



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL

CAMPUS ERECHIM

CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

WESLLER BAÚ

**AVALIAÇÃO DO USO DE ÓLEO RESIDUAL DE ALGODÃO NA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

ERECHIM

2022

WESLLER BAÚ

**AVALIAÇÃO DO USO DE ÓLEO RESIDUAL DE ALGODÃO NA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado na Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientadora: Prof^a Dra. Clarissa Dalla Rosa

ERECHIM

2022

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Baú, Wesller
AVALIAÇÃO DO USO DE ÓLEO RESIDUAL DE ALGODÃO NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL / Wesller Baú. -- 2022.
26 f.:il.

Orientadora: Doutora Clarissa Dalla Rosa

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária,
Erechim, RS, 2022.

1. Biodiesel. Ésteres. Óleo Residual.
Transesterificação.. I. Rosa, Clarissa Dalla, orient.
II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

Elaborada pelo sistema de Geração Automática de Ficha de Identificação da Obra pela UFFS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

WESLLER BAÚ

**AVALIAÇÃO DO USO DE ÓLEO RESIDUAL DE ALGODÃO NA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado na Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em: 21/03/2022

BANCA EXAMINADORA

Profª Dr.ª Clarissa Dalla Rosa
Orientadora



Profª Dr.ª Gean Delise Leal Pasquali
UFFS – Erechim



Profª Dr.ª Helen Treichel
UFFS – Erechim

AGRADECIMENTOS

Posso afirmar com toda a certeza que a graduação foi um dos maiores períodos de crescimento e amadurecimento pessoal que tive na minha vida até hoje. Foram muitos os que fizeram parte desse caminho, mas alguns foram essenciais para que eu pudesse chegar até aqui. São para estas pessoas o qual dedico e agradeço esse trabalho.

Agradeço a Deus por sempre guiar meu caminho e estar comigo nas horas que precisei.

A meus pais, Oscar e Salete e meus irmãos Emerson e Chaline que sempre estiveram do meu lado e me apoiaram durante todo o período de graduação.

A minha orientadora Clarissa Dalla Rosa, que desde quando iniciei no grupo de pesquisa acreditou em mim e me incentivou para que pudesse fazer o melhor sempre. Obrigado pelo carinho, paciência e por todo conhecimento compartilhado comigo durante esse período.

A professora Gean Delise Leal Pasquali pela formação da banca examinadora desse trabalho.

Aos que sempre estiveram do meu lado acompanhando meus passos durante a graduação, Aline, Maria, Stefani e Taline.

Aos amigos que conquistei durante o período da faculdade e sempre vou levar no coração, Angel, ÉriSSa, Joice, Jordana, Nataly e Tatiana.

Aos que não foram citados aqui, mas contribuíram com a realização desse trabalho.

MUITO OBRIGADO A TODOS!

AVALIAÇÃO DO USO DE ÓLEO RESIDUAL DE ALGODÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

USE EVALUATION OF WASTE COTTON OIL IN BIODIESEL PRODUCTION

Wesller Baú¹, Clarissa Dalla Rosa²

Resumo

Os óleos residuais se apresentam no mercado de produção de biocombustíveis como uma matéria prima de baixo custo e que atende as viabilidades econômicas e ambientais. O cultivo de algodão no Brasil é feito visando o aproveitamento das fibras da planta e o óleo extraído do seu caroço, mesmo sendo considerado um subproduto, se tornou a terceira fonte mais utilizada nas indústrias de biodiesel brasileiras perdendo apenas para o óleo de soja e o sebo bovino. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar as condições de síntese de ésteres etílicos utilizando como matéria prima o óleo de algodão residual utilizado em processos de fritura através da catálise química via rota metílica e NaOH usado como catalisador. As reações de transesterificação ocorreram em um reator sob aquecimento indireto e agitação constante com o meio reacional composto pelo óleo residual, o álcool e o catalisador durante 1 hora. Os resultados de conversão em ésteres para os três experimentos realizados foram de 97,56%, 97,04% e 97,30%. Os parâmetros de glicerol livre, glicerol total, monoaciglicerol, diaciglicerol e triaciglicerol estão de acordo com a normativa nº 45/2014 da ANP. Apenas o índice de acidez para as amostras de biodiesel apresentou valores elevados que não se enquadram nos limites da normativa analisada. A alteração desse parâmetro pode indicar traços de oxidação do óleo de algodão devido ao processo de fritura por imersão, necessitando esse resultado de estudos mais aprofundados do resíduo.

Palavras-chave: Biodiesel. Ésteres. Óleo residual. Transesterificação.

Abstract

In biofuels production, residual oils consists in low-cost raw material that comply economic and environmental viability. Even though it is considered a byproduct, the oil extracted from cottonseed has become the third most used source in Brazilian biodiesel industries, only behind soybean oil and beef tallow. This study evaluated the conditions of ethyl esters synthesis by chemical catalysis via methyl route, with NaOH as catalyst, using cottonseed oil from frying processes. The transesterification reactions were carried out in a reactor under indirect heating and constant stirring for one hour, with residual oil, alcohol and catalyst as reaction medium. The ester conversion results for the three experiments performed were 97.56%, 97.04% and 97.30%. The parameters of free glycerol, total glycerol, monoacylglycerol, diacylglycerol and triacylglycerol was defined in accordance with ANP's 45/2014 regulations. However, the acidity index for the biodiesel samples showed high values that do not fit within the limits of the ANP's regulations. The variation on this parameter may indicate traces of oxidation of cottonseed oil due to the deep frying process. However, further studies of the residue are needed to elucidate this results.

Keywords: Biodiesel. Ester. Residual oils. Transesterification.

¹ Acadêmico do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da UFFS. *Campus* Erechim. Contato: wesller.bau@estudante.uffs.edu.br

² Docente do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da UFFS. *Campus* Erechim. Contato: clarissa.dalla-rosa@uffs.edu.br

1. INTRODUÇÃO

A produção de combustíveis a partir de fontes petrolíferas está perdendo espaço para matrizes alternativas renováveis de baixo impacto ambiental (HASAN, 2017). A redução da emissão de gases causadores do efeito estufa estabelecida a partir do Protocolo de Kyoto em 1997, fez com que o biodiesel ganhasse destaque devido a sua menor emissão de poluentes em relação ao diesel mineral (BIODIESELBR, 2006, FERNANDES et al., 2008).

São diversas as matérias primas oleaginosas existentes utilizadas na produção de biodiesel no Brasil. Dentre elas destacam-se a soja, mamona, palma, caroço de algodão, girassol, macaúba, colza, pinhão manso, gordura animal (sebo), óleos residuais, dentre outras (EMBRAPA, 2008, MUÑOZ et al., 2012). Considerado um subproduto da produção de algodão, o óleo extraído a partir das sementes da planta se tornou a terceira opção de matéria prima para a indústria de biodiesel, perdendo apenas para a soja e o sebo bovino, ambos sendo as maiores culturas do país (ABIOVE, 2016; FREITAS, 2020).

A principal vantagem do algodão na produção de biodiesel está na utilização do óleo extraído do caroço do vegetal, pois a espécie não é cultivada para essa finalidade (BIODIESELBR, 2009). A fibra produzida a partir do algodoeiro (*Gossypium L.*) é matéria prima para indústria têxtil mundial, e o caroço do algodão é um subproduto, onde aproximadamente 90% do produto é destinado para extração de óleo e fabricação de farelo (CONAB, 2020; VARÃO et al., 2018). O percentual de óleo extraído do caroço do algodão, segundo o Instituto Agrônomo do Paraná (Iapar) varia de 18 a 20%, e sua extração pode ser feita através de processos químicos (extração com solventes), físicos (prensagem mecânica) ou uma combinação de ambos (extração mista) (FABIANO, 2012, SILVA et al., 2014, VARÃO et al., 2018). O óleo extraído do algodoeiro apresenta como principais componentes o ácido graxo mirístico (1-2%), o ácido palmítico (18-25%), o ácido esteárico (1-25%), o ácido palmitoléico (1-2%), o ácido oleico (17-38%) e o ácido linoleico (45-55%) (FAO; WHO, 2015; FERNANDES et al., 2016).

O biodiesel é obtido através da transesterificação de triglicerídeos de óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta, geralmente o metanol ou o etanol, formando ésteres monoalquílicos e a glicerina (CRUZ, 2009). Esse processo consiste em uma reação de três etapas reversíveis, onde primeiramente ocorre a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, depois em monoglicerídeos e estes são convertidos em ésteres e glicerol como subproduto, produzindo um mol de éster a cada etapa (FERNANDES et al., 2016, SOUZA, 2019).

Em relação aos catalisadores utilizados nas reações de transesterificação, eles podem ser classificados como catalisadores homogêneos (ácidos ou alcalinos), catalisadores heterogêneos (zeólitas ou argilas), catalisadores enzimáticos (lipases) ou reações onde não há a utilização de catalisador ao operar em condições supercríticas (SABOYA, 2012, SANTOS, 2016). A maioria das indústrias que produzem biodiesel no Brasil utilizam os catalisadores alcalinos em suas matrizes. Porém, apesar de possuírem um baixo custo, apresentam algumas limitações quando se utilizam matérias primas com elevada acidez ou presença de água (CHRISTOFF, 2006).

Uma das variáveis de maior influência nas reações de transesterificação de ésteres é a razão molar óleo/álcool, sendo necessária uma razão estequiométrica de três moles de álcool por mole de triglicerídeos (MACHADO, 2013, CUNHA, 2008). Porém, é necessário usar um excesso de álcool para que a reação possua alta conversão e menor tempo de reação, justificando assim a escolha do metanol como álcool nas reações pelo fato do mesmo possuir menor custo em relação ao etanol, ser mais reativo, possuir maior facilidade na separação de componentes além de ser o álcool com maior utilização industrial na produção de biodiesel (PAIVA, 2010).

O estudo da razão molar óleo/álcool se desenvolve em alguns estudos como Paiva (2010), onde o mesmo estudou a produção de biodiesel a partir da transesterificação alcalina utilizando óleo de babaçu encontrando os melhores resultados na razão molar de 1:6 com 1% de catalisador (KOH) sob agitação mecânica de 400 rpm durante 60 min. Através da metodologia de delineamento experimental, o autor chegou a conversões superiores a 99%.

Em outro estudo, Souza (2013) utiliza óleo residual de fritura como matéria prima, obtendo maior conversão de ésteres na razão molar de óleo/álcool de 1:9 (95%) em comparação a razão de 1:6 (74,9%), utilizando 1% de catalisador (NaOH) e tempo de reação de 1 hora.

Silva (2012) avaliou a transesterificação alcalina utilizando como matéria prima óleo de soja e óleo de girassol e hidróxido de sódio como catalisador obtendo os melhores resultados de conversão em ésteres (87,3%) com razão molar óleo/álcool de 1:4 e concentração de hidróxido de sódio de 0,2%

Já Cunha (2008) analisou misturas binárias de sebo bovino, óleo de soja e frango e verificou que utilizando a razão molar de 1:6 é possível obter 97% de conversão em ésteres metílicos. Mesma razão molar utilizada por Encinar et. al (2005), com óleo de fritura como matéria prima obtendo os melhores resultados na proporção molar de 1:6.

Resíduos representam uma matéria prima de baixo custo além de possuírem aproveitamento energético. O biodiesel produzido a partir de óleo residual apresenta vantagens em relação ao diesel de petróleo, como não emitir compostos de enxofre durante sua combustão e possuir rápida biodegradação no solo e na água (ALVARENGA; SOARES, 2010).

O óleo de fritura se caracteriza sendo um óleo parcialmente oxidado devido ao processo de fritura por imersão, onde ocorre a transferência de calor da gordura para o alimento podendo atingir temperaturas de 180 a 200° C. Na indústria de alimentos, o óleo de algodão apresenta destaque pois durante o processo de fritura ele não altera sua qualidade em função da temperatura (FREITAS, 2020). Ainda, o algodão não possui concorrência com outras oleaginosas destinadas ao consumo humano sendo uma fonte interessante para o mercado de biodiesel brasileiro (OLIVEIRA, 2017). Apesar disso, o biodiesel obtido através de óleos residuais apresenta características bastante semelhantes aos ésteres oriundos de óleos refinados (COSTA NETO, 2000, SILVA, 2011).

Dessa forma, buscando o aproveitamento energético de um óleo residual, propõe-se neste estudo a investigação das condições de síntese de ésteres etílicos utilizando como substrato o óleo residual de algodão, através da catálise química avaliando a eficiência dos processos e o rendimento do biodiesel produzido. Esta investigação pretende apontar a potencialidade da utilização de um óleo residual para a geração de energia, uma vez que a maior parte dessa matéria prima produzida no Brasil é utilizada na produção de sabão, ração animal e afins.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Efluentes e Resíduos – LAER na Universidade Federal da Fronteira Sul, *Campus* Erechim – RS e as análises referentes à cromatografia no laboratório da OLFAR, na cidade de Erechim – RS.

2.1. MATÉRIA PRIMA

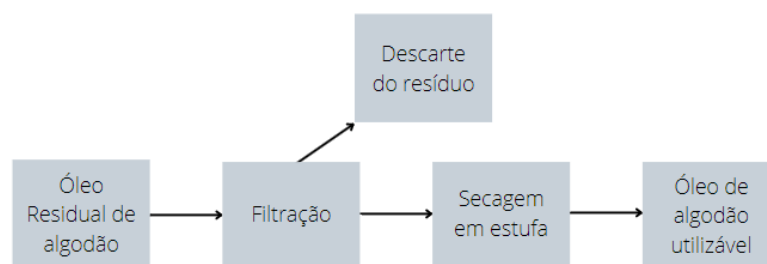
Durante o desenvolvimento do projeto foi utilizada como matéria prima a gordura residual de algodão proveniente de processos de fritura doada por uma empresa do ramo alimentício localizada na cidade de Aratiba – RS.

2.2. PRÉ-TRATAMENTO DA MATÉRIA PRIMA

O pré-tratamento da matéria prima a ser utilizada na produção de biodiesel visa melhorar as condições da reação de transesterificação com o intuito de promover a máxima conversão em ésteres durante o processo (SILVA, 2011). Nessa etapa foi realizada a decantação e filtração de materiais sólidos particulados presentes na matéria prima oriundos do processo de fritura de alimentos.

O esquema da Figura 1 demonstra as principais etapas realizadas no pré-tratamento do óleo residual. Primeiramente foi realizada a homogeneização da matéria prima e em seguida deixado que o óleo decantasse todas as impurezas no fundo do recipiente. Após esse processo, a filtragem do óleo residual foi feita utilizando um pano multiuso como barreira de sedimentos conforme demonstrado na Figura 2.

Figura 1 – Esquema das etapas de pré-tratamento do óleo residual de algodão



Fonte: autor.

Figura 2 – Filtragem do óleo residual de algodão



Fonte: autor.

Para utilização do óleo nos processos de transesterificação, foi realizada a secagem do resíduo em estufa a 105° C até atingir o peso constante. A secagem do óleo serve para retirar

resquícios de umidade presentes na amostra oriundos do processo de fritura de alimentos e favorecer a formação de ésteres.

2.3. ANÁLISE DO pH

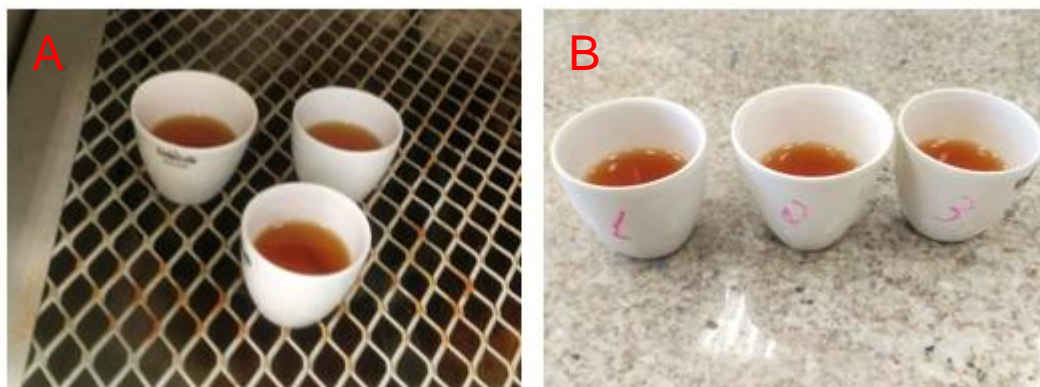
A análise do pH das amostras do óleo residual de algodão foi realizada através do método potenciométrico, segundo Standard Methods (AWWA, 1995).

2.4. TEOR DE UMIDADE

O teor de umidade presente no óleo residual de algodão foi determinado a fim de investigar se a amostra possui traços de umidade devido ao processo de fritura de alimentos, podendo esse parâmetro interferir nas reações de transesterificação do biodiesel (CHRISTOFF, 2006). A Portaria n° 108 de 1991, descreve que o método de determinação de umidade aplica-se a produtos ou subprodutos de origem animal, vegetal, mineral, rações e concentrados. A técnica consiste na determinação de umidade por gravimetria, que se baseia na quantificação da massa devido à perda de água por evaporação.

Três cadinhos foram previamente secos em estufa com temperatura de 105° C por duas horas. Logo após, os cadinhos foram dispostos em dessecador para resfriamento e em seguida pesados em balança analítica. Amostras de 10 g do óleo residual de algodão foram adicionadas aos cadinhos e em seguida pesadas e levadas à estufa a 105° C, conforme Figura 3, onde permaneceram por 24 horas.

Figura 3 – Amostras submetidas a estufa (A) e após a secagem em dessecador (B)



Fonte: autor.

Após o término, as três amostras foram retiradas da estufa, levadas ao dessecador para resfriamento e por fim novamente pesadas. Para a obtenção do percentual de umidade contida na matéria graxa foi utilizada a Equação 1 descrita por Gonçalves et al., (2014).

$$Umidade (\%) = \frac{(A - B)}{C} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

A = massa do cadinho + massa da amostra

B = massa do cadinho + massa da amostra após secagem

C = massa da amostra

2.5. ÍNDICE DE ACIDEZ

Devido ao processo de fritura, o óleo de algodão residual sofre alterações físico-químicas, dentre elas o aumento da acidez devido a formação de ácidos graxos livres (AGL) (SILVA, 2011). O percentual de AGL presentes no óleo residual indica se o mesmo precisa passar por um pré-tratamento antes de serem realizados os ensaios de transesterificação pois valores altos desse índice favorecem a formação de sabão (COSTA NETO, 2000).

O índice de acidez (IA) é determinado através da quantidade de hidróxido de sódio ou potássio, em miligramas, utilizada para neutralizar os ácidos graxos contidos em uma grama de gordura ou óleo e está relacionado com a degradação da matéria prima. O IA pode ser definido também como a porcentagem em massa de ácidos graxos livres (%AGL) em relação a um ácido graxo específico (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Para a determinação do IA foi utilizada a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz onde foram pesadas 2,0 g do óleo residual, em um erlenmeyer de 125 mL. Após isso, preparou-se uma solução de éter etílico e álcool etílico (proporção 2:1 v/v). Cada erlenmeyer recebeu 25 mL dessa mistura e duas gotas do indicador fenolftaleína para posteriormente ser realizada a titulação com hidróxido de sódio 0,1 M, previamente padronizado com biftalato de potássio. A padronização do titulante é realizada com o objetivo de determinar a concentração da solução de hidróxido de sódio durante o procedimento.

As titulações foram realizadas em triplicatas e com os dados experimentais encontrados, foi possível determinar o IA para o óleo residual, a partir da Equação 2, expresso em mg

NaOH/g. O percentual de ácidos graxos livres em vários tipos de óleos é expresso como ácido oleico determinado a partir da Equação 3.

$$IA = \frac{V_{amostra} \cdot M_{base} \cdot C_{base}}{m_{amostra}} \quad (2)$$

$$\%AGL = \frac{V_{amostra} \cdot M_{ácido\ oleico} \cdot C_{base}}{m_{amostra}} \quad (3)$$

Onde:

$V_{amostra}$: volume de solução de NaOH utilizado na titulação da amostra (mL);

M_{base} : massa molar do NaOH (g/mol);

C_{base} : concentração molar da solução padronizada de NaOH (mol/L);

$m_{amostra}$: massa da amostra (g);

$M_{ácido\ oleico}$: massa molar do ácido oleico (g/mol).

2.6. CATALISADOR

Para as reações de catálise química foi utilizado como catalisador o hidróxido de sódio. A escolha do catalisador químico ocorreu devido a investigações literárias, mas principalmente pelo fato de ser o catalisador mais utilizado nas indústrias de biodiesel do Brasil.

2.7. RAZÃO MOLAR ÓLEO/ÁLCOOL

Devido às restrições advindas da pandemia por conta do vírus COVID-19, não foram realizadas investigações a nível de planejamento experimental para o óleo residual de algodão. Portanto, as condições experimentais utilizadas no desenvolvimento das reações de transesterificação contidas neste trabalho foram determinadas a partir da análise de metodologias descritas em estudos anteriores, utilizando parâmetros de projetos otimizados. Sendo assim, a razão molar óleo/álcool (óleo residual de algodão/ metanol) foi de 1:6 e a concentração de catalisador (NaOH) de 1%.

2.8. REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Para as reações de transesterificação foi preparado um aparato experimental que consiste em um balão de 3 bicos conectado em um condensador acoplados a uma placa de agitação e aquecimento indireto (banho-maria). O condensador serve para evitar perdas por evaporação do metanol no sistema durante a reação.

O meio reacional foi preparado misturando o álcool metílico absoluto 99,5% (21 g) com hidróxido de sódio (NaOH) (1 g) sob agitação constante até total dissolução do catalisador. Em seguida, o óleo residual de algodão (100 g) foi adicionado ao reator e aquecido até a temperatura de 55° C sendo adicionada por uma das vias do reator a mistura do álcool + catalisador previamente preparada. O meio reacional permaneceu sob agitação constante a 55° C por 1 hora e os experimentos foram realizados em triplicata. A Figura 4 apresenta o aparato experimental e o meio reacional do processo de transesterificação.

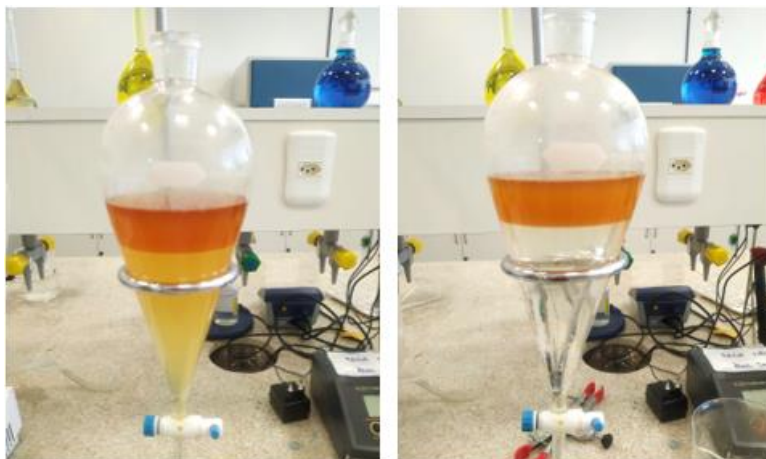
Figura 4 – Aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação



Fonte: autor.

Após transcorrido o tempo estabelecido, neutralizou-se a mistura com uma solução de 10 mL de ácido sulfúrico à 10% para cessar a reação do catalisador no meio reacional. Em seguida, a mistura com o meio reacional foi transferida do reator para um funil de separação, lavando o reator e a solução transferida contendo o óleo de algodão residual, o álcool e o catalisador, com água a 80° C com o intuito de arrastar o glicerol presente na amostra. Esse procedimento de lavagem foi realizado até a fase inferior estar limpa e serve como um processo de purificação do biodiesel, removendo resíduos de ácidos graxos e outras impurezas (GRANGEIRO, 2009). A Figura 5 apresenta a primeira lavagem do biodiesel com água destilada.

Figura 5 – Lavagem do meio reacional com água destilada



Fonte: autor.

Depois da lavagem com água a 80° C, foi adicionado ao sistema 2 mL de solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) agitando o meio e descartando novamente a fase inferior decantada, mostrado na Figura 6. O cloreto de sódio tem a função de arrastar traços de água que possam estar presentes na amostra devido ao processo de lavagem com água destilada.

Figura 6 – Lavagem do meio reacional com solução saturada de NaCl



Fonte: autor.

Após esse processo, 50 mL do solvente heptano foram adicionados ao sistema e descartada a fase inferior. A adição de heptano ao sistema representa o último processo de lavagem do biodiesel decorrente de sua purificação demonstrado pela Figura 7.

Figura 7 – Lavagem do meio reacional com heptano



Fonte: autor.

Ao final do processo, adicionou-se uma espátula de sulfato de sódio (Na_2SO_4), deixando que a solução se acumulasse ao fundo do funil de decantação funcionando como um filtro. Em seguida, a solução foi filtrada lentamente através de um papel filtro (Figura 8) e levada a estufa por 105°C para evaporar o solvente restante na amostra até atingir peso constante.

Figura 8 – Filtração da solução presente no funil de decantação



Fonte: autor.

2.9. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DO BIODIESEL

A metodologia adotada para a determinação de ésteres foi a Norma Europeia EN 14103 do Comitê Europeu para Padronizações. Para a determinação dos parâmetros: glicerol livre, glicerol total, monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol, a norma adotada foi a EN 14105, recomendada pela ANP 45/2014.

As análises dos parâmetros mencionados foram realizadas no Laboratório da Olfar. O laboratório é Acreditado ISO 17025 e realiza ensaios químicos relacionados ao biodiesel.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. DETERMINAÇÃO DE UMIDADE

Como se trata de um óleo residual, é possível que a matéria prima possua traços de umidade devido ao processo de fritura por imersão levando à saponificação e inviabilizando o processo de produção de biodiesel. Além disso, a presença de água nas amostras pode provocar a proliferação de microrganismos no biodiesel, causando um aumento na degradação do produto e problemas nos motores, como perda de potência, problemas de arranque e corrosão (BRASIL, 2021). A Tabela 1 indica os valores de umidade em percentual de água no óleo de algodão residual.

Tabela 1 – Valores referentes a determinação de umidade

Amostras	1	2	3	
Massa inicial (g)	10,250	10,090	10,290	
Massa final (g)	10,240	10,070	10,280	Média
% de umidade	0,098	0,198	0,097	0,131 ± 0,058

Fonte: elaborado pelo autor.

O ensaio de determinação de umidade mostrou que o óleo residual de algodão antes de passar pelo processo de secagem em estufa possuía 0,131% de umidade, fator esse que favorece o processo de saponificação e inviabiliza a rota de produção de biodiesel via catálise química. A resolução n° 45/2014 da ANP estabelece o valor de 200 mg/kg (0,200 g/kg) em percentual, como valor máximo de teor de água na amostra. Com isso, a média final (0,131%) de umidade dos experimentos demonstra se enquadrar nos parâmetros da resolução mencionada.

3.2. pH

Os valores de pH representam um parâmetro relativo à oxidação do óleo de algodão pois óleos vegetais residuais tendem a apresentar naturalmente valores de pH ácido, tendo como

limite a neutralidade (pH 7,00) (MARINS; SANTOS, 2017). Quanto maior for a disponibilidade de ácidos graxos livres a serem neutralizados maior é o índice de acidez tornando o pH da amostra mais ácido (SOUZA, 2016). Isso fica evidenciado nas análises do óleo residual e do biodiesel, apresentados na Tabela 2, onde há um aumento do pH das amostras do biodiesel representando a diminuição da quantidade de ácidos graxos livres já neutralizados pelo processo de transesterificação. Também observa-se uma diminuição do pH no comparativo do óleo residual antes e depois de ser retirada a umidade, mostrando que a água pode elevar o valor do pH do óleo devido ao processo de hidrólise de triglicerídeos (ARAÚJO, 2016).

Tabela 2 – Potencial Hidrogeniônico das amostras de óleo e biodiesel

	pH
Óleo com umidade	5,46
Óleo sem umidade	5,23
Biodiesel (Amostra 1)	6,06
Biodiesel (Amostra 2)	6,25
Biodiesel (Amostra 3)	5,89

Fonte: elaborado pelo autor.

3.3. ÍNDICE DE ACIDEZ E ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

O índice de acidez e o percentual de Ácidos graxos livres foram calculados segundo as Equações 1 e 2. A análise dos parâmetros foi realizada para o óleo de algodão residual antes e depois da retirada da umidade, sendo que a média das triplicatas com os valores obtidos estão expressas nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 – Determinação da acidez e AGL para o óleo residual com umidade

Amostras	1	2	3	
Volume (mL)	0,500	0,400	0,500	
Massa (g)	2,001	2,010	2,006	Média
Índice de Acidez (mgNaOH/g)	1,079	0,859	1,076	$1,005 \pm 0,126$
AGL (%)	0,763	0,608	0,761	$0,711 \pm 0,089$

Fonte: elaborado pelo autor.

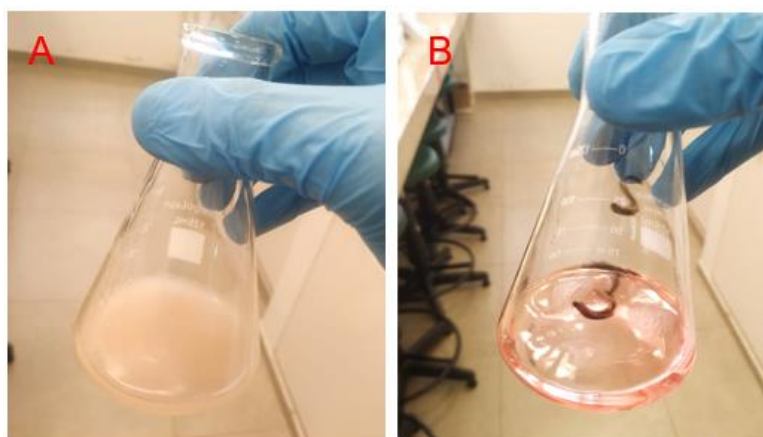
Tabela 4 – Determinação da acidez e AGL para o óleo residual sem umidade

Amostras	1	2	3	
Volume (mL)	0,400	0,500	0,400	
Massa (g)	2,005	2,008	2,000	Média
Índice de Acidez (mgNaOH/g)	0,861	1,075	0,863	$0,934 \pm 0,122$
AGL (%)	0,609	0,761	0,611	$0,661 \pm 0,086$

Fonte: elaborado pelo autor.

Valores elevados de acidez indicam o uso excessivo do óleo residual de fritura e podem causar reações de saponificação no processo de transesterificação, convertendo os ácidos graxos em sabão ao invés de ésteres (Christoff, 2006). Após a realização dos ensaios foi obtida uma média do Índice de acidez de 0,934 mgNaOH/g e do percentual de Ácidos graxos livres igual a 0,661%. Esses valores se encontram abaixo daqueles constatados por Christoff (2006) e Souza (2013) que apontavam um limite de 3% de AGL para óleos residuais de fritura utilizados como matéria prima na produção de biodiesel através de reações de transesterificação.

A Tabela 4 também mostra que com a retirada da umidade presente na amostra houve uma redução na acidez do óleo. Dessa forma, podemos observar que a umidade causa um aumento dos valores de acidez e pode levar as reações de transesterificação ao processo de saponificação, evidenciado pelas titulações das amostras com e sem umidade representadas na Figura 9. Faustino (2015) e Araújo (2016) afirmam que a umidade presente em amostras de óleo pode causar a hidrólise de triglicerídeos transformando-os em ácidos graxos livres proporcionando uma elevação do índice de acidez levando as reações ao processo de formação de sabão e consequente diminuição do rendimento.

Figura 9 – Titulações de acidez do óleo residual com umidade (A) e sem umidade (B)

Fonte: autor.

3.4. REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

As reações de transesterificação foram realizadas em ensaios contendo o meio reacional óleo/álcool (1:6) e o catalisador (1%). Após os processos de lavagem e filtração do biodiesel, o mesmo foi disposto em estufa por 105° C, onde permaneceu por 24 horas para eliminar o restante do solvente heptano e traços de umidade ainda presente na amostra. Depois de transcorrido o tempo, as amostras foram resfriadas em dessecador e armazenadas em frascos de vidro isentos de iluminação para serem realizadas as posteriores análises dos parâmetros de acidez, teor de ésteres, glicerol livre e total, monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol.

3.5. ANÁLISE DOS PARÂMETROS DO BIODIESEL

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados obtidos do biodiesel via rota metálica e catálise química, comparando esses resultados com a normativa ANP 45/2014.

Tabela 5 – Caracterização dos parâmetros analisados do biodiesel

Parâmetros	Unidade	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Limites ANP
Índice de Acidez	mgNaOH/g	2,829 ± 0,093	2,881 ± 0,158	3,279 ± 0,124	0,500
Teor de ésteres		97,56	97,04	97,30	Mín. 96,50
Glicerol livre		0,001	0,001	0,001	0,020
Glicerol total		0,074	0,156	0,165	0,250
Monoacilglicerol	%	0,179	0,378	0,505	0,700
Diacilglicerol		0,168	0,169	0,189	0,200
Triacilglicerol		0,008	0,016	0,046	0,200

Fonte: elaborado pelo autor.

Os valores de acidez final do biodiesel para os três experimentos foram superiores ao limite estabelecido pela Normativa ANP 45/2014. Valores de acidez elevada demonstram que o combustível já sofreu alguma degradação, pois os ácidos são resultantes da oxidação do biodiesel indicando a deterioração do produto podendo causar problemas nos motores (BRASIL, 2021). Como a matéria prima para obtenção do biodiesel trata-se de um óleo residual, é possível que os elevados valores de acidez nas amostras finais do combustível sejam gerados pelo processo de oxidação devido à fritura por imersão do óleo de algodão. Porém, mais estudos são necessários para a determinação da alteração desse parâmetro.

O teor de ésteres obtido ao final do processo produtivo para a obtenção do biodiesel é um dos principais parâmetros para determinar a eficiência do processo e a viabilidade da utilização da matéria prima. Dessa forma, valores baixos de conversão em ésteres podem indicar a presença de substâncias indesejadas como ácidos graxos livres, glicerina e água (BRASIL, 2021). Os valores obtidos para os três experimentos realizados indicam que o biodiesel teve conversão em ésteres metílicos acima de 97% e demonstra a eficiência do processo, indicando a potencialidade do uso do óleo residual de algodão.

Os valores de glicerol livre e glicerol total, quando elevados, estão relacionados com a formação de depósitos e entupimento de filtros e bicos injetores, causados pela ineficiência do processo de purificação do biodiesel e conversão de triglicerídeos (BRASIL, 2021). Sendo assim, os valores de glicerol livre e glicerol total encontrados para as amostras de biodiesel se encontram dentro dos parâmetros recomendados pela resolução ANP 45/14.

O monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol, estão relacionados com a formação de depósitos e bloqueio dos filtros, sendo que os glicerídeos não reagidos presentes no biodiesel podem aumentar a viscosidade do combustível e diminuir a eficiência da combustão (BRASIL, 2021). Os valores obtidos dos três parâmetros supracitados se encontram dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que as condições utilizadas para a produção de biodiesel utilizando como matéria prima o óleo residual de algodão se enquadram aos valores encontrados na literatura. As condições reacionais utilizadas no processo envolvem o tempo reacional de 1 hora, razão molar óleo/álcool 1:6 e catalisador NaOH 1%. Nessas condições, a conversão do óleo em ésteres para os experimentos 1, 2 e 3 foi de 97,56%, 97,04% e 97,30%, respectivamente.

Os parâmetros: glicerol livre, glicerol total, monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol estão dentro dos limites exigidos pela ANP para utilização do biodiesel em motores automotivos. Entretanto, foi constatado que o índice de acidez apresentou valores elevados e fora do limite estabelecido pela Resolução ANP 45/14 indicando possível oxidação do biodiesel. Por se tratar de um óleo residual cujas características ainda são pouco estudadas, necessitam-se de mais estudos para comprovação dos valores de acidez elevada. Porém, é possível relacionar

o processo de oxidação do resíduo com o parâmetro alterado uma vez que o óleo é submetido a temperaturas elevadas durante a fritura de alimentos.

Antes de serem realizados os experimentos de síntese de biodiesel, é necessário realizar um pré-tratamento da matéria prima, onde a mesma apresenta sedimentos e umidade, os quais precisam ser removidos para evitar erros no processo. Dessa forma, são necessários novos estudos com o intuito de caracterizar a matéria prima e conhecer melhor seu comportamento frente a produção de biodiesel, uma vez que essa influencia na qualidade e na metodologia de preparo do combustível.

A produção de biodiesel a partir do óleo residual de algodão utilizado em frituras apresenta grande potencial, levando ao aproveitamento de um resíduo na produção de um biocombustível. Além disso, o combustível produzido pode complementar a matriz de biodiesel nacional, tão dependente da soja e outras oleaginosas.

5. SUGESTOES DE TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista a viabilidade da utilização do óleo residual de algodão e as conclusões obtidas a partir do desenvolvimento desse trabalho, sugere-se para trabalhos futuros:

- Estudar otimização das variáveis envolvidas no processo das reações de transesterificação utilizando o óleo de algodão residual com o intuito de melhorar os parâmetros investigados;
- Avaliar o pré-tratamento da matéria prima a fim de melhorar as características de acidez com vistas aos processos industriais;
- Realizar o levantamento de dados referentes a viabilidade da utilização do óleo residual para sua utilização em escala industrial como exemplo o levantamento do volume de óleo e as condições de coleta e armazenamento desse resíduo.

6. REFERÊNCIAS

- ABIOVE. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. **Produção de biodiesel por matéria-prima**. 2016. Disponível em: <<https://abiove.org.br/estatisticas/biodiesel-producao-por-tipo-de-materia-prima/>>. Acesso em: 13 maio 2020.
- ALVARENGA, B. M.; SOARES, M. A. **Potencialidade de produção de biodiesel por óleos e gorduras residuais na cidade de Itabira-MG**. Minas Gerais, v.57, n.6, p. 721-729, 2010.
- ARAÚJO, A. M. **Borra de óleo de soja: caracterização físico-química e avaliação da potencialidade econômica**. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Paraná, curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2016.
- AWWA, (1995). **STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater**. 19th edition. Publication Office American Public Health Association, Washington. APHA, AWWA, WEF.
- BIODIESELBR. **Algodão: a alternativa atual**. 2009. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/revista/011/algodao-alterantiva-atual-1>>. Acesso em: 10 maio 2020.
- BIODIESELBR. **O Protocolo de Kyoto e o Biodiesel**. 2006. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/destaques/analise2/protocolo-kyoto-biodiesel-o-aumento>>. Acesso em: 14 maio 2020.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e Abastecimento (Mapa). **Métodos analíticos para controle de alimentos uso animal**. Portaria nº 108 de 04 de setembro de 1991.
- BRASIL. ANP. **Nota técnica nº 10 de 13 de setembro de 2021**. Apresenta uma análise de impacto regulatório sobre as Especificações Nacionais do Biodiesel. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/analise-de-impacto-regulatorio-air/1607120-especificacoes-nacionais-do-biodiesel-b100.pdf>> . Acesso em: 26 fev. 2022.
- CHRISTOFF, PAULO. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, Litoral Paranaense**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia), Programa de Pós Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, 2006.
- CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Algodão, análises mensais do ano de 2020**. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/>>. Acesso em: 14 maio. 2020.
- COSTA NETO, P. R.; ROSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**. Quim. Nova, v. 23, p. 531-537, 2000.
- CRUZ, R. S. **Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Bahia, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

CUNHA, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja.** Dissertação (Mestrado em Química), Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

EMBRAPA. **Oleaginosas e seus óleos: vantagens e desvantagens para produção de biodiesel.** 2008. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/276836/oleaginosas-e-seus-oleos-vantagens-e-desvantagens-para-producao-de-biodiesel>>. Acesso em: 13 maio 2020.

FABIANO, A. R. **Produção de óleo vegetal de algodão com processo misto.** 2012. Trabalho de conclusão de curso, Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, São Paulo, 2012.

FAUSTINO, C. V. **Caracterização físico-química do óleo residual de fritura tratado com terra clarificante para utilização na produção de biodiesel.** 2015. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, curso de Engenharia de Alimentos, Campo Mourão, 2015.

FERNANDES, R. K. M.; PINTO, J. M. B.; MEDEIROS, O. M.; PEREIRA, C.A. **Biodiesel a partir de óleo residual de fritura: Alternativa energética e desenvolvimento sócio-ambiental.** Rio de Janeiro. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 28, 2008.

FERNANDES, T. F.; ALEXANDRE, G. B.; ARAÚJO, G. T. **Estudo da síntese do biodiesel a partir do óleo de algodão pré-tratado.** Pernambuco. In: I CONGRESSO INTERNACIONAL DA DIVERSIDADE DO SEMIÁRIDO, 2016.

FREITAS, L. G. S. **Avaliação da atividade biológica do óleo de algodão bruto e degomado.** Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de Mato Grosso, Barra do Garças, Mato Grosso, 2020.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION – FAO; WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. **Codex Stan 210-1999:** standard for named vegetable oils (Revision: 2001, 2003, 2009. Amendment: 2005, 2011, 2013 and 2015). Roma: FAO, 2015.

GERPEN, J. V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel Production Technology.** USA: National Renewable Energy Laboratory - NREL/SR-510-36244, 2004. 110 p.

GONÇALVES, J. R.; MORAIS, W. A.; SANTOS, A. C.; GONÇALVES, R. M. Método Gravimétrico de determinação de umidade comparativo à infravermelho. **Revista Processos Químicos**, p. 61-64, 2014.

GRANGEIRO, R. V. T. **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel.** Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

HASAN, M. M., RAHMAN M. M., “Performance and emission characteristics of biodiesel–diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: A review”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, pp. 938-948, 2017.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análises de alimentos**. 4ª ed., 2008. 1020 p.

MACHADO, Sara Aparecida. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) pela rota etílica**. 2013. Dissertação (Mestrado em Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

MARINS, D. S.; SANTOS, M. E. Pré-tratamento do óleo residual de fritura para elevação do pH e diminuição de sólidos para a produção de biodiesel. **Revista da União Latino-americana de Tecnologia**, n. 5, p. 1-20, 2017.

MUÑOZ, R. A. A.; FERNANDES, D. M.; SANTOS, D. Q.; BARBOSA, T. G. G.; SOUSA, R. M. F. **Biodiesel: Production, Characterization, Metallic Corrosion and Analytical Methods for Contaminants**. In: FANG, Z. Biodiesel - Feedstocks, Production and Applications. InTech, 2012, Cap. 06, p. 129-176.

OLIVEIRA, L. M. B. **Produção de biodiesel a partir dos óleos vegetais de algodão e amendoim: caracterização e otimização do processo**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química), Centro Universitário de Formiga, Formiga, Minas Gerais, 2017.

PAIVA, E. J. M. **Estudo da Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Babaçu e Etanol utilizando a Transesterificação Alcalina Tradicional com Agitação Mecânica e Assistida por Ultrassons**. Tese de Mestrado - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

PRICE, J.; NORDBLAD, M.; MAR TEL, H. H.; CHRABAS, B.; WANG, H.; NIELSEN, P. M.; WOODLEY, J. M. Scale-up of industrial biodiesel production to 40m³ using a liquid lipase formulation. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 113, p. 1719-1728, 2016.

RADE, L. L. **Avaliação do uso de óleo de soja degomado e etanol supercrítico em processo contínuo não catalítico para a produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

SABOYA, R. M. **Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo SBA-15 modificada com Lantânio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, 2012.

SANTOS, J. M. B. dos. **Produção de ésteres metílicos a partir de óleo de macaúba bruto (*acrocomia aculeata*) empregando enzima livre**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

SILVA, Suzana Pedroza. **Planejamento operacional e cinética do processo heterogêneo de transesterificação de oleaginosas em biodiesel**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2012.

SILVA, J. R. P.; NURNBERG, A. J.; DA COSTA, F. P.; ZENEVICZ, M. C. P.; OLIVEIRA, J. V.; DE OLIVEIRA, D.; NINOW, J. L. **Hidroesterificação de Gordura Abdominal de Frango Catalisada pela Lipase NS-40116. XII Seminário Brasileiro de Tecnologia Enzimática.** 2016. Disponível em: <<https://www.ucs.br/site/midia/arquivos/4464-enzimtec2016.pdf>>. Acesso em: 29 jan. 2018.

SILVA, S. M.; MAIA, L. F. O.; Damasceno, S. M. **Estudo da extração de óleo do caroço de algodão por solvente alternativo.** Florianópolis. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20, 2014.

SILVA, T. A. R. **Biodiesel de óleo residual: Produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais.** Tese (Doutorado em Química), Programa Multi-Institucional de Doutorado em Química das Universidades Federais de Goiás, Mato Grosso do Sul e de Uberlândia, 2011.

SOUZA, E. S. **Desenvolvimento do processo de conversão de óleo de fritura em biodiesel.** Tese (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

SOUZA, E. S. **Influência da degradação de óleos vegetais no processo de produção de biodiesel.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2019.

VARÃO, L. H. R.; SILVA, T. A. L.; ZAMORA, H. D.; PASQUINI, D. **Óleo de algodão como matéria prima para a indústria brasileira de biodiesel.** Minas Gerais, v. 24, n. 1, p. 88-108, 2018.