

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
DE SANTA CATARINA  
CÂMPUS JARAGUÁ DO SUL  
CURSO TÉCNICO EM QUÍMICA (MODALIDADE: INTEGRADO)

BEATRIZ CAROLINE MEYER  
FELIPE ZANGHELINI BENEVENUTTI  
JEFERSON NASCIMENTO CORREIA  
LUANA ALCHINI  
LUANA VANESSA BRUCH  
MATHEUS HENRIQUE PIRES DA SILVA

**ESTUDO COMPARATIVO DA VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DA  
REUTILIZAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA**

JARAGUÁ DO SUL

2015

BEATRIZ CAROLINE MEYER  
FELIPE ZANGHELINI BENEVENUTTI  
JEFERSON NASCIMENTO CORREIA  
LUANA ALCHINI  
LUANA VANESSA BRUCH  
MATHEUS HENRIQUE PIRES DA SILVA

**ESTUDO COMPARATIVO DA VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DA  
REUTILIZAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA**

Projeto de pesquisa desenvolvido no eixo formativo diversificado  
“Conectando Saberes” do Curso Técnico em Química  
(Modalidade: Integrado) do Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia de Santa Catarina – Câmpus Jaraguá do Sul.

Orientador: Prof. Giovani Pakuszewski  
Coordenador: Prof. Juliano Maritan Amâncio

JARAGUÁ DO SUL

2015

## SUMÁRIO

<b>1 TEMA.....</b>	<b>4</b>
<b>2 DELIMITAÇÃO DO TEMA.....</b>	<b>4</b>
<b>3 PROBLEMA.....</b>	<b>4</b>
<b>4 HIPÓTESES.....</b>	<b>4</b>
<b>5 OBJETIVOS.....</b>	<b>4</b>
5.1 Objetivo geral.....	4
5.2 Objetivos específicos.....	5
<b>6 JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>6</b>
<b>7 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>8</b>
7.1 Óleo residual de fritura.....	8
7.2 Óleos e gorduras.....	8
7.3 Sabão.....	10
7.3.1 Propriedades físico-químicas do sabão.....	12
7.3.2 Atuação de sabões na limpeza.....	14
7.4 Biodiesel.....	15
7.4.1 Propriedades físico-químicas.....	18
7.5 Resinas alquídicas.....	19
7.5.1 Propriedades físico-químicas.....	21
7.6 Reações químicas envolvidas nos métodos de produção.....	21
7.6.1 Reação de saponificação.....	21
7.6.2 Reação de transesterificação/alcoólise.....	22
7.6.3 Reação de esterificação.....	24
<b>8 METODOLOGIA.....</b>	<b>27</b>
8.1 Pré-tratamento do óleo residual de fritura.....	28
8.2 Metodologia de síntese do sabão.....	28
8.3 Metodologia de síntese do biodiesel.....	30
8.4 Metodologia de síntese da resina alquídica.....	31
8.5 Tratamento de resíduos gerados durante os ensaios.....	31
<b>9 CRONOGRAMA.....</b>	<b>33</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>34</b>

## **1 TEMA**

Estudo comparativo da viabilidade técnica e econômica da reutilização do óleo residual de fritura.

## **2 DELIMITAÇÃO DO TEMA**

Estudo comparativo da viabilidade técnica e econômica da reutilização do óleo residual de fritura para síntese de biodiesel, sabão e resina alquídica.

## **3 PROBLEMA**

Qual dos produtos (biodiesel, sabão e resina alquídica) sintetizados a partir da reutilização do óleo residual de fritura é mais viável técnica e economicamente?

## **4 HIPÓTESES**

- O óleo residual de fritura apresenta uma grande quantidade de contaminantes;
- A produção do sabão é a mais viável tecnicamente;
- A resina alquídica é o produto mais viável economicamente;
- A produção do biodiesel apresenta pior custo-benefício;
- A resina alquídica é o produto que apresenta melhor custo-benefício.

## **5 OBJETIVOS**

### **5.1 Objetivo geral**

Comparar a viabilidade técnica e econômica da síntese de biodiesel, sabão e resina alquídica utilizando como matéria-prima o óleo residual de fritura.

## 5.2 Objetivos específicos

- Realizar os processos (em bancada) para a obtenção dos produtos (biodiesel, resina alquídica e sabão) provenientes do óleo residual de fritura;
- Comparar as metodologias de síntese dos produtos obtidos;
- Realizar o levantamento dos custos de produção dos três produtos em bancada e do seu valor agregado no mercado;
- Verificar o produto que possui melhor custo-benefício de produção em bancada;
- Fazer uma análise preliminar dos custos de produção em escala industrial.

## 6 JUSTIFICATIVA

Nos últimos anos, o consumo de alimentos fritos vem aumentando devido à necessidade de uma alimentação rápida e que exija um menor tempo de preparação. Porém, a preparação de tais alimentos gera uma quantidade significativa de resíduos de óleo de fritura, que na maioria das vezes, devido à falta de informação da população, acaba sendo descartada incorretamente e causa diversos problemas ambientais, levando-se em conta que um único litro de óleo despejado no esgoto tem capacidade de poluir cerca de um milhão de litros de água (o correspondente ao consumo de uma pessoa durante 14 anos) (COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2008).

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010), o montante anual de óleos e gorduras consumidos para fins alimentícios somente nas residências brasileiras é da ordem de 1,7 bilhão de litros.

O descarte de óleo na terra pode causar a impermeabilização do solo, impedindo a entrada de água e ocasionando a destruição vegetativa do solo; quando o óleo residual entra em contato com a água dos rios e mares, este impede a entrada de luz e oxigênio, exterminando grande parte da vida aquática presente naquele local. Nesse contexto, é preciso desenvolver métodos apropriados para o reaproveitamento do óleo de fritura, para evitar que o mesmo contamine os recursos naturais, fundamentais às gerações futuras e aos seres vivos, garantindo-se assim o desenvolvimento sustentável (BIOLEO, 2015).

Desta forma, é crescente a revalorização dos resíduos urbanos, como o óleo de fritura usado, para a sua transformação em matérias-primas que podem ser inseridas no sistema produtivo. Atualmente, no Brasil, grande parte do óleo residual do uso doméstico é destinado à fabricação de sabão e, em menor quantidade, à produção de biodiesel. Além disso, constatou-se a produção de resinas alquídicas, glicerina, ração animal, extração de ácidos, entre outros. Todavia, ainda é grande o descarte de óleo residual doméstico na rede de esgoto, o que, conforme a Lei nº 9605, de 13/02/1998, é considerado crime ambiental sob pena de reclusão, desde que resulte ou possa resultar em danos à saúde humana ou que provoque a mortandade de animais ou a destruição significativa da flora (SILVA et al., 2012).

Dentre as alternativas de reaproveitamento do óleo de fritura, optou-se pelo estudo de três produtos que são muito sintetizados por empresas especializadas na reciclagem do óleo, conforme levantamento bibliográfico, sendo eles: biodiesel, resina alquídica e sabão.

A grande demanda de energia e aumento da poluição nos dias atuais, caracterizada pelo consumo de combustíveis derivados do petróleo, uma fonte não renovável de energia, traz a necessidade da busca por fontes alternativas de energia. Dentro deste contexto, o biodiesel, um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais, tem sido usado em adição ou substituição ao óleo diesel nos setores de transportes e geração de energia em todo o mundo, a fim de minimizar os impactos ambientais. Como combustível, o biodiesel apresenta diversas vantagens sobre os combustíveis derivados do petróleo, como qualidade de combustão superior, redução das emissões de poluentes e biodegradabilidade, podendo ser utilizado sem a necessidade de adaptação dos motores (KNOTHE et al., 2006 apud BOTELHO, 2012; FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005; BRASIL, 2015b).

As resinas alquídicas são o tipo mais antigo de polímero produzido em escala industrial, já que são importantes componentes nos revestimentos de superfícies e possuem variadas aplicações em diversos tipos de acabamentos. São comumente utilizadas nas indústrias de tintas e tornaram-se matérias-primas fundamentais na produção de acabamentos industriais e arquitetônicos. As resinas alquídicas destacam-se pelo baixo custo de produção, excelente desempenho e pela utilização de recursos renováveis para sua fabricação (HARTMANN, 2011).

O reaproveitamento do óleo de cozinha para a produção de sabão também é uma alternativa viável ambientalmente. Além disso, a produção de sabão através do óleo de fritura é considerada a mais simples produção tecnológica de reciclagem, fazendo com que haja um ciclo de vida desse produto (RABELO, 2008 apud BELO et al., 2014).

Diante desses fatos e em função do levantamento bibliográfico realizado, constatou-se a ausência de pesquisas comparativas de produtos obtidos a partir de óleo residual de fritura e que o programa municipal de coleta de óleo residual em Jaraguá do Sul – SC arrecada cerca de 300 litros de óleo residual mensalmente. Nesse sentido, a presente pesquisa consiste em desenvolver um estudo em que se objetiva comparar a viabilidade técnica e econômica da síntese de biodiesel, sabão e resina alquídica a partir da reutilização do óleo residual de fritura.

## **7 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **7.1 Óleo residual de fritura**

A fritura é um processo no qual os alimentos são imersos em óleo ou gordura quente, em temperaturas que normalmente variam entre 180 °C e 190 °C (ANS; MATTOS; JORGE, 1999).

Existem dois tipos de fritura de imersão: a contínua e a descontínua. Na fritura contínua, acontece a reação de hidrólise com a formação de ácidos graxos livres que alteram as características sensoriais do produto e diminuem o ponto de fumaça do óleo/gordura de fritura. Na fritura descontínua, ocorrem reações de hidrólise, oxidação e polimerização, produzindo moléculas complexas e compostos voláteis (FREIRE; MANCINI FILHO; FERREIRA, 2013).

As mudanças químicas que ocorrem podem ser resumidas em dois tipos de reações: hidrólise e auto-oxidação. À medida que se aumenta o uso do óleo de fritura, as reações de oxidação se intensificam e ocorre a produção de moléculas complexas e compostos voláteis que liberam aroma desagradável. Nesse ponto, a fritura produz muita fumaça e, conseqüentemente, o alimento tem sua vida de prateleira diminuída, apresentando aroma, sabor e aparência desagradáveis e podendo apresentar excesso de óleo absorvido e o centro do alimento não completamente cozido (FREIRE; MANCINI FILHO; FERREIRA, 2013).

### **7.2 Óleos e gorduras**

Os óleos e gorduras são substâncias graxas, ou seja, ácidos carboxílicos com cadeia carbônica longa (de 4 a 36 átomos de carbono, Figura 1). Os ácidos graxos podem ser encontrados livres ou combinados; quando na forma combinada, seus derivados são normalmente encontrados como monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos, sendo estes os principais compostos dos óleos e gorduras. Eles recebem esse nome porque são originados da reação entre uma molécula de glicerol e moléculas de ácidos graxos, chamada de esterificação, sendo, portanto, ésteres de ácidos graxos (ZAGO NETO; DEL PINO, 1997; RAMALHO; SUAREZ, 2013).

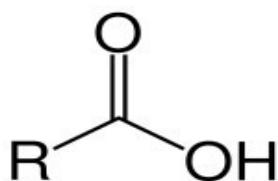


Figura 1: Estrutura geral dos ácidos graxos.  
 Fonte: <<http://www.infoescola.com/quimica/funcoes-organicas/>>.

Os ácidos graxos podem ser saturados (cadeia carbônica sem duplas ligações), monoinsaturados (cadeia carbônica com uma dupla ligação) ou poli-insaturados (cadeia carbônica com uma ou mais duplas ligações).

As propriedades físico-químicas dos óleos e gorduras resultam da interação da complexa mistura dos compostos que os formam. O ponto de fusão dos óleos e gorduras, por exemplo, sofre influência da cadeia carbônica do ácido graxo. Os triacilglicerídeos contendo ácidos graxos poli-insaturados em sua estrutura, normalmente são líquidos a 25 °C, enquanto que os que contêm ácidos graxos saturados são geralmente sólidos ou pastosos a 25 °C. A Figura 2 mostra alguns ácidos graxos e seus respectivos pontos de fusão (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

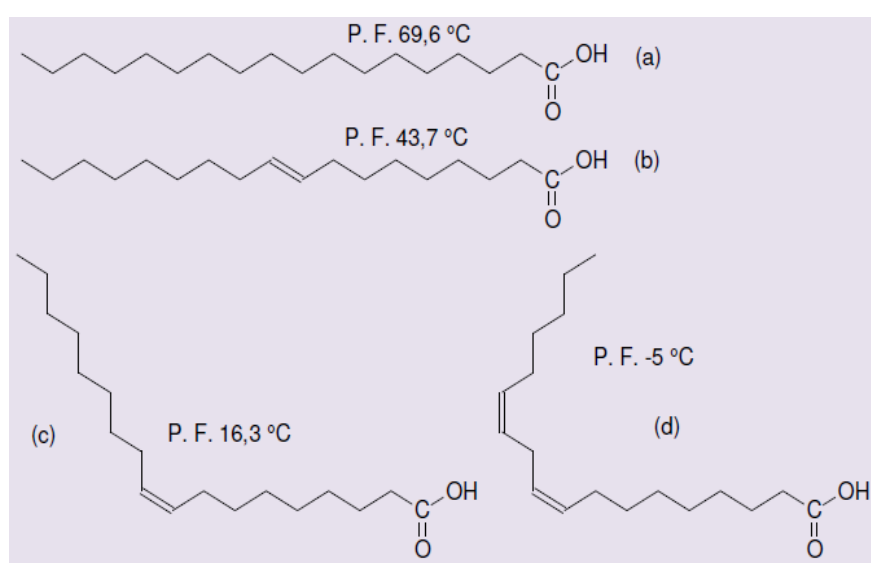


Figura 2: Pontos de fusão dos ácidos graxos:  
 (a) esteárico; (b) eláidico; (c) oleico; e (d) linoleico.  
 Fonte: Ramalho; Suarez, 2013.

Através disso, é possível determinar a principal diferença entre óleos e gorduras: os óleos são ricos em ácidos graxos insaturados, sendo líquidos à temperatura ambiente, enquanto que as gorduras são ricas em ácidos graxos saturados, sendo sólidas ou pastosas à temperatura ambiente (ZAGO NETO; DEL PINO, 1997).

### 7.3 Sabão

Quimicamente, os sabões são formados pela hidrólise básica dos ésteres presentes nos ácidos graxos, na presença de calor, podendo estes, em alguns casos, possuírem cadeia não-ramificada e completamente saturada e em outros, a cadeia conter uma ou mais ligações duplas. A reação de hidrólise básica de um triéster de ácidos graxos e glicerol é chamada de saponificação (LEHNINGER, 2006; OLIVEIRA, 2011).

Segundo Mercadante e Assumpção (2010), os óleos e as gorduras, por possuírem propriedades diferentes, produzem sabões diferentes. O óleo ajuda a aumentar a espuma e a suavidade; em contrapartida, a gordura é responsável por proporcionar dureza ao sabão. A influência dos tipos de gordura e óleo nas propriedades do sabão encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Influência do Tipo de Gordura ou Óleo e a Propriedade Final do Sabão.

<b>Gorduras e Óleos</b>	<b>Espuma</b>	<b>Ação de Limpeza</b>	<b>Ação Sobre a Pele</b>	<b>Saponificação</b>	<b>Dureza</b>
<b>Banha</b>	Razoavelmente Lenta, Duradoura e Espessa	Boa	Muito Moderada	Razoavelmente Fácil	Duro
<b>Sebo</b>	Razoavelmente Lenta, Duradoura e Espessa	Boa	Muito Moderada	Razoavelmente Fácil	Muito Duro
<b>Canola</b>	Oleosas, Pequenas e Duradoura	Regular	Moderada	Razoavelmente Fácil	Macio
<b>Soja</b>	Oleosa, Abundante e Duradoura	Regular	Moderada	Razoavelmente Fácil	Macio
<b>Oliva</b>	Gordurosa, Pequenas e Persistentes	Regular para Boa	Muito Moderada	Razoavelmente Fácil	Muito Macio
<b>Mamona</b>	Espessa e Duradoura	Regular	Moderada	Muito Fácil	Macio

Fonte: Mercadante; Assumpção, 2010.

Embora o sabão seja biodegradável, dependendo do meio a degradabilidade de suas moléculas pode variar (NETO; DEL PINO, 1997). Sabões que contêm cadeia de ácido graxo com 12 ou mais carbonos são ineficientes em água dura. Essa apresenta em sua composição os íons cálcio e magnésio em quantidades elevadas, o que diminui o poder tensoativo do sabão (ALLINGER, 1976 apud ZAGO NETO; DEL PINO, 1997).

As matérias-primas mais usadas para a fabricação de sabão podem ser agrupadas em três grupos, isto é, matérias saponificáveis, matérias saponificantes e coadjuvantes.

As matérias saponificáveis são os triacilglicerídeos (óleos, gorduras e sebos), os ácidos graxos e as resinas que podem ser de origem animal ou vegetal. Entre as gorduras de origem animal, a mais usada para fabricação de sabão é a gordura bovina, comumente conhecida como sebo. Entre as gorduras vegetais, as mais usadas para essa finalidade são: o óleo de palma extraído do fruto do dendezeiro (mais conhecido como óleo de dendê) e o óleo de coco, extraído, principalmente do babaçu.

Em geral, o número de ácidos graxos que participam na composição dos triacilglicerídeos é bastante elevado. Assim, devido à enorme possibilidade de combinações, os óleos, as gorduras e os sebos naturais são misturas extremamente complexas. A estrutura dos triacilglicerídeos possui pouca importância na qualidade do sabão obtido, o que realmente importa são as suas composições em ácidos graxos. Em geral os ácidos graxos com menos de 12 ou com mais de 18 átomos de carbono não produzem sabões de boa qualidade. Aqueles com menos de 12 átomos na molécula não possuem um balanço hidrofílico-lipofílico adequado a um bom tensoativo (agente espumante) e aqueles com mais de 18 átomos são muito pouco solúveis para atuarem como produto de limpeza, pois não são bons formadores de espumas e não apresentam boa detergência. O melhor balanço hidrofílico-lipofílico para a remoção das sujidades mais comuns é obtido com um sabão de um ácido graxo de 14 átomos de carbono (NEVES, 2003).

A escolha das matérias-primas saponificáveis e a proporção em que elas devem ser utilizadas para a formulação de sabões devem ser feitas tendo em vista estas características, além dos aspectos econômicos. Os óleos hidrogenados constituem, hoje, uma fonte potencial de matérias-primas para fabricação de sabão. Através da hidrogenação, pode-se adequar os óleos com alto índice de iodo às condições requeridas para a indústria saboeira e sua grande vantagem, do ponto de vista do fabricante de sabão, está na possibilidade de se

alternar matérias-primas de características completamente diferentes, dependendo da situação do mercado, sem alterar significativamente a qualidade do produto final (NEVES, 2000).

As principais matérias saponificantes são: a soda cáustica ou hidróxido de sódio (NaOH); a potassa cáustica ou hidróxido de potássio (KOH); o hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH); as bases orgânicas, sendo que dentre estas, a dietanolamina e a trietanolamina são as mais importantes (NEVES, 2000).

A matéria saponificante mais utilizada para a produção de sabão é o NaOH, que de acordo com Ucko (1992) é um álcali, também chamado de base. Ele possui caráter forte, ou seja, tem uma grande tendência em receber prótons. Pode ser comercializado sob a forma de lentilhas, em escamas, fundido ou em solução (mais conveniente para a produção de sabão), em geral com 48 % a 50 % (p/p) de NaOH (FREITAS, 2006 apud PRATES, 2006).

### **7.3.1 Propriedades físico-químicas do sabão**

As propriedades do sabão estão relacionadas à sua detergência que é um fenômeno que consiste na remoção de impurezas sobre superfícies sólidas por meios químicos (PRATES, 2006); ao potencial hidrogeniônico (pH) que expressa a medida de íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> em uma solução (RAVEN et al., 2001); ao índice de iodo, expresso em gramas de iodo capaz de combinar com 100 gramas de triacilglicerídeos, que é uma medida do número de duplas ligações existentes na molécula; e ao título que é o ponto de fusão da mistura de ácidos graxos de um triacilglicerídeo (PRATES, 2000).

Os sabões foram utilizados como detergentes, durante muito tempo, podendo ser considerados como excelentes detergentes, porém apresentam duas desvantagens principais:

- Não funcionam bem em soluções ácidas, por causa da formação de ácido graxo insolúvel;
- Formam precipitados insolúveis, ou seja, uma espuma, com os íons Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> existentes na água dura (PRATES, 2006).

Aditivos como carbonato de sódio, fosfatos, entre outros, ajudam a minimizar ou até eliminar esses problemas. Por isso, nas últimas décadas o sabão vem sendo muitas vezes parcialmente substituído por detergentes sintéticos, que não apresentam essas duas desvantagens em grau tão acentuado (PRATES, 2006).

Com relação ao potencial hidrogeniônico (pH), normalmente o sal produzido por meio da reação de saponificação possui característica básica, pois é derivado da reação de uma base forte (NaOH ou KOH) e um ácido fraco (ácido graxo). Os sabões alcalinos removem melhor a sujeira do que os neutros, devido às interações com as moléculas de sujeira. Porém a alcalinidade excessiva pode deixar o sabão impróprio para utilização, tornando sua ação cáustica. Além disso, o pH alcalino dos sabões é o responsável em grande parte pelo potencial desidratante e irritante na pele humana (ZAGO NETO; DEL PINO, 1997; (VOLOCHTCHUK et al., 2000).

Para produzir um sabão caseiro que não ofereça riscos a saúde humana e tenha uma qualidade satisfatória, são necessários que sejam levados em conta alguns critérios, sendo um deles o índice de saponificação (Tabela 2). Esse índice (expresso em mg de NaOH ou KOH) fornece a quantidade necessária de soda que deve ser utilizada para reagir com os diferentes tipos de óleos e gorduras (MERCADANTE et al., 2009).

Tabela 2: Índice de Saponificação de Diferentes Óleos e Gorduras

<b>Materiais Graxos</b>	<b>Fator de Multiplicação para Calcular a Soda</b>
Óleo de Mamona (Rícino)	0,129
Óleo de Milho	0,137
Óleo de Oliva	0,1353
Óleo de Soja	0,136
Sebo de Bovino	0,14
Sebo de Ovelha	0,139

Fonte: Mercadante; Assumpção, 2010.

Na medida em que se conhece o índice de iodo, também pode-se prever se a matéria-prima produzirá um sabão duro ou mole. Em geral, quanto maior for o grau de insaturação de um óleo, mais mole e mais solúvel será o sabão formado (NEVES, 2000).

Já o título de uma matéria graxa depende, principalmente, do seu peso molecular e do seu grau de insaturação. Em geral, quanto maior o peso molecular médio de um óleo ou

gordura, mais elevado será o seu título. No que se refere ao número de duplas ligações, o título de uma matéria graxa varia inversamente proporcional a este. Assim, quanto maior o índice de iodo e/ou quanto maior o índice de saponificação de um triacilglicerídeo, menor será o seu título e mais mole e mais solúvel será o sabão formado (NEVES, 2000).

### **7.3.2 Atuação de sabões na limpeza**

O sabão exerce um papel importantíssimo na limpeza porque consegue interagir tanto com substâncias polares quanto com substâncias apolares, já que a sua estrutura apresenta uma cadeia apolar, capaz de interagir com a gordura (hidrófoba) e uma extremidade polar que é capaz de interagir com a água (hidrófila) (PERUZZO; CANTO, 2003).

Sendo o sabão um sal de metal alcalino (mais frequentemente de sódio) de ácido carboxílico, ao se dissolver na água sofre um processo de dissociação semelhante ao de qualquer sal solúvel, fornecendo o cátion do metal e o ânion carboxilato. Esse ânion proveniente da dissociação é anfifílico, isto é, uma espécie química que tem simultaneamente afinidades com a água e com os solventes orgânicos. Dessa maneira, quando uma gota de óleo é atingida pelo sabão, a cadeia hidrocarbônica (parte apolar) do sabão penetra nos globos oleosos, e as extremidades polares ficam na água, o que arrasta a gota de gordura envolta por sabão e água em forma de micela, de acordo com a Figura 3. O processo de formação de micelas é denominado emulsificação. Emulsão é a dispersão coloidal de um líquido em outro, geralmente estabilizada por um terceiro componente tensoativo (emulsificante) que se localiza na interface entre as duas fases líquidas. O sabão atua como emulsificante ou emulsionante, ou seja, ele tem a propriedade de fazer com que o óleo se disperse na água formando micelas (OLIVEIRA, 2005; AZEVEDO et al., 2009).

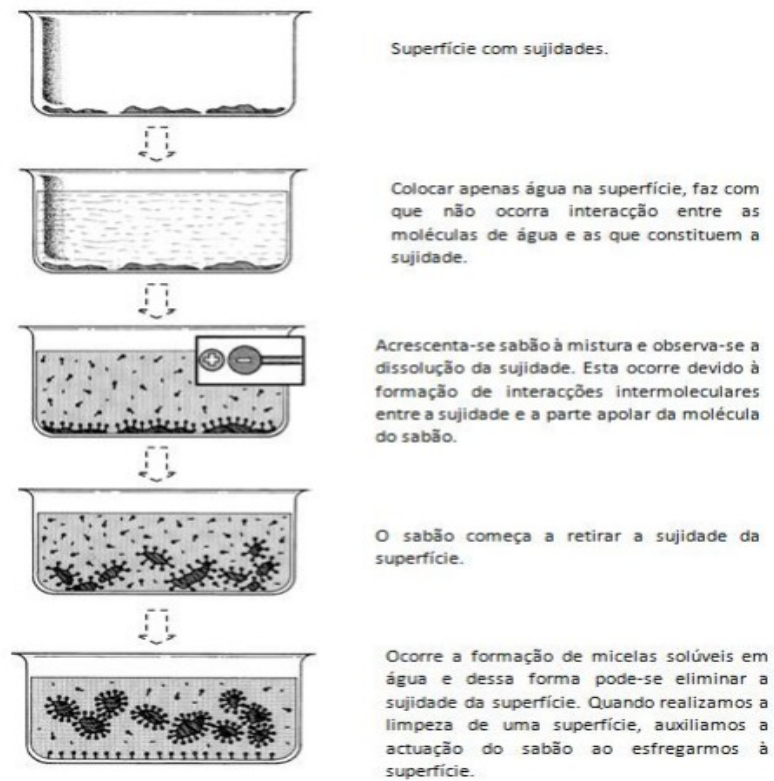


Figura 3: Forma de atuação de um sabão sobre uma superfície com sujidade.  
Fonte: Zago Neto; Del Pino, 2015.

Porém, o sabão não limpa por si só, ele é, na verdade, um agente humificante que diminui a tensão superficial (observada nos solventes), permitindo maior contato da sujeira com os líquidos, que realmente limpam (FERNANDES, 2009).

## 7.4 Biodiesel

De acordo com a Resolução ANP nº 14, de 11/05/2012, o biodiesel é definido como um:

[...] combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP), 2012, p. 79)

O biodiesel substitui total ou parcialmente o diesel de petróleo em motores e pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções: a mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2, de semelhante modo são chamadas as sucessivas misturas, até o biodiesel puro, denominado B100 (BRASIL, 2015a).

Contudo, existe o gargalo tecnológico da viabilidade econômica da produção e da utilização do biodiesel em grande escala, visto que o custo de oportunidades dos óleos vegetais e os custos operacionais são muito elevados e há a formação da glicerina (matéria-prima em várias indústrias) na transesterificação, o que pode aumentar a competitividade do biodiesel (BOTELHO, 2012; FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005; PARENTE, 2003; BRASIL, 2015b). Portanto, outras estratégias vêm sendo utilizadas para reduzir o custo da produção do biocombustível:

Nesse sentido, existe o interesse na obtenção de matérias-primas graxas a partir de rejeitos como óleo de fritura usado, gorduras animais, e até mesmo esgoto urbano e águas servidas, com o objetivo de reduzir o custo de produção do biodiesel (MACEDO; NOGUEIRA, 2004 apud BOTELHO, 2012, p. 18).

Botelho (2012) e Ferrari, Oliveira e Scabio (2005) afirmam que o aproveitamento dos óleos residuais de fritura para a produção de biodiesel apresenta um potencial promissor e se mostra uma solução de múltiplos benefícios, contribuindo tanto para a revalorização de um resíduo poluente e que entope as tubulações de esgoto quando não tratado, como para a melhoria da qualidade do ar nas grandes cidades, através da substituição do óleo diesel e de outros derivados do petróleo, uma fonte de energia não renovável.

Sendo o principal método de produção do biodiesel o processo de transesterificação, em que um mol de triacilglicerol reage com três mols de álcool (metanol ou etanol), com o auxílio de um catalisador, o biodiesel é produzido a partir de três matérias-primas: óleos e gorduras de origem animal e vegetal que contêm ácidos graxos; um álcool de cadeia carbônica curta (Tabela 3) e um catalisador para promover a reação de transesterificação (RAMOS et al., 2011).

Tabela 3: Comparação entre a rota etílica e a rota metílica na reação de transesterificação do biodiesel.

<b>Quantidades e condições usuais médias aproximadas</b>	<b>Rota metílica</b>	<b>Rota etílica</b>
Quantidade consumida de álcool para produção de 1000 litros de biodiesel	90 kg	130 kg
Excesso recomendado de álcool, recuperável por destilação, após reação	100 %	650 %
Temperatura recomendada de reação	60 °C	85 °C
Tempo de reação	45 minutos	90 minutos

Fonte: Parente, 2003.

Qualquer óleo ou gordura que contenha ácidos graxos de cadeia longa pode ser transformado em biodiesel (BOTELHO, 2012). Atualmente, a maior parte do biodiesel produzido no mundo provém do óleo de soja. No Brasil, os óleos vegetais que podem constituir a matéria-prima para o biodiesel são o de soja (responsável por 90% da produção de óleo no país), girassol, amendoim, pinhão manso, algodão, babaçu, entre outros (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005; BRASIL, 2015b). No biodiesel, também pode ser utilizado como matéria-prima o sebo bovino e a gordura suína. Em 2013, o sebo bovino correspondeu a 20% da produção do biocombustível no Brasil (PETROBRAS, 2015; MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA), 2015).

O metanol é o álcool predominantemente utilizado em todo o mundo para a produção do biodiesel. A razão para sua utilização é sua natureza química (cadeia curta e polar) e que na maioria dos países cuja produção do biodiesel é bastante desenvolvida o seu custo é bastante baixo. Já no Brasil, o etanol é apresentado como combustível de menor custo, tornando-se um insumo promissor para o país (KNOTHE et al., 2006 apud DIB, 2010; PARENTE, 2003).

Os catalisadores normalmente utilizados na transesterificação são bases fortes, como hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) (PARENTE, 2003).

#### **7.4.1 Propriedades físico-químicas**

As considerações a serem feitas na avaliação do biodiesel estão relacionadas à sua compatibilidade com os motores diesel; a viabilidade técnica do biodiesel pode ser avaliada a partir de suas propriedades físico-químicas, de acordo com quatro aspectos: combustibilidade que corresponde ao grau de facilidade com que uma substância proposta como combustível realiza a combustão de forma adequada no interior do motor; impactos ambientais das emissões que estão diretamente associados aos danos que podem ser provocados ao meio ambiente e à saúde humana; compatibilidade ao uso que está relacionada à capacidade do combustível de manter o bom funcionamento do motor e do sistema de injeção e de preservar a vida útil dos seus componentes; e a compatibilidade ao manuseio que refere-se à adequabilidade do combustível para ser armazenado, transportado, distribuído e manuseado com segurança (PARENTE, 2003).

A combustibilidade está relacionada ao número de cetano, ao poder calorífico e às propriedades fluidodinâmicas do combustível.

A qualidade de combustão de um combustível diesel está relacionada ao seu retardo de ignição; essa característica pode ser medida pelo ensaio laboratorial chamado número de cetano. De modo geral, o número de cetano do biodiesel (60) é superior ao do óleo diesel mineral (entre 48 e 52), especialmente se o biodiesel for proveniente de óleos residuais de fritura (possuem um nível de saturação elevado, o que aumenta o número de cetano). Assim, o biodiesel apresenta qualidade de ignição superior à do óleo diesel (PARENTE, 2003; VAN GERPEN, 2006; KNOTHE, 2006a apud BOTELHO, 2012; DIB, 2010).

A quantidade de energia liberada durante a combustão pode ser medida através do poder calorífico do combustível. Em base volumétrica, o valor médio do poder calorífico inferior do biodiesel brasileiro foi de 33,1 MJ/kg, valor que é apenas 8% inferior ao valor médio de 36,0 MJ/L do óleo diesel (PARENTE, 2003; VAN GERPEN, 2006; ANP, 2011).

Com relação às propriedades fluidodinâmicas, o biodiesel resultante da transesterificação de óleos vegetais e de óleos residuais de fritura possui uma faixa de viscosidade próxima à do óleo diesel mineral e a densidade do biodiesel também é semelhante à densidade do óleo diesel mineral. Sendo assim, ele pode ser utilizado em misturas com o óleo diesel mineral com ou sem nenhuma necessidade de adaptação dos motores (PARENTE, 2003; KNOTHE, 2006b apud BOTELHO, 2012; DIB, 2010).

Os impactos ambientais das emissões do óleo diesel estão relacionados ao teor de enxofre e de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes no combustível. A substituição total do óleo diesel pelo biodiesel (B100) reduz em 98% a emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>, o principal responsável pelo efeito estufa), em 67% a de hidrocarbonetos totais (HC), em 47% a de materiais particulados (MP), em 48% a de monóxido de carbono e em 100% a de óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), pois o biodiesel é isento deste elemento e de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Em contrapartida, o uso do biodiesel (B100) provoca um aumento de 10% nas emissões de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) (PARENTE, 2003; BRASIL, 2015b; ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), 2002 apud BOTELHO, 2012; COSTA NETO et al., 2000 apud SANTOS; PINTO, 2009).

A compatibilidade ao uso é associada à lubricidade, à corrosividade, entre outras propriedades. O biodiesel apresenta lubricidade natural superior à do óleo diesel mineral, com a vantagem de não possuir enxofre em sua composição. Contudo, o biodiesel, apesar de não conter compostos de enxofre, é capaz de absorver muito mais água do que o óleo diesel, e a presença de água dissolvida no combustível pode provocar a sua degradação e gerar compostos ácidos que são corrosivos (PARENTE, 2003; HOLANDA, 2004 apud BOTELHO, 2012; SCHUMACHER, 2006 apud BOTELHO, 2012; VAN GERPEN, 2006).

A compatibilidade ao manuseio está associada ao ponto de fulgor, à toxicidade, entre outras propriedades. O ponto de fulgor indica a temperatura mínima na qual o combustível torna-se inflamável em presença de uma chama ou faísca, sendo que o do óleo diesel mineral fica em torno de 60°C, enquanto que o do biodiesel é normalmente superior a 150°C, o que indica o menor risco do biodiesel de provocar incêndios acidentais. O biodiesel é também um combustível biodegradável em ambientes aquáticos e terrestres e possui caráter não tóxico (PARENTE, 2003; DIB, 2010; VAN GERPEN, 2006; FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

## 7.5 Resinas alquídicas

Um dos mais antigos polímeros produzidos através de triglicerídeos são as resinas alquídicas, que são produtos formados a partir da reação de ácidos polibásicos (poliácidos) e álcoois polihídricos (polióis) na presença de ácido graxo, ou óleo vegetal modificado com álcool. A principal reação para obtenção destas resinas é a reação de esterificação, em que acontece a condensação das moléculas reatantes e a formação de água como subproduto (HARTMANN, 2011).

Dentre os diversos tipos de resinas utilizadas na área de tintas, as resinas alquídicas detêm até os dias de hoje a maior parcela do mercado mundial de tintas não aquosas (HARTMANN, 2011).

As matérias-primas empregadas na síntese de resinas alquídicas são, principalmente, óleos ou ácidos graxos (triglicerídeos dos ácidos graxos), polióis (álcoois com duas ou mais hidroxilas na molécula), poliácidos e modificantes, sendo os últimos utilizados para conferir alguma propriedade especial ao polímero (HARTMANN, 2011).

A maioria dos ácidos graxos usados nas resinas alquídicas são derivados de óleos naturais. Os ácidos graxos mais comuns que estão presentes nesses óleos são: láurico (C12-saturado); palmítico (C16-saturado); esteárico (C18-saturado); oléico (C18-monoin saturado); linoléico (C18-di-insaturado); linolênico (C18-tri-insaturado); eleosteárico (C18-tri-insaturado com duplas conjugadas); ricinoléico (C18-monoin saturado) e licêmico (C18-tri-insaturado, com duplas conjugadas e grupo cetônico) (ANDRADE et al., 1986).

Um dos critérios de classificação dos ácidos graxos/óleos está relacionado ao poder de secagem que, por sua vez, é função do número de insaturações presentes, determinado através do índice de iodo (HARTMANN, 2011):

- Secativos – índice de iodo maior de 150.
- Semi-secativos – índice de iodo de 120 a 150.
- Não-secativos – índice de iodo menor que 120.

O tipo e a quantidade de óleo ou ácidos graxos utilizados na preparação das resinas alquídicas determinam a aplicação destes polímeros nos diferentes acabamentos. Obtêm-se resinas alquídicas classificadas como curtas, médias ou longas, de acordo com o teor de óleo utilizado na modificação do poliéster, denominado de comprimento em óleo. As resinas alquídicas curtas em óleo (30-45% óleo ou ácidos graxos) são utilizadas na preparação de esmaltes de cura em estufa com resinas amínicas ou esmaltes de secagem rápida ao ar, por exemplo. Já as resinas alquídicas longas em óleo (55-85% óleo ou ácidos graxos), têm ampla aplicação nos esmaltes sintéticos arquitetônicos de secagem oxidativa (HARTMANN, 2011).

### **7.5.1 Propriedades físico-químicas**

As resinas alquídicas caracterizam-se pelas excelentes propriedades de molhabilidade que é definida como a tendência de um fluido aderir ou espalhar-se preferencialmente sobre uma superfície sólida em presença de outra fase imiscível (HARTMANN, 2011; GOMES, 2013); adesão que refere-se a união permanente entre dois corpos através do contato de suas superfícies (HARTMANN, 2011; KEHRWALD, 2009); brilho; secagem; nivelamento que é a propriedade que a tinta possui de formar uma película uniforme, sem deixar marcas de aplicação (HARTMANN, 2011; HIDRACOR, 2015) e excelente compatibilidade com muitos outros tipos de resina (HARTMANN, 2011).

Além disso, as resinas alquídicas podem ter suas propriedades melhoradas por meio da adição de outras resinas ou monômeros vinílicos e acrílicos na sua estrutura. Os modificantes são adicionados durante a polimerização da resina alquídica, ficando incorporados quimicamente na estrutura polimérica. Além da obtenção de melhores propriedades, a modificação também pode reduzir o custo (HARTMANN, 2011).

Segundo a existência ou não de agentes modificantes, classificam-se em:

- Resina alquídica pura: formada pela reação de álcool poli-hídrico mais poliácido ou anidrido;
- Resina alquídica modificada: possui agentes modificadores (ácidos graxos, óleo vegetal, polímeros, monômeros, etc.) (LIBIO, 2008).

## 7.6 Reações químicas envolvidas nos métodos de produção

### 7.6.1 Reação de saponificação

A síntese de sabão consiste na saponificação. Uma vez que óleos e gorduras são ésteres, eles sofrem reação de hidrólise ácida ou básica. A hidrólise ácida produzirá o glicerol e os ácidos graxos constituintes. Já a hidrólise básica produzirá o glicerol e os sais desses ácidos graxos, também chamados de sabão. Assim, aquecendo-se gordura ou óleo em presença de uma base, realiza-se a saponificação, a reação de hidrólise básica de um triéster de ácidos graxos e glicerol (Figura 4) (LEHNINGER, 2006; OLIVEIRA, 2011).

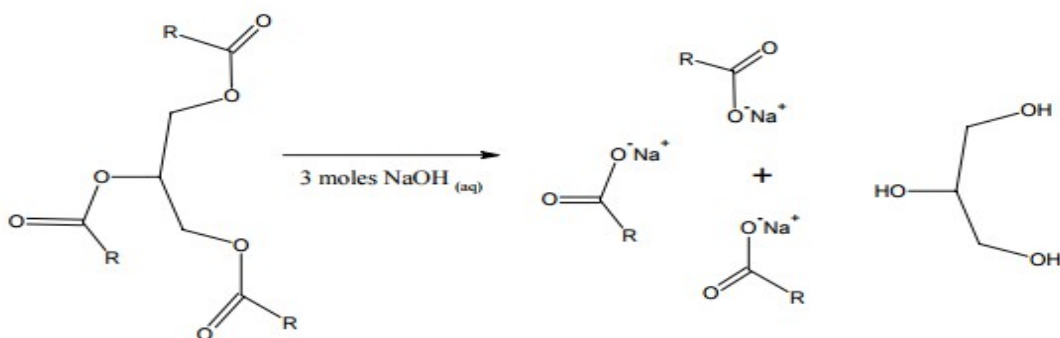


Figura 4: Esquema da reação de hidrólise básica de um triacilglicerídeo (reação de saponificação) com a formação de carboxilatos e glicerol.

Fonte: Fernandes, 2009.

### 7.6.2 Reação de transesterificação/alcoólise

A síntese de biodiesel envolve, principalmente, a transesterificação (Figura 5), em que um mol de triacilglicerol reage com três mols de álcool, com o auxílio de um catalisador, que pode ser homogêneo e heterogêneo (RAMOS et al., 2011).

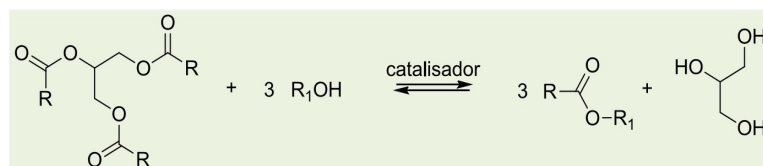


Figura 5: Alcoólise de óleos vegetais.  
Fonte: Ramos et al., 2011.

O processo mais utilizado é a transesterificação metílica de óleos vegetais em meio alcalino e homogêneo, em que os catalisadores utilizados são os alcóxidos metálicos, sendo que estes podem ser produzidos *in situ* (Figura 6) ou adicionados diretamente ao meio de reação, mediante a dissolução de NaOH ou KOH no álcool utilizado no processo de transesterificação (RAMOS et al., 2011).

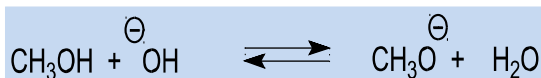


Figura 6: Produção *in situ* de íons alcóxidos.  
Fonte: Ramos et al., 2011.

A reação do íon hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) com o álcool gera alcóxido e água. Quando ocorre a adição direta de alcóxidos metálicos ao meio de reação, estes fazem um ataque nucleofílico no carbono da carbonila do triacilglicerol, gerando um intermediário tetraédrico, em que ocorre a eliminação de uma molécula de éster metílico, formando outro íon alcóxido, que resulta na formação de um diacilglicerol (Figura 7). Com mais duas repetições do processo, há a formação de uma molécula de glicerol e duas de ésteres metílicos (RAMOS et al., 2011).

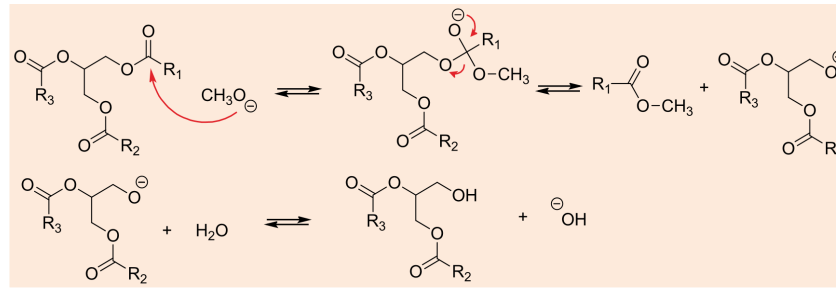


Figura 7: Mecanismo de transesterificação alcalina de óleos vegetais.

Fonte: Ramos et al., 2011.

Apesar de a razão molar (RM) entre o álcool e o óleo na transesterificação ser de 3 mols de álcool para 1 mol de óleo, costuma-se utilizar um excesso de álcool, como 6:1 ou 12:1, para que ocorra um deslocamento do equilíbrio para a maior produção de ésteres graxos. A alcoólise em meio básico é sensível à presença de ácidos graxos livres, pois estes reagem com a base, que é o catalisador, levando a formação de sabão, que interrompe a alcoólise ou diminui o rendimento do processo (RAMOS et al., 2011).

O processo de transesterificação também pode ser conduzido em meio ácido homogêneo e uma de suas vantagens é que os ácidos graxos não afetam este processo, pois estes são esterificados, porém esta transesterificação requer uma RM maior, como 30:1 (30 mols de álcool para 1 de óleo). Os catalisadores mais comuns neste processo são os ácidos sulfúrico e sulfônico (ácidos de Brønsted-Lowry). Nesta reação, o grupo carbonila do triacilglicerol é protonado, formando um carbocátion, que em seguida, através do álcool, sofre um ataque nucleofílico, formando um intermediário tetraédrico e após a transferência do próton, há a formação de um diacilglicerol e de uma molécula de éster graxo. Se este processo for repetido duas vezes, há a formação de um mol de glicerol e a formação de mais duas moléculas de ésteres graxos (Figura 8) (RAMOS et al., 2011).

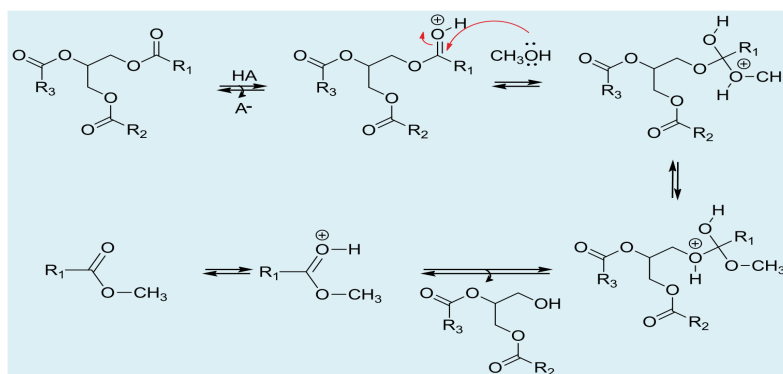


Figura 8: Mecanismo de transesterificação ácida de óleos vegetais.  
Fonte: Ramos et al., 2011.

Após a reação de transesterificação, a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação e/ou por centrifugação. A fase mais densa é composta de glicerina bruta, impregnada com álcool, água e impurezas e a fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, que conforme o álcool utilizado, também é impregnada de excessos reacionais de álcool e de impurezas (CHRISTOFF, 2006).

### 7.6.3 Reação de esterificação

Resinas alquídicas são produtos formados a partir da reação de ácidos polibásicos (poliácidos) e álcoois polihídricos (polióis) na presença de ácidos graxo, ou óleo vegetal modificado com álcool. A principal reação para obtenção destas resinas é a reação de esterificação, em que acontece a condensação das moléculas reatantes e a formação de água como subproduto.

Para se obter resinas alquídicas pode-se utilizar o método de “reação a partir de monoglicerídeos” ou o método de “reação a partir de ácidos graxos”. No primeiro método, a partir de monoglicerídeos, o óleo vegetal reage com poliálcool, geralmente glicerina, para gerar um monoglicerídeo via reação de transesterificação (Figura 9). A partir desta etapa, um ácido polibásico, como anidrido ftálico, é adicionado ao produto de alcoólise para formar a resina alquídica via esterificação (Figura 9). Já no segundo método, a partir de ácidos graxos, o ácido graxo livre é utilizado, ao invés do óleo vegetal, e todos os materiais de partida são reagidos para a formação da resina alquídica em apenas uma etapa. Este apresenta como vantagem um maior controle do processo, enquanto que a reação de esterificação a partir de monoglicerídeos apresenta custo mais competitivo.

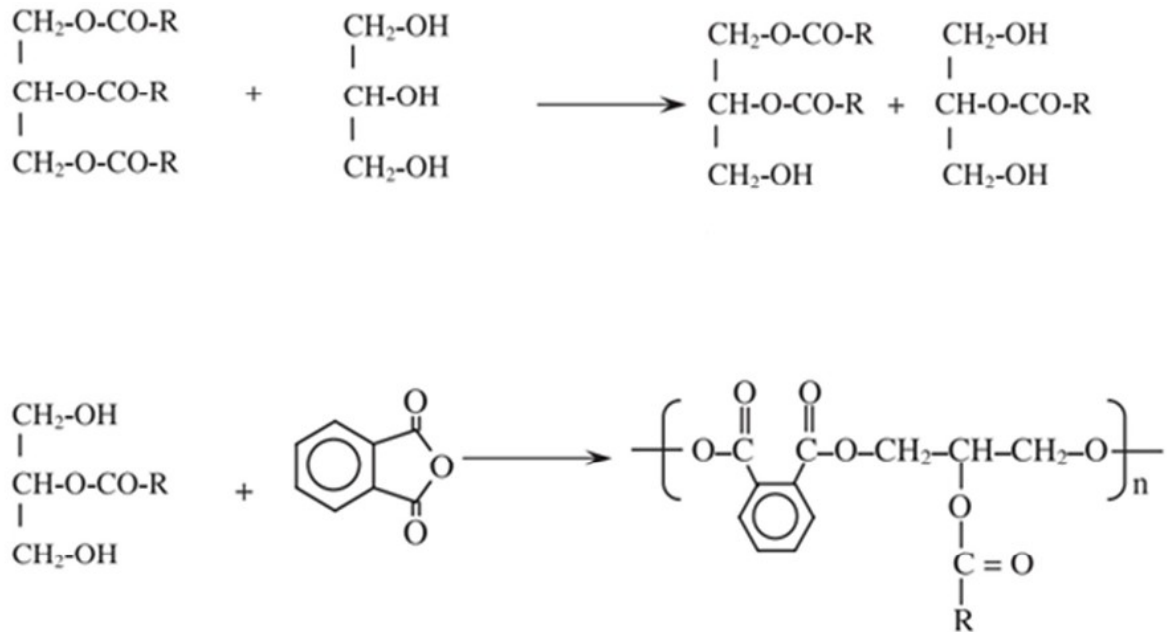


Figura 9: Esquema da síntese de resina alquídica por alcoólise e esterificação de monoglicérido.

Fonte: Guner; Yagci; Erciyas, 2006.

A reação de esterificação é conduzida facilmente entre 180 °C e 260 °C, enquanto a água ou qualquer outro volátil da reação é removido. A adição à mistura de reação de um agente de arraste como o xileno, para remoção da água formada durante a reação por destilação azeotrópica, é desejável. A esterificação é opcionalmente conduzida na presença de um catalisador. Catalisadores apropriados são, por exemplo, óxidos metálicos, especialmente de metais alcalinos terrosos em quantidades de 0,001-0,01 % da mistura de reação (HARTMANN, 2011).

## 8 METODOLOGIA

A etapa inicial da presente pesquisa consistirá na coleta do óleo residual de fritura doméstico a ser obtido pelos integrantes da equipe. Este será armazenado em recipientes plásticos até o momento de sua utilização. Estima-se coletar cerca de 20 L de óleo.

A partir do óleo residual de fritura coletado, serão realizados os ensaios (em bancada) para a síntese de sabão, biodiesel e resina alquídica, cujas etapas estão descritas na Figura 10.

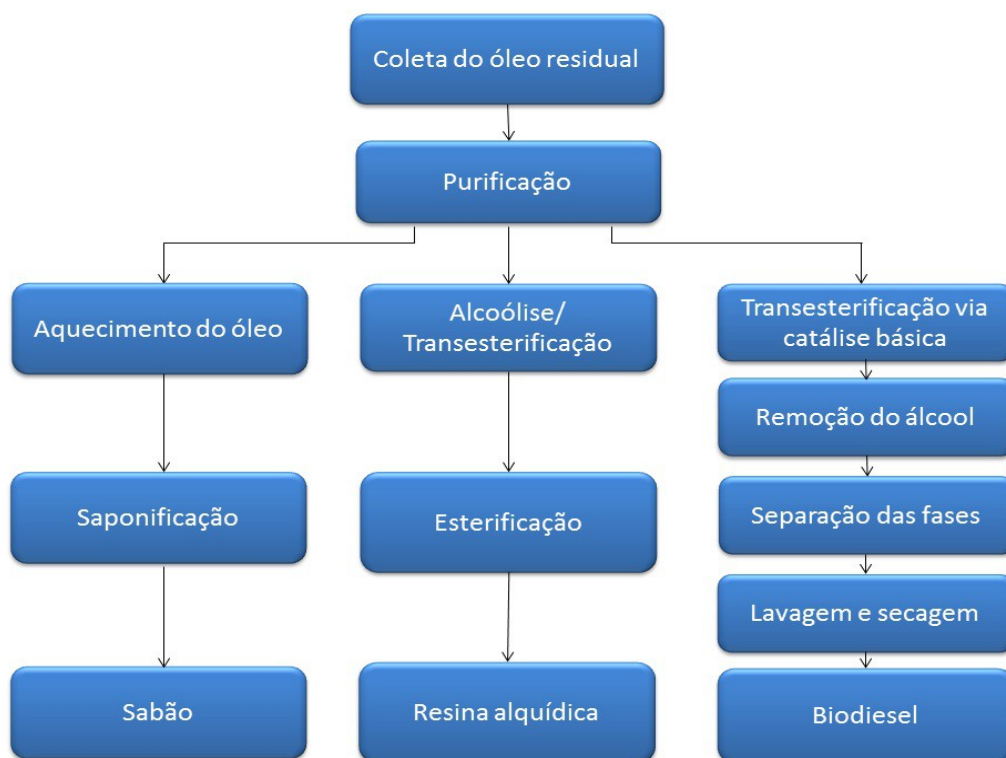


Figura 10: Organograma simplificado da síntese em bancada de biodiesel, resina alquídica e sabão a partir do óleo residual de fritura.

Após a obtenção dos três produtos a partir do óleo residual de fritura, será feita a comparação das metodologias de síntese dos produtos obtidos através do tempo de reação, da quantidade de reagentes utilizada, das tecnologias empregadas e do rendimento da reação. Então, será realizado o levantamento dos custos de produção em bancada dos três produtos e do seu valor agregado no mercado.

Assim, será possível verificar dentre os três produtos aquele que possui melhor custo-benefício de produção em bancada.

Todas as etapas da metodologia serão realizadas durante o segundo semestre de 2015, nos laboratórios de Química do IFSC – Câmpus Jaraguá do Sul.

### **8.1 Pré-tratamento do óleo residual de fritura**

O primeiro ensaio realizado será o pré-tratamento do óleo residual de fritura, que corresponde à filtração e ao aquecimento (cerca de 40 °C) do mesmo. Normalmente, este consiste na redução dos níveis de acidez e de umidade dos óleos e gorduras (PARENTE, 2003; BOTELHO, 2012). Através deste ensaio, será possível verificar a quantidade de contaminantes presentes no óleo que será reaproveitado.

### **8.2 Metodologia de síntese do sabão**

Segundo Vitori e Frade (2015), para a síntese do sabão, o óleo não precisa ser totalmente purificado, porém, este deve passar por um processo de filtração para remoção de impurezas sólidas que poderão alterar a qualidade do produto final.

Existem diversas metodologias conhecidas para a fabricação de sabão. Atualmente, a metodologia que melhor traz resultado quando o óleo residual é utilizado como matéria-prima é a mistura de água potável, álcool (etanol), óleo residual e soda cáustica, onde a água, o óleo e a soda cáustica formarão o sabão em barra e o álcool agirá como catalisador (não alterando significativamente a qualidade final do produto). Além disso, a produção do sabão em barra torna-se uma melhor opção, uma vez que a partir deste é possível a fabricação do sabão líquido (VITORI; FRADE, 2015).

A soda cáustica líquida consiste em uma solução de 50 % (m/m) de NaOH, podendo ter variação de mais ou menos 1 %. Destacando-se que a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2008) estabelece que o pH de um produto domo-sanitário deve permanecer maior que 2,0 e menor que 11,5 e que o índice de saponificação de óleos residuais é de aproximadamente 0,136 g para cada 1 g de óleo residual para que aconteça a saponificação completa dos reagentes (SUGAI, 2013).

Os valores de cada substância a serem utilizados serão estabelecidos de modo que o produto final cumpra tais exigências. O cálculo que segue abaixo apresenta a quantidade de soda necessária para saponificar os principais óleos e gorduras com NaOH, ou seja, o índice de saponificação de cada produto. Como a soda comercial (soda 99) tem em torno de 99% de soda, deve-se ainda acrescentar 1% sobre este valor (MERCADANTE; ASSUMPÇÃO, 2010).

$$X = n \text{ g de óleo} \times 0,136 \text{ fator de multiplicação para calcular a soda}$$

Os valores apresentados na tabela de índice de saponificação são aproximados, pois dependem da qualidade do produto. Assim, deve-se sempre medir o pH após a completa saponificação para fazer as correções adequadas e eliminar os eventuais excessos de soda ou de gordura que possam ocorrer.

Em seguida, calcula-se a quantidade de água necessária para fazer a solução desejada. Para uma solução a 50 % (50 g de soda a cada 50 g de água), divide-se a quantidade de água (50 g) pela quantidade de soda (50 g) para obter a constante de multiplicação que será utilizada para encontrar a quantidade de água a ser adicionada à soda seca para a fabricação da solução desejada (MERCADANTE; ASSUMPÇÃO, 2010).

$$x = 50 \text{ g} / 50 \text{ g} \rightarrow x = 1,00$$

$$n \text{ g de NaOH} \times 1,00 = n \text{ g de água.}$$

Vitori e Frade (2015) sugerem uma relação de 1 : 1 : 25 : 10, sendo essa relação em mililitros e equivalendo respectivamente a quantidade de água, álcool (etanol), soda cáustica líquida (50 % m/m) e óleo residual.

Na síntese do sabão, inicialmente, será feita a mistura do óleo residual purificado e levemente aquecido com a soda cáustica líquida, até obter-se uma mistura homogênea. Em seguida, será adicionada a água e o álcool, momento em que a solução irá se tornar mais densa. Então, a mistura continuará sendo feita por agitação durante cerca de 15 minutos e, posteriormente, o sabão será transferido a um recipiente plástico ou forrado com plástico.

### 8.3 Metodologia de síntese do biodiesel

Para a síntese do biodiesel, será realizada a reação de transesterificação via catálise básica, mecanismo escolhido pelo grupo, pois esta ocorre de maneira mais rápida que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade e menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos, contudo, pode ocorrer a formação de sabões. A transesterificação será conduzida via rota metílica e etílica, com excesso de álcool (RM de 6:1 ou 12:1), para aumentar o rendimento de alquil ésteres e permitir a formação de uma fase separada de glicerol, devido ao caráter reversível da reação. Além disso, é fundamental reduzir ao máximo a presença de água no processo (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005; RAMOS et al., 2011).

O primeiro ensaio consistirá na mistura da base (NaOH ou KOH) e do álcool (etanol ou metanol anidro), para que ocorra sua dissolução total, promovendo a formação de íons alcóxidos, que funcionam como catalisadores. A quantidade de hidróxido empregada compreende a uma faixa de 0,3 % a, aproximadamente, 1,5 % em relação à massa da matéria-prima, assim, sua quantidade será estipulada posteriormente. Em seguida, será feita a adição da mistura ao óleo. Esta reação é normalmente conduzida na temperatura próxima do ponto de ebulição do álcool, entre 45 °C e 50 °C, em uma chapa de aquecimento com agitação. O tempo de reação indicado é de uma hora; seu término pode ser verificado com a conversão completa de ésteres pelo escurecimento brusco da mistura, seguida de retorno da sua coloração inicial (DIB, 2010; FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

Após a reação de transesterificação, é necessária a vaporização do álcool em excesso na mistura, ensaio que será realizado por destilação. Posteriormente, será feita a separação das fases da mistura em um funil de decantação e/ou por centrifugação, em que a mistura permanecerá decantando por um período de 24 horas, sendo que a fase menos densa e mais clara corresponde ao biodiesel e a fase mais densa e escura correspondente à glicerina. A glicerina pode ser adicionada à mistura para acelerar a formação da fase inferior.

Em seguida, será feita a lavagem e secagem do biodiesel com água destilada aquecida a 90 °C, sendo que pode-se adicionar algumas gotas de ácido clorídrico (HCl) concentrado, em um funil de separação. O indicador fenolftaleína pode ser adicionado na água de lavagem para constatar a neutralização do catalisador remanescente da reação. Os traços de umidade do biodiesel podem ser removidos pela filtração com sulfato de sódio anidro (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

#### **8.4 Metodologia de síntese da resina alquídica**

Segundo Hartmann (2011), para a síntese da resina alquídica, os ensaios a serem realizados serão as reações de alcoólise/esterificação, durante o período de uma a duas horas após a carga atingir a temperatura de reação. Inicialmente, o óleo residual de fritura purificado será misturado a um poliálcool, em que geralmente a glicerina é impregnada, para gerar um monoglicerídeo via reação de transesterificação na presença de catalisador (como óxido metálico) entre 220 °C e 230 °C. A partir desta etapa, um poliácido, como anidrido ftálico, será adicionado ao produto de alcoólise para formar a resina alquídica via esterificação, conduzida entre 180 °C e 260 °C e catalisada preferencialmente por algum óxido metálico.

O grau de alcoólise é importante para as propriedades da resina formada. Durante a reação final com o anidrido ftálico, a esterificação dos grupos hidroxilas livres no monoglicerídeo competem com o poliálcool, não reagindo na primeira etapa, ou com o excesso de poliálcool adicionado na segunda etapa. Na reação de esterificação, é observado que quanto maior o tempo de reação, maior a viscosidade da mistura e, neste estágio, agitação adequada é necessária para a completa homogeneização da mistura de monoglicerídeos e anidrido ftálico. O fluxo de gás nitrogênio pode ser empregado para auxiliar na remoção de subprodutos e aumentar o calor e a transferência de massa da reação química, além de garantir uma atmosfera inerte para a reação.

Após o término da reação de esterificação, a resina alquídica será resfriada e diluída com solvente orgânico antes da descarga, para facilitar a etapa de filtração e posterior manipulação da mesma. O tipo de solvente orgânico não é crítico, desde que dissolva a resina alquídica adequadamente (HARTMANN, 2011).

#### **8.5 Tratamento de resíduos gerados durante os ensaios**

Durante os ensaios descritos, ocorre a formação de resíduos.

Os contaminantes sólidos gerados após o pré-tratamento do óleo residual de fritura serão armazenados em recipientes plásticos e destinados à fabricação de ração animal.

Os resíduos sólidos gerados serão armazenados em recipientes plásticos para o posterior tratamento dos mesmos, conforme pesquisa a ser realizada.

Os resíduos líquidos gerados serão neutralizados e posteriormente armazenados em recipientes plásticos para o posterior tratamento dos mesmos, que serão pesquisados.

Em especial, a glicerina misturada a outros resíduos, que é gerada como subproduto em grande quantidade nos ensaios, será tratada e posteriormente utilizada como líquido de aquecimento nos rotaevaporadores dos laboratórios de Química do IFSC, Câmpus Jaraguá do Sul. Segundo Christoff (2006), a glicerina bruta obtida, mesmo com suas impurezas convencionais, já constitui um co-produto vendável.

## 9 CRONOGRAMA

Abaixo encontra-se o cronograma que servirá de base para a execução da presente pesquisa:

<b>Períodos (Meses)</b>	<b>Agosto</b>	<b>Setembro</b>	<b>Outubro</b>	<b>Novembro</b>	<b>Dezembro</b>
<b>Atividades</b>					
<b>Aprofundamento da revisão bibliográfica</b>	X	X	X		
<b>Coleta e pré-tratamento do óleo</b>	X	X			
<b>Síntese de biodiesel, sabão e resina alquílica</b>	X	X	X		
<b>Comparação das metodologias e dos custos de produção e valor agregado dos produtos</b>			X	X	
<b>Confecção da versão final do relatório</b>		X	X	X	
<b>Elaboração do artigo científico</b>		X	X	X	
<b>Entrega e apresentação do relatório de pesquisa</b>					X

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. **Resolução normativa nº 1/78. Norma sobre detergentes e seus congêneres. 1978.**

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional. Resolução ANP, nº 14, de 11 de maio de 2012. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 maio 2012, Seção 1.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Anuário Brasileiro Estatístico do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.** Rio de Janeiro: ANP, 2011.

ANDRADE, J. C. S.; PINTO, J. C. C. S.; SILVA, M. C. P.; EDUARDO, N. L. DIAS JUNIOR, T.; ALVES, T. L. M. O uso do pentaeritritol na fabricação de resinas alquídicas. **Química Nova**, Salvador, v. 9, n. 4, p.292-308, out., 1986. Trimestral.

ANS, V. G.; MATTOS, E. S.; JORGE, N. Avaliação da Qualidade dos Óleos de Fritura Usados em Restaurantes, Lanchonetes e Similares. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, v. 19, n. 3. Campinas. Sept./Dec. 1999.

AZEVEDO, Otoniel de A.; RABBI, Michel A.; NETO, Dorval M.C.; HARTUIQ, Michel H. **Fabricação de sabão a partir do óleo comestível residual: conscientização e educação científica.** 2009.

BELO, E. J. V.; AMAZONAS, D. R.; SANTOS, A. P. O.; SILVA, A. R. C.; CORREA, D. G.; COSTA, I. S.; BARBOSA, R. F. **Reutilização de óleo vegetal para a fabricação de sabão sólido e líquido, na Escola Estadual Professora Maria Belém no município de Barreirinha, Amazonas.** Programa Ciência na Escola. Vol. 2. 2014.

BIOLEO. **Descarte inadequado do óleo.** Disponível em: <<http://bioleo.org.br/programa-bioleo/descarte-inadequado/>>. Acesso em: 18 maio 2015.

BOTELHO, C. A. V. A. **Viabilidade técnica e aspectos ambientais do biodiesel etílico de óleos residuais de fritura.** 2012, 123 f.. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Energia) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

BRASIL (2015a). Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel – PNPB. **Biodiesel. O novo combustível do Brasil**. Disponível em:

<[http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/galerias/arquivos/biodiesel/cartilha\\_biodiesel\\_portugues.pdf](http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/galerias/arquivos/biodiesel/cartilha_biodiesel_portugues.pdf)>. Acesso em: 5 mar. 2015.

BRASIL (2015b). Ministério de Educação. **Biodiesel**. Cartilha biodiesel, desenvolvida pela Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica. Disponível em:

<[http://portal.mec.gov.br/setec/arquivos/pdf/cartilha\\_biodiesel.pdf](http://portal.mec.gov.br/setec/arquivos/pdf/cartilha_biodiesel.pdf)>. Acesso em: 5 mar. 2015.

BRASIL. Lei nº 9605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 13 fev. 1998, Seção 3.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial - estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense**. 2006. 83 f.. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC, Curitiba.

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO – SABESP. **Programa de Uso Racional da Água**. Disponível em: <<http://www.sabesp.com.br/>>. Acesso em: 18 maio 2015.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um motorizador**. 2010. 118 f.. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira.

FERNANDES, Paulo C. A., **Produção de sabão líquido a partir de óleo alimentar usado**, FEUP, Departamento de Engenharia Química, 2009.

FERRARI, Roseli Aparecida; OLIVEIRA, Vanessa da Silva; SCABIO, Ardala. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, São Paulo, nº28, 1, p. 19-23, 2005.

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.**, Campinas, 26(3):353-368, maio/jun., 2013.

GOMES, B. A. **Recuperação de Petróleo por Embebição em Rochas Carbonáticas por Ação de Tensoativos**. 2013. 37 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação – Engenharia do Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

HARTMANN, D. **Resinas Alquídicas Base Água Emulsionadas por Inversão de Fase**. 2011. 90 f. Dissertação (Mestrado – Curso de Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

HIDRACOR. Manual Técnico de Pintura. Disponível em:  
<[http://www.casasjardim.com.br/tintas/images/manual\\_produtos\(1\).pdf](http://www.casasjardim.com.br/tintas/images/manual_produtos(1).pdf)>. Acesso em: 12 de junho de 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa de Orçamentos Familiares 2008-2009**. Aquisição Alimentar Domiciliar Per Capita. Brasil e grandes regiões. Rio de Janeiro: IBGE, 2010.

KEHRWALD, A. M. **Estudo da Influência da Energia Livre Superficial na Molhabilidade e Adesão de Revestimentos à Base de Fluorsilanos**. 2009. 76 f. Dissertação (Mestrado – Ciências e Engenharias de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

LEHNINGER, A. L., **Pincípios de Bioquímica**. São Paulo. Sarvier Editora de Livros Médicos Ltda. 4º ed, Setembro de 2006. Cap. 10. p. 342.

LIBIO, I. C. **Óleo de Fritura: Uma Fonte Natural Reciclável Utilizada na Produção de Resinas Alquídicas**. 2008. 39 f.. TCC (Graduação - Curso de Química Industrial) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MERCADANTE, R.; CIELO, I. D.; SILVA, F. S.; RODRIGUES, K. F.; FRANZ, A. C.; HAHN, P.; BUENO, S. R. K. **Massa base para sabonetes**. Projeto Gerart - Fabricando sabonetes sólidos, 22 p., 2009.

MERCADANTE, Ricardo; ASSUMPÇÃO, Lucilaine de. **Massa base para sabonetes: fabricando sabonetes sólidos**. Projeto Gerart VII, 2010. Programa Universidade Sem Fronteiras – Extensão Tecnológica Empresarial da SETI.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Benefícios ambientais da produção e do uso do biodiesel**. Disponível em:  
<[http://www.agricultura.gov.br/arq\\_editor/relatorio\\_biodiesel.pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/relatorio_biodiesel.pdf)>. Acesso em: 18 maio 2015.

NETO, Odone Gino Zago; DEL PINO, José Claudio. **Trabalhando a química dos sabões e detergentes**. Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Departamento de química. 1997.

NEVES, J. F. **Curso de Tecnologia de Sabão**. Imprensa Universitária – UFRRJ, Seropédica, 2000.

NEVES, J. F. **Produtos de Higiene e Limpeza e Controle de Processo**. Imprensa Universitária – UFRRJ, Rio de Janeiro, 2003.

OLIVEIRA, Teles M. S. de. **Investigando as condições de produção de sabão a partir de óleo usado em uma associação de mulheres da expansão do setor “o” da Ceilândia**. Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

OLIVEIRA, Ana M. C. de. **A química no ensino médio e a contextualização: a fabricação do sabão como tema gerador de ensino aprendizagem**. 2005.

PARENTE, E. J. S. 2003. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003. 68 p.

PERUZZO, Francisco Miragaia; CANTO, Eduardo Leite do. **Química na abordagem do cotidiano**. Editora Moderna, 2003.

PETROBRAS. **Produção de biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/producao-de-biocombustiveis/>>. Acesso em: 28 mar. 2015.

PRATES, Márcia Moreira. **Determinação de propriedades físico-químicas de sabões comerciais em barra para controle de qualidade**. UFSC. Santa Catarina: Florianópolis, 2006.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Virtual de Química**, nº5, 1, p. 2-15, 2013.

RAMOS, Luiz P. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Curitiba, nº3, 5, p.385-405, out., 2011.

SANTOS, Ana Paula B.; PINTO, Angelo C. Biodiesel: uma alternativa de combustível limpo. **Rev. Química Nova na Escola**, São Paulo, nº31, 1, p.58-62, fev, 2009.

SILVA, Marcondes Viana; DIAS, Meiriane Freitas; MACEDO, Priscilla Ferreira; VILA BOAS, Silvana Ribeiro; BOTÊLHO, Poliana Souza; JOSÉ, Inês Chamel. Reciclagem de óleos residuais para a produção de sabão no município de Itapetinga-BA. *R. Eletr. de Extensão*, ISSN 1807-0221, Florianópolis, v.9, n.13, p.106-120, 2012.

VAN GERPEN, J. Conceitos básicos sobre motores diesel e seus combustíveis. In: KNOTHE et al. **Manual de biodiesel**. Tradução: Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgar Blucher, 2006.

VITORI, Tássia R. S., FRADE, Rodrigo. **Análise de ingredientes e processos de produção de sabão a partir de óleo de cozinha usado**. Centro Universitário Metodista Izabela Hendrix – UMIH, 2015.

VOLOCHTCHUK, Oksana Maria; FADEL, Andrea Paula Curcio; ALMEIDA, Tatiane de; FUJITA, Erika Megumi; AUADA, Mariam Patrícia; MARINONI, Leide Parolin. **Variações do pH dos sabonetes e indicações para sua utilização na pele normal e pele doente**. Investigação clínica e terapêutica. Rio de Janeiro, 2000.