

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JULIANA YUKARI TAMAMOTO
PATRÍCIA LOUISE DA SILVA FERREIRA

EFEITOS DA ADIÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS E COSSOLVENTES NAS
PROPRIEDADES E DESEMPENHO DO DIESEL B S500

PALOTINA

2024

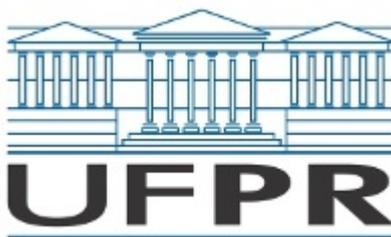
JULIANA YUKARI TAMAMOTO
PATRÍCIA LOUISE DA SILVA FERREIRA

EFEITOS DA ADIÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS E COSSOLVENTES NAS
PROPRIEDADES E DESEMPENHO DO DIESEL B S500

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Setor Palotina, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sequinel

PALOTINA
2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIAS E EXATAS
Rua Pioneiro, 2153, - - Bairro Jardim Dallas, Palotina/PR, CEP 85950-000
Telefone: 3360-5000 - <http://www.ufpr.br/>

ATA DE REUNIÃO

Aos três dias do mês de dezembro de dois mil e vinte e quatro, às catorze horas, na Sala 20 do Bloco Didático IV, na Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, realizou-se a Defesa Pública e Oral do Trabalho de Conclusão de Curso intitulado "Efeitos da Adição de Óleos Vegetais e Cossolventes nas Propriedades e Desempenho do Diesel B S500" apresentado pelas discentes Juliana Yukari Tamamoto e Patricia Louise da Silva Ferreira, orientadas pelo Prof. Dr. Rodrigo Sequinel, como um dos requisitos obrigatórios para conclusão do curso de graduação em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia. Iniciados os trabalhos, o orientador e Presidente da Banca concedeu a palavra às discentes, para exposição do trabalho. A seguir, foi concedida a palavra em ordem sucessiva aos membros da Banca de Exame, os quais passaram a arguir as discentes. Ultimada a defesa, que se desenvolveu nos termos normativos, a Banca de Exame, em sessão secreta, passou aos trabalhos de julgamento, tendo atribuído às discentes as seguintes notas: Profa. Dra. Dilcemara Cristina Zenatti, nota: 85 (oitenta e cinco), Profa. Dra. Ivonete Rossi Bautitz, nota: 85 (oitenta e cinco), e Prof. Dr. Rodrigo Sequinel, nota: 85 (oitenta e cinco). A nota final das discentes, após a média aritmética dos três membros da banca de exame, foi 85 (oitenta e cinco). As considerações e sugestões feitas pela Banca de Exame deverão ser atendidas pelas discentes sob acompanhamento do orientador. Nada mais havendo a tratar foi lavrada a presente ata, que, lida e aprovada, vai por todos assinada eletronicamente.



Documento assinado eletronicamente por **RODRIGO SEQUINEL, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 03/12/2024, às 17:27, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



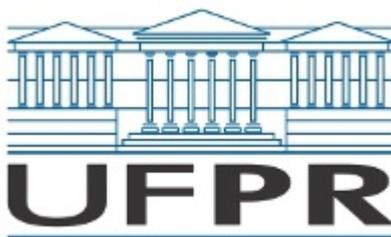
Documento assinado eletronicamente por **IVONETE ROSSI BAUTITZ, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 04/12/2024, às 13:37, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **DILCEMARA CRISTINA ZENATTI, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 05/12/2024, às 15:37, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



A autenticidade do documento pode ser conferida [aqui](#) informando o código verificador **7319127** e o código CRC **321823B5**.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIAS E EXATAS
Rua Pioneiro, 2153, - - Bairro Jardim Dallas, Palotina/PR, CEP 85950-000
Telefone: 3360-5000 - <http://www.ufpr.br/>

ATA DE REUNIÃO

Aos três dias do mês de dezembro de dois mil e vinte e quatro, às catorze horas, na Sala 20 do Bloco Didático IV, na Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, realizou-se a Defesa Pública e Oral do Trabalho de Conclusão de Curso intitulado "Efeitos da Adição de Óleos Vegetais e Cossolventes nas Propriedades e Desempenho do Diesel B S500" apresentado pelas discentes Juliana Yukari Tamamoto e Patricia Louise da Silva Ferreira, orientadas pelo Prof. Dr. Rodrigo Sequinel, como um dos requisitos obrigatórios para conclusão do curso de graduação em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia. Iniciados os trabalhos, o orientador e Presidente da Banca concedeu a palavra às discentes, para exposição do trabalho. A seguir, foi concedida a palavra em ordem sucessiva aos membros da Banca de Exame, os quais passaram a arguir as discentes. Ultimada a defesa, que se desenvolveu nos termos normativos, a Banca de Exame, em sessão secreta, passou aos trabalhos de julgamento, tendo atribuído às discentes as seguintes notas: Profa. Dra. Dilcemara Cristina Zenatti, nota: 85 (oitenta e cinco), Profa. Dra. Ivonete Rossi Bautitz, nota: 85 (oitenta e cinco), e Prof. Dr. Rodrigo Sequinel, nota: 85 (oitenta e cinco). A nota final das discentes, após a média aritmética dos três membros da banca de exame, foi 85 (oitenta e cinco). As considerações e sugestões feitas pela Banca de Exame deverão ser atendidas pelas discentes sob acompanhamento do orientador. Nada mais havendo a tratar foi lavrada a presente ata, que, lida e aprovada, vai por todos assinada eletronicamente.



Documento assinado eletronicamente por **RODRIGO SEQUINEL, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 03/12/2024, às 17:28, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **IVONETE ROSSI BAUTITZ, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 04/12/2024, às 13:37, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **DILCEMARA CRISTINA ZENATTI, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 05/12/2024, às 15:36, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



A autenticidade do documento pode ser conferida [aqui](#) informando o código verificador **7319205** e o código CRC **E33F08A7**.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos nossos pais (Luciana e Jorge Tamamoto, Aparecida e Celso Ferreira), que nos apoiaram incondicionalmente durante a trajetória e foram a nossa base para todos os momentos. Obrigada por acreditarem na nossa capacidade, pela ajuda nos momentos difíceis, cada palavra de incentivo e cuidado, sem vocês não teríamos a mesma resiliência que temos hoje.

Aos nossos irmãos, Beatriz Tamamoto e João Ferreira, vocês foram nosso exemplo desde o início, somos profundamente gratas por tê-los nessa jornada e em todas as demais que irão vir.

Agradecemos imensamente ao nosso orientador, Prof. Dr. Rodrigo Sequinel, por nos orientar desde o início da nossa trajetória acadêmica, pela dedicação, paciência e todo conhecimento compartilhado durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina, por nos ter proporcionado a formação até esse momento, sendo um espaço de crescimento intelectual e profissional. Ao CNPq, pelo apoio e incentivo à pesquisa que possibilitaram a realização deste trabalho.

À banca avaliadora, pelas contribuições valiosas para o aprimoramento deste trabalho enriquecendo esse estudo e a nossa visão acadêmica e profissional.

Agradecemos uma à outra, trabalharmos juntamente foi uma experiência de aprendizado e parceria, onde aprendemos e crescemos academicamente, superando desafios e comemorando cada conquista.

Agradecimentos especiais da autora, Juliana Tamamoto.

Agradeço a Deus e a espiritualidade por me guiarem durante a graduação, ao apoio e saúde para chegar até este momento.

A memória da minha avó Luci Vieira, que desde o início esteve ao meu lado, sendo um exemplo de bondade e cuidado com o outro.

Agradeço à minha bisa, Geni Vieira que sempre me ensinou a importância da educação.

Aos meus animais Kyra e Ariel, que foram extremamente companheiras durante a escrita deste trabalho e também nos demais momentos, trazendo conforto e alegria.

Ao Gabriel Manduca, que me apoiou nos momentos de dúvida, auxiliando a manter a calma e a clareza, acreditando na minha capacidade com palavras de motivação.

Agradeço aos amigos que se fizeram presente neste trabalho, direta ou indiretamente, desde aqueles que me apoiaram de São Paulo, até aqueles que conquistei em Palotina. Obrigada por cada conselho, conversa e por terem sido tão especiais nessa jornada.

Gostaria de finalizar, agradecendo mais uma vez aos meus pais e irmã, sem vocês eu não estaria onde estou, não há palavras suficientes para expressar toda a minha gratidão a vocês, o amor incondicional e a sabedoria, foram essenciais para mim. Agradeço a cada sacrifício que fizeram para que fosse possível a realização dessa etapa.

Agradecimentos especiais da autora, Patrícia Ferreira.

Gostaria de expressar minha gratidão às pessoas que eu mais amo nesta vida. Aos meus familiares que sempre me incentivaram a lutar pelos meus sonhos e por me apoiarem em minhas decisões, em especial os meus pais, irmão, avós, tia e meus cachorrinhos.

Aos meus amigos que estiveram juntos comigo em momentos difíceis, ou melhor dizendo, em qualquer situação, me fazendo rir, sorrir e me divertir a todo custo, como a Vanessa, Gleici, Tainara, Gabrieli, Cris, Karina, Letícia e Bianca.

Aos meus professores da escola e da universidade, que me ensinaram não só conteúdo disciplinar, mas também muito sobre a vida, principalmente o Prof. Rodrigo, novamente, pois é incontável todo o suporte e confiança que ele teve com uma caloura anos atrás e até hoje.

Além disso, devo agradecer a mim mesma, como forma de gratidão pelo esforço e dedicação que fiz durante todos esses anos.

RESUMO

O uso de emulsões combustíveis tem ganhado crescente atenção na última década, visando substituir combustíveis fósseis por alternativas mais sustentáveis e de fácil aplicação tecnológica. Este trabalho explorou uma alternativa para reduzir a quantidade pura de Diesel B S500 usada na frota de combustíveis (diesel contendo biodiesel e 500 ppm de enxofre) adicionando biocomponentes oxigenados, sendo o óleo vegetal refinado/tratado e uma mistura de álcool. A adição direta de óleo vegetal, sem a necessidade da produção de biodiesel, tem por objetivo encurtar a rota tecnológica e logística de uso de óleos vegetais, especialmente o óleo de fritura tratado, pensando no atendimento descentralizado de cidades menores que não possuem fácil acesso à produção de biodiesel. A alta viscosidade das misturas contendo óleos vegetais foi contornada pelo uso do cossolvente etanol/octanol. Foram realizados os ensaios de qualidade da mistura combustível, incluindo aspecto, cor, teor de biodiesel, teor de água, massa específica, ponto de fulgor, viscosidade cinemática, enxofre total, índice de neutralização, ponto de entupimento de filtro a frio, estabilidade à oxidação e destilação atmosférica, em dois laboratórios de acordo com a Resolução ANP N° 50 da ANP para Diesel Combustível, além da determinação do poder calorífico. Os resultados dos testes de qualidade foram comparados com amostras de Diesel B S500 puro, sendo compatíveis, com destaque para viscosidade dentro das especificações. Também foi avaliado a eficácia da neutralização do óleo residual para compor a mistura e ser incorporada ao diesel comum, de forma conjunta com o biodiesel.

Palavras-chave: diesel; misturas ternárias; cossolvente; óleo vegetal refinado; óleo residual de fritura.

ABSTRACT

The use of fuel emulsions has gained increasing attention in the last decade, aiming to replace fossil fuels with more sustainable and technologically easy-to-apply alternatives. This work explored an alternative to reduce the pure amount of Diesel B S500 used in the fuel fleet (diesel containing biodiesel and 500 ppm of sulfur) by adding oxygenated biocomponents, namely refined/treated vegetable oil and an alcohol mixture. The direct addition of vegetable oil, without the need for biodiesel production, aims to shorten the technological and logistical route of using vegetable oils, especially treated frying oil, considering the decentralized service of smaller cities that do not have easy access to biodiesel production. The high viscosity of mixtures containing vegetable oils was overcome by the use of the co-solvent ethanol/octanol. Quality tests of the fuel mixture were carried out, including appearance, color, biodiesel content, water content, specific gravity, flash point, kinematic viscosity, total sulfur, neutralization index, cold filter plugging point, oxidation stability, and atmospheric distillation, in two laboratories according to ANP Resolution N° 50 for Diesel Fuel, in addition to the determination of calorific value. The results of the quality tests were compared with pure Diesel B samples, being compatible, with emphasis on viscosity within the specifications. The effectiveness of neutralizing the waste oil to compose the mixture and be incorporated into common diesel, together with biodiesel, was also evaluated.

Keywords: Diesel B S500; ternary mixtures; cosolvent; refined vegetable oil; wasted vegetable oil.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	8
1.1 OBJETIVOS.....	9
1.1.1. Objetivos específicos.....	9
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	10
2.1 ÓLEO VEGETAL.....	12
2.2 ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA.....	13
2.3 UTILIZAÇÃO DE ÁLCOOIS EM MISTURAS COMBUSTÍVEIS COM DIESEL/BIODIESEL.....	14
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	15
3.1 CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO RESIDUAL.....	15
3.1.1 Neutralização de amostras com baixa e alta acidez.....	16
3.1.2 Tratamento da borra residual proveniente da neutralização.....	18
3.2 FORMULAÇÃO DAS MISTURAS COMBUSTÍVEIS.....	18
3.2.1 Caracterização das misturas combustíveis de acordo com a Resolução ANP Nº 50, de 23.12.2013.....	19
3.2.2 Determinação do poder calorífico superior (PCS).....	20
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
4.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS REALIZADAS COM ÓLEO REFINADO.....	20
4.2 PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS).....	24
4.3 ETAPA DE NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA.....	25
4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS REALIZADAS A PARTIR DO ÓLEO NEUTRALIZADO.....	27
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	29
REFERÊNCIAS.....	30

1 INTRODUÇÃO

É cada vez mais discutida a dependência e o impacto da indústria de petróleo, onde suas consequências ambientais estão relacionadas principalmente à emissão de poluentes, como dióxido de carbono, hidrocarbonetos e outros elementos como o enxofre. Diante da necessidade do Brasil de reduzir a quantidade de poluente emitida na atmosfera, principalmente para mitigar o efeito estufa, surgiu a possibilidade de utilizar misturas de combustíveis mais sustentáveis, como é o caso do etanol e do biodiesel, que podem ser utilizados puro ou em misturas com a gasolina e o diesel, respectivamente. Ambos têm o objetivo de diversificar a cadeia energética e reduzir a parcela de emissões poluentes geradas pela queima de combustíveis fósseis.

O óleo diesel é um dos principais combustíveis utilizados atualmente em todo o mundo, obtido de origem fóssil, a partir do refinamento do petróleo, e importantíssimo nos setores agropecuário, industrial e transportes como rodoviário, ferroviário e hidroviário. É o combustível líquido mais utilizado em meios de transporte no Brasil, resultando no biodiesel como alternativa renovável central para sua substituição, adquirido a partir do processamento de óleos e gorduras (Castro et al, 2022)

O óleo de cozinha usado em comércios e residências pode ser reutilizável para produção de biodiesel, retornando ao processo produtivo como uma nova matéria prima após o seu tratamento por transesterificação. Sua reutilização é uma forma de agregar valor econômico ao produto, diminuindo custos e mitigando impacto ambiental, porém, o processo necessita de uma cadeia logística que abrange o correto acondicionamento, coleta, armazenagem e movimentação.

Neste trabalho propôs-se utilizar os óleos vegetais, adicionando diretamente ao Diesel B S500, sem a etapa de transesterificação. Para isso foi utilizado um solvente à base de álcool para estabilizar a mistura diesel/óleo. Esta proposta tem a finalidade de descentralizar a necessidade do processamento dos óleos usados em grandes centros urbanos, onde se localizam as indústrias de biodiesel. Neste caso, o óleo é submetido somente à etapa de neutralização para posteriormente ser incorporado ao diesel, em unidades de processamento mais simples.

Optou-se por utilizar um aditivo a base de etanol, pois este é um bom modificador de viscosidade e possui um vasto mercado de matéria-prima no país, e também de octanol, por possuir melhores características de miscibilidade e menor natureza hidrofílica, que deve contribuir para a mistura diesel, óleo vegetal. Diante disso, foi utilizada uma mistura destes dois álcoois em uma concentração de 80/20 por cento, respectivamente, para trazer as vantagens de redução da viscosidade e manter as características físico-químicas do diesel.

1.1 OBJETIVOS

Propor um combustível alternativo a partir da mistura direta entre óleo vegetal, diesel comercial tipo B S500 e cossolvente alcoólico.

1.1.1. Objetivos específicos

- Tratar amostras de óleo residual de fritura a partir de processos de neutralização, para, em seguida, serem utilizadas na formulação de misturas ternárias com Diesel B S500;
- Formular e avaliar diferentes proporções de misturas combustíveis a base de Diesel B S500, frações de óleo vegetal refinado ou residual tratado, e cossolvente;
- Avaliar os principais parâmetros de qualidade, segundo a resolução ANP nº 50/2013, de diferentes emulsões combustíveis preparadas a partir de diesel B S500, óleo vegetal e cossolvente alcoólico.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A maioria dos países atualmente estão promovendo a alteração das fontes de energia, passando das originárias da queima de combustível fóssil para fontes renováveis. A biomassa é um exemplo disso, do qual, apesar de ser nossa fonte de energia desde a pré-história, perdeu espaço após a revolução industrial. Entretanto, tem ganhado espaço novamente em razão das problemáticas ambientais (Cortez, 2008).

Cortez também discutiu que, a substituição do diesel pelo biodiesel em motores de combustão interna reduz uma gama de substâncias prejudiciais ao meio ambiente, principalmente quando se dá de forma incompleta, produzindo compostos como monóxido de carbono, sulfatos, compostos aromáticos e material particulado. Além disso, mesmo quando há combustão completa, é possível verificar a diminuição de poluentes, como por exemplo, a emissão de enxofre que é quase nula se tratando do biodiesel. Esses dados são muito favoráveis em razão das altas taxas de SO₂ causar a chuva ácida e o CO₂ fazer parte dos gases do efeito estufa, resultando em um aumento drástico nas mudanças climáticas, aumentando a temperatura do planeta, e possuindo como fator de caracterização dos impactos ambientais, 1 kg material/kg referência.

Segundo o Balanço Energético Nacional (BEN, 2022) que mostra os dados de diversas fontes de energia para o Brasil no ano de 2021, as fontes energéticas para o país são predominantemente de origem renovável, tendo um amplo espaço para diversas fontes, como é descrito abaixo:

“O Brasil dispõe de uma matriz elétrica de origem predominantemente renovável, com destaque para a fonte hídrica que responde por 53,4% da oferta interna. Considerando que quase a totalidade das importações são oriundas da usina de Itaipu, a fonte hídrica atinge em torno de 57%. As fontes renováveis representam 78,1% da oferta interna de eletricidade no Brasil, que é a resultante da soma dos montantes referentes à produção nacional mais as importações, que são essencialmente de origem renovável (BEN, 2022, p. 13).”

BEN (2022) também destaca que a principal matéria-prima para produção do biodiesel é o óleo de soja (65%), com o percentual médio de 11% de biodiesel adicionado compulsoriamente ao diesel mineral no ano de 2021.

O Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) foi desenvolvido para ser responsável pelo cálculo de Global Warming Potential GWP ou Potencial de Aquecimento Global, que mostra a quantidade de toneladas de dióxido de carbono equivalente com o potencial de efeito estufa. Por exemplo, o metano (CH_4) possui um GWP de 21, ou seja, é 21 vezes pior para o efeito estufa do que o CO_2 . Cada poluente ambiental possui uma taxa de GWP dependendo dos gases que libera, mas também é calculado pensando no ciclo de vida deste poluente, como é o caso do diesel e do biodiesel, onde o B100 pode chegar a ter 100% de CO_2 a menos liberado na atmosfera do que o diesel, em razão da sua característica renovável (Cortez, 2008).

A produção do biodiesel é um processo originário da transesterificação de óleo vegetal ou gordura animal, com altas vantagens em relação ao diesel. Entretanto, cada litro de biodiesel produzido pode consumir três vezes mais água criando um efluente/resíduo com muita matéria orgânica, que passa por um processo extremamente longo de tratamento (ASTM International, 2001), inadequado para descarte nos corpos hídricos, segundo padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011 (Castro, 2022). Além disso, para produção de biodiesel são necessários equipamentos e custos operacionais que tornam difícil a descentralização para pequenas cidades, ou longe de centros urbanos maiores.

Segundo Cortez (2008), o Brasil possui favoráveis condições agrícolas, e traz consigo uma alta escala de produção de biodiesel, entretanto não acompanha o mesmo nível de produção que outros países conseguem com a mesma quantidade do grão. Sua produção vem de diferentes óleos vegetais ou sebo animal, mas entre 2002 e 2007 o óleo de soja representava quase 90% do total da produção desse tipo de combustível no país.

DEEPAK *et al*, 2021, realizaram testes de qualidade apresentados durante a queima em motor, de combustível utilizando óleo de cozinha em adição ao diesel. Alguns destes resultados foram de opacidade da fumaça e redução da liberação de óxidos de nitrogênio. Porém o texto também traz consequências nos parâmetros,

sendo um deste, o aumento de resíduo de carbono, como o monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados.

Em exemplo de poluente que é liberado na atmosfera após a queima do diesel é o enxofre, que tem o papel de agente de lubrificação para proteger as peças do motor contra o desgaste excessivo. Olmo (2010), diz que os vapores ácidos, como o SO_2 na atmosfera são oxidados a ácido sulfúrico e se transforma em uma substância que se liga à água ou a poeira do ar, podendo ser irritante para o epitélio das vias aéreas, alterando a remoção pela mucosa ciliar, diminuindo a função pulmonar em asmáticos e aumentando o número de hospitalizações quando estes pacientes se expõem a esses vapores ácidos. Ou seja, além de ser um problema ao meio ambiente, também pode causar doenças às pessoas que entram em contato com o ar poluído da queima do combustível.

2.1 ÓLEO VEGETAL

Os óleos e gorduras, são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol, onde os ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. A forma da espécie lipídica e a variação na composição química são expressas por variações nas relações molares entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura. (Neto *et al.*, 2000)

Segundo o Ministério de Minas e Energia, 1982, o óleo vegetal utilizado como combustível advém de uma fonte de biomassa do tipo biofluidos, e no Brasil normalmente é feito a partir do óleo da soja para a produção do Biodiesel que é adicionado ao Diesel a uma certa concentração, segundo decretos atualizados frequentemente pelo Governo Federal.

Segundo Cortez *et al* “A soja é para o Brasil a alternativa de curto prazo mais favorável, tendo em vista sua disponibilidade no país e a possibilidade de integração.” (2008, p. 543). Diante disso, nota-se que a soja para o Brasil pode possuir diferentes caminhos econômicos, podendo ser desde ração para animais, até o óleo que utilizamos para cozinhar.

2.2 ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

A produção do biodiesel contribuiu para o desenvolvimento econômico do país, pois gera uma melhoria nas condições de vida da população, ajuda na preservação do planeta e contribui na coleta de matéria prima para as empresas (Neto, 2010)

Os óleos vegetais, utilizados como meio de transferência de calor para a fritura de alimentos, também podem ser empregados para a síntese do biodiesel, assim como matérias graxas de elevada acidez (Ramos, L.P. et al, 2011). Podendo ser utilizado como uma fonte alternativa para a produção de combustível, como o biodiesel, e agregando um alto valor para as organizações e para a sociedade como um todo (Moraes, Marcos. et al, 2021).

No processo de fritura, o óleo interage com o ar, água e os componentes do alimento, gerando substâncias indesejáveis que causam maus odores e degradação do óleo ao longo do tempo. Durante a fritura, os alimentos são submersos em óleo quente como meio de transferência de calor, esta forma de aquecimento é mais eficiente do que cozinhar com ar quente no forno, e mais rápido do que cozinhar na água, porque o óleo atinge uma temperatura mais alta. No processo de aquecimento, ocorre uma série de reações que podem resultar em produtos de degradação (Ans; Mattos; Jorge, 1999).

O óleo residual é um resíduo altamente poluente, e descartado de forma irracional em grande quantidade diariamente nos ralos de pia, se aglomerando no encanamento formando um bloco rígido e de difícil desobstrução, ocasionando entupimento na rede. O resultado disso é um aumento da poluição e do custo para o tratamento de água por um problema na rede de saneamento e poluição dos rios (Carlos *et al*, 2014)

Miguel & Franco (2014) trazem que o descarte incorreto do óleo residual utilizado nos comércios e nas residências podem ocasionar a impermeabilização dos solos, causando enchentes, entupimentos de ralos e canos e contaminação do lençol freático. Estudos apontam que cada litro de óleo vegetal pode poluir cerca de 25.000 litros de água (Biotech, 2016). Segundo D'Avignon (2002), as gorduras formam uma espécie de nata que impede a oxigenação da água e

consequentemente interferem no tratamento biológico e na depuração da matéria orgânica, podendo causar a morte de peixes devido à ausência de oxigênio.

No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), aprovada pela Lei 12.305 de 2 de agosto de 2010, regulamenta o setor de resíduos sólidos e dispõe sobre a obrigatoriedade de implementação de processos de logística reversa apresentando alguns itens prioritários (Brasil, 2010). De acordo com Itaborahy (2002) reciclar é dar nova vida aos materiais, a partir da reutilização de sua matéria-prima, para fabricar novos produtos. Os produtos podem após o consumo serem direcionados para uma nova cadeia produtiva, sendo assim transformados em novas matérias primas. (Filho; Berté, 2009)

Um outro destino para o óleo residual é a produção de sabão, sendo um dos métodos mais simples para a sua reutilização (Silvana & Almeida 2015), uma rota que gera menos impactos para o meio ambiente (Tieghil, 2012).

2.3 UTILIZAÇÃO DE ÁLCOOIS EM MISTURAS COMBUSTÍVEIS COM DIESEL/BIODIESEL

Um dos fatores mais importantes na análise de um combustível é a sua viscosidade, pois isso afeta seu fluxo e desempenho em motores. Combustíveis de viscosidade mais alta tendem a ter vazões mássicas mais lentas, o que resulta em uma menor eficiência na queima do combustível e aumento das emissões de poluentes atmosféricos. (CHIAVOLA et al, 2024).

Segundo Lapuerta et al. (2017), os álcoois possuem uma capacidade de redução não linear da viscosidade, onde em seu trabalho, comparou-se misturas de diesel ou biodiesel com etanol ou n-butanol (cadeia alcoólica maior), para avaliar a redução da viscosidade com a adição destes álcoois. Os autores concluíram que o etanol reduziu mais a viscosidade dos combustíveis, e o n-butanol permaneceu com as propriedades físico-químicas mais próximas ao combustível (Kibbey et al., 2014).

Segundo Attaphong (2023), a emulsão/microemulsão é uma mistura de líquidos imiscíveis estáveis com ou sem um emulsificante, onde a emulsão pode ser homogênea sem moléculas anfífilas, cineticamente estável, superior a 400 nm o tamanho de gotículas, e a microemulsão uma mistura termoestabilizada com alta solubilização e baixa viscosidade, entre 1 e 200 nm.

Kibbey et al. (2014), buscou trazer a microemulsão reversa como uma forma de reduzir a viscosidade em misturas de óleo vegetal e diesel, utilizando surfactantes para a estabilização das amostras, para não ser necessário a utilização de métodos mais complexos, como a transesterificação.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO RESIDUAL

As amostras de óleo de fritura fornecidas por uma padaria local, foram submetidas ao tratamento de neutralização para sua adição às amostras em substituição ao óleo refinado, como forma de reutilização de um resíduo. Os protocolos utilizados foram baseados no Documento 171 da Embrapa, para tratamento de óleos residuais.

Primeiramente, determinou-se o índice de acidez, por meio da Equação 1, visto que o desenvolvimento do tratamento varia de acordo com o percentual deste no óleo. O método escolhido para a análise foi adaptado segundo a norma brasileira ABNT NBR 15543, sendo utilizado a titulação convencional, com um padrão de NaOH 0,1 M como titulante. A padronização do NaOH foi realizada com Biftalato de Potássio (KHP), trazendo como real molaridade a concentração de 0,09849 M.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{\text{mL NaOH} \times N \times F \times 28,2 \times 1,99}{\text{Peso da amostra}} \quad (\text{Eq. 1})$$

mL NaOH = Quantidade de solução gasta na titulação;

N = Molaridade do hidróxido de sódio;

F = Fator de correção;

Considerando que a solução de NaOH foi padronizada anteriormente em todas as realizações dos procedimentos de neutralização, o fator F de correção foi desprezado.

Além de diferenciar no processo de neutralização, o índice de acidez é utilizado para o cálculo do volume do agente neutralizante (solução de hidróxido de sódio), que irá reagir com os ácidos graxos livres formados durante o aquecimento da matéria-prima, produzindo uma borra residual pela saponificação. Calculou-se o volume necessário de NaOH para a neutralização, adicionando 20% de excesso para favorecer reação química.

$$\text{Volume de NaOH} = \frac{\text{índice de acidez} \times \text{massa da amostra}}{\text{Molaridade de NaOH} \times 56,1} \quad (\text{Eq. 2})$$

3.1.1 Neutralização de amostras com baixa e alta acidez

A Figura 3 traz a metodologia realizada para óleos com um baixo índice de acidez, onde aqueceu-se tanto o óleo quanto a solução de hidróxido de sódio antes de iniciar o tratamento. O neutralizante foi adicionado ao óleo lentamente com auxílio de um bastão de vidro para que ocorra a quebra da tensão superficial formada, com agitação constante, evitando a formação de sabão no lugar da neutralização.

FIGURA 3 - PROCEDIMENTO DE NEUTRALIZAÇÃO COM ÓLEO DE BAIXA ACIDEZ



Fonte: As autoras (2024).

A lavagem com água destilada fervente, pelo menos 3 vezes, com agitação vigorosa se faz necessária para facilitar que a parte da saponificação dos ácidos graxos livres seja removida na centrifugação. A secagem do óleo feita em chapa de aquecimento após a lavagem e centrifugação está representada na Figura 4.

FIGURA 4 - SECAGEM DO ÓLEO NEUTRALIZADO



Fonte: As autoras (2024).

No caso dos óleos com alto índice de acidez, o método utilizado foi à frio, como apresentado na Figura 5, onde o agente neutralizante foi adicionado ao óleo, ambos na temperatura ambiente. Esta metodologia diferencia-se do procedimento de neutralização dos óleos com baixo índice de acidez, por ter o aquecimento das substâncias após a mistura e do neutralizante ser mais concentrado, com uma molaridade de 3 M.

FIGURA 5 - PROCEDIMENTO DE NEUTRALIZAÇÃO COM ÓLEO DE ALTA ACIDEZ



Fonte: As autoras (2024).

3.1.2 Tratamento da borra residual proveniente da neutralização

No procedimento de neutralização é obtida uma borra na forma de sabão como resíduo do tratamento. Assim, pensando em um sistema onde a água de lavagem não iria para descarte, obtendo seu reaproveitamento completo, produziu-se tanto o sabão líquido quanto sólido, conforme receitas caseiras dos autores.

3.2 FORMULAÇÃO DAS MISTURAS COMBUSTÍVEIS

Foram formuladas misturas ternárias a base de óleo Diesel B S500 (10% de biodiesel e 500 ppm de enxofre) coletado em posto de combustível na cidade de Palotina - PR, óleo de soja refinado, adquirido no mercado local, e uma mistura de etanol (99,8% - Êxodo Científica) e 1-octanol (99,0% - Êxodo Científica) na proporção de 8:2 v/v, utilizada como cossolvente.

As formulações foram preparadas nas proporções apresentadas na Tabela 1, foram baseadas em estudos anteriores e artigos já publicados. O óleo residual de

fritura com alta e baixa acidez utilizado para formulação das misturas, foram obtidos em um comércio local da cidade e da residência de uma das autoras deste trabalho, respectivamente.

Os componentes de cada formulação foram misturados com auxílio de agitador mecânico automático de alto torque (Tecnal - modelo TE-039/1), a 800 rpm durante 5 minutos até completa homogeneização. A preparação foi realizada no Laboratório de Análise Instrumental e Controle de Qualidade da UFPR, Setor Palotina.

TABELA 1 - FORMULAÇÕES COMBUSTÍVEIS PREPARADAS A PARTIR DAS PROPORÇÕES DE DIESEL, ÓLEO VEGETAL OU ÓLEO RESIDUAL NEUTRALIZADO E COSSOLVENTE

Identificação	Diesel B S500	Óleo refinado	ORB*	ORA**	Aditivo
1	100%	-	-	-	-
2	90%	10%	-	-	-
3	80%	20%	-	-	-
4	80%	10%	-	-	10%
5	70%	20%	-	-	10%
6	60%	25%	-	-	15%
7	90%	-	10%	-	-
8	90%	-	-	10%	-
9	80%	-	10%	-	10%
10	80%	-	-	10%	10%

*Óleo residual de baixa acidez. **Óleo residual de alta acidez.

Fonte: As autoras (2023).

As amostras foram armazenadas à temperatura ambiente e ao abrigo de luz por 3 meses até realização das análises físico-químicas, para verificação de sua estabilidade com o tempo.

3.2.1 Caracterização das misturas combustíveis de acordo com a Resolução ANP N° 50, de 23.12.2013

Depois de formuladas, as amostras foram enviadas para realização dos ensaios de qualidade de acordo com a Resolução ANP N° 50, de 23.12.2013, da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para Diesel Combustível, conforme descrito na Tabela 2. Estes ensaios foram realizados no Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis (Cempecq - Instituto de Química/Unesp, Araraquara SP, Brasil) e no Laboratório LCAUT (Centro Politécnico - Universidade Federal do Paraná, Curitiba PR, Brasil).

TABELA 2 - ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS REALIZADOS NAS FORMULAÇÕES COMBUSTÍVEIS,
DE ACORDO COM A RESOLUÇÃO ANP Nº 50, DE 23.12.2013

Característica	Limite S500					Norma ABNT NBR
Aspecto	Límpido e isento de impurezas					14954
Cor	Vermelho					-
Teor de Biodiesel	10%*					15568
Teor de água, máx	500 mg kg ⁻¹					-
Massa específica à 20°C	815,0 a 865,0 kg m ⁻³					7148
Ponto de fulgor, mín	38,0 °C					14065
Viscosidade cinemática a 40 °C	2,0 a 5,0 mm ² s ⁻¹					7974
Estabilidade à oxidação, máx	-					14598
Enxofre total, máx	500 mg Kg ⁻¹					10441
Índice de neutralização	-					-
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	Jan a Fev 10	Mar a Abr 7	Mai a Set 0	Out a Nov 7	Dez 10	14747
Destilação (°C)						9619
10% vol., recuperados, mín.	Anotar					
50% vol., recuperados	245,0 a 310,0					
85 % vol., recuperados, máx.	360,0					
90 % vol., recuperados	Anotar					
95 % vol., recuperados, máx	-					

*Valor referente ao Diesel B para o ano de 2022, segundo o CNPE.

Fonte: RANP (2013).

3.2.2 Determinação do poder calorífico superior (PCS)

Além dos ensaios anteriores, foi determinado o poder calorífico de algumas amostras utilizando o Calorímetro IKA, modelo C-5000, no Laboratório LANA, da UFPR, Setor Palotina PR, Brasil. Realizou-se o teste para análise da capacidade energética de cada substância, onde a amostra é queimada e o calor liberado aquece a água do sistema, sendo quantificado pelo equipamento essa diferença de temperatura, resultado dado termodinamicamente pela fórmula do calor sensível, em quantidade de calor (kcal/kg). As amostras foram analisadas em triplicata e calculou-se a média e desvio padrão do resultado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS REALIZADAS COM ÓLEO REFINADO

Como agente melhorador para a formulação das misturas de combustível, foi escolhido um co-solvente alcoólico, onde o etanol foi selecionado por ter uma fácil disponibilidade e eficiência logística no mercado brasileiro, e o octanol pelo seu caráter hidrofílico e com o intuito de melhorar as características de miscibilidade com os demais componentes da amostra. Ambos os álcoois possuem contribuem para a biodegradabilidade da mistura.

As Tabelas 3 e 4 trazem os resultados dos ensaios físico-químicos realizados de acordo com a Resolução ANP n° 50 de 2013, das amostras com óleo refinado. Dentre todas as formulações testadas, nomeadas de 1 a 6, a amostra 1 continha 100% de diesel B S500 para padrão de comparação, as amostras 2 e 3 apenas com diesel e óleo de soja, para analisar a necessidade do aditivo e as amostras 4, 5 e 6 com diferentes concentrações de óleo de soja e aditivo de álcool,

TABELA 3 - RESULTADOS DOS ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS REALIZADOS DE ACORDO COM A RESOLUÇÃO ANP N° 50, DE 23.12.2013

Identificação	1	2	3	4	5	6	RANP
Aspecto	Límpido e isento de impurezas						
Cor	Vermelha						
Teor de Biodiesel	10,0	-	-	16,1	23,0	26,7	10,0
Massa específica à 20°C (kg m ⁻³)	837,1	851,9	859,5	840,7	849,4	851,5	815,0 a 865,0
Ponto de fulgor (°C)	43,5	41,5	45,0	13,6	13,5	13,5	38,0
Viscosidade cinemática (mm ² s ⁻¹)	3,0279	3,8020	4,8370	3,2657	4,0846	4,3719	2,0 a 5,0
Enxofre (mg kg ⁻¹)	200,0	248,0	238,0	157,0	140,0	118,0	500,0
Teor de água (mg kg ⁻¹)	124,8	85,0	120,0	604,0	667,0	92,0	500,0
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	-19,0	-17,0	-17,0	-19,0	-17,0	-14,0	<0
Estabilidade à oxidação a 110°C (h)	12,7	16,2	16,2	16,2	5,1	27,4	-
Índice de neutralização (mgKOH g ⁻¹)	0,12	0,14	0,12	0,11	0,11	0,12	-

Fonte: As autoras (2024).

Dessas amostras todas estavam dentro dos parâmetros definidos pela RANP. As formulações apresentaram aspecto visual límpido e isento de impurezas, além de coloração vermelha característica do diesel B, componente majoritário das misturas. Todas as formulações apresentaram estabilidade de fase, o que demonstra

a boa miscibilidade entre os componentes diesel/biodiesel, óleo vegetal e cossolvente nas diferentes proporções testadas.

As amostras contendo óleo vegetal apresentaram maiores valores para teor de biodiesel, com este parâmetro sendo determinado por espectroscopia na região do infravermelho, método da ABNT NBR 15568, pelo laboratório CEMPEQC. Neste ensaio foi determinado o teor total de ésteres, e não foi realizada diferenciação entre ésteres metílicos, provenientes do biodiesel e triacilgliceróis, provenientes dos óleos vegetais. A amostra 2 e 3 não passaram por esse teste, por ter sido sua formulação posterior ao envio das amostras para análise. A amostra de diesel B puro apresentou resultado conforme a especificação exigida pelo Governo Federal para o ano de 2022.

Todas as amostras no quesito massa específica ficaram próximas entre si e dentro do exigido pela RANP, sendo entre 815,0 e 865,0.

As amostras 4, 5 e 6, com adição de cossolvente, apresentaram resultados de ponto de fulgor abaixo do limite de no mínimo 38°C, como descrito na Tabela 2, devido à presença do etanol, sendo o componente de mais baixo ponto de fulgor e ebulição. O ponto de fulgor, temperatura mínima na qual uma substância libera vapores suficientes para formar uma mistura inflamável com o ar, ficou fora dos limites da legislação. Neste caso os maiores cuidados devem ser nos procedimentos de transporte do combustível, sendo que outros combustíveis amplamente comercializados, como o etanol puro e a gasolina, também apresentam baixas temperaturas de ponto de fulgor.

A viscosidade é um dos parâmetros de qualidade mais importantes para um combustível, visto que afeta principalmente a lubrificação e a vazão mássica (CHIAVOLA et al, 2024). Os resultados ficaram dentro da faixa recomendada pela ANP, entre 2 e 5 mm²s⁻¹, mesmo para as amostras 2 e 3 que foram formuladas somente com adição de óleo vegetal, sem a presença do cossolvente. A amostra 4 apresentou o menor valor de viscosidade dentre as formulações contendo óleo vegetal e cossolvente.

Um dos principais resultados que mostraram grande potencial para a redução do impacto ambiental é a diminuição do teor de enxofre. Dias (2010), discute que naturalmente existem compostos como o dióxido de carbono, nitrogênio e o enxofre, que dão uma característica levemente ácida à chuva, entretanto o

aumento da emissão de óxidos de nitrogênio e dióxido de enxofre provindos do processo de combustão, com o vapor da água atmosférico, formam o ácido nítrico e sulfúrico que diminuem ainda mais o pH da água, causando assim, a chuva ácida. Pode-se afirmar que as amostras com óleo vegetal e aditivo, 4 a 6, estão liberando menos enxofre do que o diesel atualmente comercializado, dada a adição de cossolvente que trouxe benefícios para essa redução, pois tanto o etanol, quanto o 1-octanol não apresentam enxofre em sua composição.

As amostras 4 e 5 apresentaram valores de teor de água acima do estabelecido de 500 mg.kg^{-1} , porém estes valores são provavelmente decorrentes da pureza dos solventes etanol e 1-octanol utilizados na formulação do cossolvente. A pureza do etanol utilizado neste trabalho é de 99,8 % e do 1-octanol é de 99,0 %, sendo desconhecido o real teor de água destes reagentes. Todavia, as formulações que apresentaram teor de água acima do limite da legislação, não apresentaram alteração no aspecto visual, que permaneceu homogêneo e límpido, sem separação de fases água:óleo. Este resultado se deve à presença do cossolvente na mistura combustível, pois são substâncias miscíveis em água, apresentando misturas estáveis e homogêneas durante o período de testes de 90 dias. Outros parâmetros como massa específica e índice de neutralização apresentaram resultados dentro da RANP, sendo entre 815 e 865 kg.m^{-3} e sem descrição de limite, respectivamente.

Os resultados obtidos para o ensaio de ponto de entupimento de filtro a frio estiveram todos próximos ao do diesel puro, sendo que a formulação 4 contendo 10 % de óleo vegetal e 10 % de cossolvente foi a que apresentou a menor temperatura para este ensaio. Este resultado é importante para prevenir o entupimento do filtro do motor quando do uso da mistura combustível em regiões de baixa temperatura.

Os últimos dois testes, sendo de estabilidade à oxidação a 110°C e índice de neutralização não possuem um limite pela resolução, entretanto é válido ressaltar que seu resultado alto pode ser prejudicial a longo prazo para o sistema de combustível do veículo.

Os resultados da curva de destilação de um combustível são um indicativo de suas características de segurança e performance no motor, especialmente no caso de misturas combustíveis, tais como o diesel B, composto por variadas proporções de diesel e biodiesel, ou como no caso das formulações contendo cossolventes. Deste modo, a faixa inicial e final de ebulição tem reflexo no

armazenamento e uso do combustível, e em sua performance a quente e a frio (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2024).

TABELA 4 - RESULTADOS DO ENSAIO DE DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA REALIZADO NA AMOSTRA DE DIESEL B S500 (AMOSTRA 1) E NAS EMULSÕES COMBUSTÍVEIS 4, 5 E 6

Identificação	Destilação atmosférica					
	T 10 %	T 50 %	T 85 %	T 90 %	T 95 %	Perda
1	190,0	282,2	347,9	363,0	389,5	1,8
4	84,9	274,6	349,4	350,0	-	1,4
5	88,5	296,8	326,0	-	-	1,7
6	85,4	280,6	317,4	-	-	1,9
RANP	ANOTAR	245,0 a 310,0	360,0	ANOTAR	-	-

Fonte: A autora (2024).

Além disso, o resultado de ponto de fulgor não ocasionou alteração no parâmetro de destilação atmosférica, conforme Tabela 4, ensaio realizado segundo o método ASTM D86, que consiste em destilar, à pressão atmosférica, 100 mL da amostra combustível em uma coluna de destilação confeccionada para prover aproximadamente 1 prato teórico de fracionamento. Ao longo da destilação são realizadas leituras sistemáticas em pontos de temperaturas e volumes destilados, sendo também registrado o volume de resíduo ou perda ao final do processo. O resultado é interpretado a partir da temperatura a que determinado volume percentual do combustível é evaporado e recuperado no frasco de medição.

As curvas de destilação das amostras que contém o co-solvente apresentaram comportamento bastante diferente do diesel B. As formulações 4 a 6, por exemplo, apresentaram valores consideravelmente menores de temperatura correspondente a 10 % do volume evaporado, quando comparado ao diesel B puro. Estes valores são esperados pela evaporação do etanol juntamente com os componentes voláteis da fração diesel que possuem ponto inicial de ebulição próximo ao etanol. A faixa de temperatura T50 % que corresponde a 50 % do volume evaporado ficou dentro do limite de 245 a 310 °C. Todas as amostras analisadas apresentaram T85 % abaixo de 360 °C, valor máximo previsto pela legislação brasileira, conforme descrito na Tabela 2.

Para as amostras contendo óleo vegetal, as temperaturas T90 e T95 % não foram anotadas por estarem fora do intervalo esperado para o procedimento padrão. Enquanto o diesel combustível consiste em uma fração média dos destilados de petróleo, com temperatura de ebulição na faixa de 200 a 370 °C, os óleos vegetais

geralmente possuem temperaturas finais de destilação acima de 400 °C (Deepak, 2024; Bora et al, 2023). Para todas as amostras os volumes de perda ficaram abaixo de 2 % relativo ao volume total utilizado no ensaio.

4.2 PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS)

Os cossolventes possuem menor poder calorífico do que o diesel e o óleo vegetal em razão da sua natureza química. À medida que se aumentou a proporção de cossolvente nas misturas combustíveis com diesel e óleo vegetal, observou-se, conseqüentemente, uma redução no poder calorífico. Todavia, quando utilizada proporção de até 10 % de cossolvente (amostra 4), a redução do poder calorífico foi menor do que 3 % quando comparado com o diesel puro (amostra 1), conforme mostrado na Tabela 5.

TABELA 5 - RESULTADOS DO ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO REALIZADO NAS FORMULAÇÕES COMBUSTÍVEIS 1, 4, 5, 6 E NO COSSOLVENTE PURO

Identificação	Poder calorífico (kcal/kg)
1	10676,0 ± 144,0
4	10371,0 ± 15,0
5	10229,5 ± 8,5
6	10013,5 ± 2,5
Cossolvente	7582,5 ± 18,0

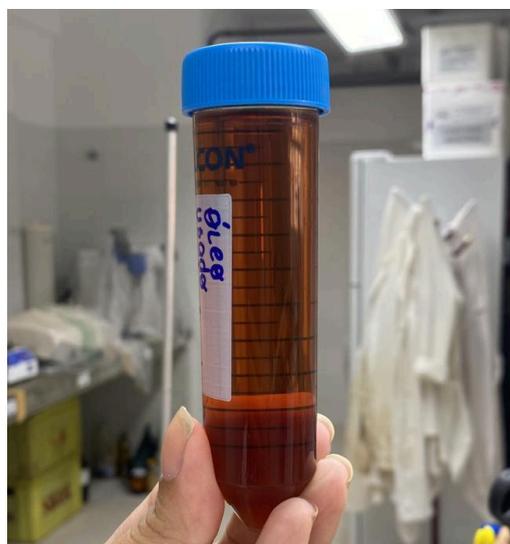
Fonte: As autoras (2024).

Estes resultados estão em linha com alguns parâmetros de qualidade das misturas combustíveis, principalmente os obtidos nos ensaios de poder calorífico (Tabela 5) e destilação atmosférica (Tabela 4). Para o poder calorífico foram observadas diferenças de cerca de 5 % entre as formulações combustíveis. Em relação às faixas de temperatura de destilação, os valores obtidos para as frações médias de T50 a T85 % ficaram dentro dos limites estabelecidos na Tabela 2. A inexistência de limites para os valores de temperatura T10 e T90% traz flexibilidade para o uso de misturas combustíveis que empregam componentes com baixas temperaturas de volatilização como o etanol e componentes com alta temperatura de volatilização como o óleo vegetal.

4.3 ETAPA DE NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

A primeira amostra de óleo utilizada apresentou um teor de acidez elevado, com a coloração mais escura e forte odor de fritura, podendo ser visualizada pela Figura 6. O procedimento de neutralização utilizado foi a frio. Ao final da etapa de neutralização o óleo permaneceu com a coloração escura, porém com baixo índice de acidez. Já a amostra de óleo que apresentou índice de acidez inicial baixo e tinha a coloração clara, foi realizado o processo de neutralização para óleos de baixa acidez, e obteve uma redução considerada do índice.

FIGURA 6 - ÓLEO ANTES DO PROCESSO DE NEUTRALIZAÇÃO A FRIO



Fonte: As autoras (2024).

Ao final dos processos de neutralização, o óleo com um alto índice de acidez apresentou o resíduo da borra consideravelmente maior gerado do que os óleos de baixa acidez, também foram necessárias mais lavagens com água destilada fervente do que o procedimento descrito para eliminar o excesso de sabão formado durante o processo e mesmo após a neutralização não foi obtida uma cor mais clara, além do odor mais forte. A Tabela 6 apresenta os resultados de acidez antes e após o processo de neutralização para ambos os óleos, além da comparação com uma amostra de óleo de soja refinado.

TABELA 6 - RENDIMENTO DO PROCESSO DE NEUTRALIZAÇÃO

Material	Acidez inicial (mg KOHg⁻¹)	Acidez final (mg KOHg⁻¹)
Óleo de soja refinado		0,1930 ± 0,0599
Óleo com baixo índice de acidez	0,9021 ± 0,0261	0,4246 ± 0,0882
Óleo com alto índice de acidez	10,1965 ± 0,4097	0,1997 ± 0,0063

Fonte: As autoras (2024).

Para o óleo de alta acidez, o índice de acidez inicial por grama de amostra foi de 10,1965 mg KOH, demonstrando assim uma redução de 98 %, valor próximo ao índice do óleo refinado. No caso do óleo de baixa acidez, houve uma redução de 52,9 %. O processo de neutralização foi eficiente em reduzir a acidez de ambas as amostras de óleo, sendo que os resultados estão condizentes com os obtidos por Hochscheidt e colaboradores (2020).

A borra proveniente do processo de neutralização foi testada em dois métodos de produção de sabão, líquido e sólido. Na produção de sabão líquido foi utilizado álcool, com pH e viscosidade controlados, sem adição de nenhum tipo de aromatizante. Neste caso foi obtido um sabão líquido com odor predominante do álcool. No caso do sabão sólido, não foi possível obter uma consistência sólida estável, mesmo após ajuste do pH. Depois de algumas semanas armazenado o mesmo começou a demonstrar um aspecto fungado e ele foi descartado logo em seguida. Provavelmente havia excesso de resíduo de óleo não saponificado na borra proveniente da neutralização.

4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS REALIZADAS A PARTIR DO ÓLEO NEUTRALIZADO

As formulações 7 a 10 foram testadas a partir do óleo residual após o processo de neutralização, apresentando também a amostra 1 para comparação. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

TABELA 7 - RESULTADOS DOS ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS OBTIDOS PARA AS EMULSÕES COMBUSTÍVEIS FORMULADAS COM ÓLEO RESIDUAL NEUTRALIZADO

ID	1	7	8	9	10	RANP
Aspecto Cor	Límpido e isento de impurezas					
	Vermelha					
Massa específica à 20 °C (kg m ⁻³)	837,1	848,3	840,3	843,3	853,2	815,0 a 865,0
Ponto de fulgor (°C)	43,5	62,0	62,0	24,0	28,0	38,0
Viscosidade cinemática (mm ² s ⁻¹)	3,0279	-	-	3,211	3,221	2,0 a 5,0
Teor de água (mg kg ⁻¹)	124,8	126,0	83,0	685,0	789,0	500
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	-19	-3	-9	-13	-7	<0
Estabilidade à oxidação a 110 °C (h)	12,7	23,8	26,7	17,1	15,2	-

FONTE: As autoras (2023).

Assim como as amostras com óleo refinado, essas amostras também se mostraram límpidas e isentas de impureza, de cor avermelhada. Também apresentaram semelhança nos testes de massa específica e teor de água, do qual, este segundo, ficou acima do limite estabelecido pela RANP nas amostras 9 e 10 (amostras com aditivo alcoólico) porém não trouxe consequência para o aspecto visual e homogeneidade das amostras.

No teste de ponto de fulgor, o óleo tratado mostrou uma temperatura maior nos resultados com e sem a adição do cossolvente em relação ao refinado. O mesmo aconteceu com as temperaturas para os testes de estabilidade à oxidação a 110 °C e ponto de entupimento de filtro a frio (dois testes que não possuem limites para RANP).

Apresentaram também viscosidade dentro do limite mesmo com a adição direta de óleo vegetal ao diesel, com uma pequena redução, se mostrando mais semelhante ao Diesel B S500. Os demais resultados ficaram todos dentro dos limites estabelecidos pela Tabela 2.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As amostras com adição direta de óleo de soja mostraram-se com qualidade suficiente para sua implementação, em especial a amostra 6, com maior concentrações de substâncias oxigenadas, com maior parte dos resultados dentro dos parâmetros exigidos pela RANP, além do seu potencial ambiental apresentado.

Como resultado de não ter a produção do biodiesel, com a retirada do processo de transesterificação do óleo, abre-se a possibilidade de descentralizar a formulação desta mistura para pequenos centros e áreas distantes onde não há presença de usinas de produção de biodiesel. Como a tecnologia de mistura ternária é mais simples, facilita o uso de óleo vegetal, que pode ser diretamente incorporado ao diesel. Assim como, auxilia para melhor utilização de óleos residuais de fritura, ao encurtar a logística da coleta, neutralização e formulação da mistura com diesel.

De mesmo modo, ao evitar a etapa de transesterificação há economia de energia e recursos naturais como a água. Vale ressaltar que as misturas ternárias podem ser usadas de forma paralela e concomitante como a adição de biodiesel visando reduzir ainda mais a dependência de diesel fóssil mesmo em regiões que não dispõem de usinas de biodiesel próximas.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP nº 50, de 23.12.2013** - DOU 24.12.2013. ANP Legislação. 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products and Liquid Fuels 1**. ASTM INTERNATIONAL. 2001.

ANS, V. G.; MATTOS, E. DE S.; JORGE, N. Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 3, p. 413–419, dez. 1999.

APARECIDA, A. et al. **A LOGÍSTICA REVERSA DO ÓLEO DE COZINHA COMO FERRAMENTA DE SUSTENTABILIDADE**. *Anais Sintagro*, v. 11, n. 1, 2019.

ATTAPHONG, C.; SINGH, V.; BALAKRISHNAN, A.; DO, L. D.; ARPORNPOONG, N.; PARTHASARATHY, R. N. **Phase behaviors, fuel properties, and combustion characteristics of alcohol-vegetable oil-diesel microemulsion fuels**. *International Journal of Green Energy* v. 13, 2016. DOI:<https://doi.org/10.1080/15435075.2015.1088854>. Disponível em:<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15435075.2015.1088854>. Acesso em: 12 jun. 2024

BRASILEIRA, E.; AGROPECUÁRIA, P. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos Londrina, PR 2001**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPSO/18455/1/doc171.pdf>>.

CARLOS, A. et al. **A logística reversa do óleo de fritura usado como solução para problemas ambientais Curso: Logística Empresarial**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.setorreciclagem.com.br/images/oleo.pdf>>. Acesso em: 14 abr. 2023.

CASTRO, T. M. S.; FERREIRA, E.J.; FLORIDO, P. L.; CAMMAROTA, M. C. **Tratamento de efluente da produção de biodiesel em reator anaeróbio upflow anaerobic sludge blanket (UASB)**. II CONEPETRO. 2022.

CHRISTOFF, Paulo. **INSTITUTO DE TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO -LACTEC INSTITUTO DE ENGENHARIA DO PARANÁ -IEP MESTRADO EM DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIAS ÁREA DE CONCENTRAÇÃO -TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS PRODUÇÃO DE BODIESEL A PARTIR DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA COMERCIAL. ESTUDO DE CASO: GUARATUBA, LITORAL PARANAENSE**. [s.l.: s.n.], 2006. Disponível em: <<https://lactec.org.br/wp-content/uploads/2019/11/PauloChristoff.pdf>>.

CHIAVOLA, O. PALMIERI, F. VERDOLIVA, F. **Characteristics of High-Pressure Injection Pump Operated with Renewable Fuel for Diesel Engines**. *Energies*. 29

mar. 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/en17071656>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/17/7/1656>. Acesso em: 9 jun. 2024

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Editora da Unicamp, Campinas, SP. 2008.

CONAMA. **Resolução no 430, de 13 de maio de 2011**. DOU nº 92, de 16/05/2011, pág. 89. 2005.

DEEPAK, S.; ANIL, K. S.; SARBJOT, S. S. **An experimental investigation of injection timings and injection pressures on a compression ignition engine fueled with hybrid fuel-1 derived from waste cooking oil**. American Institute of Chemical Engineers. 2021.

DIAS, B. B. et al. **Ação do enxofre em chuva ácida simulada sobre parâmetros morfofisiológicos de *Phaseolus vulgaris* L. (Fabaceae)**. Acta Scientiarum. Agronomy, v. 32, n. 3, 27 ago. 2010.

GOVERNO FEDERAL. Diário oficial da união – Seção 1. INSS 1677-7042. 2021.

HOCHSCHEIDT, B. D.; POSSAMAI, E. S.; SILVA, M. P. M.; DIETER, J.; SILVA, F. R.; SEQUINEL, R. **Neutralização ou Esterificação como Técnicas de Melhoria dos Insumos para Produção de Biodiesel**. Rev. Virtual Química. 2020.

KIBBEY, T. C. G.; CHEN, L.; DO, L. D.; SABATINI, D. A. **Predicting the temperature-dependent viscosity of vegetable oil/diesel reverse microemulsion fuels**. Fuel, v. 116, p. 432–437, 2014.

LAPUERTA, M.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, D.; PATIÑO-CAMINO, R. **Modeling viscosity of butanol and ethanol blends with diesel and biodiesel fuels**. Fuel, v. 199, p. 332–338, 2017.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balço Energético Nacional**. Empresa de Pesquisa Energética (EPE). 2022.

MORAIS, M. de O.; LIMA, L. A. da S. .; SANTOS, M. S. . **An alternative for reusing cooking oil: applying reverse logistics favoring environmental issues** . *Research, Society and Development, [S. l.]*, v. 10, n. 10, p. e381101019055, 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i10.19055.

NETO, P. et al. **PRODUÇÃO DE BIOCMBUSTÍVEL ALTERNATIVO AO ÓLEO DIESEL ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA USADO EM FRITURAS THE UTILIZATION OF USED FRYING OIL FOR THE PRODUCTION OF BIODIESEL**. v. 23, n. 4, 2000.

PETROBRAS. Manual técnico, Diesel S-10. Petrobras. 2022.

ROSILLO-CALLE, F.; PELKMANS, L.; e WALTER, A. A global overview of vegetable oils, with reference to biodiesel. A Report for the IEA Bioenergy Task 40 IEA Bioenergy, 2009.

View of An alternative for reusing cooking oil: applying reverse logistics favoring environmental issues. Disponível em: <<https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/19055/16938>>. Acesso em: 14 abr. 2023.

Vista do ANÁLISE TÉCNICA DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL. Disponível em: <<https://periodicos.ufv.br/jcec/article/view/2496/1047>>. Acesso em: 14 abr. 2023.

Romero, J.; Miralles, J. **Biocombustibles perspectiva ambiental.** Barcelona: Associação de Mestres Rosa Sensat. Fundacion Terra, v.24, 2002.34p.

Vista do Tecnologias de Produção de Biodiesel. Disponível em: <<https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/190/191>>. Acesso em: 6 set. 2023.