Silva e Lino (2008) indicam que o biodiesel é um produto relevante para o Brasil, podendo tornar o país energeticamente independente. Plaza *et al.* (2009) afirmam que a produção de biodiesel é estratégica para a nação, tendo a capacidade de promover uma revolução no setor primário, permitindo a criação de empregos e renda, além de permitir que o Brasil consiga atingir as metas propostas pelo Protocolo de Quito, através do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL).

Apesar desses benefícios citados acima, o biodiesel apresenta algumas desvantagens, as quais estão associadas ao aumento da emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x) em decorrência da combustão em motores de combustão interna. Além disso ainda apresentam um elevado custo de produção, sendo necessária a utilização de subsídios e a principal matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel no Brasil ainda é a soja, o que pode ocasionar conflito entre interesses da indústria de alimentação e a de biocombustível. O aumento do uso desta oleaginosa pode causar o aumento da produção de grãos para os biocombustíveis, o que aumenta a pressão pelo uso do solo e de maiores quantidades de água (VILLELA, 2014).

3.4 Processos de obtenção de Biodiesel

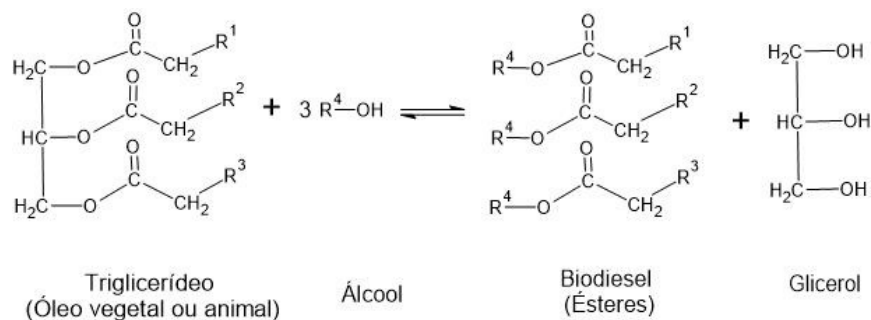
Os principais meios de obtenção do biodiesel são por meio das reações de transesterificação e esterificação. A rota tecnológica mais utilizada em escala industrial é a transesterificação metálica na presença de um catalisador alcalino, onde

um conjunto de ésteres de ácidos graxos são misturados com metanol, na presença de um catalisador, originando o biodiesel (ADEWALE; DUMONT, M. J.; NGADI, 2015).

3.4.1 Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação (Figura 2) ou alcóólise consiste na interação entre as moléculas de triglicerídeos e álcool (metanol ou etanol) para formar ésteres e glicerol como subproduto, na presença de um catalisador básico. Para aumentar o rendimento e promover o deslocamento do equilíbrio da reação em direção à produção dos ésteres alquílicos, a reação normalmente é feita em excesso de álcool em uma razão molar de 6:1 de álcool: óleo para ser mais fácil a separação dos produtos (ENWEREMADU; MBARAWA, 2009).

Figura 2: Reação de transesterificação.



Fonte: Do Autor (2020).

A transesterificação baseia-se em uma série de reações consecutivas. A primeira etapa é a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, depois à conversão de diglicerídeos em monoglicerídeos e por fim de monoglicerídeos para éster e glicerol produzindo uma molécula de éster para cada etapa da reação (BORGES; DÍAS, 2012). O subproduto formado é o glicerol, líquido incolor (após purificação) com alto ponto de ebulição e alta viscosidade. O glicerol é bastante útil na indústria alimentícia como umectante e emulsificante e na indústria farmacêutica para a composição de medicamentos e cosméticos (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007).

De acordo Benavides e Diwekar (2012) o rendimento e a velocidade da reação de transesterificação podem ser afetados por fatores tais como: temperatura e tempo da reação, razão molar álcool e óleo, tipo e quantidade de catalisador ou óleo usado

e velocidade de agitação dos reagentes. Esses critérios são de extrema importância e suas modificações causam mudanças na qualidade do biodiesel, além de impulsionar a formação de produtos indesejáveis como o sabões e emulsões.

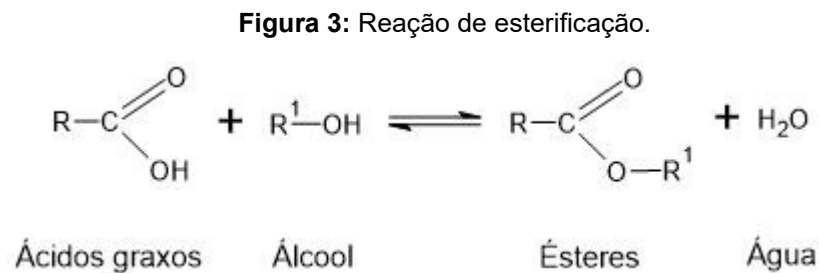
Gendy *et al.* (2015) realizaram a transesterificação do óleo residual para produzir biodiesel. No estudo, o teor de acidez do óleo era de 1,04 mg KOH/g. Os autores obtiveram biodiesel com rendimento de 99% em ésteres com uma razão metanol: óleo de 7,5:1, 0,875 % de KOH, temperatura de 52,7°C em 77 min e agitação mecânica de 266 rpm. Banerjee e Ramakrishnan (2014) estudaram o efeito da variação da razão molar metanol: óleo na reação de transesterificação do óleo residual. O experimento foi realizado com as proporções molares metanol: álcool variando entre 1:3; 1:6; 1:12 e 1:15. Os melhores rendimentos de conversão em ésteres foram obtidos com uma razão molar metanol: óleo de 1:15, a 55°C, 0,69 % de NaOH em 90 min.

Barros *et al.* (2019) produziram biodiesel a partir da espuma proveniente de caixas de gordura do esgoto doméstico. Por apresentar elevada concentração de água à amostra foi submetida a um pré-tratamento para a remoção do líquido, ficando exposta a luz solar por 15 dias. Para a produção de biodiesel foi utilizado 10g da espuma desidratada, 50 ml de hexano para diminuir a solubilidade do material. Por fim foi adicionado 152 ml de metanol, 7,6 ml de H₂SO₄, a 70°C e 8h sob agitação, obtendo taxa de conversão em ésteres de 82,9%. Dentre os resultados obtidos, os autores concluíram que há possibilidade da utilização de matérias graxos resultantes do esgoto doméstico para a produção de biodiesel.

Barão *et al.* (2014) analisou a produção de biodiesel através da espuma descartada em redes de distribuição de esgoto doméstico pelo processo de transesterificação ácida e básica. As amostras foram coletadas e submetidas a processos de aquecimento, decantação e filtração a vácuo para remoção dos sólidos grosseiros. Em seguida, foram adicionadas 3 alíquotas de 50 ml de n-hexano com 50 ml de solvente e com uma agitação de 30 m para a remoção da gordura de interesse. Os autores obtiveram rendimento de conversão em ésteres de 71% para a transesterificação básica e 65% contribuem para a produção de biocombustíveis.

3.4.2. Reação de Esterificação

Esterificação (Figura 3) é a reação química entre um ácido graxo com um álcool, levando a formação de um conjunto de ésteres alquílicos e água na presença de catalisadores ácidos homogêneos ou heterogêneos (LOTERO *et al.*, 2005). A reação de esterificação é de caráter reversível e o progresso da mesma dependerá do deslocamento do equilíbrio químico para a formação dos produtos, através da otimização de seus parâmetros tais como: quantidade de catalisador e de reagentes, razão molar álcool: óleo ou temperatura (VIEIRA, 2011).



Fonte: Do autor (2020)

Comumente é usado a esterificação quando a matéria-prima apresenta altos teores de ácidos graxos, ao invés da transesterificação (ENDALEW, KIROS, ZANZI, 2011). Em geral são usados catalisadores ácidos como o ácido sulfúrico e ácido clorídrico. Oliveira (2013) realizou a esterificação do óleo de pinhão manso (um óleo que possui elevado índice de acidez) e obteve resultados desejáveis, como a redução do índice de acidez de 14% para 1,5% com o uso de etanol como reagente e ácido sulfúrico como catalisador.

Há uma tendência da utilização do processo de produção de biodiesel através do uso da esterificação devido à busca por oleaginosas alternativas ao óleo de soja. Como a maioria das alternativas é composta por óleo com alta acidez, este método torna-se promissor. Dentre estas alternativas o óleo residual vem sendo muito utilizado para a produção de biodiesel por ser economicamente acessível em relação as oleaginosas comerciais, apesar de apresentar elevados índices de acidez.

Khiratkar *et al.* (2018) obteve rendimentos favoráveis acima de 95% utilizando um líquido iônico como catalisador e metanol como álcool. Reações de esterificações são amplamente utilizadas por permitir o uso de matérias-primas residuais, além de reduzir a ocorrência da formação de sabões (DE OLIVEIRA *et al.*, 2010).

Liu, McDonald e Wang (2010) produziram biodiesel de óleo residual com um alto teor de ácidos graxos. O estudo consistiu em duas etapas: a primeira foi uma esterificação por meio de uma catálise ácida seguida de uma transesterificação alcalina por um aquecimento de radiofrequência (RF). Os autores conseguiram reduzir o teor de acidez do óleo de fritura de 68,2 mg KOH/g para 1,64 mg KOH/g utilizando 3% de H₂SO₄, razão molar metanol: óleo de 1: 0,8 em 8 minutos no aparelho de radiofrequência. Por fim realizaram a transesterificação obtendo rendimento de conversão em ésteres de 98,8% utilizando 0,91% de NaOH, razão molar metanol: óleo de 14,2:1 a 5 min por aquecimento a radiofrequência.

Aworanti *et al.* (2019) produziram e compararam o rendimento do biodiesel por meio do óleo residual vegetal e óleo de palma residual utilizando hidróxido de potássio (KOH) como catalisador. Os óleos de frituras foram submetidos ao processo de esterificação a 60°C; 0,14 ml de H₂SO₄; 55 ml de metanol, 800 rpm em 60 min, reduzindo o teor de acidez do óleo residual vegetal de 5 mg KOH/g para 0,13 mg KOH/g e do óleo de palma de 14,25 mg KOH/g para 0,29 mg KOH/g. Por fim obtiveram rendimento do biodiesel de óleo de fritura vegetal de 97% e para óleo de palma residual de 90% com uma razão metanol: óleo de 12:1; a 60°C; 1,5 % de KOH e tempo de reação de 150 min.

Menezes (2014) produziu biodiesel a partir de três fontes de óleos residuais: óleo de soja usado em fritura, gordura de porco proveniente do cozimento da carne suína e de uma amostra de caixa de gordura. Para reduzir o teor de acidez dos óleos, houve um pré-tratamento das amostras na presença de 1% de H₂SO₄; 70 ml de metanol; em 2h; a 60°C. Por apresentar teor de acidez de 175,6 mg KOH/g, amostra da caixa de gordura foi submetida apenas a reação de esterificação a fim de evitar a saponificação, obtendo um rendimento de 70,8%. Por fim foi realizada a transesterificação do óleo de soja utilizado em fritura e da gordura suína obtendo rendimento de conversão em ésteres de 86,6% e 90,6%, respectivamente, utilizando 1% de KOH; 40% v/m de metanol; a 60°C; em 2h sob agitação.

3.5. Catalisadores

Catalisadores são substâncias químicas que aceleram a velocidade da reação química sem ser consumido no processo. Nos processos de obtenção do biodiesel, é necessário o uso de catalisadores para diminuir a energia necessária para que a reação ocorra (ASAKUMA, 2009). Dois tipos principais de catalisadores são utilizados na indústria de biodiesel: catalisadores homogêneos e catalisadores heterogêneos. A catálise homogênea acontece quando o reagente e o catalisador estão na mesma fase. A catálise heterogênea ocorre quando o reagente e o catalisador estão em fases distintas.

3.5.1 Catalisadores homogêneos básicos

Os catalisadores homogêneos alcalinos são os mais utilizados na cadeia produtiva do biodiesel, especialmente na transesterificação por apresentar baixo custo, proporcionar melhores rendimentos reacionais quando comparado com outros tipos de catalisadores. Os mais utilizados industrialmente são: hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) devido ao baixo custo e alta disponibilidade no mercado e por proporcionar altos rendimentos em biodiesel (KULKARNI; DALAI, 2006).

Shen *et al.* (2011) aplicaram catalisador alcalino (NaOH) em um processo de obtenção de biodiesel utilizando óleo vegetal e metanol como reagentes. Em seus estudos, foi observada redução de custos e de energia de 26% e 20%, respectivamente, quando se utilizou catalisadores básicos de baixo custo para acelerar a velocidade da reação. Além disso, foi possível a redução molar da proporção metanol: óleo em 40% (devido a reciclagem do metanol). Rabu, Janajreh e Honnery (2013) realizaram a transesterificação do óleo residual com teor de acidez de 0,24 mg KOH/g usando o hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador. As reações foram conduzidas a temperatura de 60°C; com agitação de 400 rpm, variando a concentração molar de álcool, concentração de catalisador e tempo de reação e obtendo conversão máxima de aproximadamente 95% em ésteres.

Encinar, Gonzales e Rodríguez-Reinares (2005) utilizaram diferentes tipos de catalisadores tais como: hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, metóxido de sódio

e metóxido de potássio para a transesterificação metílica do óleo de fritura. Foram testadas diferentes condições reacionais, cuja temperatura variou entre 25-65°C; razão molar metanol: óleo de 3:1 a 9:1 e o tipo de catalisador foram modificados para encontrar a condição que proporcionasse maior conversão do óleo a biodiesel. Os melhores rendimentos em ésteres metílicos foram obtidos utilizando proporção metanol: óleo de 6:1; a temperatura de 65°C e hidróxido de potássio como catalisador.

Apesar de proporcionar melhores rendimentos na transesterificação, o uso de catalisadores homogêneos básicos deve ser limitado às matérias-primas que apresentam teor de ácidos graxos menor que 0,5 %, o que torna o uso de óleos e gorduras residuais um substrato de baixa eficiência para produzir biodiesel utilizando esse processo (FERNANDES *et al.*, 2014). Nesse processo, é fundamental que os ácidos graxos livres sejam neutralizados, pois os mesmos podem reagir com catalisadores básicos formando sabão e emulsões, o que dificulta a separação do glicerol e purificação do biodiesel (BORGES; DÍAS, 2012). Além disso, o processo de lavagem do biodiesel necessita de grandes quantidades de água, encarecendo o tratamento de águas residuais e reduzindo a sustentabilidade do processo (SEMWAL *et al.*, 2011).

3.5.2 Catalisadores homogêneos ácidos

Devido às limitações do uso de catalisadores alcalinos alguns métodos foram propostos para diminuir o teor de ácidos graxos livres presentes nos óleos residuais como por exemplo: a destilação a vapor e a esterificação ácida. Entretanto, a destilação a vapor empregada para reduzir a acidez dos óleos residuais necessita de altas temperaturas, além de apresentar baixa eficiência. Nesse sentido, a esterificação ácida consiste em uma boa alternativa quando se tem como objetivo a redução do teor de ácidos graxos antes da transesterificação do biodiesel (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

A aplicação da catálise ácida seguida da alcalina resolve os impasses da saponificação e da hidrólise de triglicerídeos, além de garantir um biodiesel de melhor qualidade. A esterificação ácida pode ser utilizada quantas vezes for necessária para garantir à redução do teor de acidez. Após à redução para valores menores que 1%, a transesterificação alcalina pode ser realizada logo em seguida. Os catalisadores

mais utilizados no processo são o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl) (DIB, 2010).

Charoenchaitrakool e Thienmethangkoon (2011) utilizaram ácido sulfúrico como catalisador no pré-tratamento do óleo residual para a produção de biodiesel e concluíram que as melhores condições para reduzir a acidez foram com razão molar metanol: óleo 6:11; 0,68% de H_2SO_4 ; a $51^\circ C$ e tempo de reação de 1h. Logo em seguida, realizaram a transesterificação alcalina obtendo taxa de conversão em ésteres de 90,56% com razão molar metanol/óleo 6:1; 1% de KOH; a $51^\circ C$ em 1h de reação.

Os catalisadores ácidos não são comercialmente usados devido ao fato de necessitar grandes quantidades de catalisador, maiores proporções molares de álcool/óleo, problemas relacionados a corrosão de equipamentos, dificuldades de separação e purificação do biodiesel, além de apresentar maior tempo de reação para se obter rendimentos favoráveis (JACOBSON *et al.*, 2008).

3.6. Catalisadores heterogêneos

Um dos gargalos da indústria do biodiesel é o processo de purificação do biodiesel e o tratamento dos efluentes gerados no processo devido à utilização de catalisadores homogêneos, o que gera impacto no preço da produção do biodiesel (VYAS; VERMA; SUBRAHMANYAM, 2010). As aplicações de catalisadores heterogêneos possuem vantagens em relação à catálise homogênea, pois em processos catalíticos heterogêneos a separação e purificação do biodiesel são facilitados, produtos com elevado grau de pureza são obtidos e os catalisadores podem ser reutilizados. Além do fato destes catalisadores não serem corrosivos e reduzirem as etapas necessárias de lavagem no final do processo e a quantidade de efluentes gerada (ZHANG *et al.*, 2010).

Na produção de biodiesel por meio da catálise heterogênea, a etapa de separação e purificação do produto é simples, realizada por meio da filtração ou centrifugação, para a separação do catalisador e depois por meio da evaporação do álcool não reagido obtendo-se um biodiesel com alto grau de pureza (KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY, 2006). Apesar das vantagens citadas acima o potencial dos catalisadores heterogêneos está relacionado à presença de sítios ativos e a

estabilidade desses catalisadores nas condições reacionais utilizadas (ZHANG *et al.*, 2010; CORDEIRO *et al.*, 2011).

3.6.1 Catalisadores heterogêneos básicos

Os principais catalisadores básicos utilizados para produção de biodiesel são os óxidos metálicos Óxido de cálcio (CaO) e Óxido de magnésio (MgO); argilas e hidrotalcitas (BORGES; DÍAS, 2012). A utilização do óxido de cálcio como catalisador tem ganhando destaque devido à baixa solubilidade do catalisador no metanol, alta dissociação e por ser produzido por fontes economicamente viáveis como calcário e hidróxido de cálcio (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009). Esses catalisadores são aplicados em matérias-primas que apresentam alto grau de pureza e baixo teor de água e ácidos graxos, porém tem principal desvantagem é a lixiviação dos sítios ativos depois das reações; o que sua atividade catalítica (LEE ADAM, 2015).

Yahya *et al.* (2016) utilizaram titanato de cálcio (CaTiO₃) para a transesterificação do óleo de fritura, cujo teor de acidez e de água eram de 3,75 mg KOH/g e 0,20%, respectivamente. Os autores obtiveram taxa de conversão em razão molar metanol: óleo de 3:1; 0,2 % de catalisador; a 65°C em 1h. Nakatani *et al.* (2009) aplicaram óxido de cálcio proveniente da calcinação do carbonato de cálcio a 700 °C, para a transesterificação do óleo de soja e obteve rendimento de 99% em ésteres, utilizando 20% de catalisador, razão molar metanol: óleo de 6:1; a 65°C em 4h.

3.6.2. Catalisadores heterogêneos ácidos

Os catalisadores heterogêneos ácidos possuem algumas vantagens típicas da classe dos catalisadores ácidos tais como: não ser afetado pela presença de ácidos graxos livres no óleo, o que facilita o uso de matérias-primas economicamente acessíveis; reações de esterificação e transesterificação simultâneas; redução de etapas do processo de lavagem (minimizando a contaminação do biodiesel devido a facilidade de separação do produto) e por permitir que os catalisadores possam ser facilmente reaproveitados (GUO *et al.*, 2012). Entretanto, devido à menor atividade do catalisador sólido ácido, são necessárias temperaturas mais altas e maior consumo de energia para seja obtido um rendimento satisfatório em biodiesel (SANLI; CANAKCI; ALPTEKIN, 2014).

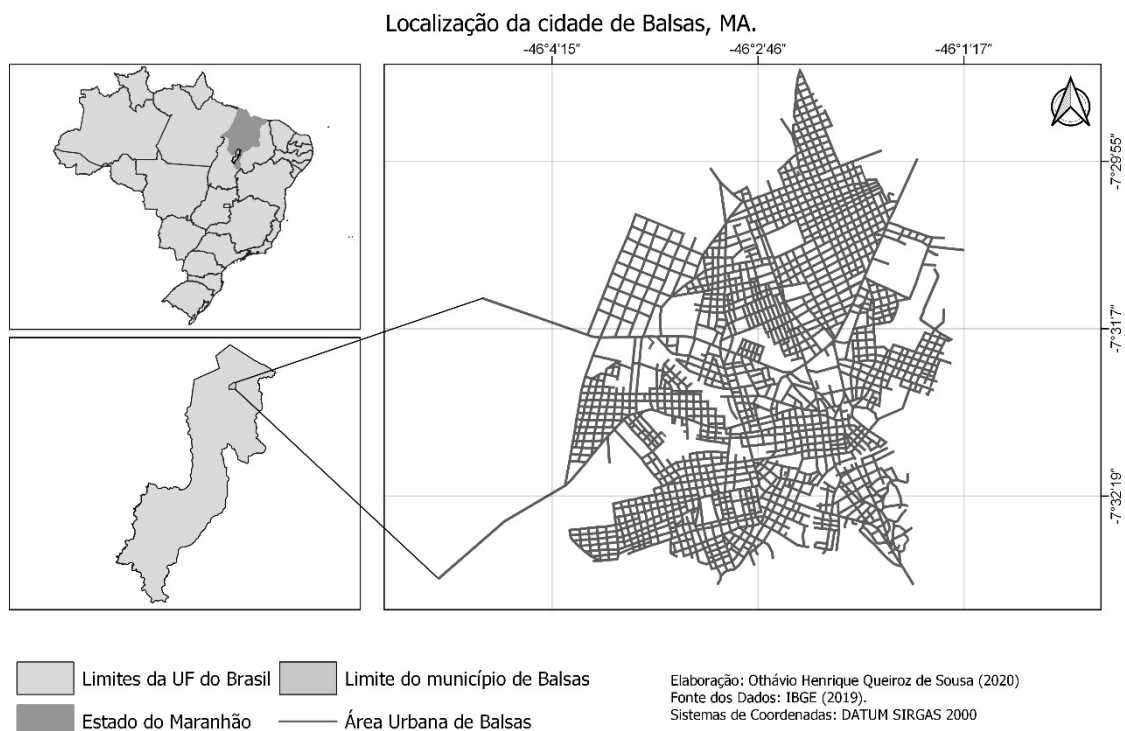
Corro *et al.* (2011) realizaram o processo de produção do biodiesel em duas etapas. A primeira, foi realizada a esterificação do óleo residual com um teor de 11,69% de ácidos graxos livres com o metanol e SiO_2 como catalisador. As condições na primeira etapa foram: uma proporção metanol/álcool de 30:1, em uma temperatura de 40-70°C, 2% a 8% de catalisador e com um tempo de reação entre 1h a 8h. Já a segunda etapa foi feita a transesterificação, utilizando o metanol e NaOH como catalisador. Nesse estudo, as melhores condições da transesterificação foram em 4% de catalisador, a 70°C e 4h de reação. No final das duas etapas, foi obtido uma conversão de 99,56% em éster.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Caracterização da área de estudo

O presente estudo foi-se realizado no município de Balsas (FIGURA 4) ($07^{\circ} 31' 58''$ S; $46^{\circ} 02' 09''$ O) localizado na mesorregião sul Maranhense do Estado do Maranhão cidade de Balsas, possui população de 93.511 habitantes - MA IBGE/2017 de área de 13 141,637 km², uma atitude de 283 m, com clima tropical Aw, a temperatura varia de 23°C a 40°C e com precipitação anual aproximadamente de 1190 mm. De acordo com AESBE- Associação Brasileira das Empresas Estaduais de Saneamento, apesar de alta cobertura urbana na distribuição de água, o município possui alto índice de perdas de água (63%) e não possui sistema público tratamento de águas residuais.

Figura 4: Mapa de localização da cidade de Balsas-MA.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.2 Questionário sobre a gestão de óleo residual em restaurantes e padarias de médio ou grande porte da cidade de Balsas-MA.

Para conhecer a situação sobre a gestão de consumo e descarte de óleos e gorduras residuais em estabelecimentos alimentícios na cidade de Balsas-MA foi aplicado o questionário estruturado com visita presencial em 8 estabelecimentos comerciais (restaurantes e/ou lanchonetes). O questionário pode ser observado no Apêndices 1.

4.3 Procedimentos metodológicos

O óleo residual e a gordura da caixa de gordura (uma amostra para cada), ambos do mesmo estabelecimento foram coletados com o uso de recipientes de plástico e com o uso de equipamentos de proteção individual adequados. Para a coleta do óleo residual, foi disponibilizado um recipiente de plástico de 2L e com tampa para o empreendimento. Este recipiente ficou na cozinha do empreendimento e foi coletado após um mês ou até ser preenchido, o que ocorreu primeiro. Em relação à coleta dos materiais graxos das caixas de gordura, as amostras foram coletadas diretamente da caixa de gordura (FIGURA 5) com o uso de um recipiente de plástico de 2L e as mesmas foram colocadas em um recipiente de vidro de 2L.

Figura 5: Coletas de resíduos oleosos da caixa de gordura.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

As amostras foram transportadas a temperatura ambiente para o laboratório de Química da Universidade Federal do Maranhão, Campus Balsas para ser purificadas e analisadas. A purificação dos materiais graxos foi realizada seguindo as seguintes etapas: filtração à vácuo com o uso de papel de filtro quantitativo (FIGURA 6), remoção do excesso de água por meio de separação com uso de funil de decantação; dissolução do material graxo com o uso de n-hexano; separação em um funil de decantação; a parte contendo n-hexano foi separada e o solvente foi removido com uso de um sistema de destilação simples. Em relação ao óleo residual à purificação foi feita apenas com o uso de um sistema de filtração a vácuo para a remoção de impurezas e restos de alimentos.

Figura 6: Filtração a vácuo da amostra de materiais graxos da caixa de gordura.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.4 Análise do Óleo

4.4.1 Índice de Saponificação

O Índice de Saponificação (IS) expressa a quantidade de hidróxido de potássio em mg necessária para saponificar 1g de óleo ou gordura. Esta análise foi feita de acordo com *American Society for Testing and Materials (ASTM) D5558-95 (2017)*. Foram adicionados 2 g da amostra de óleo purificada a um Erlenmeyer e a este foram adicionados 25 mL de solução etanólica de KOH 0,5 mol/L. Esta mistura foi colocada

em aquecimento sob refluxo por 1 h. Após este tempo foi adicionado 1 mL de fenolftaleína e foi feita a titulação com HCl 0,5 mol/L até atingir uma tonalidade amarelada. Esta análise foi feita uma vez para cada amostra de óleo e de biodiesel. O Índice de saponificação foi calculado de acordo com a equação 1:

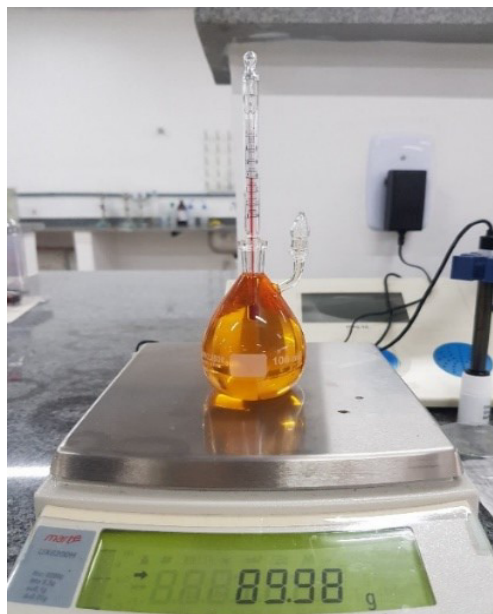
$$\text{Índice de saponificação (g KOH/g)} = \frac{(B - A) \cdot N_{HCl} \cdot PM_{KOH}}{\text{massa}_{\text{amostra}} (g)} \quad \text{Equação (1)}$$

onde: A = volume de HCl utilizado na titulação do branco (mL); B = volume de HCl utilizado na titulação da amostra (mL); N_{HCl} = Normalidade da solução de HCl; PM_{KOH} = Peso molecular do KOH.

4.4.2 Densidade Específica

A densidade específica do óleo purificado foi determinada de acordo com a *American Oil Chemists Society* (AOCS) Official Method Cc 10c-95 (2017) o qual consiste no uso de um picnômetro a 20°C (FIGURA 7). Esta análise foi feita uma vez para cada amostra de óleo e de biodiesel.

Figura 7: Análise da densidade através de picnômetro.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

4.4.3 Índice de Acidez

O Índice de acidez é a quantidade de hidróxido de potássio em mg necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de amostra de óleo. Esta análise foi determinada de acordo com a AOCS Official Method Te 2a-64 (2017) O índice de acidez foi calculado de acordo com a equação 2:

$$\text{Índice de acidez (mg KOH/g)} = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot N_{\text{KOH}} \cdot PM_{\text{KOH}}}{\text{massa}_{\text{amostra}}(\text{g})} \quad \text{Equação 2}$$

onde: V_{KOH} = volume utilizado de solução de KOH (mL); N_{KOH} = Normalidade da solução de KOH; PM_{KOH} = Peso molecular do KOH.

Com os valores obtidos dos índices de acidez e saponificação, foi possível calcular o índice de ésteres através da equação 3:

$$\text{Índice de éster (IE)} = IS - IA \quad \text{Equação 3}$$

Onde: IS = Índice de saponificação da amostra (mg KOH/g); IA = Índice de acidez da amostra (mg KOH/g). Já o teor de éster (%) foi calculado através da equação 4:

$$\text{Teor de éster (\%)} = \frac{IE \cdot PM_{\text{éster}}}{10.56,1} \quad \text{Equação 4}$$

Onde; $PM_{\text{éster}}$ = Peso molecular de cada éster (g/mol).

4.4.4 Índice de Iodo

O Índice de Iodo (II) é a medida do conteúdo de ácidos graxos insaturados. Esta análise foi determinada de acordo com a *European Standards* EN 14111 (2003) a qual consistiu na reação de uma amostra de 0,25 g de óleo com solução de iodo Wijs por 30 min ao abrigo da luz. Em seguida, foram adicionados 10 mL de solução de KI 15% e 100 mL de água destilada. O excesso de reagente que não reagiu foi titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1N até o aparecimento da cor amarela. Após esta titulação, foi adicionado 1 mL de solução de amido onde a cor

da mistura foi modificada de amarela para azul. Finalmente, foi feita a titulação com tiosulfato de sódio 0,1N até o desaparecimento da cor. O Índice de iodo foi calculado de acordo com a equação 5:

$$\text{Índice de iodo (g I}_2\text{/100g)} = \frac{(B - A) \cdot N_{Na_2S_2O_3} \cdot PM_{KI}}{\text{massa}_{\text{amostra}} \text{ (g)}} \quad \text{Equação 5}$$

onde: A = volume utilizado na titulação do branco (mL); B = volume utilizado na titulação da amostra (mL); $N_{Na_2S_2O_3}$ = Normalidade do $Na_2S_2O_3$; PM_{KI} = Peso molecular do KI.

4.4.5 Índice de peróxido

O Índice de Peróxido (IP) é o método mais comum que vem sendo utilizado para determinar a deterioração oxidativa de óleos. Este método determina a concentração de hidroperóxidos e peróxidos, produtos da oxidação primária. Logo, esta análise traz uma estimativa do grau de oxidação de lipídeos. Para a realização desta análise foi utilizado o método AOCS Cd 8b-90 (1997).

4.5 Síntese de Biodiesel

Após a purificação e caracterização dos óleos residuais e materiais graxos, estes foram utilizados como matéria-prima para a obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos. Inicialmente foi realizado uma reação de esterificação, seguida de uma reação de transesterificação. A reação de esterificação (FIGURA 8) foi realizada conforme Sadaf *et al.* (2018), com adaptações, as quais consistiram no uso de HCl a 1% m/m; razão metanol: óleo de 6:1 e temperaturas de 60 °C, 75 °C e 90 °C a 2h; sob agitação constante, conforme a Figura 6.

Figura 8: Execução da reação de esterificação.



Fonte: Elaborada pelo autor (2020).

Após este tempo, a mistura foi lavada aproximadamente 10 vezes com água destilada até que o pH da água ficasse próximo à neutralidade. Em seguida, a mistura contendo os ésteres de ácidos graxos foi seca com o uso de sulfato de sódio anidro e filtrada com uso de bomba a vácuo. Após a esterificação, a mistura de ésteres foi analisada quanto ao seu índice de acidez, saponificação, iodo, peróxido e densidade, conforme métodos já descritos. A conversão dos ácidos graxos livres foi calculada de acordo com a equação 6:

$$\text{Conversão dos ácidos graxos livres (\%)} = \frac{IA_{inicial} - IA_{final}}{IA_{inicial}} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde $IA_{inicial}$ é o índice de acidez da amostra de óleo antes da reação de esterificação e o IA_{final} é o índice de acidez do óleo esterificado.

Em seguida, foi realizado o processo de transesterificação. Esta reação foi feita conforme Phan e Phan (2008). O catalisador utilizado foi o hidróxido de potássio (KOH) 0,75 % (m/m). Foi estudada a influência da temperatura na conversão a ésteres metílicos, nas temperaturas de 60°C e 75°C e 90°C. A reação de transesterificação foi realizada em excesso de metanol com razão molar de 6:1 metanol: óleo. Em relação ao material graxo da caixa de gordura à conversão deste a biodiesel foi realizada utilizando a melhor condição reacional obtida quando do uso do óleo residual

de fritura, tanto para a esterificação quanto para a transesterificação. Em relação ao rendimento do biodiesel bruto e glicerina bruta, os mesmos foram calculados através das equações 7 e 8, respectivamente.

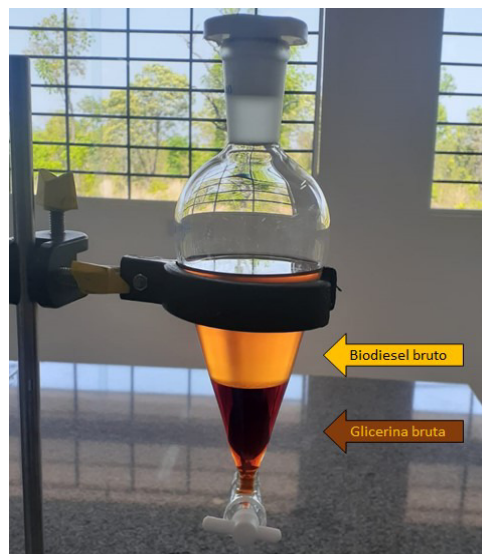
$$\text{Biodiesel (\%)} = \frac{\text{massa}_{\text{biodiesel}}}{\text{massa}_{\text{óleo esterificado}}} \cdot 100 \quad \text{Equação 7}$$

$$\text{Glicerina (\%)} = \frac{\text{massa}_{\text{glicerina}}}{\text{massa}_{\text{óleo esterificado}}} \cdot 100 \quad \text{Equação 8}$$

4.6 Purificação e análise das amostras de ésteres

Após a reação de transesterificação, a mistura de biodiesel bruto e glicerina bruta espontaneamente apresentaram separação por conta da diferença de densidade entre os produtos formados, conforme mostra a Figura 9.

Figura 9: Mistura de biodiesel bruto e glicerina bruta.



Fonte: Elaborada pelo autor (2020).

A fase contendo os ésteres foi separada e o processo de purificação foi realizado conforme Meher, Dharmagadda, Naik (2006) com adaptações, as quais consistem na lavagem com água destilada a temperatura ambiente, até a água residual atingir pH próximo a 7,0. Após isso, as amostras foram secas com o uso de

sulfato de sódio anidro e filtradas com o uso de bomba de vácuo. Em seguida, as amostras de ésteres metílicos de ácido graxo foram caracterizadas quanto a densidade, índice de acidez, índice de saponificação, índice de iodo, índice de peróxido, índice de ésteres, utilizando os mesmos métodos aplicados para a caracterização dos óleos.

4.7 Análise estatística

Para a verificar se as diferenças nos rendimentos em duplicata do biodiesel obtidos nas três condições reacionais são estatisticamente significativas, foi aplicado o teste de ANOVA a um nível de $p = 0.05$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Rendimento óleo esterificado, biodiesel e glicerina bruta

A Tabela 1 mostra o rendimento dos óleos esterificados e o teor de conversão dos ácidos graxos livres provenientes da reação de esterificação.

Tabela 1: Rendimento dos óleos esterificados e conversão de ácidos graxos livres (AGL). ¹Calculada com o uso dos dados do índice de acidez.

Óleo	Rendimento esterificação (%)	Conversão de AGL ¹
Óleo a 60°C	90,30 ± 0,42	59,91%
Óleo a 75°C	92,85 ± 2,99	62,52%
Óleo a 90°C	90,35 ± 1,84	58,17%
Óleo caixa de gordura	78,05 ± 0,84	90,92%

Fonte: Elaborada pelo autor (2020).

De acordo com a Tabela 1, os rendimentos dos óleos esterificados e da caixa de gordura apresentaram resultados favoráveis. A conversão de ácidos graxos livres em ésteres aumentou de 59,61% para 62,52% variando a temperatura de 60°C a 75°C. De acordo Mičić et al. (2019) a conversão de ácidos graxos livres tende a aumentar com o incremento da temperatura. Entretanto, tende a diminuir em temperaturas altas, o que pode justificar a baixa conversão para óleo esterificado a 90°C. O óleo esterificado proveniente da caixa de gordura apresentou alta conversão, tendo relação com maior concentração de ácidos graxos a serem convertidos.

A Tabela 2 mostra os rendimentos do biodiesel bruto e glicerina bruta, bem como o teor de éster.

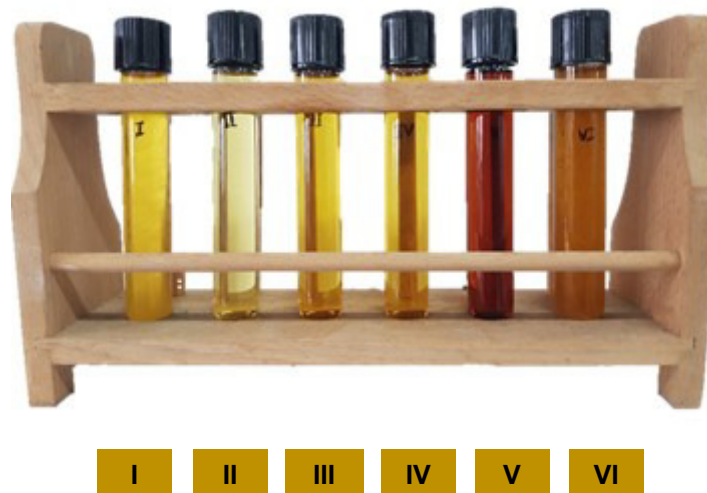
Tabela 2: Rendimento biodiesel e glicerina bruta e teor de ésteres.

Óleo	Rendimento biodiesel (%)	Teor de éster (%)	Rendimento glicerina (%)	Rendimento total
Óleo a 60°C	83,60 ± 1,10	96,6%	5,80 ± 2,65	89,40%
Óleo a 75°C	90,02 ± 1,85	98,8%	4,32 ± 1,33	94,34%
Óleo a 90°C	85,23 ± 3,92	98,6%	3,70 ± 1,26	88,93%
Óleo caixa de gordura	82,26	99,9%	8,95	91,21%

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

De acordo com a Tabela 2 a condição reacional que proporcionou melhor rendimento foi a transesterificação a 75°C, com razão molar metanol:óleo de 6:1 e 0,7% de KOH como catalisador que chegou a 94,34%. Portanto, esta condição reacional foi a utilizada para converteres material graxo da caixa de gordura a biodiesel. Quanto ao teor de ésteres, os resultados mostram que as amostras são compostas predominantemente por ésteres. Para a quantificação de ésteres metílicos de ácidos graxos deve ser feita com o uso de cromatografia gasosa com espectrometria de massa, o que será realizado em um trabalho futuro. A Figura 10 mostra as amostras de óleo residual de fritura (I), biodiesel do óleo residual a: 60°C (II), 75°C (III) e 90°C (IV); a glicerina bruta (V) e o material graxo da caixa de gordura depois da purificação (VI).

Figura 10: Amostras de óleo residual, biodiesel (60°C, 75°C e 90°C), glicerina e material graxo da caixa de gordura.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

De acordo com El Sherbiny *et al.* (2010) temperatura superior ao ponto de ebulição do metanol pode levar a evaporação do mesmo, permitindo a criação de bolhas de ar, o que pode possibilitar redução do rendimento da reação. Hingu *et al.* (2010) realizaram a transesterificação do óleo residual em diferentes condições reacionais, variando a temperatura, concentração molar e catalisador. O melhor rendimento em ésteres metílicos de ácidos graxos encontrado pelos autores foi de

89,5% utilizando a razão molar metanol: óleo de 6:1, 1% de KOH, a 45°C e em 40 min.

Foroutan *et al.* (2018) realizaram a transesterificação do óleo residual variando a razão molar metanol: óleo (*i.e.*, 3:1; 6:1 e 9:1), o tipo (KOH e NaOH) e a concentração de catalisador (0,1%; 0,5% e 1,0%). A melhor condição reacional que proporcionou melhores rendimentos de até 94% foram: razão molar metanol: óleo 6:1, 1% de KOH, a 60°C em 90 min. Agawarl *et al.* (2012) realizaram a transesterificação do óleo residual a 70°C, 1% de KOH, em 1h, variando a razão molar metanol: óleo de 6:1 para 1:10. Os autores concluíram que variando a razão molar de 1:6 para 1:10 o rendimento de biodiesel decresceu de 98,5 % para 94,1%.

É reportado em alguns estudos que razão molar metanol: óleo acima de 1:9 pode interferir na reação, dificultando a separação do biodiesel da glicerina nas etapas de purificações e reduzindo o rendimento do biodiesel (AGAWARL *et al.*, 2012). Os álcoois mais preferíveis na síntese do biodiesel são o metanol e etanol. O etanol apresenta benefícios quanto ao metanol por apresentar elevada produtividade no Brasil, ser produzido pela cana-de-açúcar, possuir baixa toxicidade e por ser mais solúvel o que acelera o transporte de massa na reação de transesterificação. Porém, o metanol possui baixo custo, baixa sensibilidade à água, maior reatividade, o que reduz o tempo de reação necessário para a reação, o que faz ser o álcool mais utilizado na produção de biodiesel mesmo apresentando maior toxicidade (YAAKOB *et al.*, 2013; YOUNG, 2015).

5.2. Análise estatística ANOVA

Para verificar se existe diferença significativa entre os dados de rendimento em biodiesel, foi efetuada a análise de variância (ANOVA) a um nível de $p = 0.05$. Pocinho (2009) descreve que, para a comparação de duas médias ou mais, é preferível a aplicação da ANOVA, desde de que as variáveis estudadas possuam distribuição normal. Os dados obtidos para ANOVA em relação ao rendimento do biodiesel bruto, obtido a partir do óleo residual de fritura nas três temperaturas estão listados na Tabela 3.

Tabela 3: Análise da variância do rendimento do biodiesel obtido em determinadas temperaturas.

Fonte da Variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-p	F-crítico
Diferença entre os grupos	44,57	2	22,28	3,35	0,172	9,55
Dentro dos grupos	19,95	3	6,65			
Total	64,52	5				

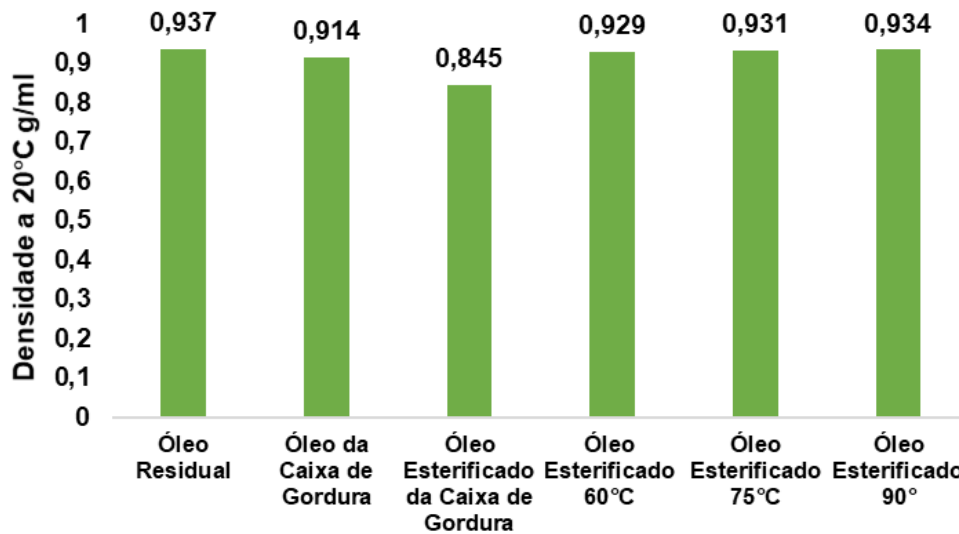
Fonte: Elaborada pelo autor (2020).

De acordo com a Tabela 3, os resultados obtidos demonstram que $F_{\text{calculado}}$ é menor $F_{\text{crítico}}$ na amostra calculada. De acordo com Sousa (2013) se o $F_{\text{calculado}}$ for menor que o $F_{\text{crítico}}$ para um determinado nível significância, as médias não apresentem diferença significativa ($p = 0,172$). Dessa forma os rendimentos obtidos nas três temperaturas não são estatisticamente diferentes. Apesar dos rendimentos não serem estaticamente diferentes, as características físico-químicas do biodiesel produzidos se diferem. Logo, além da questão com o gasto energético para produzir o biodiesel, as características do biodiesel produzido devem ser levadas em consideração quando da tomada de decisão sobre qual a temperatura será adotada.

5.3 Densidade

Os resultados da densidade a 20 °C das amostras de óleo residual filtrado, óleo da caixa de gordura e óleo após reação de esterificação (60°C, 75°C e 90°C) podem ser observados na Figura 11.

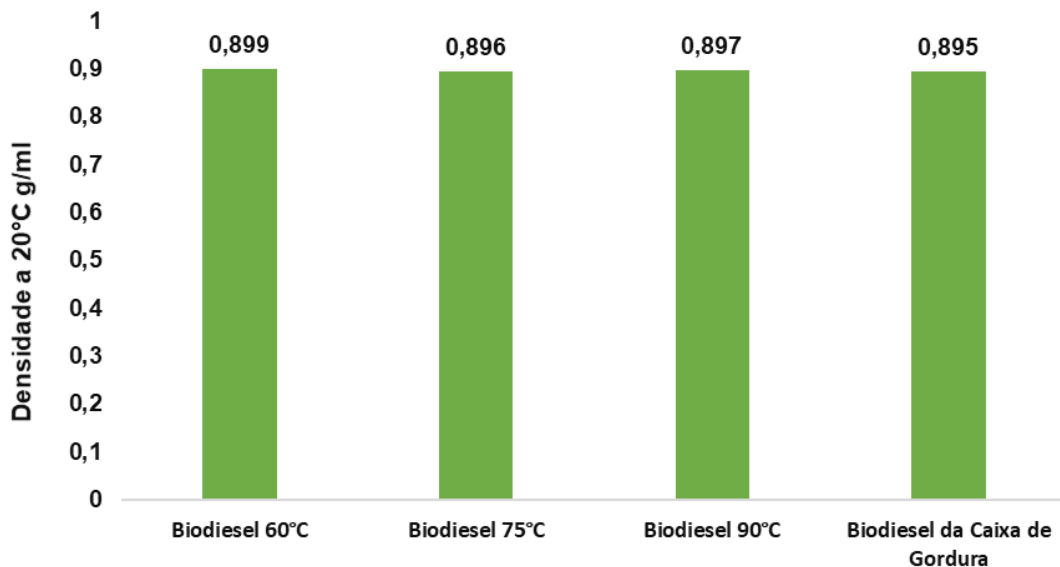
Figura 11: Densidade a 20°C das amostras de óleo residual e material graxo da caixa de gordura, antes e depois da reação de esterificação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 1999), a densidade para óleo de soja refinado deve variar entre 0,916 g/ml e 0,922 g/ml e, apesar da densidade do óleo residual (*i.e.*, 0,937 g/ml) (Figura 7) não está dentro dos limites estabelecidos pela ANVISA, não apresenta distanciamento do valor encontrado por Morais *et al.* (2013) que caracterizaram o óleo residual proveniente de restaurante e obtiveram um valor de densidade a 20°C de 0,917 g/ml. Lu *et al.* (2009) caracterizaram o óleo da caixa de gordura e obtiveram a densidade a 20°C de 0,88 g/ml. Em relação à densidade do biodiesel bruto obtido a partir de óleo residual através da transesterificação a 60°C, 75 °C e 90°C, os dados podem ser observados na Figura 12.

Figura 12: Densidade do biodiesel bruto obtido na transesterificação do óleo residual a 60°C, 75°C e 90°C e da caixa de gordura.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

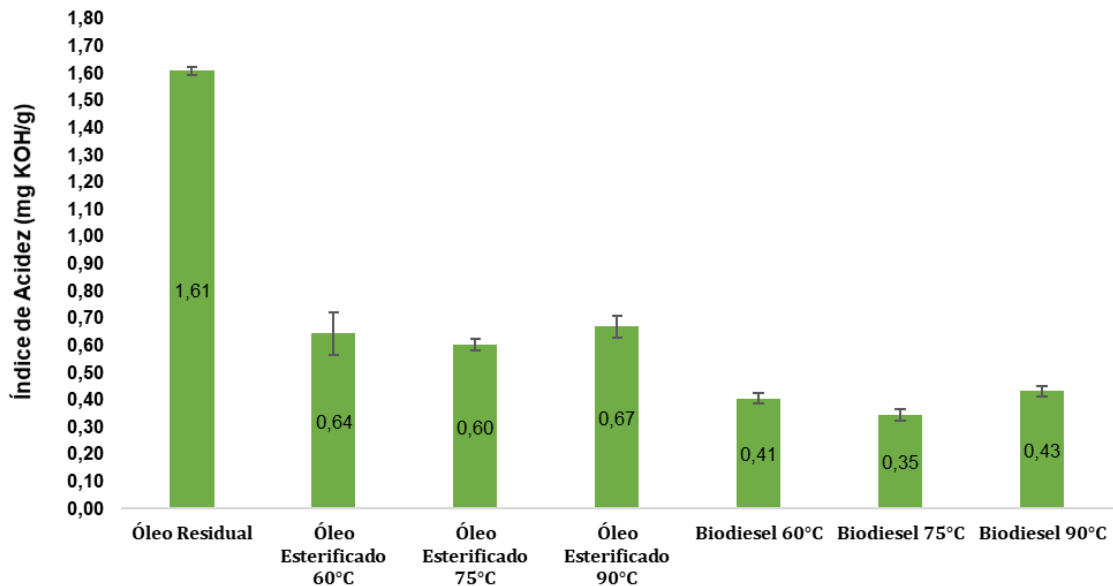
De acordo com a Figura 10, esses valores mostram que o biodiesel bruto obtido de óleos residuais e da caixa de gordura apresentam densidade que atende aos limites estabelecidos pela resolução da ANP N°45 de 25/08/2014 que é de 0,85 g/ml a 0,90 g/ml). Al-Hassan (2013) realizou a transesterificação do óleo residual e obteve um biodiesel com densidade a 20°C de 0,886 g/ml. A densidade do biodiesel é um parâmetro de qualidade essencial para o bom funcionamento do biocombustível no motor e varia de acordo com o tamanho da cadeia de ésteres produzidos na reação de transesterificação e da presença de impurezas restantes dos processos de purificação, tais como: álcool e compostos adulterantes e das ligações insaturadas em suas moléculas, quando maior a insaturação, maior a densidade (LÔBO; FERREIRA 2009; JAFARIHAGHIGHI *et al.*, 2020).

O biodiesel com alta densidade pode causar combustão incompleta e maior emissão de partículas poluidoras (ISMAIL; ALI, 2015). A densidade também possui relação diretamente proporcional com a viscosidade cinemática (SYAM *et al.*, 2013). A viscosidade é a propriedade do fluido de se opor ao escoamento. Uns dos objetivos da reação de transesterificação é a redução da viscosidade de óleos residuais para obter propriedades adequadas para o uso do combustível (AL- HASSAN, 2013).

5.4 Índice de Acidez

Os índices de acidez para as amostras de óleos residuais e da caixa de gordura, antes e depois da transesterificação estão listadas na Figura 13.

Figura 13: Índice de acidez das amostras de óleos residuais, antes e depois da esterificação e da transesterificação.



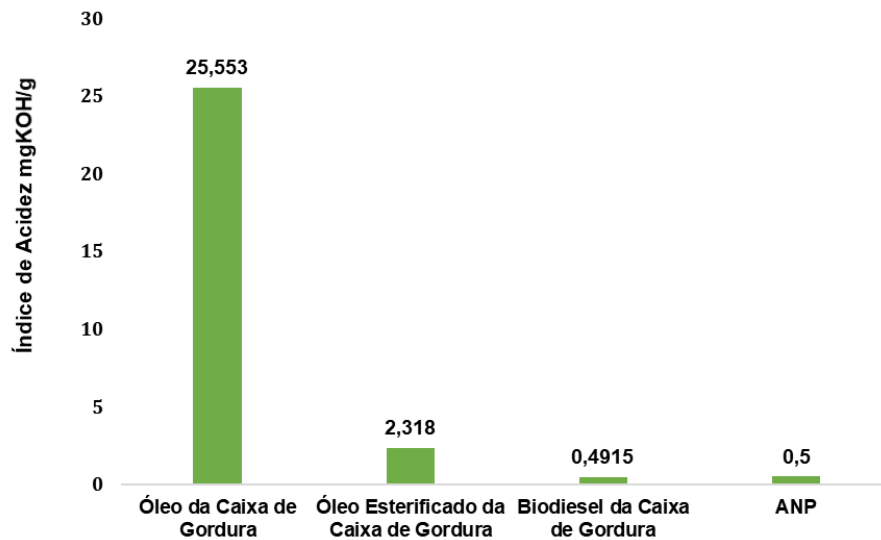
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

De acordo com a Figura 13, óleo residual de fritura utilizado neste trabalho apresenta índice de acidez de $1,609 \pm 0,015$ mg KOH/g, valor este semelhante ou menor que alguns óleos de fritura apresentados na literatura. Carlini *et al.* (2014) encontraram índice de acidez para óleo residual de 1,54 mg KOH/g. A reação de esterificação foi eficiente para reduzir o teor de acidez do óleo residual para os óleos após a esterificação. Solomon *et al.* (2019) relatam que o biodiesel de qualidade deve apresentar índice de acidez igual ou menor que 0,5 mg KOH/g.

Ainda de acordo com a Figura 13 todos os valores listados para os biodiesel brutos estão incluídos no limite determinados pela resolução ANP n°45 (2014) que é igual ou menor que 0,5 mg KOH/g. Aworanti *et al.* (2019) obtiveram um biodiesel de óleo residual através de catálise homogênea com índice de acidez de 0,26 mg KOH/g. Nachid *et al.* (2014) obtiveram biodiesel com resultados semelhantes de 0,33 mg KOH/g e Ribeiro *et al.* (2011) relataram que o biodiesel proveniente da

transesterificação do óleo residual apresentou índice de acidez de 0,25 mg KOH/g. A Figura 14 mostra o índice de acidez para a amostra de óleo proveniente da caixa de gordura, antes e depois da esterificação e transesterificação.

Figura 14: Índice de acidez para amostra de óleo da caixa de gordura, antes e depois das reações de esterificação e transesterificação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Conforme a Figura 14, a quantidade de ácidos graxos livres presentes no material graxo coletado da caixa de gordura foi bastante elevada ($25,55 \pm 0,44$ mgKOH/g) quando comparado com o óleo residual de fritura obtido do mesmo estabelecimento comercial. Entretanto, este valor assemelha-se aos encontrados na literatura para este tipo de material graxo. Hasuntree *et al.* (2011) reportaram índice de acidez para o óleo da caixa de gordura de 60,38 mg KOH/g. De Oliveira *et al.* (2016) encontraram valor consideravelmente maior que o obtido neste trabalho, de 168,2 mg KOH/g. O biodiesel bruto proveniente da caixa de gordura apresentou índice de acidez referente a resolução da ANP^o 45 (2014). Em relação ao óleo da caixa de gordura após a esterificação, este apresentou índice de acidez de $2,762 \pm 0,061$ mg KOH/g, mostrando que o processo reacional utilizado proporcionou ótima conversão dos ácidos graxos livres.

Elevado índice de acidez revela que o óleo passou por deterioração de suas características físico-químicas. A acidez é um parâmetro importante em relação a natureza e qualidade da matéria-prima e na produção de biodiesel. O teor de acidez

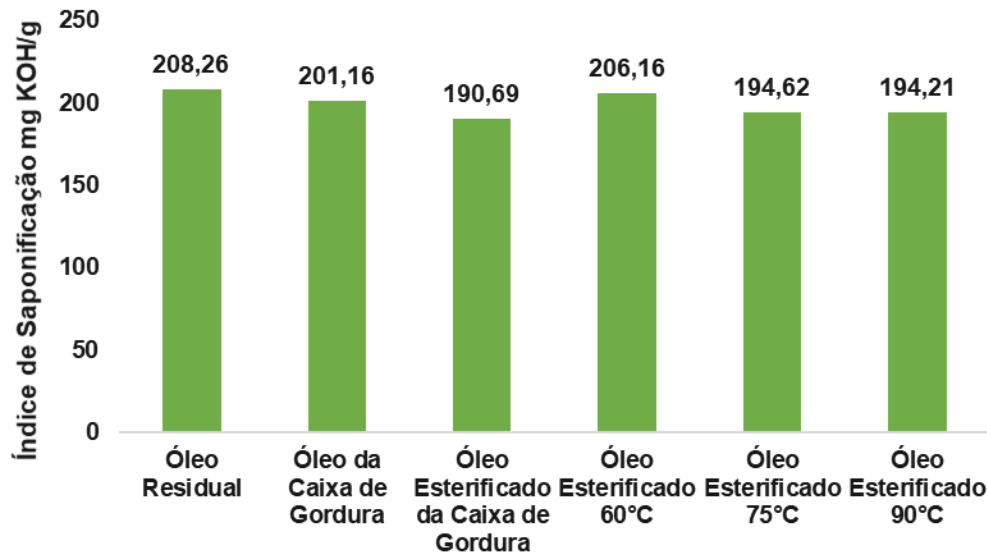
apresenta tendência a aumentar durante o armazenamento do óleo, em consequência das reações de oxidações e hidrólise, interferindo no aroma, sabor e possibilitando a rancidez dos óleos (VIEIRA,2018). Portanto, esta é umas das desvantagens da utilização de óleos residuais como matéria-prima para a cadeia de biodiesel (TAN; LEE; MOHAMED, 2011).

De acordo com Fernandes *et al.* (2014), na transesterificação alcalina é recomendável a utilização de matérias-primas com teor de acidez menor que 0,5% para que haja boa conversão de ácidos graxos em ésteres, sendo necessário passar por pré-tratamento das matérias-primas para que esteja apto para a reação. Nesse processo é fundamental que os ácidos graxos livres sejam neutralizados e removidos, pois os mesmos podem reagir com catalisadores básicos formando sabão e emulsões, o que dificulta a separação do glicerol e purificação do biodiesel (BORGES; DÍAS, 2012). O método mais comum utilizado para reduzir a acidez do óleo residual é a reação de esterificação na presença de metanol e um catalisador ácido. Ridha *et al.* (2014) reduziram o teor de acidez do óleo residual de 32,82 mg KOH/g para 2 mg KOH/g por meio da esterificação utilizando metanol e ácido sulfúrico como catalisador.

5.5. Índice de Saponificação

A Figura 15 mostra os valores do índice de saponificação para as amostras de óleo residual e da caixa de gordura, antes e depois da esterificação.

Figura 15: Índice de saponificação para as amostras de óleos residuais, antes e depois de esterificado em diferentes temperaturas.

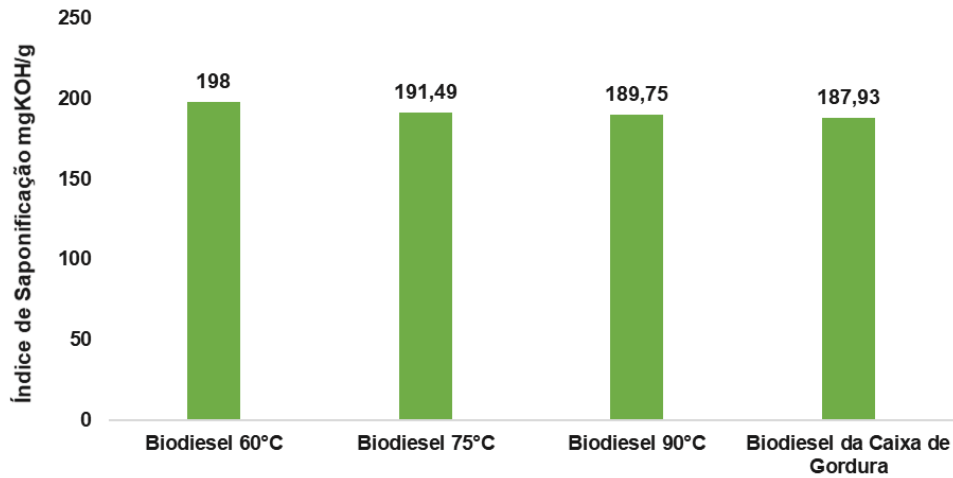


Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

De acordo com a Figura 15, o valor do índice de saponificação para a amostra de óleo residual apresenta similaridades com valores reportados na literatura. Contretas *et al.* (2014) reportaram um índice de saponificação para óleo residual de 195,87 mg KOH/g. Ismail e Ali (2015) relataram índice de 194,10 mg KOH/g para um óleo residual de um restaurante. Carlini *et al.* (2014) caracterizaram o óleo de soja residual e encontraram 188,02 mg KOH/g. Chuah *et al.* (2017) reportaram em seus estudos um óleo residual, que apresentou índice de acidez de 204,77 mg KOH/g.

O Índice de saponificação da amostra de óleo da caixa de gordura foi de 201,05 mg KOH/g. De Oliveira *et al.* (2016) caracterizaram o óleo da espuma da caixa de gordura e obtiveram um índice de saponificação de 215,08 mg KOH/g. Em relação aos valores dos índices de saponificação obtidos das amostras de óleos esterificados a 60°C, 75°C e 90°C e da caixa de gordura, mostrados na Figura 15, estes apresentaram redução no índice de saponificação por conta da conversão de ácidos graxos livres em ésteres de ácidos graxos na esterificação. A Figura 16 apresenta os índices de saponificação para os produtos das reações de transesterificação utilizando o óleo residual e material da caixa de gordura.

Figura 16: Índice de saponificação para biodiesel bruto (60°C, 75°C e 90°C) e da caixa de gordura.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

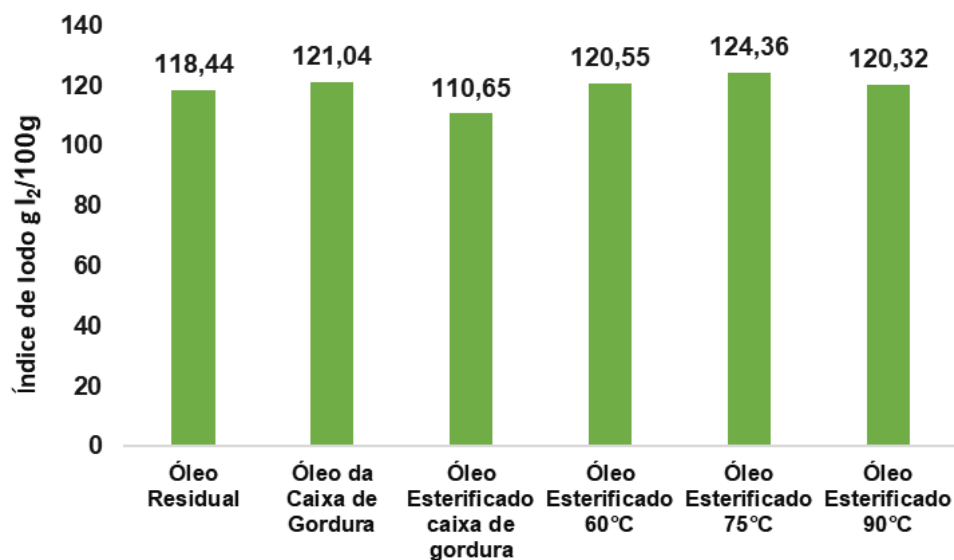
De acordo com a Figura 16, houve redução do índice de saponificação nas amostras de biodiesel bruto, fato relacionado à redução do índice de acidez. Atapour e Kariminia (2011) encontraram um índice de saponificação para o biodiesel de óleo de fritura de 185,35 mg KOH/g. Ali e Tay (2013) reportaram um índice de saponificação de 206,95 mg KOH/g para o biodiesel produzido através do óleo residual. Apesar de não existirem parâmetros estabelecidos para o índice de saponificação do biodiesel, baixos valores para o índice relacionam-se a eficiência do rendimento proveniente da transesterificação (OLUWANIYI; DOSUMU, 2009).

O Índice de saponificação está relacionado com o peso molecular e a concentração de ácidos graxos livres presentes nos óleos, sendo usado para determinar o peso molecular médio de óleos e gorduras. É de extrema importância à avaliação do índice de saponificação dos óleos para à produção de biodiesel, pois óleos com alto índice de saponificação necessitam de maiores quantidades de metanol para a eficiência da reação, além de produzirem mais glicerina e conseqüentemente menos biodiesel (BART *et al.*, 2010). Portanto, o óleo esterificado a 75°C e 90°C apresentam maiores chances de conversão em ésteres metílicos de ácidos graxos.

5.6. Índice de Iodo

Foram determinados o índice de iodo para as amostras de óleos residuais e da caixa de gordura. O índice de iodo está relacionado ao grau de insaturação ou o número médio de duplas ligações existentes nas moléculas de óleos e gorduras. A insaturação favorece absorção do iodo nas moléculas existentes sendo um parâmetro de extrema relevância para a qualidade do biodiesel (TUBINO; ARICCETI, 2013). A Figura 17 apresenta os índices de iodo para amostras de óleos residuais, da caixa de gordura, antes e depois da esterificação.

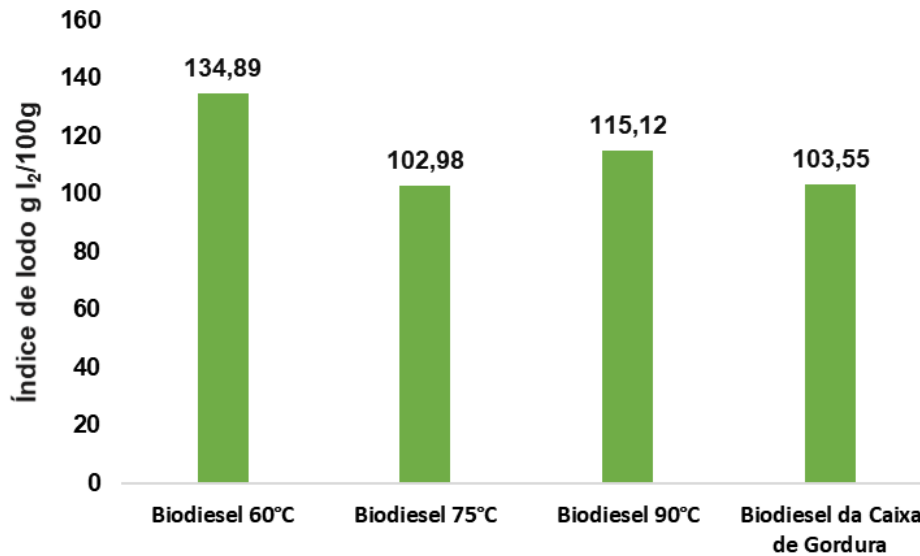
Figura 17: Índice de iodo das amostras de óleos residuais e da caixa de gordura, antes e depois da esterificação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

De acordo com a Figura 17, o índice de iodo para o óleo residual e da caixa de gordura foram de 118,14 g I₂/100g e 121,04 g I₂/100g, respectivamente. Al-Hassan (2013) reportaram um índice de iodo de 123,28 g I₂/100g para o óleo residual e Menezes (2014) reportou índice de iodo para óleo da caixa de gordura de 44,9 g I₂/100g, valor muito abaixo do que encontrado no presente trabalho (121,04 g I₂/100g), sinal que amostra da caixa de gordura possui um alto grau de deterioração. A Figura 18 mostra os índices de iodo para o biodiesel proveniente dos óleos residuais e da caixa de gordura.

Figura 18: Índice de iodo para biodiesel bruto de óleo residual (60°C, 75°C e 90°C) e do material graxo da caixa de gordura.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

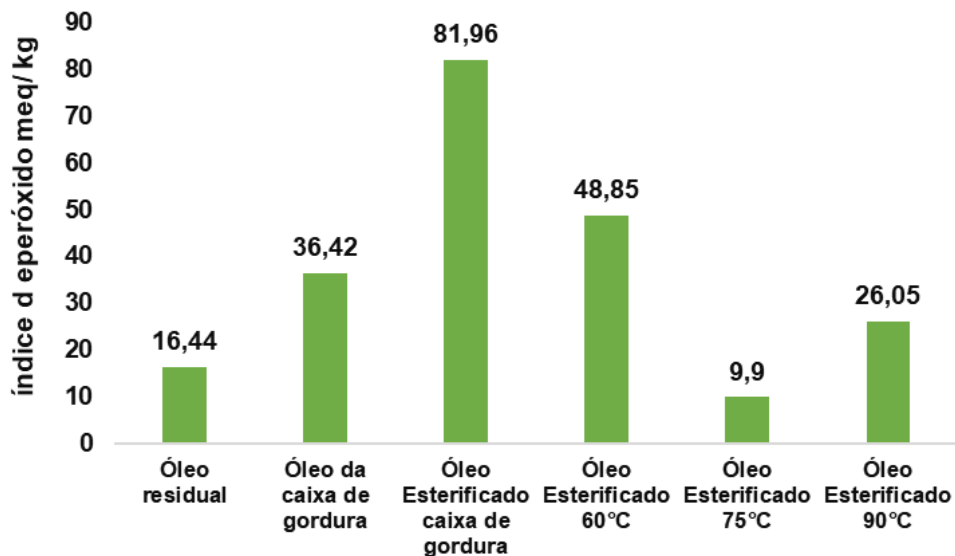
Segundo a Figura 18, o índice de iodo para as amostras de Biodiesel a 60°C, 75°C e 90°C foi de 134,89 g I₂/100g, 102,98 g I₂/100g e 115,12 g I₂/100g, respectivamente. Valores relativamente próximos foram encontrados por Canesin *et al.* (2014) que caracterizaram o biodiesel proveniente de óleo residual e obtiveram um índice de iodo de 93,1 g I₂/100g. Apesar da resolução ANP N°45, de 25 de agosto de 2014 não estabelecer um limite fixo para o índice de iodo, a EN 14111 determina como um limite alternativo de até 120 g I₂/100g. Portanto, o biodiesel bruto proveniente da transesterificação de 75°C e 90°C e da caixa de gordura apresentam bom grau de saturação dentro do limite estabelecido pela EN 14111.

Altos valores para o índice de iodo é um indicativo de baixa estabilidade à oxidação. A exposição a altas temperaturas, luz e ar contribui para a degradação do biodiesel, alterando o padrão de qualidade e aumentando o potencial corrosivo. Portanto, a presença de duplas ligações está relacionada com a qualidade do biodiesel. Altun (2014) reporta que o baixo índice de iodo aumenta o número de cetanos reduzindo o tempo de ignição do biocombustível, além de reduzir as emissões de compostos nitrogenados.

5.7 Índice de Peróxido

A Figura 19 apresenta o índice de peróxido para as amostras de óleos residuais e da caixa de gordura antes e após a esterificação.

Figura 19: Índice de peróxido das amostras de óleos residuais e da caixa de gordura, antes e depois da esterificação.



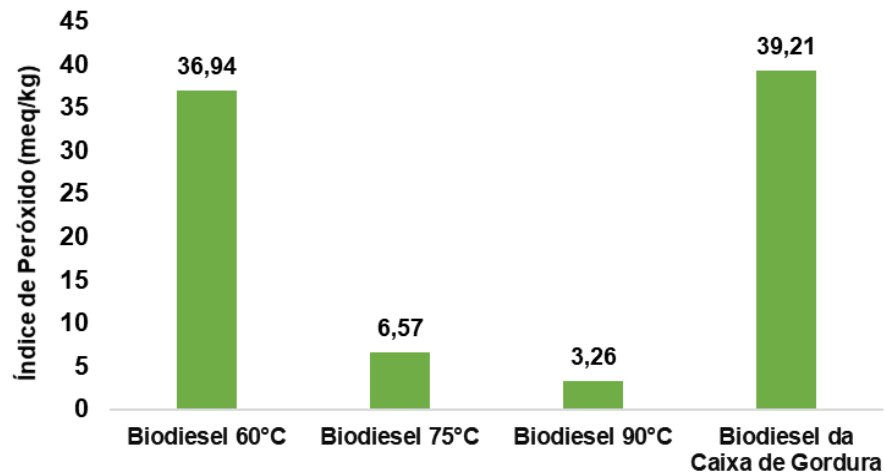
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

De acordo com a Figura 19, o índice de peróxido para a amostra de óleo residual foi de 16,44 meq/kg. Esse fato está relacionado a baixa oxidação que este óleo apresenta. O óleo esterificado a 75°C apresentou menor índice de peróxido, tal resultado está relacionado ao menor grau de oxidação e deterioração, ao contrário do óleo proveniente da caixa de gordura que está altamente oxidado. Silva e Neto (2013) realizaram a caracterização do óleo residual para obtenção de biodiesel e encontraram um índice de peróxido de 14,2 meq/kg.

Quando submetidos ao processo de fritura, os óleos vegetais devido à presença de duplas ligações tendem a sofrer alterações em sua composição química favorecendo a rancidez hidrolítica e oxidativa. O processo de hidrólise contribui para o aumento do teor de ácidos graxos livres e a oxidação direciona para a formação de compostos denominados hidropéroxidos e peróxidos e por serem moléculas instáveis, se degradam facilmente em aldeídos, cetonas. (SILVA E NETO, 2013).

Em relação ao biodiesel, a Figura 20 apresenta os índices de peróxido para as amostras de biodiesel bruto.

Figura 20: Índice de peróxido para as amostras de biodiesel bruto dos óleos residuais e da caixa de gordura.



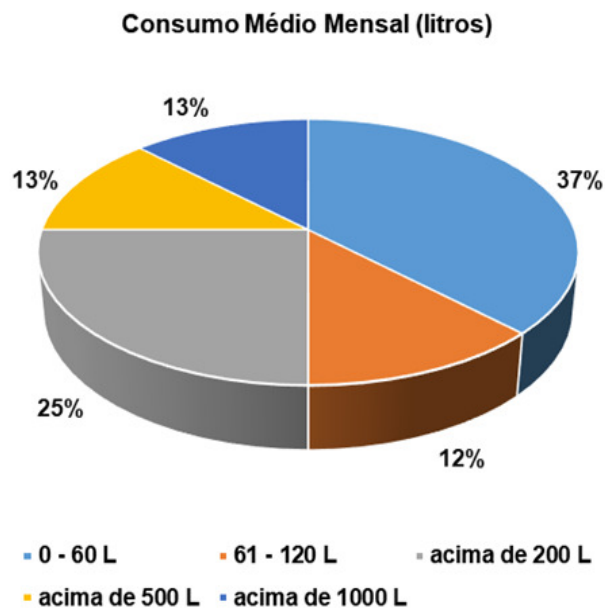
Fonte: Elaborado pelo Autor (2020).

Em relação a Figura 20, os valores de índices de peróxido para as amostras de biodiesel 60°C e da caixa de gordura foram de 36,94 meq/kg e 39,21 meq/kg, respectivamente, indicando maior suscetibilidade a oxidação que os índices obtidos para 75°C e 90°C (FIGURA 18). Não existe limite do índice de peróxido estabelecido pela resolução ANP N°45, de 25 de agosto de 2014. Porém, baixos índices de peróxido fazem com que o biodiesel tenha estabilidade à oxidação, o que confere a manutenção de suas propriedades físico-químicas. À medida que a oxidação do biodiesel se intensifica, uma série de alterações em suas propriedades físicas ocorrem. Propriedades como índice de acidez e peróxido tendem a aumentar, enquanto o índice de iodo diminui por conta da redução do número de duplas ligações na cadeia carbônica dos ésteres (ZULETA *et al.*, 2013). Portanto, a oxidação é um parâmetro de grande importância sobre a qualidade do biodiesel.

5.8 Percepção dos estabelecimentos em relação ao gerenciamento e descarte do óleo residual.

Uns dos tópicos da Política Nacional de Resíduos Sólidos refere-se a gestão e o descarte de óleos residuais em estabelecimentos comerciais. De acordo com Filho *et al.* (2013) apenas 2,5% dos óleos residuais são aproveitados, sendo o restante descartado pela população no solo, redes de esgoto ou rios e lagos. Para conhecer a perspectiva em relação ao gerenciamento e descarte do óleo residual nos estabelecimentos na cidade de Balsas, bem como propor soluções e alternativas de melhorar a gestão desses resíduos, foi aplicado o questionário (Apêndices I) para obtenção de dados e discussões dos mesmos. A Figura 21 representa o consumo médio mensal de óleo nos estabelecimentos.

Figura 21:Consumo médio mensal de óleos nos estabelecimentos.

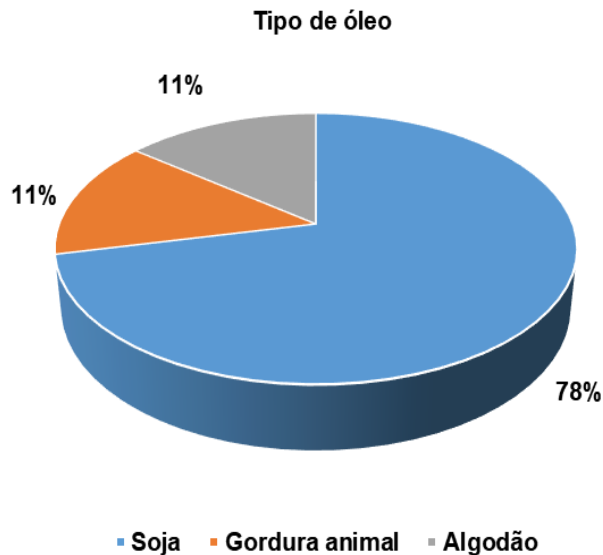


Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Conforme os dados apresentados na Figura 21, 37% dos estabelecimentos possuem um consumo médio mensal acima de 1000 litros de óleo e 25% acima de 200 litros. A quantidade de óleo consumida mensalmente é extremamente relevante na inserção e gerenciamento de um sistema de coleta do óleo residual, pois proporciona informações para a manutenção de empresas que disponibilizam produtos com logística reversa (BÁCOLI *et al.*, 2018). Em relação ao tipo de óleo

consumido, a Figura 22 apresenta os dados obtidos nos estabelecimentos entrevistados.

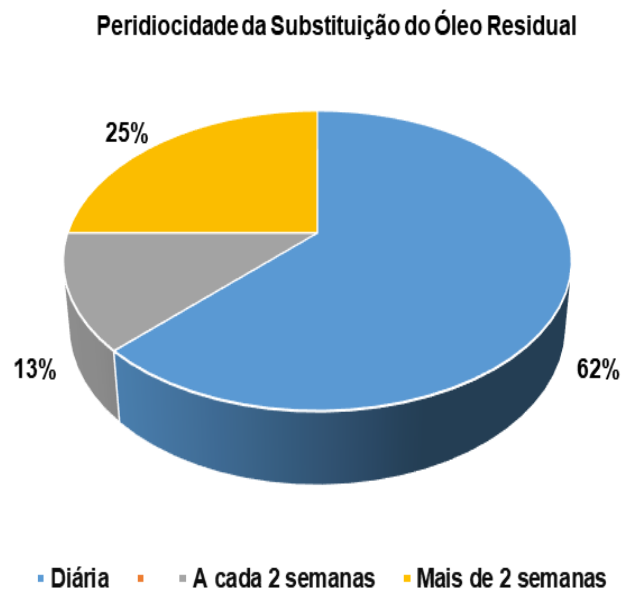
Figura 22: Tipo de óleo ou gordura consumido.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

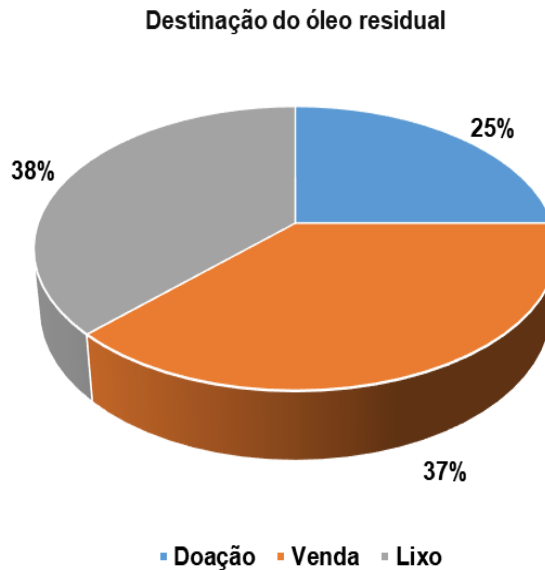
De acordo com a Figura 22, entre os estabelecimentos entrevistados a maioria (78%) utilizam óleo de soja para preparar os alimentos, que está relacionado à maior disponibilidade desse óleo no mercado brasileiro. De acordo com Associação Brasileira de Óleos Vegetais – ABIOVE é estimada à produção de 8,9 milhões de toneladas de óleo de soja em 2020 em função do aumento do consumo e da destinação para produção de biodiesel. Cerca de 11% utilizam óleo de algodão e outros 11% fazem uso de gordura animal.

Com relação à forma de consumo do óleo vegetal, por ser ingrediente utilizado na preparação de vários tipos de alimentos, a maioria dos estabelecimentos utiliza o óleo para fritura e panificação. Segundo Talebian-Kiakalaeih e Amin (2013) a fritura é o método mais utilizado na preparação e manipulação de alimentos em restaurantes e estabelecimentos comerciais, proporcionando melhores características em relação ao aroma, sabor e paladar aos alimentos. Entretanto, dependendo da forma que esse óleo é utilizado e reutilizado, estas características podem ser modificadas e proporcionar danos à saúde. A Figura 23 mostra a periodicidade da troca do óleo residual nos estabelecimentos.

Figura 23: Periodicidade da troca de óleo residual nos estabelecimentos.

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Segundo a Figura 22, cerca de 62% dos estabelecimentos realizam a troca do óleo diariamente, outros 25 % realizam em mais de 2 semanas e 13% a cada duas semanas. Por razões econômicas, o óleo de fritura é reutilizado várias vezes ao dia ou por semanas em alguns estabelecimentos comerciais. A fritura é definida como a imersão de alimentos em óleos ou gorduras em altas temperaturas (150°C a 200°C) na presença de oxigênio e esse processo favorece a ocorrência de diversas reações químicas, tais como: hidrólise, polimerização, oxidação e formação de compostos voláteis (KOH, SURH, 2015). A quantidade de água, teor de sedimentos sólidos são aumentados e à presença de ácidos graxos livres são um indicativo da deterioração das características dos óleos (FREIRE *et al.*, 2013). Após a utilização e reutilização do óleo, a Figura 24 mostra qual a destinação do óleo residual de acordo com os estabelecimentos.

Figura 24: Destinação do óleo residual.

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

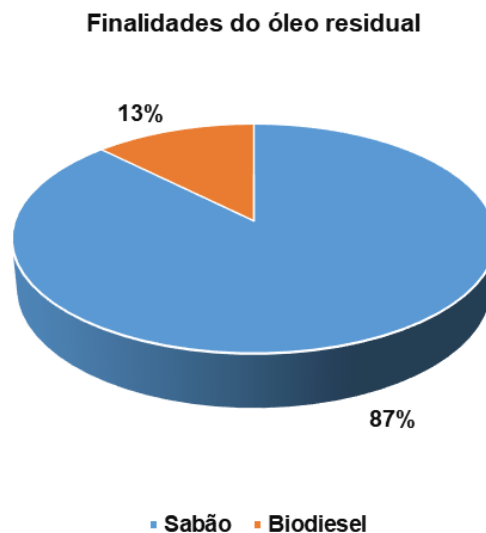
Conforme a Figura 24, em relação ao descarte do óleo residual, 38% dos estabelecimentos destinam o óleo residual para o lixo, 37% direcionam para a venda. Em relação à percepção dos estabelecimentos quanto aos impactos ambientais, 62% afirmaram ter conhecimento sobre os impactos ambientais do descarte incorreto do óleo residual e 37% possuem à perspectiva de que o descarte incorreto de óleos residuais no meio ambiente pode ocasionar impactos ambientais específicos tais como: contaminação de recursos hídricos, solo, além de danos estruturais nas redes de drenagem e esgoto. O óleo de cozinha residual apresenta potencial poluidor considerável quando descartando inadequadamente, por isso é necessário propor formas de gerenciamento e coleta desses resíduos após seus usos (GONÇALVES: CHAVES, 2014).

De acordo Beltrão, Dutra e Nunes (2016) o descarte inadequado dos resíduos oleosos comprometem a integridade do meio ambiente, ocasionando impactos ambientais nos recursos hídricos e solos. Logo, a destinação final adequada desse resíduo é de máxima importância. De acordo com Silva (2013) o óleo de cozinha é um dos principais poluidores de rios, lagos e mares no Brasil, comprometendo a biodiversidade aquática. O descarte incorreto do óleo residual de fritura na rede de drenagem compromete a eficiência do sistema de esgoto e drenagem. O óleo por ser viscoso é mais favorável a se reunir com sedimentos sólidos presentes no esgoto,

formando gomas de difícil desobstrução, ocasionando entupimento nas tubulações coletoras instaladas (GOMES et al., 2013).

Quanto a coleta e reciclagem do óleo 87,5% dos estabelecimentos não possuem conhecimento de alguma empresa que pudesse contribuir para coleta e reciclagem do óleo. Porém a maioria dos entrevistados estaria dispostos a cooperar com as ações de coleta e reciclagem de uma futura empresa do ramo. Em relação a destinação do óleo residual, 62,5% afirmaram não conhecer uma melhor forma de descarte para esse resíduo. De acordo com Zucatto *et al.* (2013) não existe uma forma ideal para o descarte do óleo, porém há métodos sustentáveis do reaproveitamento do óleo de fritura, como à produção de sabões e detergentes, lubrificantes, tintas e vernizes e biocombustíveis. Entretanto, para que haja eficiência em todo o processo de produção desses produtos é essencial a existência de rede coletora de armazenamento e transporte adequado desses resíduos. A Figura 25 mostra a perspectiva dos estabelecimentos sobre os produtos que poderiam ser obtidos a partir do óleo residual.

Figura 25: Finalidades do óleo residual.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

De acordo com a Figura 25, outro ponto analisado foi o conhecimento dos entrevistados em relação aos produtos que podem ser formados a partir do óleo residual 87 % relataram que conhecem apenas o sabão como produto e 13 % dos estabelecimentos afirmaram que além da produção de sabão, o óleo residual pode ser destinado para a produção de biocombustíveis, especialmente o biodiesel. A substituição de óleos vegetais por óleos residuais na síntese de biodiesel é uma alternativa promissora, por ser uma matéria-prima de baixo custo, três vezes menor em relação aos óleos vegetais refinados, diminuir a competição de alimentos e evitar impactos ambientais do descarte incorreto (YAAKOB *et al.*, 2013; FAROOQ *et al.*, 2015).

Quanto a presença de caixas de gorduras nos estabelecimentos 87,5 % afirmaram que possuem caixas de gorduras instaladas. A variação da limpeza e manutenção variou de 1 dia, 1 semana e até 1 ano, segundo alguns restaurantes. Quanto à limpeza e destinação, 62,5% relataram que os resíduos gordurosos das caixas são destinados as empresas prestadores de serviços de limpeza individuais do esgoto doméstico do estabelecimento e 37,5% não sabem para onde os resíduos são destinados. De acordo com Long *et al.* (2012) as caixas de gordura possuem um sistema de interceptação que separa o material flutuante (óleo e gorduras) de restos de alimentos pela ação da gravidade de fluxo, impedindo esses resíduos de entrarem em contato com as redes de esgoto e drenagem.

As aplicações de materiais lipídicos da caixa de gordura para a produção de biocombustíveis apresentam alguns benefícios, tais como: disponibilidade instantânea, custo acessível, destino adequado dos resíduos de Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) e por consequente, redução da poluição (KALAM *et al.*, 2013). A reciclagem de óleos de fritura que tem como princípio minimizar impactos negativos e proporcionar a sustentabilidade do reaproveitamento de resíduos para transformação em matéria-prima que vislumbra a produção de subprodutos que beneficiariam os estabelecimentos e agregariam valor ao produto, gerando renda a comunidade (CASTELLANELLI; CUNHA, 2015).

A importância da sensibilização e da conscientização das pessoas é fundamental para que se possa mudar atitudes e incentivar a adoção de métodos de descarte corretos do óleo residual de fritura (WILDNER; HILLING, 2012; MOURA *et al.*, 2015). Nesse sentido, observa-se a importância da sensibilização e

conscientização da sociedade como um todo, principalmente dos manipuladores e responsáveis pelos estabelecimentos comerciais sobre o uso e descarte corretos de resíduos, focando no desenvolvimento sustentável e fortalecendo os vínculos com instituições governamentais, privadas, com consumidores e melhorando a imagem dos estabelecimentos.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A realização de reação de esterificação seguida da transesterificação apresenta-se como uma alternativa para que sejam utilizados óleos e gorduras com alta concentração de ácidos graxos livres na cadeia produtiva do biodiesel. O rendimento para o biodiesel bruto proveniente de óleo residual e da caixa de gordura apresentaram rendimentos favoráveis entre 80% e 95%, com a condição reacional de 75°C, razão molar metanol: óleo de 6:1 e 0,7% de KOH. Este resultado indica que os óleos de frituras e materiais graxos provenientes de gordura constituem uma alternativa promissora e ambientalmente favorável para a síntese de biodiesel, pois permite a reutilização desse resíduo que possivelmente seria descartado de forma incorreta no meio ambiente, além de incrementar na economia da região. Através da análise de variância (ANOVA) os rendimentos dos biodieseis obtidos não foram estaticamente diferentes, mesmo apresentando diferenças entre suas características físico-químicas.

Em relação às análises realizadas sobre índice de acidez, iodo e densidade a 20°C, o biodiesel produzido com óleos residuais e da caixa de gordura estão dentro dos parâmetros de qualidade impostos na resolução da Agência Nacional de Petróleo ANP N°45, de 25 de agosto de 2014, com exceção do índice de iodo para biodiesel a60°C, indicando que o mesmo possui menor estabilidade à oxidação. Sobre as análises de índice de saponificação e peróxido, apesar de não existir um limite entre os órgãos reguladores, os valores encontrados foram próximos a de autores citados na literatura.

Quanto à conversão de ácidos graxos livres, a reação de esterificação apresenta-se como uma técnica eficiente, em especial para o óleo da caixa de gordura que foi possível obter taxa de conversão de 99,92% de ácidos graxos para ésteres de ácidos graxos. O que mostra que essa reação é uma alternativa promissora para auxiliar na redução da acidez desse material para ser utilizado na transesterificação, produzindo biodiesel. Em relação a percepção ambiental dos estabelecimentos comerciais 62,5 % dos entrevistados possuem a perspectiva que o descarte inadequado do óleo residual ocasiona impactos ambientais, e os mesmos estariam dispostos a cooperar com possíveis empresas quanto. Quanto aos produtos que podem ser produzidos com óleo residual 87% dos entrevistados afirmaram conhecer

apenas o sabão. Diante disso, é necessária a realização de um processo de educação ambiental, o qual venha apresentar outras formas alternativas de utilizar óleos e gorduras residuais, principalmente a utilização para biodiesel, gerando mais empregos e renda.

Para a determinação do teor de ésteres metílicos de ácidos grãos que foram formados em cada condição reacional, recomenda-se a utilização de análise por cromatografia gasosa com espectrometria de massas. Devido a importância que esse trabalho pode trazer para a cidade de Balsas, por apresentar alternativa para o destino adequado dos óleos e gorduras residuais produzidos nesta cidade, recomenda-se a continuação das atividades deste trabalho com a realização de análise cromatográfica e a utilização de outros catalisadores (homogêneos e heterogêneos), bem como outras condições reacionais (e.g., diferente razão óleo: álcool, quantidade de catalisador e tempo de reação), para a contínua busca do aperfeiçoamento do processo e a promoção do desenvolvimento sustentável na cidade de Balsas. Além disso, este trabalho pode servir como subsídio para a criação de um sistema de gerenciamento de resíduos oleosos na cidade de Balsas, dando valor ao produto e minimizando possíveis impactos ambientais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEWALE, P; DUMONT, M. J.; NGADI, M. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 574-588, 2015.

AESBE- Associação Brasileira das Empresas Estaduais de Saneamento. Disponível em: < https://aesbe.org.br/wp-content/uploads/2018/06/RE_Saneamento_06_12.pdf>. Acesso em: 12 out 2020.

AGAWARL, Madhu et al. Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 1, p. 89-94, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Boletim mensal do biodiesel. Rio de Janeiro, maio de 2019. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 05 maio 2020..

AGUILAR-GARNICA, E.; RODRÍGUEZ-PALOMERA, F.; GARCÍA-SANDOVAL, J. P.; ESCALANTE, F. M. E. Dynamical modeling for biodiesel production from grease trap wastes. **Chemical Engineering Science**, v. 117, p. 396-406, 2014.

AL-HASSAN, Mohammad Ibrahim. **Biodiesel production from waste frying oil and its application to a diesel engine.** Transport, v. 28, n. 3, p. 276-289, 2013.

ALI, Eman N.; TAY, Cadence Isis. **Characterization of biodiesel produced from palm oil via base catalyzed transesterification.** Procedia Engineering, v. 53, n. 0, p. 7-12, 2013.

ALTUN, Şehmus. **Effect of the degree of unsaturation of biodiesel fuels on the exhaust emissions of a diesel power generator.** Fuel, v. 117, p. 450-457, 2014.

ARRUDA, Priscila Vaz de; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, MG de A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, v. 26, p. 56-62, 2007.

ASAKUMA, Yusuke et al. **Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel.** Fuel, v. 88, n. 5, p. 786-791, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - Sistemas Prediais de Esgoto Sanitário NBR 8160 (ABNT, 1999).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÓLEOS VEGETAIS – ABIOVE. 2020. Disponível em: <<https://abiove.org.br/estatisticas/>>. Acesso em: 23 agosto 2020.

ATAPOUR, Mehdi; KARIMINIA, Hamid-Reza. Characterization and transesterification of Iranian bitter almond oil for biodiesel production. **Applied Energy**, v. 88, n. 7, p. 2377-2381, 2011.

AWORANTI, O. A.; AJANI, A. O.; AGARRY, S. E. Process Parameter Estimation of Biodiesel Production from Waste Frying Oil (Vegetable and Palm oil) using Homogeneous Catalyst. **J Food Process Technol**, v. 10, p. 811, 2019.

BÁCOLI, Márcia Regina Siqueira; NUNES, Pamyly Crystyana Alves; MILAN, Willyan Wilson. Óleo de cozinha residual: análise na cidade de Iturama/MG da destinação, impactos ambientais e viabilidade empresarial. **Revista Eletrônica Organizações e Sociedade**, v. 7, n. 8, p. 80-102, 2018.

BANKOVIC-ILIC, I. B.; STOJKOVIC, I. J.; STAMENKOVIC, O. S.; VELJKOVIC, V. B.; HUNG, Y. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 238-254, 2014.

BARÃO, FR; MISTURA, C.M; GONÇALVEZ, V.C; GENARI, M.Z: **Produção de biocombustível com gordura de esgoto doméstico pelos processos de transesterificação e pirólise térmica.** 54° Congresso Brasileiro de Química, 2014.

BARCELOS, E.; RIOS, S. A.; CUNHA, R.N.V.; LOPES, R.; MOTOIKE, S.Y.; BABIYCHUK, E.; SKIRYCH, A.; KUSHNIR, S. Oil palm natural diversity and the potential for yield improvement. **Frontiers in Plant Science**, Lausanne, v. 6, n. 190, p. 1-16, 2015.

BANERJEE, N., Ramakrishnan, R., Jash, T., 2014. Biodiesel production from used vegetable oil collected from shops selling fritters in Kolkata. **Energy Procedia** 54,161e165

BARNWAL, B.K.; SHARMA, M.P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.9, n.4, p.368-378, 2005

BARRIUSO, B.; ASTIASARÁN, I.; ANSORENA, D. A review of analytical methods measuring lipid oxidation status in foods: A challenging task. **European Food Research and Technology**. v. 236, p. 1–15, 2013.

BARROS, Hilquias Sabino; DI SOUZA, Luiz; DIAS, Anne Gabriella. ESCUMA DE ESGOTO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UMA ALTERNATIVA AMBIENTALMENTE ADEQUADA. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 8, n. 1, p. 429-444, 2019.

BART, J. C. J.; PALMERI, N.; CAVALLARO, S. 6—Emerging new energy crops for biodiesel production. **Biodiesel Science and Technology**; Bart, JCJ, Palmeri, N., Cavallaro, S., Eds, p. 226-284, 2010

BELTRÃO, M. R. M.; DUTRA, T. D.; NUNES, A. T. Percepção ambiental sobre a gestão de resíduos sólidos: estudo de caso do conjunto residencial Pernambuco. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, Florianópolis, v. 4, n. 2, p. 209-233, out. 2015/mar.2016.

BENAVIDES, Pahola T.; DIWEKAR, Urmila. **Optimal control of biodiesel production in a batch reactor: Part II: Stochastic control**. Fuel, v. 94, p. 218-226, 2012.

BORGES, Markus E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2839-2849, 2012.

BORUGADDA, V. B.; GOUD, V.V. Thermal, oxidative and low temperature properties of methyl esters prepared from oils of different fatty acids composition: A comparative study. **Thermochimica Acta**, v. 577, p. 33-40, 2014.

BOTELHO, Carlos Augusto Valente de Arruda. **Viabilidade técnica e aspectos ambientais do biodiesel etílico de óleos residuais de fritura**. 2012. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

BRASIL. (2005). Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Brasília: Diário Oficial da União. Fonte: www.planalto.gov.br

BRASIL. (2016). Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. **Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional**. Diário Oficial da União, Brasília. Fonte: www.planalto.gov.br.

BRIEU, Thomas Pierre. **Programa nacional de produção e uso de biodieses: um balanço da primeira fase até 2008**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

CANESIN, Edmilson Antonio et al. Characterization of residual oils for biodiesel production. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 17, n. 1, p. 39-45, 2014.

CANGEMI, J.M.; SANTOS, A.M. S. Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil. **Química Nova na Escola**, v. 31, n. 3, agosto, 2009.

CARLINI, Maurizio; CASTELLUCCI, Sonia; COCCHI, Silvia. A pilot-scale study of waste vegetable oil transesterification with alkaline and acidic catalysts. **Energy Procedia**, v. 45, p. 198-206, 2014.

CASTELLANELLI, C. A.; Cunha, L. M. Consciência e comportamento pró-ambiental sobre a destinação e aproveitamento de resíduos urbanos: o óleo de fritura usado e seu possível aproveitamento para a fabricação de bicompostíveis. **Revista Delos**, v. 8, n. 24, out. 2015.

CAVALCANTI MATA, M. E. R. M.; ROCHA, M. S.; DUARTE, M. E. M. Teor de água limite para a conservação de sementes de algodão arbóreo variedade 6M. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, vol. 6, n. 2, p. 179-189, 2004.

CHAROENCHAITRAKOOL, Manop; THIENMETHANGKOON, Juthagate. Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 1, p. 112-118, 2011.

CHOE, E.; MIN, D. B. Chemistry of deep-fat frying oils. **Journal of food science**, v. 72, n. 5, p. R77-R86, 2007.

CHUAH, Lai Fatt et al. Influence of fatty acids in waste cooking oil for cleaner biodiesel. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 19, n. 3, p. 859-868, 2017.

CNPE. (2018). Resolução CNPE nº 16, de 29 de outubro de 2018. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. Conselho Nacional de Política Energética. Brasília: Diário Oficial da União. Fonte: www.mme.gov.br/documents/10584/71068545/Resolucao_16_CNPE_29-10-18.pdf/

CONAB- CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. 2019. Disponível em: < <https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/3080-primeiro-levantamento-da-safra-2019-20-de-graos-indica-producao-de-245-8-milhoes-de-t.> > Acesso em 01 maio 2020.

CONTRERAS, Andrade, I., Parra-Santiago, J., Sodre, J. R., Pathiyamattom, J., & Guerrero-Fajardo, C. A. (2014). Transesterification reaction of waste cooking oil and chicken fat by homogeneous catalysis. **Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, 8, 736-743.

CORDEIRO, Claudiney Soares et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

CORRO, Grisel et al. Biodiesel from waste frying oil. Two step process using acidified SiO₂ for esterification step. **Catalysis today**, v. 166, n. 1, p. 116-122, 2011.

COSTA, Mariana C. et al. High pressure solid–liquid equilibria of fatty acids. Fluid Phase Equilibria, v. 253, n. 2, p. 118-123, 2007.

SILVA, T A. R.; NETO, W. B. Estudo da Redução da Acidez do Óleo Residual para a Produção de Biodiesel Utilizando Planejamento Fatorial Fracionado. *Revista Virtual de Química*, Minas Gerais, v. 5, n. 5, p. 828-839, 2013.

DANTAS, H. J. Estudo termo analítico, cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão. 2006. 122 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

DE AZEREDO, Vinícius Barbosa Salles. Produção de Biodiesel a partir do Cultivo de Microalgas: Estimativa de Custos e Perspectivas para o Brasil. 2012. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). 188f. Ano.

DE OLIVEIRA, Jairo Pinto et al. Transesterification of sanitation waste for biodiesel production. *Waste and biomass valorization*, v. 8, n. 2, p. 463-471, 2016.

DE OLIVEIRA, A. D., PACHECO FILHO, J. G., STRAGEVITCH, L., CARVALHO, R. S. L., & BARROS, I. S. (2010). **Biodiesel do óleo de pinhão manso degomado por esterificação.** In Embrapa Algodão-Artigo em anais de congresso (ALICE). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4.; SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLIVEIRA, Jairo Pinto et al. Transesterification of sanitation waste for biodiesel production. *Waste and biomass valorization*, v. 8, n. 2, p. 463-471, 2017. *OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS*, 1., 2010, João Pessoa. Inclusão social e energia: anais. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010.

DIAS, T. A espera do biodiesel, **Revista e Portal Meio filtrante**, nº 25, Santo André-SP, ano V, 2007.

DIB, Henrique Fernando. **Produção de Biodiesel a partir do óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura de um motor gerador.** Dissertação obtenção de título de mestre, Ilha Solteira (SP), 2010.

DRUMOND, M. A.; SANTOS, C. A. F.; DE OLIVEIRA, V. R.; MARTINS, J. C.; DOS ANJOS, J. B.; EVANGELISTA, M. R. V. Agronomic performance of different genotypes of physic nut in the semi-arid zone of Pernambuco state. **Revista Ciência Rural**, Santa Maria, v. 40, n. 1, 2010, p. 44-47.

EL SHERBINY, S.A.; Refaat, A.A.; El Sheltawy, S.T. Production of biodiesel using the microwave technique. *J. Adv. Res.* 2010, 4, 309–314.

ENCINAR, Jose M.; GONZALEZ, Juan F.; RODRÍGUEZ-REINARES, Antonio. Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 15, p. 5491-5499, 2005.

ENDALEW, A. K., Kiros, Y. and Zanzi, R., "Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils" **Biomass and Bioenergy**, Vol. 35, No. 9, (2011), 3787-3809

EC (COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES): Directive 2003/30/EC of the European Parliament and of the Council of 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport. – OJ L 123, 17.05.2003 p.42.

ENWEREMADU, C. C., et al. Investigation of the relationship **between some basic flow properties of shea butter biodiesel and their blends with diesel fuel**. **International Journal of Physical Sciences**, 2011, vol. 6, no 4, p. 758-767.

ENWEREMADU, Christopher C.; MBARAWA, M. M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—A review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 13, n. 9, p. 2205-2224, 2009.

FAROOQ M, Ramli A, Naeem A. Biodiesel production from low FFA waste cooking oil using heterogeneous catalyst derived from chicken bones. **Renew Energy** 2015;76:362–8. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.042>.

FERNANDES, Paulo SR et al. Microwave assisted biodiesel production from trap grease. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 9, p. 1730-1736, 2014.

FILHO, Sérgio Thode. SANTOS, Aline Santiago da Silva. ALMEIDA, Thuanny Moraesde. SILVA, Elmo Rodrigues da. Tecnologia ambiental **aplicada ao gerenciamento e processamento do óleo vegetal residual no estado do Rio de Janeiro**. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET/UFSM**, Santa Maria - RS, v.15 n. 15, p. 3026- 3035, out. 2013.

FOROUTAN, H. ESMAEILI, GHYASSI FF. Alkaline by Oil Cooking Waste from Production Biodiesel of Oil by Alkaline Catalysts. **Schólarena**. 2018.

FOROUTAN, Rauf et al. The Physical Properties of Biodiesel-Diesel Fuel Produced via Transesterification Process from Different Oil Sources. **Physical Chemistry Research**, v. 7, n. 2, p. 415-424, 2019.

FREIRE, P. C. M.; Mancini-Filho, J.; Ferreira, T. A. P. C. Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde. **Rev. Nutr.**, v. 26, n. 3, p. 353-368, 2013.

GENDY, NS, EL-GHARABAWY AASA, Amr SSA, Ashour FH. Response Surface Optimization of an Alkaline Transesterification of Waste Cooking Oil. **Int J ChemTech Res** 2015:85–398.

GOMES, Amanda Pereira et al. **A questão do descarte de óleos e gorduras vegetais hidrogenadas residuais em indústrias alimentícias**. XXXIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, p. 14, 2013.

GONÇALVES, M. F. S.; CHAVES, G. L. D. Perspectiva do óleo residual de cozinha (ORC) no Brasil e suas dimensões na logística reversa. **Revista Espacios**, v. 35, n. 8, 2014.

GONDIM-TOMAZ, Rose Marry Araújo et al. Teor de óleo e composição de ácidos graxos em sementes de diferentes genótipos de algodoeiro. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 19, 2016.

GREENE, D.L. et al. Have we run out of oil yet? Oil peaking analysis from an optimist's perspective. **Energy Policy**, v.34, n.5, p.515-531, 2006.

GUO, Feng et al. Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 5, p. 672-690, 2012.

GURD, E et. al. Characterisation of food service establishment wastewater and its implication for treatment, **Journal of Environmental Management**, 252, 109657, 2019.

HAJJARI, M. et al. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, n. January, p. 445–464, 2017.

HASUNTREE, Parichart et al. The potential of restaurant trap grease as biodiesel feedstock. **Songklanakarin Journal of Science & Technology**, v. 33, n. 5, 2011.

HUSAIN, I. A. F.; ALKHATIB, M. F.; JAMMI, M. S.; MIRGHANI, M. E. S.; ZAINUDIN, Z. B.; HODA, A. Problems, control, and treatment of fat, oil, and grease (FOG): a review. **Journal of Oleo Science**, v. 63, p. 747-752, 2014.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e estatística. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ma/balsas>>. Acesso em 22 dez 2020.

ISMAIL, Samir Abd-elmonem A.; ALI, Rehab Farouk M. Physico-chemical properties of biodiesel manufactured from waste frying oil using domestic adsorbents. **Science and technology of advanced materials**, v. 16, n. 3, p. 034602, 2015.

JACOBSON, Kathlene et al. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, n. 1-2, p. 86-91, 2008.

JAFARIHAGHIGHI, Farid et al. Effect of fatty acid profiles and molecular structures of nine new source of biodiesel on combustion and emission. **ACS omega**, v. 5, n. 26, p. 16053-16063, 2020.

KALAM, M.A. et al. Emission and performance characteristics of an indirect ignition diesel engine fuelled with waste cooking oil. **Energy**, v. 1, p. 397-402, 2011.

KIRUMAKKI, Sharath R.; NAGARAJU, N.; CHARY, Komandur VR. Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5. **Applied Catalysis A: General**, v. 299, p. 185-192, 2006.

KHIRATKAR, Avinash Ganesh et al. Sulphonic acid-functionalized benzimidazolium based poly ionic liquid catalyzed esterification of levulinic acid. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 2, p. 680-690, 2018.

KOH, Eunmi; SURH, Jeonghee. Food types and frying frequency affect the lipid oxidation of deep frying oil for the preparation of school meals in Korea. **Food chemistry**, v. 174, p. 467-472, 2015.

KULKARNI, Mangesh G.; DALAI, Ajay K. Waste cooking oil an economical source for biodiesel: a review. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 45, n. 9, p. 2901-2913, 2006.

KUNZLER, Andréia Alaíde; SCHIRMANN, Angélica. **Proposta de reciclagem para óleos residuais de cozinha a partir da fabricação de sabão**. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

LAGO, Sandra MS. **Logística reversa, legislação e sustentabilidade: um modelo de coleta de óleo de fritura residual como matéria-prima para produção de biodiesel**. 2013. 241f. 2013. Tese de Doutorado. Tese de doutorado). UNIOESTE, Toledo, Paraná.

LAPINSKIENÉ, A. et al. Eco-toxicological studies of diesel and biodiesel fuels in aerated soil. **Environmental Pollution**, v.142, n.3, p.432-437, 2006.

LAUREANO C., GALEAN J. G., ALCÂNTARA R., LAPUERTA M., García-Contreras R.: "FAM's from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its

properties”, Artigo, **Department of Chemical Engineering and Fuels**, Universidad Politecnica de Madrid, Dezembro de 2008.

LEE, Adam F.; WILSON, Karen. Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. **Catalysis Today**, v. 242, p. 3-18, 2015.

LEUNG, Dennis YC; WU, Xuan; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied energy**, v. 87, n. 4, p. 1083-1095, 2010.

LIMA, Anna Olivya Gomes. "**Síntese e caracterização físico-química de blendas de biodiesel de soja e girassol.**" 2016.

LIU, Shaoyang; MCDONALD, Timothy; WANG, Yifen. **Producing biodiesel from high free fatty acids waste cooking oil assisted by radio frequency heating.** Fuel, v. 89, n. 10, p. 2735-2740, 2010.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; DA CRUZ, R. S.; **QUIM. NOVA** 2009, 32,

LONG, J. H., Aziz, T. N., Reyes, F. L. de los, & Ducoste, J. J. (2012). **Anaerobic co-digestion of fat, oil, and grease (FOG):** A review of gas production and process.

LOTERO, Edgar et al. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 44, n. 14, p. 5353-5363, 2005.

LUZ, CSC et al. Comparação de oleaginosas para a produção de biodiesel. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 9519-9526, 2015.

MACHADO, S.A. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (Acrocomia aculeata) pela rota etílica.** Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

MEHER, L. C.; VIDYA-SAGAR, D.; NAIK, S. N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification--a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 2006, 10, (3), 248-268.

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, Vidya SS; NAIK, S. N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel. **Bioresource technology**, v. 97, n. 12, p. 1392-1397, 2006.

MENEZES, Lyvia Nara Barroso. **Obtenção de biocombustíveis a partir de rejeitos graxos oriundos de caixas de gordura do sistema de esgotamento sanitário do distrito federal e de fontes domésticas.** 2014.

MIČIĆ, Radoslav et al. Reduction of free fatty acids in waste oil for biodiesel production by glycerolysis: Investigation and optimization of process parameters. **Green Processing and Synthesis**, v. 8, n. 1, p. 15-23, 2019.

MORAIS, Verônica Santos de et al. Cor ASTM: Um método simples e rápido para determinar a qualidade do biodiesel produzido a partir de óleos residuais de fritura. **Química Nova**, v. 36, n. 4, p. 587-592, 2013.

MOTA, José Carlos et al. Impactos e benefícios ambientais, econômicos e sociais dos biocombustíveis: uma visão global. **Engenharia Ambiental-Espírito Santo do Pinhal**, v. 6, n. 3, p. 220-242, 2009.

MOURA, B. H. G.; Araújo, F. S.; De Araújo, H. R. R.; Santos, K. V.; Padilha, M. F. P.; Souza, T. R. P.; Macedo, J. M.; Amaral, C. Descarte do óleo de fritura dos pequenos empreendedores que atuam no centro da cidade de Porto Velho, Rondônia. **South American Journal of Basic Education, Technical and technological**, v.2, n. 2, p. 34-44, 2015.

NACHID, M., Ouanji, F., Kacimi, M., Liotta, L. F., & Ziyad, M. (2014). Biodiesel From Moroccan Waste Frying Oil: The Optimization of Transesterification Parameters Impact of Biodiesel on the Petrodiesel Lubricity and Combustion. **International Journal of Green Energy**, 12(8), 865–872. doi:10.1080/15435075.2014.888660.

NAKATANI, Nobutake et al. Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1510-1513, 2009.

OLIVEIRA, A. D. DE. **Monitoramento in-line da etapa de esterificação ácida do processo de produção de biodiesel.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

OLIVEIRA, Adriana de Souza. **Uso do óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) para produção de biodiesel.** 2014.

OLIVEIRA, J. P. et al. Caracterização físico-química de resíduos oleosos do saneamento e dos óleos e graxas extraídos visando a conversão em biocombustíveis. **Química Nova**, v. 37, n.4, São Paulo, 2014.

OLIVEIRA, José Antônio Bezerra de; AQUINO, Kátia Aparecida da Silva. **Óleo residual de frituras: impactos ambientais, educação e sustentabilidade no biodiesel e sabão.** Publicação do Trabalho da X Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão da Universidade Federal Rural de Pernambuco–Jopex, 2010.

OLUWANIYI, O.O. and O.O. Dosumu, 2009. Preliminary Studies on the effect of processing methods on the quality of three commonly consumed marine fishes in Nigeria. **Biokemistri**, 21: 1-7.

PÁDUA, M. S. **Germinação in vitro, indução e caracterização de massas pró-embriogênicas de dendezeiro (Elaeis guineensis Jacq.).** 2012. 120f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Vegetal), Universidade Federal de Lavras. Lavras-MG.

PHAN AN, PHAN TM. **Biodiesel production from waste cooking oils.** Fuel 2008; 87:3490–6.

PINTO, A. C.; GUARIEIROA, L. L. N.; REZENDEA, M. J. C.; RIBEIROA, N. M.; TORRES, E. A.; LOPESC, W. A.; PEREIRAC, P.A. P.; ANDRADE, J. B. **Biodiesel: An Overview, Journal of the Brazilian Chemical Society**, 16, p. 1313-1330, 2005.

PLAZA, C. de A.; SANTOS, N. dos; SANTOS, M. de O. O Brasil no âmbito das energias renováveis: biocombustíveis e suas celeumas socioambientais. **Prismas: Direito, Políticas Públicas e Mundialização, Brasília**, DF, v. 6, n. 2, p. 305-328, jul./dez. 2009.

POCINHO, Margarida. Estatística-Volume I: Teoria e Exercícios passo a passo. 2009. Instituto superior Miguel Torga. Coimbra.

RABU, R. Abd; JANAJREH, I.; HONNERY, D. Transesterification of waste cooking oil: process optimization and conversion rate evaluation. **Energy Conversion and Management**, v. 65, p. 764-769, 2013.

RAMOS L., KOTHE V, CÉSAR-OLIVEIRA MA, MUNIZ-WYPYCH AS, NAKAGAKI S, Krieger N, WYPYCH F, Cordeiro CS. Biodiesel: Matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Rev. Virtual Quim.** 2017 Jan;9(1):317-69.

REIS, Mariza Fernanda Power; ELLWANGER, Rosa Maria; FLECK, Eduardo. **Destinação de óleos de fritura**. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 2007. p. 1-5.

RIBEIRO, André; CASTRO, F.; CARVALHO, Joana. **Influence of free fatty acid content in biodiesel production on non-edible oils**. 2011.

RIDHA, Banani; MANEF, Abderrabba; MOUNIR, Bezzarga. Pretreatment of waste frying oil with high levels of free fatty acids for biodiesel production. In: 2014 5th **International Renewable Energy Congress (IREC)**. IEEE, 2014. p. 1-5.

ROSENHAIM, Raul.. **Avaliação das propriedades fluído-dinâmicas e estudo cinético por calorimetria exploratória diferencial pressurizada de biodiesel etílico derivado do óleo de fritura usado**. 2009. 127 f. Tese (Doutorado) .

SAGUY, Dana D. Integrated approach to deep fat frying: Engineering, nutrition, health and consumer aspects. **J Food Eng** 2003 ;56:143–52.

SANLI, Huseyin; CANAKCI, Mustafa; ALPTEKIN, Ertan. **Predicting the higher heating values of waste frying oils as potential biodiesel feedstock**. *Fuel*, v. 115, p. 850-854, 2014.

SADAF, Sana et al. Biodiesel production from waste cooking oil: an efficient technique to convert waste into biodiesel. **Sustainable Cities and Society**, v. 41, p. 220-226, 2018.

SEM WAL, Surbhi et al. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource technology**, v. 102, n. 3, p. 2151-2161, 2011.

SEVERINO, L. S. et al. **Algodão-Parte 01: Caracterização e desafios tecnológicos**. Embrapa Algodão-Nota Técnica/Nota Científica (ALICE), 2019.

SHEN, Y. H.; CHENG, J. K.; WARD, J. D.; YU, C. C. Design and control of biodiesel production processes with phase split and recycle in the reactor system, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 42, p. 741-750, 2011.

SILVA, Carmem Lucia Wagner da. **ÓLEO DE COZINHA USADO COMO FERRAMENTA DE EDUCAÇÃO AMBIENTAL PARA ALUNOS DO ENSINO MÉDIO**. 2013. 55 f. Monografia (Especialização) - Curso de Especialização em Educação Ambiental, Centro de Ciência Rurais, Universidade Federal de Santa Maria.

SILVA, N. G. A.; LINO, A. de. Mamona e biodiesel: oportunidade para o semi-árido. In: **CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL**, 46., 2008, Rio Branco, AC. Anais... Rio Branco, AC: SOBER, 2008.

SOLOMON Wc, Kolade OA, Sa'ad A. Improving Jatropha biodiesel yield through the box-behken process variables optimization method. **Int J Eng Sci Res Technol**. 2019;8(1):118-126.

SOUSA, D.C.De. Sensor capacitivo para monitoramento do teor de álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) em amostras de gasolina comercial. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química- UFMA. São Luis, 2013.

SUAREZ, P. A. Z; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

SYAM, Azhari Muhammad et al. **Waste frying oils-based biodiesel: Process and fuel properties.** 2013.

TALEBIAN-KIAKALAEH, Amin; AMIN, Nor Aishah Saidina; MAZAHARI, Hossein. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v. 104, p. 683-710, 2013.

TAN KT, Lee KT, Mohamed AR. Potential of waste palm cooking oil for catalyst- free biodiesel production. **Energy** 2011;36:2085–8.

TAVARES, MARILEIDE LIRA DE ARAÚJO. **Análise termo-oxidativa do biodiesel de girassol (*helianthus annuus*).**2009. 158f.Tese(Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

TUBINO, Matthieu; ARICETTI, Juliana A. A **green potentiometric method for the determination of the iodine number of biodiesel.** Fuel, v. 103, p. 1158-1163, 2013.

USDA, Foreign Agricultural Service: **Oilseeds: world markets and trade.** Washington, D.C.: USDA, 2016. Disponível em:<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>. Acesso em:2 ago. 2020.

VENTURA, D. A. M. F., ALVES K. B., DOS SANTOS, M. K. V. A. (2010). **Análise comparativa entre o biodiesel de girassol e o biodiesel de mamona.** In Embrapa Algodão-Artigo em anais de congresso (ALICE). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4.; SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 1., 2010, João Pessoa. Inclusão social e energia: anais. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010.

VIEIRA, José Sebastião C. et al. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. **Química Nova**, v. 41, n. 1, p. 10-16, 2018.

VIEIRA, Sara Silveira. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. Lavras: UFLA, 2011.

VILLELA, A. (2014). **Expansão da Palma na Amazônia Oriental para Fins Energéticos Programa de Planejamento Energético**, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 388.

VYAS, Amish P.; VERMA, Jaswant L.; SUBRAHMANYAM, N. **A review on FAME production processes**. Fuel, v. 89, n. 1, p. 1-9, 2010.

WILDNER, L. B. A.; Hillig, C. Reciclagem de óleo comestível e fabricação de sabão como instrumento de educação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria-RS, v. 5, n. 5, p. 813-824, 2012.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. Mestrado, Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade Regional de Blumenau - FURB, Blumenau, 2004.

YAAKOB Z, Mohammad M, Alherbawi M, Alam Z, Sopian K. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. **Renew Sustain Energy Rev** 2013;18:184–93.

YAHYA, Noor Yahida et al. Characterization and parametric study of mesoporous calcium titanate catalyst for transesterification of waste cooking oil into biodiesel. **Energy conversion and management**, v. 129, p. 275-283, 2016.

YOUNG, A. F. **Simulação e Avaliação Econômica da Produção de Biodiesel em Meio Supercrítico e em Meio Enzimático**. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.

ZABETI, M.; DAUD, A. W. M. Q. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 770-777, 2009.

ZHANG, Junhua et al. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyzt. **Fuel**, v. 89, n. 10, p. 2939-2944, 2010.

ZUCATTO, L. C.; WELLE, I.; SILVA, T. N. Cadeia reversa do óleo de cozinha: coordenação, estrutura e aspectos relacionais. **Revista de Administração de Empresas**, São Paulo, v. 53, n. 5, p. 442-453, 2013.

ZULETA, E.C.; BAENA, L.; RIOS, L.A.; CALDERÓN, J.A. (2012) The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric material: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 12, p. 2159-2175.

8. APÊNDICES

Universidade Federal do Maranhão

Grupo de Pesquisa Bioenergia e Sustentabilidade – BIOSus

Coordenador: Dr. Aderlanio Cardoso

Orientando: Othávio Queiroz de Sousa

Projeto: Uso de óleo residual de fritura para a produção de biodiesel.

Questionário

Nome do estabelecimento: _____

Ramo de atividade: () Restaurante () Lanchonete () Padaria

- 1- Qual é a quantidade de óleo comprada no mês para a preparação e manipulação de alimentos? _____
- 2- Qual o número de funcionários? _____
- 3- Qual é consumo médio mensal para a preparação e manipulação dos alimentos?

- 4- Em quais atividades vocês utilizam o óleo para o preparo de alimentos?

- 5- Qual tipo de óleo vegetal é utilizado na preparação dos alimentos?

- 6- Há reutilização, no estabelecimento, do óleo residual depois da fritura dos alimentos?
() Sim () Não
- 7- Se sim, quantas vezes é reutilizado?

- 8- Existe armazenamento interno para o óleo residual logo após ser utilizado?
() Sim () Não
- 9- Se sim, em qual local?

- 10- Como é feito o descarte do óleo residual em seu estabelecimento?
() Ralo da pia () Entregue em pontos de coleta () Vendido
() Jogado no lixo () Doado () Coletado pelo comprador/beneficiário

- 11- Há alguma empresa ou pessoa física que contribui para a coleta e reciclagem do óleo residual no estabelecimento?
() Sim () Não () Não conheço
- 12- Se existisse uma empresa, pessoa física ou cooperativa que coletasse o óleo residual produzido no seu estabelecimento, você armazenaria o óleo e entregaria para a empresa?
() Sim () Não teria interesse em participar
- 13- Você tem conhecimento sobre os impactos causados no meio ambiente após o descarte do óleo diretamente na natureza?
() SIM () NÃO
- 14- Quando o óleo é descartado na pia, o que você acha que acontece com o meio ambiente?
() Contaminação da água () Contaminação do solo () Morte de peixes
() Entupimento dos canos de esgoto () Não causa tantos danos.
- 15- Você conhece uma forma melhor para o descarte do óleo?
() SIM () NÃO
- 16- O que poderia ser feito com o óleo residual?
() Sabão () Biodiesel () Não sei
() Outro _____
- 17- Há caixas de gorduras instaladas nas pias do estabelecimento?
() SIM () NÃO
- 18- Qual é a frequência de manutenção das caixas de gorduras no estabelecimento?

- 19- Onde são descartados os resíduos gordurosos dessa caixa de gordura?
