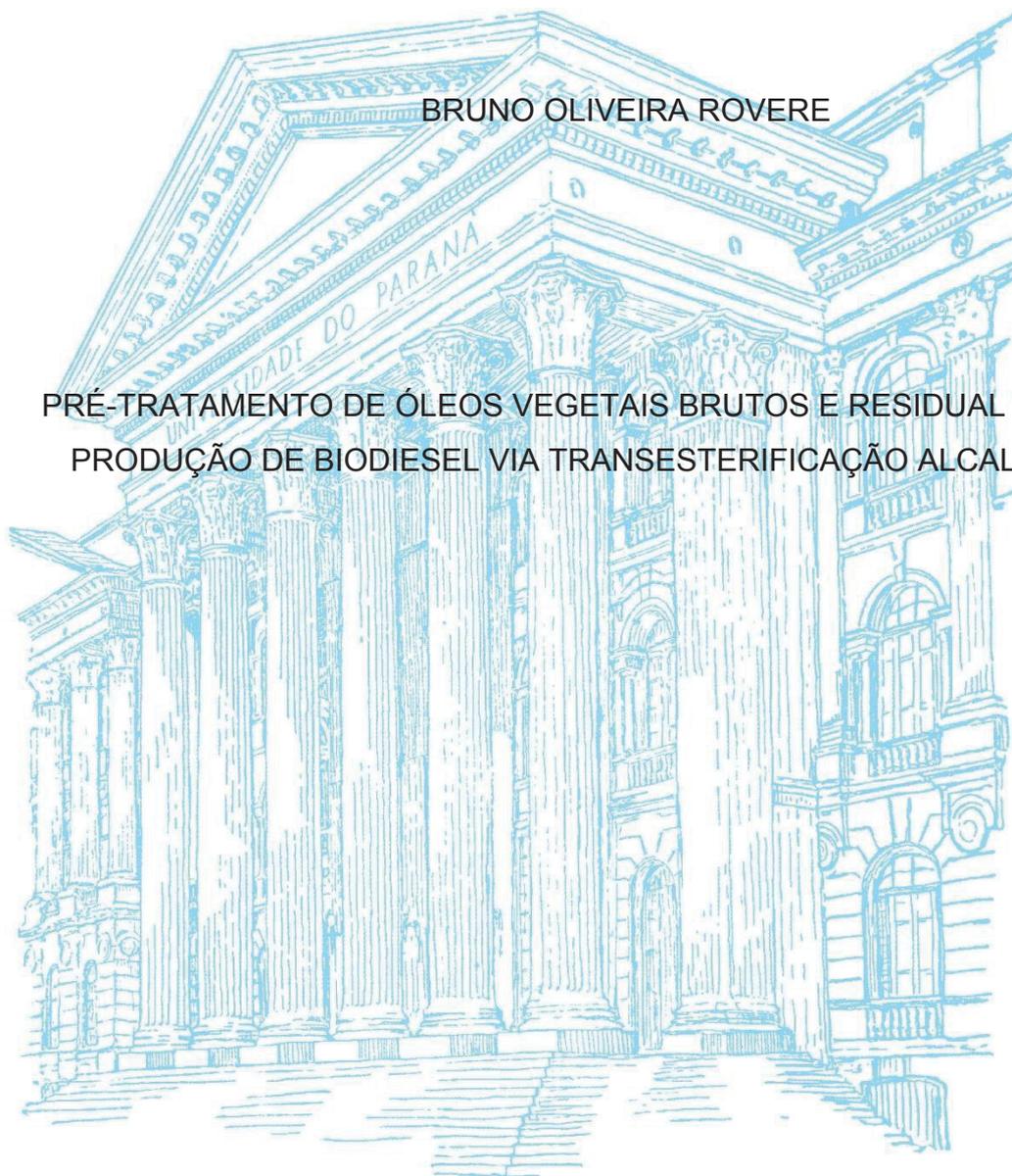


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BRUNO OLIVEIRA ROVERE

PRÉ-TRATAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS BRUTOS E RESIDUAL PARA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA



PALOTINA

2020

BRUNO OLIVEIRA ROVERE

PRÉ TRATAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS BRUTOS E RESIDUAL PARA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Biotecnologia, Setor de Palotina, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Orientador: Professor Doutor Joel Gustavo Teleken

PALOTINA-PR

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

R874 Rovere, Bruno Oliveira
Pré-tratamento de óleos vegetais brutos e residual para
produção de biodiesel via transesterificação alcalina /
Bruno Oliveira Rovere – Palotina, 2020.
91f.

Orientador: Joel Gustavo Teleken
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do
Paraná, Setor Palotina, Programa de Pós-graduação
em Biotecnologia.

1. Neutralização. 2. Esterificação. 3. Índice de acidez.
4. Teor de ésteres. 5. Rendimento. I. Teleken, Joel
Gustavo. II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDU 602



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR PALOTINA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO BIOTECNOLOGIA -
40001016083P6

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em BIOTECNOLOGIA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **BRUNO OLIVEIRA ROVERE** intitulada: **PRÉ-TRATAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS BRUTOS E RESIDUAL PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA**, sob orientação do Prof. Dr. JOEL GUSTAVO TELEKEN, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

PALOTINA, 16 de Dezembro de 2020.

Assinatura Eletrônica

16/12/2020 16:17:52.0

JOEL GUSTAVO TELEKEN

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

16/12/2020 14:51:41.0

HELTON JOSE ALVES

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - SETOR PALOTINA)

Assinatura Eletrônica

17/12/2020 15:43:48.0

RODRIGO SEQUINEL

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha família, Stella Maris de Oliveira e Mariana Oliveira Rovere, aos meus avós, Terezinha e Deobaldo, à minha namorada Sabrina Teixeira os quais sempre acreditaram e apoiaram meus objetivos e decisões até o fim.

Agradeço ao meu Orientador Prof. Dr. Joel Teleken, aos técnicos de laboratório Thompson e Guilherme por todo suporte acadêmico e laboratorial.

Agradeço às pessoas que conheci durante o programa e que foram de extrema importância para que tudo desse certo, aos meus amigos Carlos, Flávio, André Luana, Thaís e Francielly.

Em especial gostaria mencionar honrosamente os meus amigos Robson Pinheiro, Johnata Rodrigues, Luan Feitosa e Nathiely de Moraes Silveira. Não existe tamanho, a gratidão pelo acolhimento e suporte, além da saudável convivência.

RESUMO

A necessidade de complementar a matriz energética mundial com fontes de energia renovável torna o biodiesel um importante objeto de estudo. Nesse processo, o maior custo de produção está ligado à matéria-prima. Óleos brutos e residuais materiais graxos não refinados possuem problemas relativos à acidez elevada que limita a sua aplicação direta pela formação de reações secundárias indesejadas. Nesse intuito, o presente trabalho avaliou o desempenho de duas rotas de pré-tratamento de matérias-primas de baixa qualidade para produção de biodiesel, sendo essas, a esterificação catalisada por ácido e a neutralização com NaOH. Foram utilizados óleos brutos de nabo, canola, girassol e óleo residual de soja. Todos foram caracterizados inicialmente em relação ao Índice de Acidez (IA), Teor de Ácidos Graxos Livres, Densidade e Umidade. Posteriormente, todos os óleos foram submetidos às rotas de pré-tratamento. Para verificar a eficiência de ambas as rotas, o IA da matéria-prima beneficiada foi aferido. Então, foi feita a transesterificação alcalina para obtenção do biodiesel. As análises realizadas foram as mesmas para a matéria-prima e no produto final (biodiesel), incluindo o Teor de Ésteres, determinado por Cromatografia Gasosa (CG). Tanto a esterificação quanto a neutralização proporcionaram ótimo desempenho na redução do IA, com resultados superiores a 80%. O rendimento mássico dessa etapa foi maior na esterificação com valores acima de 98%. Os parâmetros de Densidade e IA enquadraram-se nas especificações, já a Umidade não atingiu os requisitos necessários para nenhuma amostra analisada. Os biodieseis de canola, girassol e residual de soja produzidos a partir da neutralização obtiveram o teor de ésteres acima de 96,5%. Os biodieseis obtidos partir da esterificação atingiram a especificação para as matérias-primas de canola e residual de soja. O rendimento final de biodiesel em relação à massa inicial de óleo teve valor mínimo de 43% para matéria-prima neutralizada e 70% para a esterificada. Contudo, a rota de pré-tratamento que apresentou melhor desempenho foi a esterificação.

Palavras-chave: Neutralização, Esterificação, Índice de Acidez, Teor de Ésteres, Rendimento.

ABSTRACT

The need to complement the world's energy matrix with renewable energy sources makes biodiesel an important object of study. However, the highest cost for production is linked to refined raw material. Crude and residual oils, which are used but have problems related to high acidity that limits their direct application by the formation of unwanted secondary reactions. For this purpose, the present work evaluated the performance of two pre-treatment routes of low-quality raw materials for biodiesel production, these being acid-catalyzed esterification and neutralization with NaOH. Raw turnip, canola, sunflower and soybean oil were used. All were initially characterized in relation to Acid Value (AV), Ester Content, Density and Humidity. Later all the oils were submitted to the pre-treatment routes. To verify the efficiency of both routes, the AV of the processed raw material was checked. Then the alkaline transesterification was done to obtain the biodiesel. The analyses performed were the same for the raw material and the final product (biodiesel), including the Ester Content, determined by Gas Chromatography (GC). Both the esterification and the neutralization obtained an excellent performance in the reduction of the AV, being this superior to 80%. The mass yield of this stage was higher in esterification with values above 98%. The Density and AV parameters fit the specifications, but the Humidity did not meet the requirements for any sample analyzed. The biodiesels of canola, sunflower and residual soy produced from the neutralization obtained the content of esters above 96.5%. The biodiesels obtained from the esterification reached the specification for canola and residual soybean raw materials. The final biodiesel yield in relation to the initial oil mass had a minimum value of 43% for neutralized raw material and 70% for esterified. However, the pre-treatment route that showed the best performance was esterification.

Keywords: Neutralization, Esterification, Acid Value, Ester Content, Yield.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	–	EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL B100	17
FIGURA 2	–	EFEITO DA PROPORÇÃO ÓLEO/METANOL NA CONVERSÃO...	19
FIGURA 3	–	MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÍDEO CATALISADO POR BASE	22
FIGURA 4	–	MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÍDEO CATALISADO POR ÁCIDO.	23
FIGURA 5	–	MATÉRIAS-PRIMAS CONSUMIDAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL 2019	27
FIGURA 6	–	REAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO.....	33
FIGURA 7	–	REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO.	33
FIGURA 8	–	MECANISMO DE REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR ÁCIDO.....	34
FIGURA 9	–	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÍDEO.....	36
FIGURA 10	–	FLUXOGRAMA DO EXPERIMENTO.	38
FIGURA 11	–	NEUTRALIZAÇÃO.....	41
FIGURA 12	–	ESTERIFICAÇÃO.....	42
FIGURA 13	–	TITULADOR VOLUMÉTRICO KARL FISCHER.	44
FIGURA 14	–	SEPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA NEUTRALIZADA	51
FIGURA 15	–	MATÉRIA-PRIMA ESTERIFICADA	52
FIGURA 16	–	MATÉRIA-PRIMA PRÉ-TRATADA TRANSESTERIFICADA	55
FIGURA 17	–	LAVAGEM DO BIODIESEL	57

LISTA DE SIGLAS

Abiove	–	Associação Brasileira de Indústrias de Óleos Vegetais
ABNT	–	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGL	–	Ácidos Graxos Livres
ANP	–	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	–	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CEN	–	<i>Comité Européen de Normalisation</i>
CG	–	Cromatografia Gasosa
CNPE	–	Conselho Nacional de Política Energética
Conab	–	Companhia Nacional de Abastecimento
DG	–	di-glicerídeos
EU	–	União Européia
IA	–	Índice de Acidez
ISO	–	<i>International Organization for Standardization</i>
MG	–	mono-glicerídeos
MME	–	Ministério de Minas e Energia
PNPB	–	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
TG	–	tri-glicerídeos

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	–	EVOLUÇÃO DA ADIÇÃO DE BIODIESEL NO DIESEL FÓSSIL.	16
TABELA 2	–	DESEMPENHO DE ÁLCALIS UTILIZADOS EM TRANSESTERIFICAÇÃO.	21
TABELA 3	–	COMPOSIÇÃO GRAXA DE ALGUNS ÓLEOS E GORDURAS	25
TABELA 4	–	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS UTILIZADOS POR OUTROS AUTORES	26
TABELA 5	–	PORCENTAGEM DE AGL NEUTRALIZADOS E ESTERIFICADOS ELENCADOS POR OUTROS AUTORES	31
TABELA 6	–	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS ENCONTRADAS POR OUTROS AUTORES	32
TABELA 7	–	ROTAS DE ESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	35
TABELA 8	–	PARÂMETROS PARA NEUTRALIZAÇÃO.	40
TABELA 9	–	CONDIÇÕES DA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO BIODIESEL	45
TABELA 10	–	PERFIL COMPOSICIONAL DO ÓLEO RESIDUAL DE SOJA	46
TABELA 11	–	PERFIL COMPOSICIONAL DO ÓLEO DE GIRASSOL	46
TABELA 12	–	PERFIL COMPOSICIONAL DO ÓLEO DE CANOLA	46
TABELA 13	–	PERFIL COMPOSICIONAL DO ÓLEO DE NABO.	47
TABELA 14	–	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DAS MATÉRIAS PRIMAS <i>IN NATURA</i>	49
TABELA 15	–	VOLUME DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO E TEMPERATURA UTILIZADA NA NEUTRALIZAÇÃO.	50
TABELA 16	–	RENDIMENTO MÁSSICO DOS ÓLEOS NEUTRALIZADOS	51
TABELA 17	–	RENDIMENTO MÁSSICO DA ETAPA DE ESTERIFICAÇÃO	53
TABELA 18	–	ÍNDICE DE ACIDEZ E PORCENTAGEM DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES NEUTRALIZADOS E ESTERIFICADOS	54
TABELA 19	–	MASSA RESULTANTE DE BIODIESEL	56
TABELA 20	–	PERDA DE MASSA POR LAVAGEM	58
TABELA 21	–	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL	59
TABELA 22	–	RENDIMENTO FINAL DE BIODIESEL	60

TABELA 23 –	TEOR DE ÉSTERES	63
-------------	-----------------------	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1	BIODIESEL	15
3.2	PARÂMETROS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	17
3.3.1	Temperatura	18
3.3.2	Razão molar álcool: óleo	18
3.3.3	Ácidos graxos livres e água	20
3.3.4	Tipo de catalisador e concentração	20
3.4	CENÁRIO E CARACTERÍSTICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS	23
3.4.1	Características dos óleos e gorduras	24
3.4.2	Óleos vegetais para produção de biodiesel no Brasil	26
3.4.3	Óleo de girassol	28
3.4.4	Óleo residual de soja (<i>Glycine max</i>)	28
3.4.5	Óleo de canola / colza (<i>Brassica napus l.</i>)	29
3.4.6	Óleo de nabo (<i>Raphanus sativus l.</i>)	29
3.5	PROCEDIMENTOS DE PRÉ-TRATAMENTO DA MATÉRIA PRIMA	30
3.5.1	Neutralização e saponificação	32
3.5.2	Esterificação ácida	33
3.6	TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA HOMOGÊNEA	35
4	METODOLOGIA	38
4.1	ÍNDICE DE ACIDEZ E TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES (AGL) NAS MATÉRIAS PRIMAS	38
4.2	PRÉ TRATAMENTO DAS MATÉRIAS PRIMAS	40
4.2.1	Neutralização	40
4.2.2	Esterificação	41

4.3	TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR BASE DO ÓLEO ESTERIFICADO E NEUTRALIZADO	42
4.4	DENSIDADE.....	43
4.6	RENDIMENTO DAS ETAPAS DE PRÉ-TRATAMENTO E TRANSESTERIFICAÇÃO.....	44
4.7	CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	49
5.2	PRÉ-TRATAMENTO DOS ÓLEOS BRUTOS E RESIDUAL.....	50
5.2.1	Procedimento de Neutralização.....	50
5.2.2	Procedimento de esterificação.....	52
5.3	PROCEDIMENTO DE TRANSESTERIFICAÇÃO HOMOGÊNEA ALCALINA	55
5.4	PARÂMETROS DE QUALIDADE.....	56
5.5	RENDIMENTO FINAL DE BIODIESEL.....	60
5.6	PERFIL COMPOSICIONAL DOS ÁCIDOS GRAXOS	61
5.7	TEOR DE ÉSTERES	63
6	CONCLUSÃO.....	65
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
	REFERÊNCIAS	68
	APÊNDICE 79	
	APÊNDICE 1 – PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS CONHECIDOS NA NATUREZA	79
	APÊNDICE 2 – PARÂMETROS DE QUALIDADE DO BIODIESEL	80
	APÊNDICE 3 – CROMATOGRAMAS	81

1 INTRODUÇÃO

O demasiado crescimento do setor de transportes e o incessante consumo de combustíveis fósseis pelas indústrias demandam fontes alternativas de energia afim de substituir o petróleo, a qual possui elevado poder energético. A preocupação com o meio ambiente também é um agravante e devido a isso, a utilização de recursos energéticos sustentáveis com baixa geração de poluentes são necessários para compor a matriz energética mundial (KINNAL et al., 2018; CHIA et al., 2018).

Para incentivar a produção de biocombustíveis, foi instituída a Lei N° 15.276 de 26 de dezembro de 2017 Política Nacional dos Biocombustíveis (Renovabio), para auxiliar na estabilização dos preços e atividade econômica. Contudo o Brasil possui um diferencial para a produção de biocombustíveis, devido à grande disponibilidade de área e sua diversidade de espécies agrícolas, tornando-o potência para ser inserido em uma boa posição no mercado internacional do agronegócio para produção de combustíveis provenientes de fontes renováveis (SILVA et al., 2017; GRASSI; PEREIRA, 2019).

Dentro desse contexto tem-se o biodiesel como alternativa o qual, pode ser produzido a partir de óleos e gorduras, dependendo da disponibilidade e preço da matéria-prima. Quanto à possibilidade de diversificação de matérias-primas no Brasil, o biodiesel pode ser produzido a partir de gordura animal, óleo de fritura e derivados de outras culturas como óleos vegetais. Existem 51 indústrias de biodiesel autorizadas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), sendo que fatores geográficos, climáticos e econômicos locais determinam a escolha do óleo de maior potencial para produção do biodiesel em cada região do país (SANTOS; SILVA; TAVARES, 2018; CÉSAR et al., 2019).

A principal rota de produção de biodiesel é a transesterificação, onde ocorre a reação entre um triacilglicerol e um álcool de cadeia curta, sob ação de um catalisador, podendo este, ser ácido ou básico, que resulta em uma mistura de ésteres, que constitui o biodiesel. Nesse processo ocorre a formação de glicerol, um coproduto que em altas concentrações no biodiesel, pode provocar problemas de armazenamento, formação de depósitos, entupimento de bicos injetores do motor e emissões de aldeídos (OLIVEIRA et al., 2017).

A seleção de reações catalisadas por ácido e base depende principalmente da qualidade da matéria-prima. A reação utilizando a transesterificação básica pode alcançar alta pureza e alto rendimento de biodiesel em um curto período de tempo (30-60 min), portanto, necessita-se de uma matéria-prima de maior qualidade (baixa acidez). Já a reação catalisada por ácido (3h), no entanto, pode ser empregada em processos onde os óleos tem um certo grau de degradação. Os catalisadores básicos mais utilizados são hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) conforme relatado na literatura (LABIB et al., 2013; TUBINO; ROCHA JUNIOR; BAUERFELDT, 2014).

Para que o produto obtido pela transesterificação, seja considerado biodiesel, são necessárias análises de padrão de qualidade as quais, no Brasil, são regulamentadas pela Resolução ANP N° 45 de 2014 (ANP, 2015) com determinações das características mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) das normas internacionais da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), da *International Organization for Standardization* (ISO) e do *Comité Européen de Normalisation* (CEN).

De acordo com a resolução N° 16 de 29 de outubro de 2018, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), aprovou a mudança no percentual de biodiesel no diesel. O que significava 8% em 2017, aumentou para 10% em 2018 alcançando 12% em março de 2020 e projeções de até 15% em 2023. O Ministério de Minas e Energia (MME) (2010) relata que a medida contribui para reduzir a importação do diesel comum. Dados apresentados pelo Anuário Estatístico da ANP (2020), sobre a produção de biodiesel nacional, foi de 5,35 bilhões de litros em 2018 para 5,89 bilhões de litros em 2019.

Tal fato causa um acréscimo na demanda de soja, pois em 2020 foram necessários cerca de 5 milhões de toneladas de óleo de soja para suprir o acréscimo do B11 segundo a Associação Brasileira de Indústrias de Óleos Vegetais (Abiove). Contudo, a forte dependência da soja para produção de biodiesel, limita a segurança da cadeia produtiva.

A pandemia causada pelo Coronavírus (COVID-19) fez com que a demanda externa por *commodities* junto com o aumento do dólar em relação ao real, aquecesse as exportações de grãos de soja que, de janeiro à junho de 2020 renderam um montante de US\$ 23,8 bilhões. Tal fato causa a escassez, encarecimento dos

processos produtivos no mercado interno. O setor de biodiesel foi diretamente afetado pela falta da matéria-prima, forçando o MME e ANP reduzirem para o período de setembro e outubro de 2020, a porcentagem de biodiesel no diesel de 12% para 10% (COELHO E XIMENEZ, 2020).

Outras matérias-primas devem ser exploradas para que a diversidade da cadeia produtiva aumente e também reduza a dependência majoritária de somente uma cultivar. Nesse sentido o presente trabalho avaliará a viabilidade técnica da empregabilidade de óleos brutos e residual, através de duas rotas de pré-tratamento, sendo estas a esterificação e neutralização.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade técnica de obter ésteres metílicos (biodiesel) por transesterificação metílico-alcalina a partir de matérias-primas de baixa qualidade utilizando a neutralização e esterificação como pré-tratamento.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar e comparar qual rota apresenta melhor desempenho na redução do Índice de Acidez;
- Determinar qual rota apresenta maior eficiência para rendimento e conversão de ésteres metílicos;
- Comparar as rotas quanto aos parâmetros de umidade e densidade.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BIODIESEL

O óleo vegetal foi utilizado como combustível pela primeira vez em motores de combustão interna na Feira Internacional de Paris de 1900. O motor movido a Diesel foi criado por Rudolf Christian Karl Diesel e foi desenvolvido para queimar combustíveis fósseis, no entanto, nessa feira foi apresentado pelo mesmo, um motor movido a base de óleo de amendoim (PINHO e SUAREZ, 2017).

Devido à escassez do petróleo causada pela Primeira e Segunda Guerra Mundial, pesquisas envolvendo óleos e gorduras de origem vegetal e animal ganharam destaque na Bélgica por volta de 1930, através de estudos realizados com ésteres metílicos e etílicos (conhecido como biodiesel atualmente). Porém devido ao custo do petróleo como matéria-prima ser menor, o tema ficou fora de questão até 1973 e 1979 quando houve um aumento dos custos de produção do petróleo, tornou-se significativo a busca por fontes alternativas de energia (FERNANDES; PINTO; MEDEIROS, 2008; PINHO; SUAREZ, 2017; SIVAGANESAN; DHANASEKARAN; CHANDRASEKARAN, 2018).

O primeiro registro de patente sobre biodiesel foi feito pelo Belga Charles George Chavanenno em 1937, utilizando óleo vegetal de palma e etanol, e o primeiro registro de produção industrial (transesterificação) reconhecido mundialmente, foi submetido pelo engenheiro químico brasileiro Expedito Parente, em 1977 (FERNANDES; PINTO; MEDEIROS, 2008; FANTINEL et al., 2017).

Perante a preocupação com efeitos climáticos e o esgotamento das fontes de petróleo nos anos 90, diversos estudos foram realizados no Brasil coordenados pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), então foi lançado em 2002 o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel (Probiobiodiesel), pela portaria MCT N° 702, de 30 de Outubro de 2002.

A inserção do biodiesel na matriz energética nacional firmou-se através do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), instituído pela Lei N° 11.907 de 13/01/2005, a qual autoriza o uso comercial do biodiesel também o define como “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para

geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (OLIVEIRA et al., 2017; PINHO; SUAREZ, 2017). A TABELA 1, traz os dados da evolução do percentual da adição do biodiesel no diesel fóssil no Brasil de 2003 á Março de 2020.

TABELA 1 – EVOLUÇÃO DA ADIÇÃO DE BIODIESEL NO DIESEL FÓSSIL.

Data	Percentual
2003	Facultativo
Jan/2008	2%
Jul/2008	3%
Jul/2009	4%
Jan/2010	5%
Ago/2014	6%
Nov/2014	7%
Mar/2017	8%
Mar/2018	10%
Mar/2019	11%
Mar/2020	12%

Fonte: ANP (2020).

Consequentemente o aumento da porcentagem refletiu no volume de produção de biodiesel, bem como geração de emprego pois, como mencionado anteriormente, são 51 plantas regularizadas para produção de biodiesel no país. A FIGURA 1 mostra a evolução da produção de biodiesel (B100) no Brasil.

FIGURA 1 – EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL B100.



Fonte: ANP (2020).

Nota-se que, em comparação a 2018, a produção de 2019 foi cerca de 10% maior. Desde 2010 a quantidade em m³ de biodiesel foi maior que o dobro, sendo a maior produção na série histórica.

3.2 PARÂMETROS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O teor de ácidos graxos livres (AGL) e umidade, o tipo de álcool e a razão molar (álcool: óleo), o tipo de catalisador e sua concentração, temperatura de reação, velocidade de agitação e tempo são importantes parâmetros para produção de biodiesel. Também é importante ressaltar que a qualidade do produto é diretamente afetada pela escolha da matéria-prima, onde cada uma destas possui características físico-químicas diferentes, dificultando a quantificação de ésteres (metil ésteres ou etil ésteres, de acordo com o álcool). (FROEHNER; LEITHOLD; LIMA JÚNIOR, 2007; RAMOS, KOTHE; APARECIDA, 2017).

3.3.1 Temperatura

A temperatura é um fator importante a ser considerado pois aumenta a velocidade de conversão de óleo em ésteres metílicos. O aumento da temperatura reduz a viscosidade de líquidos facilitando a transferência de massa entre os componentes (SILVA et al., 2016).

Morais, Rocha e Lima Neto (2013) avaliaram a influência da temperatura na produção de biodiesel através de um reator de fluxo contínuo utilizando óleo de soja, metanol e 0,5% de NaOH como catalisador e concluíram que a faixa ótima de temperatura para a máxima conversão de óleo em biodiesel (80%), foi entre 60 e 70 °C, o metanol entra em ebulição a 65 °C, logo elevadas temperaturas prejudicam a conversão.

Darnoko e Cheryan (2000), realizaram a transesterificação do óleo de palma (dendê) utilizando hidróxido de potássio (KOH) como catalisador em uma concentração de 1%, e a razão molar óleo/metanol de 6:1, após 4 minutos os rendimentos de ésteres foram de 73% e 82% para 50 e 65°C, respectivamente.

Rashid et al., (2014), observaram a influência da temperatura na reação de transesterificação do óleo de palma em um reator, utilizando KOH 5% em peso com razão molar óleo/álcool de 23:1 e concluíram que a alta temperatura melhora a solubilidade entre metanol e triglicerídeos, porém temperaturas acima do ponto de ebulição do metanol levaram a formação de bolhas o que ocasionou um fluxo pistonado na tubulação do reator.

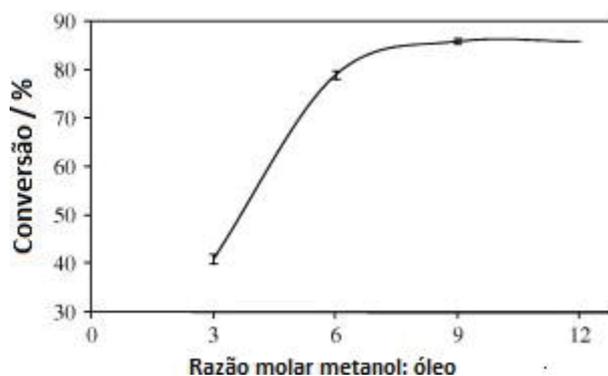
3.3.2 Razão molar álcool: óleo

A razão molar de álcool: óleo para a transesterificação é um fator importante na eficiência da produção de biodiesel, afetando diretamente o rendimento, custo de produção e conversão. Como a reação de transesterificação é reversível, são necessárias razões molares mais altas, para acentuar a miscibilidade e o contato entre as moléculas de álcool e triglicerídeo. A estequiometria da reação de transesterificação necessita de 3 moléculas de metanol para cada molécula de triglicerídeo (FIGURA 12). Para que o equilíbrio seja deslocado no sentido da

formação dos produtos, um excesso de 4 a 6 mols de metanol para cada molécula de triacilglicerol deve ser mantido, para garantir a quebra das ligações entre glicerina e ácido graxo, o que aumenta a pureza de biodiesel também (LEE; SAKA, 2010; MUSA; 2016).

Sivakumar (2013) avaliou a conversão de óleo de *Ceiba Pentandra* em biodiesel, através da transesterificação utilizando KOH 1% em peso, com temperatura de 55 °C, variando a razão molar óleo/metanol de 3, 6 e 9 durante 30 minutos. Como explicitado na FIGURA 4, o aumento da razão molar de 3 a 9, proporcionou também um aumento na conversão de óleo em éster, sendo 86% com razão de 9:1.

FIGURA 2 - EFEITO DA PROPORÇÃO ÓLEO/METANOL NA CONVERSÃO.



FONTE: Adaptado de Sivakumar (2013).

A razão molar álcool/óleo de 6:1 comumente é utilizada pela indústria para atingir um rendimento de ésteres superior a 98%, porém uma elevada razão molar aumenta a solubilidade do glicerol no éster, dificultando a separação dessas duas fases. A presença do glicerol na solução de ésteres permite o deslocamento da reação para o lado dos reagentes, o que causa redução no rendimento da reação além disso ocorre a diminuição do contato entre o óleo e o álcool (RAMOS et al., 2016).

Dependendo do tempo de reação e das razões entre os reagentes, além do éster, pode conter mono, di e triglicerídeos, os quais comprometem a qualidade do biodiesel e diminuem a pureza do éster obtido. Óleos com elevado teor de água e ácidos graxos livres são difíceis de serem reciclados, pois exigem etapas de purificação que encarecem o produto final (FROEHNER; LEITHOLD; LIMA JÚNIOR, 2007; RAMOS; KOTHE; APARECIDA, 2017).

3.3.3 Ácidos graxos livres e água

Ácidos graxos livres e água são dois fatores determinantes para viabilização da produção de biodiesel catalisada por álcalis, pois estão diretamente ligados a qualidade da matéria-prima. O conteúdo de ácido graxo livre é a quantidade de ácido graxo (% em peso) no óleo, que não está ligado à molécula de triglicerídeo (KARMAKAR; KARMAKAR; MUKHERJEE, 2010).

Em materiais graxos com teor de AGL maior que 1%, a transesterificação catalisada por base é prejudicada pela formação de sais de ácidos graxos (sabão) devido a reação do íon hidróxido do catalisador básico com AGL da matéria-prima, dificultando a separação de fases, lavagem, purificação e diminui o rendimento da reação pelo consumo do catalisador. Óleos com elevado teor de umidade afetam o rendimento, pois a água provoca a hidrólise do éster resultando em ácidos graxos livres, é importante o monitoramento desses fatores na fase de armazenamento (MUSA, 2016; RAMOS; KOTHE; APARECIDA, 2017; SILVA et al., 2017; VIEIRA et al., 2018).

Cintra et al., (2017) estudou a secagem de óleos vegetais para produção de biodiesel e avaliou a redução do teor de umidade do óleo residual de soja através de diferentes métodos de secagem, obtendo redução do teor de 1.023,75 ppm para 159,55 ppm. Segundo a ASTM, a quantidade máxima permitida de água no biodiesel é de 500 mg/kg. Para isso é indicado que os materiais para transesterificação catalisada com álcalis sejam anidros (ATADASHI et al., 2012).

3.3.4 Tipo de catalisador e concentração

O catalisador é uma substância que altera a velocidade da reação através da diminuição da energia de ativação sem ser consumido. Teoricamente tem-se um estágio em que o catalisador é consumido e em seguida é regenerado. São utilizados três processos de catálise: homogênea, heterogênea e enzimática. Sendo a catálise homogênea a mais utilizada na indústria, o contato entre o catalisador heterogêneo e os reagentes bem como a transferência de massa tem eficiência inferior à homogênea. Comumente são utilizados os catalisadores alcalinos homogêneos como bases de Brønsted (receptor de prótons H^+) e catalisadores ácidos como ácidos de Brønsted

(doador de prótons H^+). Já os catalisadores heterogêneos muitas vezes possuem metais ativos que atuam como ácidos de Lewis, recebendo par de elétrons (SOUZA, 2006; LOFRANO, 2008; KUSS et al. 2015; RAMOS, KOTHE; APARECIDA, 2017; BOHLOULI e MAHDAVIAN; 2019).

3.3.4.1 Catálise homogênea básica

Bases fortes são utilizadas como catalisadores, hidróxidos da família 1A como o hidróxido de sódio (NaOH) e potássio (KOH) são dissolvidos em álcool e proporcionam tempos de reação entre uma e duas horas, na TABELA 2 é possível observar o desempenho desses álcalis.

TABELA 2 – DESEMPENHO DE ÁLCALIS UTILIZADOS EM TRANSESTERIFICAÇÃO.

Catalisador (porcentagem m em peso)	Matéria - Prima	Razão molar metanol: óleo	Tempo de Reação	Conversão (%)	Ref.
NaOH (1%)	Canola	6:1	15 min	98	Leung e Guo (2006)
NaOH (1%)	Girassol	6:1	2 h	97,1	Rashid et al. (2008a)
NaOH (1%)	Algodão	6:1	1 h	~97	Keera, Sabagh e Taman (2011)
KOH (1%)	Fritura	12:1	2 h	72,5	Encinar, González e Rodríguez-Reinares (2007)
KOH (1%)	Soja	6:1	1 h	~96	Dias e Alvim-Ferraz (2008)
KOH (1%)	Óleos Vegetais	6:1	40 min	51-87	Dmytryshyn et al. (2004)

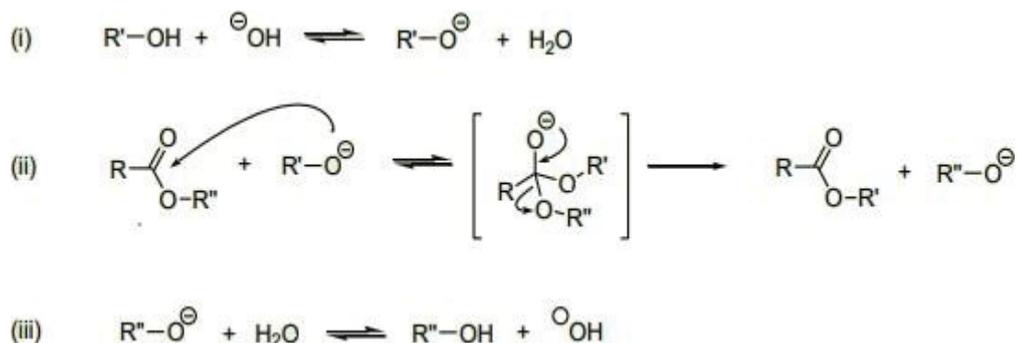
FONTE: Adaptado de Bohlouli e Mahdavian (2019).

Nota-se melhor desempenho do NaOH comparado ao KOH para os autores citados, tanto para o tempo de reação quanto para a conversão. O óleo de Canola foi convertido em 98% de ésteres com 15 minutos de reação utilizando NaOH 1% (m/m),

enquanto o óleo de fritura atingiu apenas 72,5% com maior tempo de reação e maior razão molar.

O mecanismo para transesterificação de triacilglicerídeo com álcoois na presença de uma base de Brönsted segue na FIGURA 3:

FIGURA 3 - MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÍDEO CATALISADO POR BASE.



FONTE: (MENEGETTI; MENEGETTI; BRITO, 2013).

Em (i) ocorre a formação de um alcóxido pela reação do álcool com a base, então as carbonilas dos acilglicerídeos sofrem gradualmente ataques nucleofílicos do alcóxido formado anteriormente, produzindo intermediários tetraédricos como ilustrado na reação (ii). Então ocorre o rearranjo desses intermediários formando um éster e outro alcóxido o qual, após a desprotonação do ácido conjugado da base formado na reação (i), regenera a base do início isso ocorre até que todos triacilgliceróis sejam transformados em ésteres e gliceróis (MENEGETTI; MENEGETTI; BRITO, 2013).

3.3.4.2 Catálise homogênea ácida

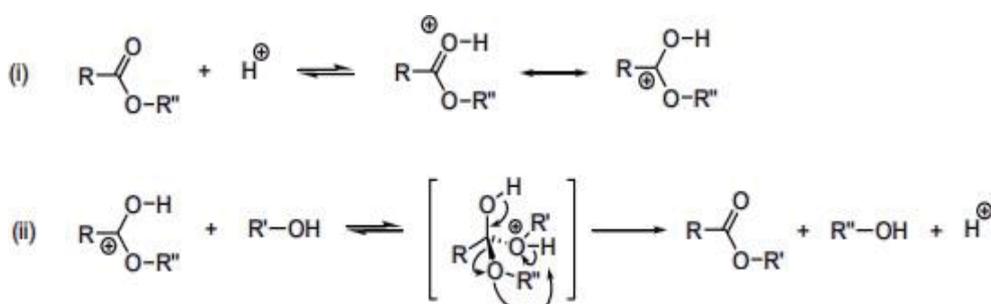
Essa catálise é utilizada quando se tem matérias-primas com elevada acidez, ou seja, elevado teor de ácidos graxos livres. A utilização da catálise ácida não ocorre reações indesejadas paralelamente, como a formação de sabão pela reação do catalisador básico com AGLs presentes no óleo. Ácidos como: sulfúrico, sulfônico, fosfórico ou clorídrico, dentre outros, são utilizados como catalisadores ácidos na produção de biodiesel, sendo o primeiro (sulfúrico) o mais utilizado. Os catalisadores

ácidos apresentam vantagens em relação aos básicos, porém necessitam de uma alta razão molar metanol:óleo, elevado tempo de reação e alta concentração de ácido (SERIO et al., 2005; LOFRANO, 2008; ATADASHI et al., 2012).

A transesterificação de triacilglicerídeo com álcool na presença de catalisador ácido de Brønsted como ácido sulfúrico ou ácido sulfônico, é representado na .

FIGURA.

FIGURA 4 – MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÍDEO CATALISADO POR ÁCIDO.



FONTE: (MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013).

Uma carbonila de um triglicerídeo sofre ataque eletrofílico do H^+ visto em (i) formando um carbocátion. Em seguida esse carbocátion sofre um ataque nucleofílico por uma molécula de álcool, formando um intermediário tetraédrico, então ocorre a formação de um éster graxo e um diacilglicerídeo, juntamente com a regeneração da espécie H^+ (ii). Por processos semelhantes os monoacilglicerídeos são formados e glicerol (MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013).

3.4 CENÁRIO E CARACTERÍSTICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A dependência da cadeia produtiva de soja para produção de biodiesel permaneceu inalterada até 2005, quando foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), fomentando a produção de biodiesel proveniente de outras fontes oleaginosas (CASSOL et al., 2016).

A escolha da matéria-prima para a produção do biodiesel depende da disponibilidade, clima, mercados de combustíveis de transporte, economia que

engloba a questão da qualidade, preço e intervenções políticas e capacidade de atender às especificações do produto. A obtenção de matérias-primas e a flexibilidade do processo, são requisitos obrigatórios para uma usina comercial de biodiesel se tornar lucrativa (MILAZZO; CAVALLARO; BART, 2013).

3.4.1 Características dos óleos e gorduras

Óleos e gorduras são triglicerídeos, produtos naturais oriundos da reação do glicerol com ácidos graxos, também são compostos hidrofóbicos, ou seja, insolúveis em água, obtidas de fontes animais ou vegetais com cadeias carbônicas longas. Apresentam-se como saturadas (sem ligações duplas) ou insaturadas (com ligações duplas) de acordo com as características dos ácidos graxos presente em sua composição (KARMAKAR; KARMAKAR; MUKHERJEE, 2010; RAMOS, KOTHE; APARECIDA, 2017). Alguns dos principais ácidos graxos conhecidos na natureza estão representados no Apêndice 1. A TABELA 3 aponta o perfil composicional em porcentagem de ácidos graxos presentes nas matérias-primas estudadas.

TABELA 3 – COMPOSIÇÃO GRAXA DE ALGUNS ÓLEOS E GORDURAS.

	Nabo	Girassol	Residual de Soja	Canola	Sebo Bovino
Mirístico C14:0	6,0	0,1	0,20	0,1	4
Palmítico	7,9	6,0	11,35	3,9	32
C16:0					
Palmitolenico	-	-	0,05	-	-
C16:1					
Esteárico	3,1	5,9	4,15	3,1	23
C18:0					
Oléico	29,1	16,1	25,3	60,2	38
C18:1					
Linoléico	16,3	71,4	50,6	21,1	3
C18:2					
Linolênico	12,7	0,6	8,20	11,1	-
C18:3					
Behênico	14,1	-	0,15	-	-
C22:0					
Erúcico	1,2	-	-	-	-
22:1					
Vacênico C18:1 <i>cis</i> 9	1,4				

FONTE: (BELLAVAR e ZANOTTO, 2004; LIMA NETO et al., 2012; CREMONEZ et al., 2013; BRÁS et al., 2014).

A transesterificação não altera a composição de ácidos graxos das matérias-primas e essa composição desempenha um papel importante em alguns parâmetros críticos do biodiesel, como o número de cetano e as propriedades de fluxo a frio (RAMOS et al., 2009).

Alguns autores que utilizaram a caracterização de matéria-prima para produção de biodiesel, e obtiveram valores para IA, densidade e teor de água conforme a TABELA.

TABELA 4 – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS UTILIZADOS POR OUTROS AUTORES.

Óleo bruto	IA (mgKOH.g ⁻¹)	Teor de Água (ppm)	Densidade (g.cm ⁻³)	Autor
Nabo	3,84	-	0,913	Ávila e Sodré (2012)
Girassol	8,9	-	0,918	Fadairo et al. (2018)
Canola	7,6	-	0,938	Hariprasath et al. (2019)
Residual de soja	32,8	1765	0,910	Banani (2015)

FONTE: O Autor (2020).

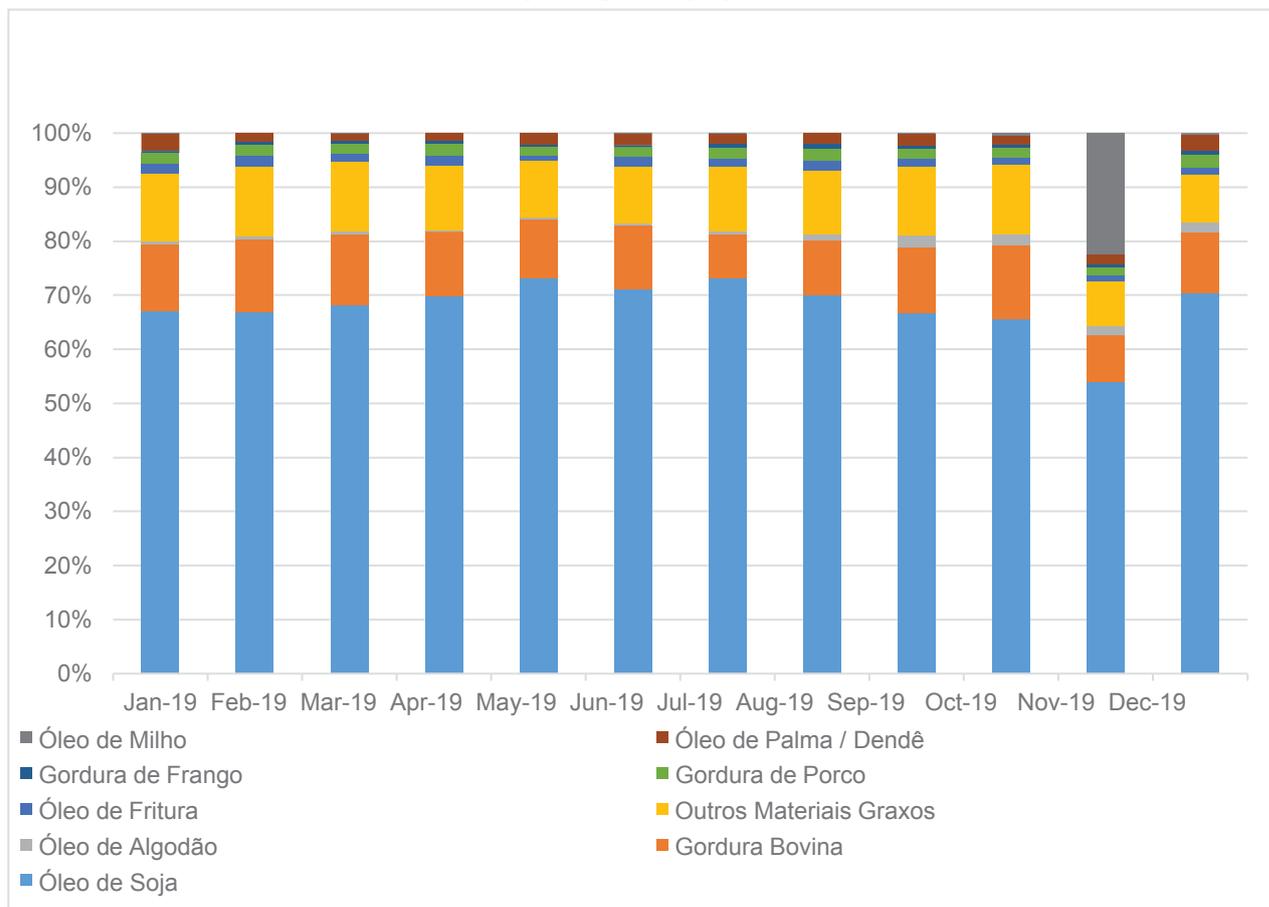
A densidade é uma das propriedades do biodiesel que está diretamente ligada à estrutura molecular da matéria-prima. Em comparação com o diesel, o biodiesel tem maior densidade e esse valor cresce conforme o comprimento da cadeia carbônica (quanto maior a cadeia, maior a densidade) e decresce quanto maior for o número de insaturações (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

3.4.2 Óleos vegetais para produção de biodiesel no Brasil

A biodiversidade brasileira dispõe de diversas matérias-primas para a produção de biodiesel como, a soja, o girassol, a mamona, o milho, o pinhão-manso, o caroço de algodão, a canola, o babaçu, o buriti, o coco, o dendê, a macaúba e o amendoim, bem como óleos residuais (óleo de fritura) utilizados para cocção de alimentos (RAMOS; KOTHE; APARECIDA, 2017).

Tem-se a maior produção de soja e girassol nas regiões Sul e Centro-oeste, canola (colza) na região Sul, algodão nas regiões Sul e Sudeste. Coco, amendoim e castanha são cultivados na região Nordeste, assim como a mamona. A mamona é plantada principalmente nos estados da Bahia e Pará e o babaçu nas regiões Norte e Nordeste (BERGMANN et al., 2013). A FIGURA 5 representa a quantidade de matéria-prima processada em 2019.

FIGURA 5 - MATÉRIAS-PRIMAS CONSUMIDAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL 2019.



FONTE: Adaptado de ANP (2019).

Segundo o Anuário Estatístico da ANP de 2019 (2020), a capacidade nominal da produção de biodiesel B100 no Brasil era de 8,5 milhões de m³, porém a produção foi de 5,4 milhões, o que corresponde 67,5% da capacidade total. De 2017 para 2018 a produção aumentou em 24,7%, reflexo do desenvolvimento produtivo das regiões Norte, Nordeste, Sul e Centro-oeste, as quais cresceram 1.195%, 29,4%, 37%, 28,4% e 16,8%, respectivamente. De acordo com dados da ANP, houve um crescimento de 2,55% em 2019 em relação a 2018 no processamento de óleo de soja para produção de biodiesel, fato este que está diretamente associado com o aumento do percentual do biodiesel no diesel, o que era 10% em 2018 (B10), passou a ser 11% em 2019 (B11).

O óleo vegetal é um dos principais parâmetros econômicos da produção de biodiesel pois, contribui com aproximadamente 80% do custo da produção. Óleo de

soja por exemplo, é a matéria-prima mais consumida no Brasil para produção, fato este, consequência de uma cadeia produtiva e socioeconômica bem estabelecida, porém matérias-primas de baixo custo são necessárias para viabilizar comercialmente o processo (CAO; DUBÉ; TREMBLAY, 2008; PINZI; GARCIA; LOPEZ-GIMENEZ, 2009; BERGMANN et al., 2013; KUSS et al., 2015; SOARES; LACERDA; SILVA, 2019).

3.4.3 Óleo de girassol

O girassol (*Helianthus annuus L.*) é cultivado por seus grãos ricos em óleo (45 a 50%) e por ser pouco sensível a variações no fotoperíodo, sendo utilizados na fabricação de ração (amêndoas tostadas e óleo), e também em produtos não alimentares como emulsões, biocombustíveis, entre outros. A extração do óleo de girassol pode ser feita utilizando dois processos principais: prensagem e/ou extração por solvente (ANDRIANASOLO et al., 2016).

O óleo de girassol tem uma baixa estabilidade oxidativa por conta do seu alto teor de ácido linoléico, demandando a adição de antioxidantes. Óleos com ácidos graxos saturados são mais estáveis do que os insaturados. Em contrapartida o girassol destaca-se como a quarta oleaginosa em produção de grãos e a quinta em área cultivada no mundo (CORREIA et al., 2014).

3.4.4 Óleo residual de soja (*Glycine max*)

Óleo residual é obtido através do processo de fritura, o qual provoca a degradação que modifica a qualidade funcional do alimento. O aquecimento do óleo provoca uma série de reações que produz mais de 400 compostos resultantes da deterioração térmica podendo esta, ser química (aumento do IA decorrente da liberação de AGL) ou física (mudança de cor, cheiro e formação de espuma) (CORSINI et al., 2008).

Segundo a Abiove (2020), em 2019 foram destinados mais de 80 mil metros cúbicos de óleo de fritura para a produção de biodiesel. O descarte inadequado desses óleos no meio ambiente, é gravemente prejudicial e compromete

principalmente e diretamente com a contaminação dos rios e solos. Sendo possível encontrar alternativas para a destinação final do óleo, com métodos de tratamento que viabilizem seu reuso a fim de se contribuir com a diminuição dos impactos ambientais bem como a geração de renda (ROSSI et al., 2018).

3.4.5 Óleo de canola / colza (*Brassica napus* L.)

A canola é um termo genérico internacional referente a cultivares de colza, com baixos níveis de ácido erúxico e glucosinatos. Uma espécie oleaginosa da família das crucíferas, destaca-se como matéria-prima para a produção de biodiesel devido ao alto teor de óleo nos grãos (40% a 46%) (MELGAREJO et al., 2014).

Como relata a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), através do Acompanhamento da Safra Brasileira – Grãos (2019), os estados do Paraná e Rio Grande do Sul são os responsáveis pela produção total do cultivar, sendo que dos 35,5 mil ha plantados, somente 700 ha estão no Paraná.

A canola é a matéria-prima mais utilizada para produção de biodiesel no Canadá. De acordo com o *Biofuels Annual* canadense de 2019, o país produziu 400 milhões de litros do biocombustível a base de canola (BRADFORD, 2019). Dados do *Biofuels Annual* da União Europeia (EU), apontam o óleo de canola como a matéria prima mais consumida para produção de biodiesel, representando 47% em 2017.

3.4.6 Óleo de nabo (*Raphanus sativus* L.)

O nabo forrageiro apresenta algumas vantagens pelo crescimento rápido, alta adaptabilidade e geralmente não há necessidade controle de pragas ou doenças, elevada produção de matéria seca. Contudo, é uma planta recicladora de nutrientes e caracterizada como uma cultura de cobertura de inverno. O teor de óleo extraído tem uma média de 35% com relação ao peso da semente, possuem baixa viscosidade, sendo assim melhora o desempenho do motor destacando-se como uma opção para fabricação de biodiesel (NAGAOKA e SILVEIRA, 2012).

Esta cultivar é interessante pelas vantagens em relação a manutenção do solo e facilidade de produção. A extração de óleo pode ser feita sob prensagem a frio, a

produtividade é de 1500 Kg/ha rendendo em média 284 L/ha de óleo (CREMONEZ et al., 2013).

3.5 PROCEDIMENTOS DE PRÉ-TRATAMENTO DA MATÉRIA PRIMA

Nos processos convencionais de produção de biodiesel, como a transesterificação homogênea em meio básico, os óleos precisam passar por uma série de etapas de preparo até estarem nas condições apropriadas para sofrerem a transesterificação (GAMA; GIL; LACHTER, 2010).

A transesterificação em meio básico pode ser altamente sensível a presença de água e ácidos graxos livres, que afetam o rendimento da reação e a qualidade do biodiesel devido à saponificação, que além de consumir o catalisador, causa emulsões que dificultam a purificação o biodiesel (separação de ésteres e glicerina) ao final da reação (DELATORRE; RODRIGUES; AGUIAR, 2011). Contudo a etapa de preparação da matéria-prima tem como um dos principais objetivos diminuir a acidez através de um processo de neutralização ou esterificação (KUSS et al., 2015).

Alguns autores trabalharam com pré-tratamento de óleos brutos para a produção de biodiesel, estes encontram-se na TABELA 5.

TABELA 5 – PORCENTAGEM DE AGL NEUTRALIZADOS E ESTERIFICADOS ELENCADOS POR OUTROS AUTORES.

Pré-tratamento	Matéria-prima	IA inicial (mg KOH.g ⁻¹)	IA final (mg KOH.g ⁻¹)	% AGL esterificados e neutralizados	Autor
Neutralização	Pinhão manso	42,25	0,03	99,92	Zumach, Simonelli e Stinguel (2013)
	Óleo residual	3,64	0,32	91,20	Hochscheidt et al. (2020)
	Gordura de frango	8,62	0,30	96,56	
Esterificação	Óleo residual	3,64	0,26	91,20	Hochscheidt et al. (2020)
	Gordura de frango	8,62	0,37	96,56	
	Polpa de Macaúba	67,5	0,62	99,08	Berrios e Skelton (2007)
	Babaçu	1,4	0,46	67,14	
	Girassol	5 a 7	<1	80,20 – 85,85	
Óleo Residual de Soja	9,5	>1,9	>80	Silva e Neto, (2013)	

FONTE: O Autor (2020).

Tanto a neutralização quanto a esterificação, obtiveram efeitos positivos para os pesquisadores acima, ressaltando-se o óleo de pinhão-manso e polpa de macaúba, que apresentaram ótimos resultados para ambos os pré-tratamentos.

Atingir valores aceitáveis para um bom procedimento de transesterificação torna-se objetivo de pesquisas visando a otimização do processo de fabricação de biodiesel, através do pré-tratamento com matéria-prima de baixa qualidade. A

TABELA 6 apresenta alguns parâmetros investigados em tais estudos.

TABELA 6 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS ENCONTRADAS POR OUTROS AUTORES.

Biodiesel	Rota de pré-tratamento	IA (mg KOH.g ⁻¹)	Teor de água (ppm)	Densidade (g.cm ⁻³)	Autor
Pinhão-Manso	Neutralização	0,5	-	871	Okullo, Temu e Ogwok (2012)
Mamona		0,35	-	871	
Castanha-do-Pará		0,46	880	877,5	Vieira et al. (2018)
Óleo residual de soja	Esterificação	0,5	171	-	Camargo et al. (2017)
Óleo bruto de maracujá		0,5	-	880,0	Mira et al. (2016)

FONTE: O Autor (2020).

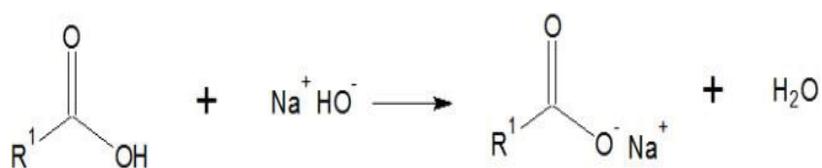
Segundo Leung e Guo (2006), muitos métodos foram testados como pré-tratamento de matérias primas com alto teor de AGL, incluindo destilação a vapor, extração por álcool e esterificação catalisada por ácido, no caso da destilação a vapor necessita-se de uma elevada temperatura e baixa eficiência, o autor também afirma que a solubilidade limitada entre ácidos graxos livres e álcool exige uma grande quantidade de solvente. Em comparação aos dois métodos citados, a esterificação por catálise ácida tem melhores resultados pois faz melhor uso dos AGL do óleo, transformando-os em biodiesel.

3.5.1 Neutralização e saponificação

Esta etapa faz parte do refino de óleos vegetais em que consiste na adição de uma base forte (hidróxido de sódio) ao óleo bruto, com o intuito de diminuir ao máximo a quantidade de ácidos graxos livres. Porém, se o IA da matéria-prima for muito elevado, a quantidade de sabão formada também será, isso pode causar a diminuição do rendimento mássico do processo. A base reage com os AGL e forma sabão e água, reduzindo o IA do óleo como apresentado na

FIGURA6 (VICENTE, 2004; ZUMACH et al., 2013).

FIGURA 6 – REAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO.

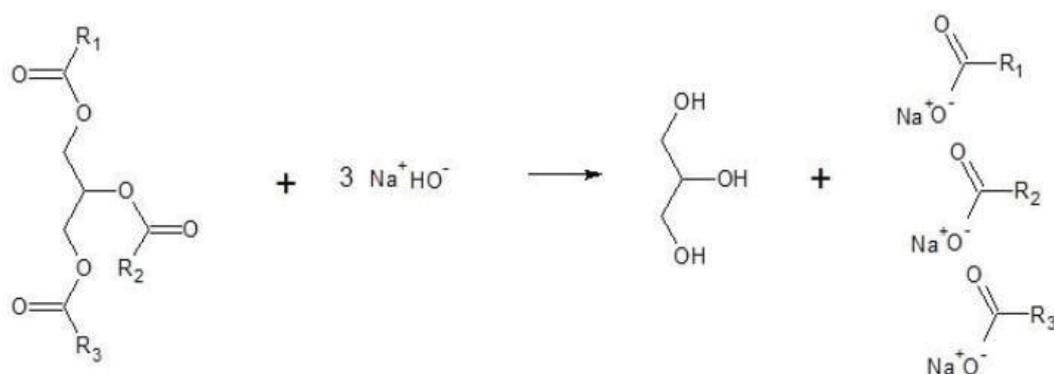


FONTE: Maionchi (2017).

Para maior eficiência da neutralização, fatores como concentração do álcali, temperatura e tempo de reação devem ser otimizados. De acordo com Pimenta et al. (2010), a reação pode ocorrer entre 60 a 80°C, com tempo entre 5 e 15 minutos e excesso de até 30% (m/v) de NaOH 1,5 Mol.L⁻¹.

Outra reação que pode ocorrer pelo mesmo processo de adição de base em óleo é a saponificação, que também tem como produto um sal de ácido graxo (sabão) e glicerol, como na FIGURA 7. A saponificação ocorre de maneira indesejada no processo de fabricação de biodiesel, uma vez que consome a matéria-prima para formação do sabão.

FIGURA 7 – REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO.



FONTE: WILDNER e HILLIG (2012).

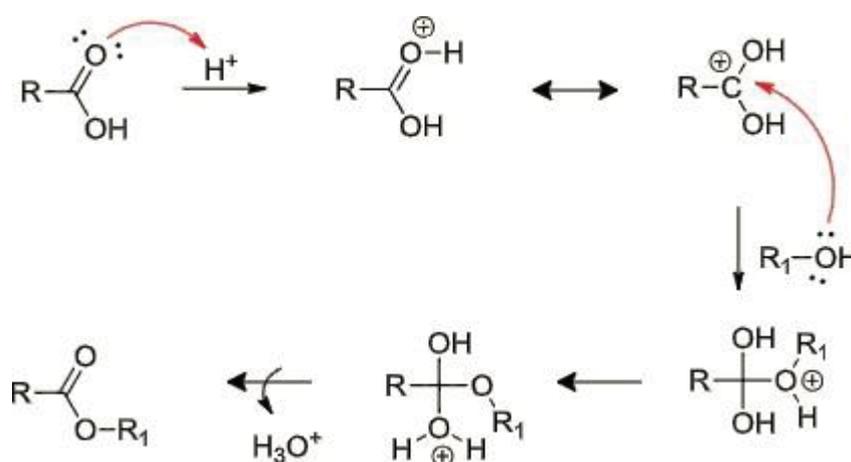
3.5.2 Esterificação ácida

A esterificação é uma reação entre um ácido orgânico e um álcool, a partir da qual um éster é obtido como produto e água como subproduto. Esta reação química acontece principalmente nos processos de produção de biodiesel de duas etapas,

usado quando a matéria-prima possui um alto teor de AGL (normalmente >1%) a reação catalisada por base não pode ser aplicada devido a saponificação. Na primeira etapa faz-se a esterificação dos ácidos graxos livres para reduzir a acidez da matéria prima até o nível adequado para a segunda etapa, que consiste na transesterificação (SILVEIRA, 2011; VIEIRA et al., 2018).

A reação de esterificação não é favorecida na ausência de um catalisador, sendo ácidos como sulfúrico e clorídrico, utilizados para acelerar o mecanismo (SILVA; NETO, 2013). Elevadas razões molares são necessárias para que a reação aconteça de forma efetiva, segundo Cai et al., (2015), necessária uma razão molar metanol:óleo acima de 18:1 para que a reação tenha um desempenho favorável. O tempo também é elevado, sendo este, três horas de reação. A FIGURA representa o mecanismo da reação de esterificação de AGL catalisada por ácido.

FIGURA 8 – MECANISMO DE REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR ÁCIDO.



FONTE: Ramos et al., (2011).

R_1 e R são respectivamente as cadeias carbônicas hidrofóbicas do álcool e do ácido graxo. A protonação do grupo carbonila do ácido leva a formação de um carbocátion que sofre um ataque nucleofílico do álcool R_1-OH produzindo um intermediário tetraédrico, que elimina a água e leva a formação do éster, e à regeneração do catalisador H^+ (RAMOS et al., 2011).

Considerando esse ponto de vista, alguns autores trabalharam com diferentes rotas de esterificação para redução de AGL visando a otimização da produção de biodiesel como pode ser observado na TABELA 7.

TABELA 7 – ROTAS DE ESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.

Rotas	Matéria-prima	Condições reacionais	% AGL esterificados	Referência
Catálise heterogênea	Óleos não refinados com elevado teor de AGL	Zn- e Mn-palmitatos e esteratos como catalisador, razão molar de metanol:óleo, 1,5-2,5:1 220-2250°C, 40-100 bar	>92	Buttgen et al. (1999)
	Óleo bruto de Jatropha (14% AGL)	0,5%v H ₂ SO ₄ catalisador, razão molar metanol:óleo 6:1, 40°C por 120 min	92,9	Ma e Hanna (1999)
Catálise Homogênea	Óleo bruto de Palma (93% AGL)	1,34%p H ₂ SO ₄ catalisador razão molar metanol:óleo 8:1, 70°C por 30 min	98,5	Chongkhong et al. (2007)
	Óleo de semente de Palma	15%p H ₂ SO ₄ catalisador razão molar metanol:óleo 43:1, 60°C por 24 horas	99,8	Shuit et al. (2010)

FONTE: Adaptado de Chongkhong et al. (2012).

Os pesquisadores que estudaram a porcentagem de esterificação para produção de biodiesel tiveram resultados satisfatórios com o ácido sulfúrico como catalisador. Nota-se também que a quantidade de catalisador, a razão molar metanol:óleo e o tempo de reação são parâmetros que determinam a eficiência do processo.

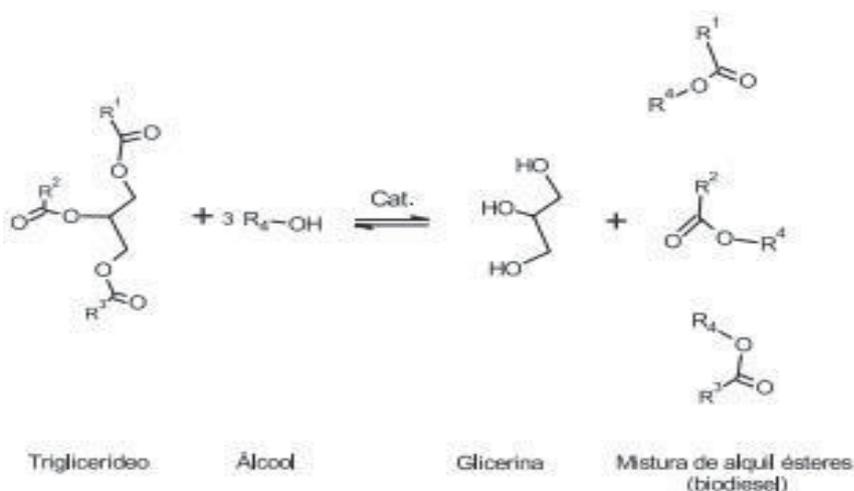
3.6 TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA HOMOGÊNEA

Óleos vegetais são ésteres de ácidos monocarboxílicos saturados e insaturados, esses ésteres são chamados de triglicerídeos. A utilização de óleos vegetais diretamente em motores apresenta diversos problemas por consequência da

elevada viscosidade, a qual pode ser reduzida através da reação de transesterificação do óleo com um álcool, geralmente metanol por apresentar cadeia curta e menor custo, com a presença do catalisador adequado (MA; HANNA, 1999; LEUNG; GUO, 2006).

Parâmetros cinéticos auxiliam o estudo dessa reação que ocorre em três etapas reversíveis: conversão de tri-glicerídeos (TG) em di-glicerídeos (DG) e DG em mono-glicerídeos e MG em glicerol, o qual é tido como subproduto da reação e dependendo do álcool utilizado, obtém-se ésteres etílicos ou metílicos. Estequiometricamente, são necessários 3 moles de álcool para cada mol de triglicerídeo, portanto, na prática utiliza-se álcool em excesso para deslocar a reação no sentido de formação de ésteres (KUSS et al., 2015; VERMA; SHARMA, 2016).

FIGURA 9 – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÍDEO.



FONTE: (KUSS et al., 2015).

R1, R2 e R3 são hidrocarbonetos de cadeias longas, estas são denominadas cadeias de ácidos graxos. Normalmente existem cinco cadeias em óleos vegetais e animais: palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico (LEUNG; GUO, 2006).

A glicerina bruta é um subproduto da reação de transesterificação e depende da matéria-prima utilizada para produção de biodiesel. A cada 100 L de biodiesel produzidos, 10 L de glicerina bruta são gerados (VICTORINO; PEREIRA; FIAUX, 2016). Segundo o Anuário Estatístico da ANP de 2019 (2020), o Brasil gerou 440,6

mil m³ de glicerina proveniente da produção de biodiesel em 2018, 17,6% a mais que em 2017.

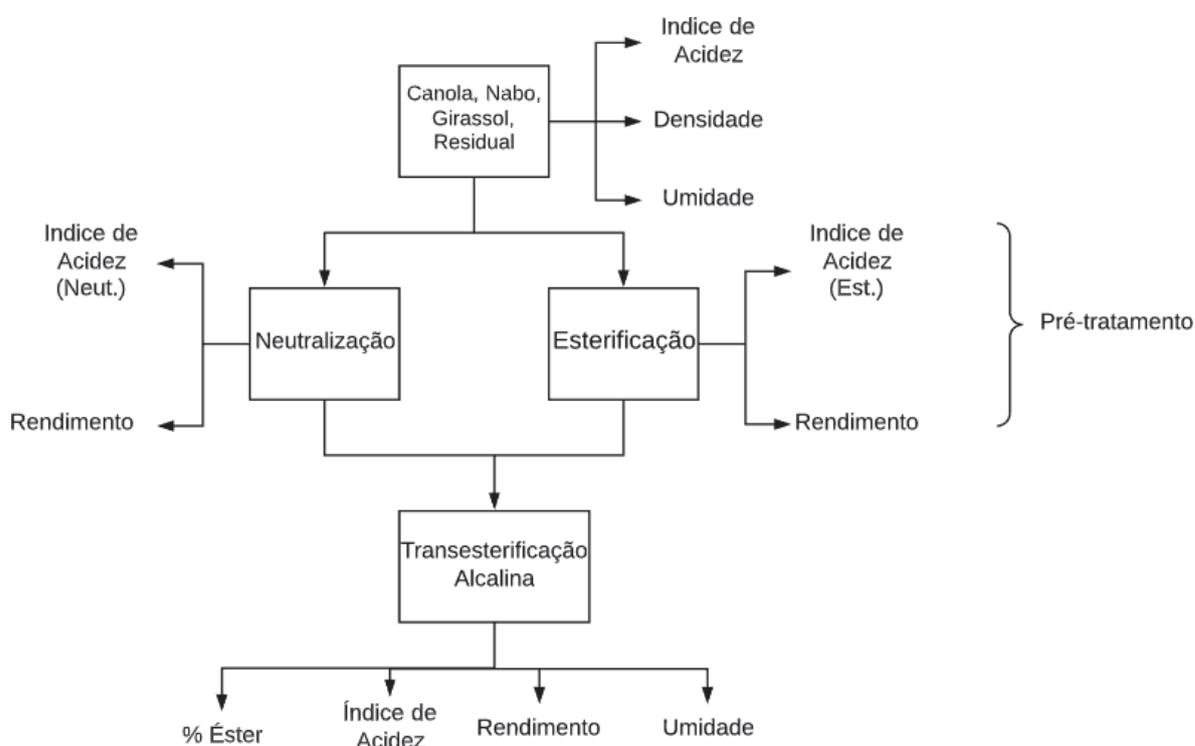
Como subproduto, a composição da glicerina bruta pode variar de acordo com os parâmetros de processo, tendo como componente principal o glicerol (50 a 60%), metanol (20 a 25%) e águas residuais (água e sobras de ésteres) (SINGHABHANDHU; TEZUKA, 2010).

O glicerol tem proporcionado diversas aplicações sendo incorporado no processo produtivo de medicamentos, alimentos, bebidas, produtos químicos e materiais sintéticos. É utilizado em cosméticos, produtos de higiene pessoal, adoçantes, solventes, amaciantes entre outros (ASHBY; SOLAIMAN; STRAHAN, 2011).

4 METODOLOGIA

O experimento foi conduzido na Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina, no Laboratório de Produção de Biocombustíveis. Para tal, foram utilizados quatro diferentes óleos vegetais como matérias-primas: óleo residual de soja, óleo bruto de canola, nabo e girassol. O processo de pré-tratamento e produção de biodiesel foi feito seguindo as etapas e procedimentos apresentados a FIGURA .

FIGURA 10 – FLUXOGRAMA DO EXPERIMENTO.



FONTE: O Autor (2020).

Todos os óleos foram submetidos a dois tipos de pré-tratamento distintos, neutralização e esterificação. O produto resultante dessas etapas, foi transesterificados para obtenção do biodiesel.

4.1 ÍNDICE DE ACIDEZ E TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES (AGL) NAS MATÉRIAS PRIMAS

A acidez é a quantidade de hidróxido necessário para neutralizar 1 g de amostra e também pode ser expresso em porcentagem em massa de ácidos graxos

livres, um dado importante para a análise de conservação de óleos, pois a decomposição por hidrólise ou oxidação altera a concentração de íons de hidrogênio, isso ocorre quando o óleo é armazenado incorretamente ou é submetido a temperaturas elevadas (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Tanto a ANP, quanto a EM e a ASTM estabelecem que o índice de acidez do biodiesel não pode exceder 0,50 mg KOH/g.

O cálculo do Índice de Acidez foi determinado através da titulação com NaOH. Realizou-se em triplicata, a análise de amostras de matéria-prima bruta, pré-tratada e transesterificada. Utilizou-se a mesma referência bibliográfica para o cálculo do teor de AGL, considerando que os ácidos graxos livres podem ser expressos em porcentagem (g/100g de óleo) de ácido oleico (OSAWA; GONÇALVES; RAGAZZI, 2006).

Pesou-se 2 g de amostra e misturou-se com 25 mL de uma solução álcool:éter na proporção de 1:2, também foram adicionadas 3 gotas de fenolftaleína. A mistura foi titulada em Erlenmeyer de 250 mL com uma solução padronizada de NaOH 0,1 M. O término da titulação foi indicado pelo ponto de viragem, no qual a solução titulada ficou rosa permanentemente. Este procedimento foi realizado em triplicata para cada matéria-prima sem pré-tratamento, com pré-tratamento e para o biodiesel. O cálculo do índice de acidez foi feito pela média de cada triplicata utilizando a seguinte relação:

$$IA = \frac{V \cdot f \cdot C \cdot 56,1}{P} \quad (1)$$

Onde:

IA = Índice de Acidez em mg de NaOH por g de óleo.

V = Volume de NaOH gasto na titulação em mL.

C = Concentração do NaOH em mol/L.

f = Fator da solução de NaOH.

P = massa da amostra em gramas.

A % de Ácidos graxos livres, foi calculada através da equação:

$$\% \text{ ÁCIDOS GRAXOS LIVRES (AGL)} = \frac{V \cdot f \cdot C \cdot 28,2}{P} \quad (2)$$

Onde:

V = Volume de NaOH gasto na titulação em mL.

C = Concentração do NaOH em mol/L

f = Fator da solução de NaOH

P = massa da amostra em gramas

4.2 PRÉ TRATAMENTO DAS MATÉRIAS PRIMAS

As rotas de pré-tratamento selecionadas foram a neutralização seguindo metodologia EMBRAPA (2015) e esterificação conforme Silva e Neto (2013).

4.2.1 Neutralização

Para diferentes teores (%) de ácidos graxos livres presentes nos óleos, foram adicionadas diferentes concentrações de solução básica de NaOH 1,5 M e as amostras são submetidas a diferentes temperaturas, determinadas condições de processo são estabelecidas conforme a TABELA 8.

TABELA 8 – PARÂMETROS PARA NEUTRALIZAÇÃO.

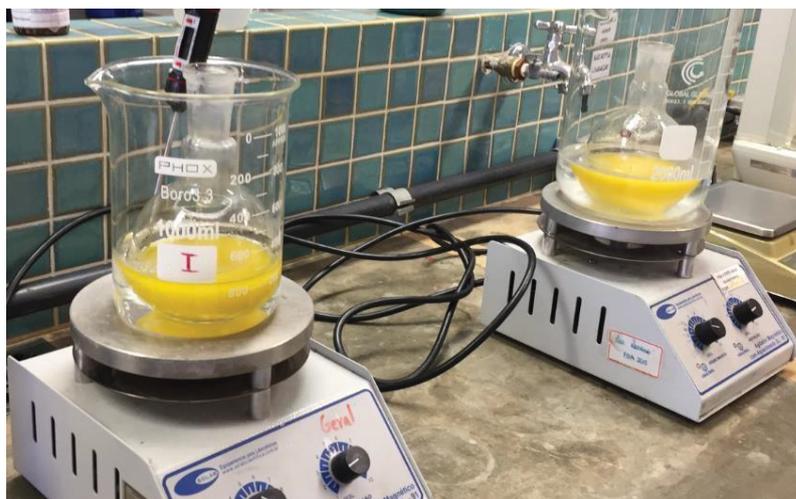
Porcentagem AGL no óleo	Concentração (%m/V) da solução de NaOH	Temperatura final do óleo (°C)
1 a 1,5	3 a 5	90 a 95
1,5 a 3,0	5 a 10	65 a 70
Acima de 3,0	12 a 18	50 a 55

FONTE: EMBRAPA (2015).

Pesou-se aproximadamente 80 gramas de cada óleo em balão de fundo chato 250 ml. Foi adicionado um determinado volume de solução NaOH 1,5 M, a quantidade foi calculada a partir da Equação 2.

As misturas de cada óleo com NaOH foram colocadas sobre chapa aquecedora em banho maria, à temperatura ambiente com agitação durante 30 minutos. Depois aumentou-se a temperatura (seguindo a TABELMA 5) durante 5 minutos. O processo pode ser observado na FIGURA .

FIGURA 11 – NEUTRALIZAÇÃO.



FONTE: O Autor (2020).

As amostras foram acondicionadas em tubos Falcom e colocadas na centrífuga, para a separação da borra do óleo neutralizado. A massa total resultante de cada óleo foi pesada para o cálculo da razão molar metanol:óleo (6:1) da transesterificação. A porcentagem de AGL neutralizados foi calculada por (2), a mesma utilizada na esterificação.

4.2.2 Esterificação

Os processos de esterificação catalisada por ácido foram realizados através do meio reacional contendo 80 g de metanol, 80 g de óleo e utilizou-se o ácido sulfúrico como catalisador, com 1% de volume em relação a massa do óleo. Utilizou-se balão de 250 ml e a reação teve duração de 3 horas em banho maria sob agitação a 65°C. O rendimento é dado por (SILVA; NETO, 2013):

$$\%E = \frac{IA_i - IA_f}{IA_i} \times 100 \quad (3)$$

Onde,

I_{Ai} = Índice de acidez da matéria-prima

I_{Af} = Índice de acidez da mistura de ésteres

%E = Porcentagem de esterificação

O sistema montado para a reação é ilustrado pela FIGURA.

FIGURA 12 – ESTERIFICAÇÃO.



FONTE: O Autor (2020).

Conectou-se o condensador com o balão para evitar a perda do metanol, já que o mesmo possui o ponto de ebulição de 64,5°C.

4.3 TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR BASE DO ÓLEO ESTERIFICADO E NEUTRALIZADO

A transesterificação foi realizada a partir da massa resultante do pré-tratamento dos óleos, com razão molar de metanol:óleo de 6:1 e 1% de NaOH em

relação à massa de óleo. O mesmo sistema utilizado na esterificação foi usado na transesterificação, para evitar a perda do metanol (KEERA; SABAGH; TAMAN, 2011).

O biodiesel foi lavado com 20 mL de água a 60°C e aquecido até 90°C por 15 minutos, para retirar a umidade presente nas amostras.

4.4 DENSIDADE

Determinou-se a densidade através do método do picnômetro conforme:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4)$$

Onde:

ρ = Densidade em g.cm⁻³

m = Massa do fluido em gramas

V = Volume do fluido em cm³

Para determinar a densidade do biodiesel, utilizou-se água destilada como padrão pois sua densidade é conhecida à temperatura ambiente ($\rho_{\text{água}} = 1 \text{ g.cm}^{-3}$) e um picnômetro de 5 mL.

Primeiramente pesou-se o picnômetro vazio e depois cheio de água destilada, obtendo-se assim o volume exato do picnômetro. Posteriormente encheu-se o frasco com o fluido de interesse, no caso, as matérias primas e depois o biodiesel oriundo das duas rotas de pré-tratamento (CÉZAR; PAOLI; ANDRADE, 2004).

4.5 TEOR DE ÁGUA

Para cada óleo foi aferido o Teor de Água antes e após as duas rotas de pré-tratamento, o resultado é expresso em partes por milhão (ppm). Conforme o Anexo 2, duas Normas estabelecem os limites para a quantidade de água que o biodiesel pode conter, sendo 200 ppm estabelecidos pela ANP, 500 ppm pela EM 14214 e 0,05% pela ASTM D6751.

A Norma EN 14214 emprega o método coulométrico (Karl Fischer), o equipamento utilizado para a análise foi o Karl Fischer V20 da Mettler Toledo ® (FIGURA):

FIGURA 13 - TITULADOR VOLUMÉTRICO KARL FISCHER.



FONTE: O Autor (2020).

4.6 RENDIMENTO DAS ETAPAS DE PRÉ-TRATAMENTO E TRANSESTERIFICAÇÃO

O rendimento foi empregado em duas etapas. Na primeira, foi determinado a % m/m obtida após os pré-tratamentos em relação a massa de óleo inicial. Na segunda foi calculado o rendimento em relação a massa resultante da etapa após a lavagem, em relação à massa inicial, para este cálculo foi utilizada a equação abaixo:

$$\eta = \frac{N}{K} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

η = Rendimento (%)

N = massa da amostra (g) após do tratamento.

K = massa do produto (g) antes o tratamento.

O teor de umidade e a perda de 6g para a análise do IA foram desprezados para fins de cálculo de rendimento final.

4.7 CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

O perfil dos ácidos graxos presentes no biodiesel e o cálculo do Teor de Ésteres foi determinado de acordo com a Norma DIN EN 14103/2003, pesando aproximadamente 0,3 g de amostra que é dissolvida em 3 mL de solução de padrão interno C17 (heptadecanoato de metila) em concentração 10,576 mg/mL em heptano. Os dados do cromatógrafo seguem na TABELA 9:

TABELA 9 – CONDIÇÕES DA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO BIODIESEL

Modelo	Thermo Scientific Trace 1310
Coluna	Zebtron Zb-max 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Temperatura forno/coluna	60 °C, 2 min + 15 °C/min até 180 °C + 5 °C/min até 240 °C, 10 min.
Gás de arraste	Nitrogênio, com fluxo 1 mL/min
Temperatura do detector (°C)	250
Modo de injeção	CT split, razão split 1:50, 1 µL volume de injeção
Temperatura injetor (°C)	260

FONTE: O Autor (2020).

A partir dos dados obtidos pela cromatografia gasosa pôde-se estimar o teor de ésteres considerando que os picos foram selecionados em comparação com pesquisas de produção de biodiesel, utilizando os mesmos óleos do presente estudo, as tabelas a seguir foram utilizadas para a comparação.

TABELA 10 – PERFIL COMPOSICIONAL DO ÓLEO RESIDUAL DE SOJA.

Perfil composicional óleo residual de soja				
Ácido Graxo	Autor			
	Banani (2015)	Lima Neto et al. (2012)	Rashid et al. (2008b)	Delatorre, Rodrigues e Aguiar (2011)
C16:0 Palmítico	15,86	10,3	11	2,3-11
C18:0 Esteárico	4,87	4,7	4	2,4-6
C18:1 (E) Oleico	29,83	22,5	23,4	23,5-31
C18:2 (Z,Z) Linoleico	28,85	54,1	53,2	49-51,5
C18:3 (Z,Z,Z) Linolênico	2,49	8,3	7,8	2-10,5

FONTE: O Autor (2020).

TABELA 11- PERFIL COMPOSICIONAL DO ÓLEO DE GIRASSOL.

Perfil composicional óleo de Girassol						
Ácido Graxo	Autor					
	Lima Neto et al. (2012)	Correia, Araújo e Paulo (2014)	Delatorre, Rodrigues e Aguiar (2011)	Rashid et al. (2008b)	Fadairo et al. (2018)	Rashid et al. (2008b)
C16:0 Palmítico	6	4	3,6-6,5	6,4	6,08	7
C18:0 Esteárico	5,9	1,47	1,3-3	4,5	3,26	3,5
C18:1 (E) Oleico	16,1	49,02	14-43,3	24,9	16,9	33,1
C18:2 (Z,Z) Linoleico	71,4	45,35	44-68	63,8	73,7	55,2
C18:3 (Z,Z,Z) linolenico	0,6	<0,11	-	<1	0	<1

FONTE: O Autor (2020).

TABELA 12 - PERFIL COMPOSICIONAL DO ÓLEO DE CANOLA.

Perfil composicional óleo de Canola				
Ácido Graxo	Autor			
	Rashid et al. (2008b)	Lima Neto et al. (2012)	Lee et al. (2010)	Raman et al. (2019)
C16:0 Palmítico	3,6	3,9	4	4,6
C18:0 Esteárico	1,5	3,1	2	3,2
C18:1 (E) Oleico	61,6	60,2	62	60,7
C18:2 (Z,Z) Linoleico	21,7	21,1	22	20,5
C18:3 (Z,Z,Z) Linolênico	7,8	11,1	10	9,3

FONTE: O Autor (2020).

TABELA 13 - PERFIL COMPOSICIONAL DO ÓLEO DE NABO.

Ácido graxo	Perfil composicional óleo de Nabo			
	Autor			
	Brás et al. (2014)	Cremonoz et al. (2013)	Ávila e Sodré (2012)	Valle et al. (2009)
C14:0 Mirístico	-	6	6	-
C16:0 palmitico	5,2	7,9	7,9-10,0	8,1
C18:0 estearico	2,3	3,1	2,2-3,1	3
C 18:1 cis -9	-	1,4	1,4	-
C18:1 (E) oleico	3,9	29,1	4,5-29,1	34,5
C18:2 (Z,Z) linoleico	16,6	16,3	4,5-16,3	22,4
C18:3 (Z,Z,Z) linolenico	12	12,7	12,7	15,5
C:20 Araquídico	-	8,2	0,97-8,2	1
C22:0 Behênico	-	14,1	14,1	-
C22:1 Erucico	15,7	1,2	1,2-16,3	15,4

FONTE: O Autor (2020).

O cálculo do teor de ésteres é expresso como fração mássica em percentagem a partir de:

$$C = \frac{(\Sigma A) - AEI}{AEI} \times \frac{CEI - VEI}{m} \quad (6)$$

Onde:

C = Porcentagem de ésteres (%m/m);

ΣA = Somatório das áreas de todos os picos revelados no ensaio;

AEI = Área referente ao padrão interno;

CEI = Concentração do padrão interno (mg/ml);

VEI = Volume do padrão interno (ml);

m = massa da amostra (mg).

Foi comparado a % da área dos picos mais evidentes nas amostras deste trabalho com demais pesquisas, a fim de estimar a % de ésteres metílicos em cada biodiesel proveniente das duas rotas de pré-tratamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Como os óleos de canola, nabo e girassol não passaram por nenhum tipo de processo de refino, bem como o óleo de soja degradado pelo processo de fritura, é de suma importância a caracterização desses óleos para obter análises que apresentam dados de qualidade de matéria-prima.

Através desses resultados é possível determinar as etapas de pré-tratamento que serão necessárias. Os parâmetros avaliados nessa etapa foram IA, Teor de AGL, Densidade e Umidade e os resultados estão expressos na TABELA .

TABELA 14 – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DAS MATÉRIAS PRIMAS *IN NATURA*.

Óleo	IA (mgKOH.g ⁻¹)	Teor de AGL (%)	Teor de Água (ppm)	Densidade g.cm ⁻³
Nabo	20,25	10,19	1914,95	0,92
(DP*)	(0,94)	(0,47)	(865,93)	(0,01)
Girassol	12,51	6,29	1041,15	0,92
(DP)	(0,35)	(0,17)	(66,92)	(0,01)
Canola	11,46	5,76	1755,61	0,94
(DP)	(1,02)	(0,51)	(260,73)	(0,01)
Residual de soja	12,32	6,19	1100,50	0,93
(DP)	(0,62)	(0,31)	(65,49)	(0,01)

*Desvio padrão

FONTE: O Autor (2020).

O processo de produção de biodiesel com metanol e hidróxido de sódio como catalisador, requer um valor baixo de IA. Reações paralelas desencadeadas pelo elevado teor de AGL presente na matéria prima, comprometem a efetividade da reação pelo consumo da base (KNOTHE, 2005; DELATORRE; RODRIGUES; AGUIAR, 2011).

De acordo com Ramos, Kothe e Aparecida (2017), para que a matéria-prima seja considerada viável para a fabricação de biodiesel, seu IA não deve exceder 3

mgKOH.g⁻¹. O óleo de nabo apresentou um IA de 20,25 mgKOH.g⁻¹, sendo este, o mais degradado. Com isso, todos os óleos utilizados nesse trabalho, comprometerão a reação de transesterificação metílico-alcálica, necessitando de pré-tratamento.

O teor de AGL foi determinado no intuito de estabelecer os parâmetros para a neutralização conforme a metodologia da EMBRAPA (2015). O volume de NaOH e a temperatura da reação para cada óleo bruto são expressos na TABELA 15.

TABELA 15 - VOLUME DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO E TEMPERATURA UTILIZADA NA NEUTRALIZAÇÃO.

ÓLEO	% AGL	VOLUME DE NaOH 1,5 M (mL)	TEMPERATURA (°C)
NABO	10,19	12	55
GIRASSOL	6,29	10	55
CANOLA	5,76	10	55
RESIDUAL DE SOJA	6,19	10	55

FONTE: O Autor (2020).

Para o óleo de nabo foi adicionado maior volume de NaOH por ser o que apresentou maior teor de AGL. O tempo de reação foi de 35 minutos para todos os óleos neutralizados.

5.2 PRÉ-TRATAMENTO DOS ÓLEOS BRUTOS E RESIDUAL

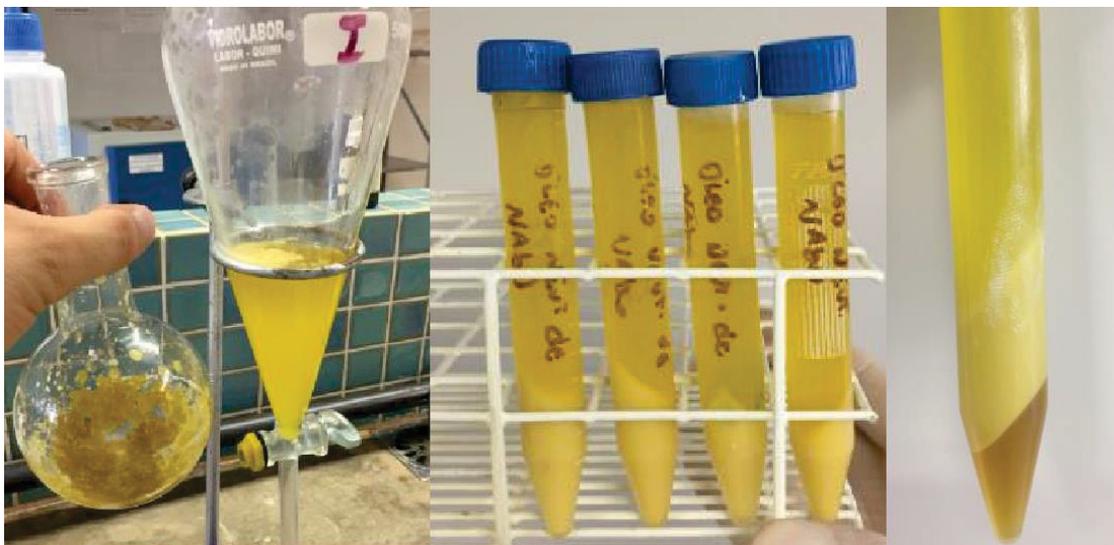
Ambas etapas de pré-tratamento foram propostas para diminuir a acidez dos óleos com a finalidade de melhorar a conversão da reação de transesterificação alcalina.

5.2.1 Procedimento de Neutralização

Nesta etapa, a saponificação dos AGL dificultou a separação de fases entre o óleo neutralizado e a borra de sabão, contudo, as amostras foram segregadas em

tubos falcon e colocadas na centrífuga, a qual separou os compostos. O procedimento da separação resultado da neutralização segue na FIGURA 14:

FIGURA 14 – SEPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA NEUTRALIZADA.



FONTE: O Autor (2020).

A FIGURA 14 mostra a formação de 3 fases no tubo, o que evidencia o óleo na fase superior, sabão na fase intermediária e água mais glicerol na fase inferior, indicando a ocorrência das duas reações em paralelo, tanto a neutralização quanto a saponificação. A massa em gramas dos óleos, antes e depois da neutralização encontram-se na TABELA 16.

TABELA 16 – RENDIMENTO MÁSSICO DOS ÓLEOS NEUTRALIZADOS.

Óleo	Massa antes da Neutralização (g)	Massa após a neutralização (g)	Rendimento mássico (%)
Nabo	79,63	53,73	67,47
Girassol	80,22	66,13	82,43
Canola	81,37	67,39	82,82
Residual de Soja	79,86	66,09	82,75

FONTE: O Autor (2020).

De acordo com Bhosle e Subramanian (2005), a borra de sabão pode conter até 50% de seu peso em óleo neutro, reduzindo o rendimento final do produto. Para

óleos com mais de 5% de AGL, a neutralização causa altas perdas de óleo neutro devido à saponificação e emulsificação (KUMAR et al., 2012).

Nota-se que a neutralização causou perda de massa pelo consumo da grande quantidade de AGL presente na matéria-prima e também por parte do óleo ficar retida no balão junto com a borra de sabão, logo pode-se afirmar que a perda está relacionada com a manipulação do óleo durante o processo.

O óleo de nabo foi a matéria-prima que apresentou menor rendimento mássico sendo este de 67,47%, devido à grande quantidade de AGL presente no óleo que foi neutralizada pela base. O maior rendimento foi encontrado no óleo de Canola, com 82,82%.

5.2.2 Procedimento de esterificação

Os óleos esterificados foram colocados em funis de separação, onde a fase superior é composta por água, catalisador e impurezas (compostos que não participam da reação), a fase inferior, é composta pela mistura de ésteres.

FIGURA 15 – MATÉRIA-PRIMA ESTERIFICADA.



FONTE: O Autor (2020).

As fases foram separadas e a mistura de ésteres foi pesada. A TABELA 177 mostra a massa resultante do processo para todos os óleos bem como seu rendimento mássico em porcentagem.

TABELA 17 – RENDIMENTO MÁSSICO DA ETAPA DE ESTERIFICAÇÃO.

Óleo	Massa de óleo (g)	Massa da mistura de ésteres (g)	Rendimento Mássico (%)
Nabo	81,30	80,72	99,28
Girassol	80,73	79,20	98,10
Canola	81,45	80,90	99,32
Residual de Soja	81,02	79,75	98,43

FONTE: O Autor (2020).

A massa resultante da esterificação foi maior que na neutralização, dando uma margem elevada para produção de biodiesel em relação a etapa anterior. Pode-se perceber a diferença entre a massa resultante de ambos pré-tratamentos para o óleo de nabo por exemplo, obteve massa de 53,7 g tendo rendimento de 67,47% através da neutralização, enquanto o mesmo óleo pré-tratado através da esterificação, a massa de mistura de ésteres obtida foi de 80,72g com rendimento de 99,28%.

Torna-se importante analisar a reação de neutralização, houve o consumo de AGL pela base, causando a redução de massa, enquanto isso a esterificação resultou na conversão de AGL em ésteres.

Hochscheidt et al. (2020) seguiu o mesmo procedimento de pré-tratamento para produção de biodiesel utilizando óleo residual e gordura de frango. Na neutralização obteve um rendimento (%m/m) de 69,68% para óleo residual e 58,85% com gordura de frango. Através da esterificação os resultados obtidos foram respectivamente, 57,77% e 87,66%.

Okullo, Temu e Ogwok (2012) constataram uma perda de 4% em matérias-primas pré-tratadas via esterificação e 20% para neutralização.

Todos os óleos esterificados no presente trabalho apresentaram ótimos rendimentos, sendo o óleo de girassol o menor com 98,10% e a matéria-prima mais beneficiada pela eficiência da reação foi o óleo de canola 99,32%.

6.2.1.1 ÍNDICE DE ACIDEZ DOS ÓLEOS PRÉ-TRATADOS

Como mencionado anteriormente, IA demonstra o grau de degradação da matéria-prima, consequência de processos de armazenagem incorreta ou cocção de alimentos. A porcentagem de redução do IA após os pré-tratamentos mostra a conversão dos AGL (DING; XIA; LU, 2012).

O rendimento da esterificação quantifica a conversão em porcentagem dos AGL em ésteres metílicos, e foi calculado com base nas médias dos IA da mistura de ésteres (WANG et al., 2006).

O IA médio das matérias-primas após a neutralização e esterificação estão expressos na TABELA 18.

TABELA 18 – ÍNDICE DE ACIDEZ E PORCENTAGEM DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES NEUTRALIZADOS E ESTERIFICADOS.

Óleo	IA dos óleos in natura	IA após a Neutralização (mgKOH.g ⁻¹)	% AGL Neutralizados	IA após a Esterificação (mgKOH.g ⁻¹)	% AGL Esterificados
Nabo (DP)	20,25 (0,94)	3,82 (0,59)	81,13	0,57 (0,13)	97,18
Girassol (DP)	12,51 (0,35)	0,95 (0,36)	92,37	0,57 (0)	95,44
Canola (DP)	11,46 (1,02)	1,24 (0,13)	89,17	0,86 (0,13)	92,49
Residual de soja (DP)	12,32 (0,62)	1,81 (0,36)	85,27	0,57 (0)	95,37

FONTE: O Autor (2020).

Ambos os pré-tratamentos reduziram consideravelmente o IA das matérias-primas. O IA considerado padrão para matérias-primas destinadas à produção de biodiesel é de 3 mg KOH.g⁻¹ (SILVA et al., 2013; RAMOS; KOTHE; APARECIDA, 2017). O óleo bruto de nabo apresentou acidez de 3,82 mg KOH.g⁻¹ após a neutralização, o maior valor dentre todos os óleos submetidos aos pré-tratamentos.

O desempenho de todos os óleos brutos foi satisfatório na transesterificação, onde os AGL restantes do óleo de nabo não interferiram no desempenho da reação em relação ao consumo do catalisador gerando sabão.

Comparando os dois métodos, a esterificação obteve melhor eficiência que a neutralização, mas essa também obteve bom desempenho, tornando as matérias-primas brutas de baixa qualidade aplicáveis à transesterificação metílico-alcalina.

5.3 PROCEDIMENTO DE TRANSESTERIFICAÇÃO HOMOGÊNEA ALCALINA

Os óleos pré-tratados foram submetidos à reação de transesterificação e acondicionados em funis de separação. Na fase superior encontra-se o biodiesel e na fase inferior, a glicerina. Conforme a FIGURA 16.

FIGURA 16 – MATÉRIA-PRIMA PRÉ-TRATADA TRANSESTERIFICADA.



FONTE: O Autor (2020).

Não houve dificuldade na separação das fases glicerina (fase escura) - biodiesel (fase clara), também não ocorreu a formação de sabão durante a reação evitando o consumo do catalisador. Tanto a fase inferior (glicerina) quanto a superior (biodiesel), foram pesadas e o resultado está expresso na TABELA 19. Considerando-se a perda de aproximadamente 6g de cada amostra para análise de IA:

TABELA 19 – MASSA RESULTANTE DE BIODIESEL.

Óleo	Rota de pré-tratamento	Massa óleo pré tratado (g)	Massa de metanol e catalisador (g)	Massa Biodiesel (g)	Massa Glicerol (g)	Perda de massa no processo (g)
Nabo		47,53	11,13	36,72	14,95	6,99
Girassol		60,08	14,31	44,89	26,88	2,62
Canola	Neutralização	61,26	14,31	55,42	13,97	6,18
Residual de Soja		60,09	14,31	51,50	16,6	6,3
Nabo		74,52	17,14	60,97	25,81	4,88
Girassol		73,18	16,79	66,49	15,34	8,14
Canola	Esterificação	74,81	17,18	62,37	23,38	6,24
Residual de Soja		73,61	16,92	64,06	21,49	4,98

FONTE: O Autor (2020).

A perda de massa decorreu-se da manipulação das amostras durante o experimento, deixando resíduo no funil de separação e também em béqueres.

Todas as amostras resultantes do processo de transesterificação do óleo esterificado apresentaram maior massa em relação a neutralização, sendo o biodiesel do óleo esterificado de girassol, a amostra com maior massa (66,49 g). A matéria-prima que apresentou menor massa de biodiesel resultante para a neutralização foi o óleo de nabo (36,72 g). Fato este atribuído ao melhor desempenho da reação de esterificação, uma vez que os ésteres gerados por essa etapa contabilizam na produção de biodiesel.

5.4 PARÂMETROS DE QUALIDADE

Após separado da glicerina, o biodiesel foi lavado e em seguida aquecido, a FIGURA 17 ilustra a etapa de lavagem do biodiesel de óleo de nabo esterificado e neutralizado para retirar o excesso de base e impurezas.

FIGURA 17 – LAVAGEM DO BIODIESEL.



FONTE: O Autor (2020).

De acordo com o Apêndice 2, consta na ANP 07/2008 (ANP, 2015) que o biodiesel deve estar límpido e isento de impurezas, ou seja, o aspecto visual influencia na qualidade do biodiesel, considerando esse fator e tal como as duas figuras, todas as amostras provenientes da esterificação apresentaram uma coloração mais turva em relação às da neutralização.

Torna-se difícil a avaliação do impacto ambiental causado por esse tipo de efluente em consequência da variedade de compostos presentes na matéria-prima, reagentes (metanol ou etanol), produtos e subprodutos do processo (glicerina e sabão), logo, tornam-se necessário o tratamento antes do descarte (GRANEIRO, 2009).

Costa, Conceição e Silva (2016), realizaram a caracterização do efluente gerado na purificação do biodiesel produzido através da transesterificação metílico-alcalina de óleo de girassol refinado, efetuando 4 lavagens sendo, os parâmetros avaliados, pH, turbidez, sólidos totais e teor de óleos e graxas e constataram que a partir da 4ª lavagem o efluente enquadra-se nos padrões do CONAMA para descarte.

Na primeira lavagem para o biodiesel neutralizado de óleo de nabo e canola, não apresentaram impurezas, visto que a coloração turva da primeira lavagem do biodiesel esterificado confirma a presença de sais de NaOH em ambas amostras. As amostras que apresentaram a fase aquosa turva, foram lavadas até que a água ficasse límpida, tal fator ocasionou a perda de massa evidenciado pela TABELA 20:

TABELA 20 – PERDA DE MASSA POR LAVAGEM.

Óleo	Rota de pré-tratamento	Massa de biodiesel antes da lavagem (g)	Massa de biodiesel após a lavagem (g)	Perda de massa (%)
Nabo		36,72	35,46	3,43
Girassol		44,89	42,59	5,12
Canola	Neutralização	55,42	53,89	2,76
Residual de Soja		51,50	48,90	5,05
Nabo		60,97	55,82	8,45
Girassol		66,49	60,57	8,90
Canola	Esterificação	62,37	57,40	7,97
Residual de Soja		64,06	57,06	10,92

FONTE: O Autor (2020).

O biodiesel neutralizado de canola apresentou menor perda de massa 2,76%, visto que não foram necessárias mais que uma lavagem, já o biodiesel proveniente de óleo residual de soja esterificado, foi o que apresentou maior perda de massa (10,92%), também foi o biodiesel que necessitou de mais lavagens.

Após pesado, o biodiesel foi submetido às análises de IA, teor de água e densidade, todas realizadas em triplicata. A média dos parâmetros físico-químicos do biodiesel estão presentes na TABELA 21.

TABELA 21 – CARACTERÍSTIAS FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL.

Biodiesel	Rota de pré-tratamento	IA (mg KOH.g ⁻¹)	Teor de água (ppm)	Densidade (g.cm ⁻³)
Nabo		0,47	1201,58	882,43
(DP)		(0,13)	(306,50)	(3,85)
Girassol		0,57	1264,73	882,41
(DP)		(0,13)	(146,30)	(1,59)
Canola	Neutralização	0,67	1087,04	884,92
(DP)		(0)	(67,18)	(0,12)
Residual de Soja		0,47	1587,63	885,74
(DP)		(0)	(850,78)	(1,44)
Nabo		0,28	1408,64	884,06
(DP)		(0)	(82,17)	(0,75)
Girassol		0,28	3087,93	880,66
(DP)		(0)	(159,12)	(2,18)
Canola	Esterificação	0,28	3265,67	882,22
(DP)		(0)	(178,94)	(1,21)
Residual de Soja		0,28	3059,97	886,12
(DP)		(0)	(112,87)	(1,26)

FONTE: O Autor (2020).

Dentre os resultados apresentados de IA, o biodiesel produzido a partir dos óleos esterificados, apresentaram IA abaixo de 0,5 mg KOH.g⁻¹ enquadrando-se nos parâmetros de qualidade (Apêndice 2). O IA para o biodiesel obtido a partir da matéria-prima neutralizada, obtiveram menores valores para os óleos residual de soja e nabo.

Os valores de Teor de água ficaram acima do esperado para todos os óleos pré-tratados, uma vez que o valor estipulado pela ANP 07/2008 permite que o biodiesel contenha no máximo 500 ppm. Esse fato pode estar ligado à ineficiência do processo de aquecimento.

O biodiesel esterificado apresentou maior teor de umidade em todas as amostras isso pode ser decorrente das sucessivas lavagens para retirada do excesso de base e impurezas.

Os resultados obtidos para densidade estão todos de acordo com as especificações estabelecidas pelas normas (Apêndice 2). Visto que o biodiesel de óleo residual de soja esterificado foi o que apresentou maior densidade tendo um valor de $886,12 \text{ g.cm}^{-3}$ e a menor densidade $880,66 \text{ g.cm}^{-3}$ medida para o biodiesel de óleo de girassol esterificado.

Vieira et al. (2018) também teve dificuldades para retirar a umidade de seu produto final que passou por pré-tratamento de esterificação, deixando evidente em sua pesquisa a ineficiência do processo de aquecimento para retirar umidade, diferente de Camargo et al. (2017) que, além do aquecimento filtrou o biodiesel em Na_2SO_4 no intuito de reduzir o teor de água.

Torna-se importante corroborar dados obtidos por Okullo, Temu e Ogwok (2012), que comparou a produção de biodiesel através de óleos brutos neutralizados com NaOH e não-neutralizados, onde o produto final sem pré-tratamento não atingiu o padrão de qualidade para IA, o que comprova a eficiência do método.

5.5 RENDIMENTO FINAL DE BIODIESEL

O rendimento foi empregado para avaliar a massa de biodiesel resultante de ambas as rotas de pré-tratamento, e o resultado segue na TABELA 22.

TABELA 22 – RENDIMENTO FINAL DE BIODIESEL.

Biodiesel	Pré- tratamento	Massa de Óleo Inicial (g)	Massa de Biodiesel após a lavagem (g)	Rendimento (%m/m)
Nabo	Neutralização	79,63	35,46	44,53
Girassol		80,22	42,59	53,09
Canola		81,37	53,89	66,22
Residual de Soja		79,86	48,90	61,23
Nabo	Esterificação	81,30	55,82	68,65
Girassol		80,73	60,57	75,03
Canola		81,45	57,40	70,47
Residual de Soja		81,02	57,06	70,43

FONTE: O Autor (2020).

A perda de massa durante o processo de pré-tratamento pode gerar prejuízo em escala industrial. Ressaltando que a rota de pré-tratamento via esterificação apresentou melhor desempenho em todas as amostras. O óleo de girassol exibiu melhor rendimento sendo este de 75,03% e o óleo de nabo o pior, 68,65%.

Na neutralização, o óleo de nabo apresentou menor rendimento, com 44,53%. Para o mesmo procedimento, o óleo de canola teve melhor desempenho, rendendo 66,22% de biodiesel.

Kombe et al. (2012) empregou a transesterificação metílico-alcálica comparando o rendimento mássico a partir do produto obtido pela neutralização (óleo neutralizado) e esterificação (óleo esterificado), e o rendimento foi de 94% e 96% respectivamente.

Okullo, Temu e Ogwok (2012) também comparou o rendimento mássico de óleos neutralizados em relação à massa inicial de óleo, obtendo 76% de biodiesel a partir de óleo bruto de pinhão-mansão enquanto para o mesmo óleo neutralizado, o rendimento foi de 91%. O óleo bruto de mamona neutralizado apresentou rendimento de 61%, já o beneficiado rendeu 76%.

Contudo, fica evidente a importância dos métodos de pré-tratamento, conforme os dados obtidos, em termos de rendimento, o biodiesel resultante da esterificação não apresentou grande diferença entre as amostras, com aproximadamente 5%. Na neutralização, a relação dos AGL presentes nas amostras e o rendimento de biodiesel são inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior a % AGL, menor o rendimento mássico.

5.6 PERFIL COMPOSICIONAL DOS ÁCIDOS GRAXOS.

O método de análise para a quantificação de ésteres através da cromatografia gasosa foi estipulado pela ANP em 2008, fixando um valor de 96,5% como limite mínimo de teor de ésteres (MARQUES et al., 2010).

O perfil composicional dos ácidos graxos varia de acordo com o tipo de cultivo ao qual foram submetidas culturas, porém, esse perfil não deve variar do óleo para o biodiesel (OLIVEIRA et al., 2013).

Na cromatografia, os compostos são separados de acordo com suas propriedades físicas que estão diretamente ligadas ao tempo de permanência na

coluna cromatográfica. Com isso, entende-se que os mesmos compostos de amostras diferentes, sejam detectados no mesmo tempo para as mesmas condições de análise (CHIARADIA; COLLINS; JARDIM, 2008).

Em todos os cromatogramas do presente trabalho, o C17 (heptadecanoato de metila) é encontrado com tempos muito aproximados, sendo testes na faixa dos 15,5 min sendo que a maioria dos demais picos foram detectados entre os tempos de 15 e 25 min.

Para os óleos de girassol, canola e residual de soja, os picos com áreas maiores foram detectados entre 18 e 19 min, para ambas rotas de pré-tratamento. O óleo de nabo apresentou para ambas as rotas, picos com áreas maiores nos tempos de 18 e 24 min.

No Apêndice 3 encontram-se os cromatogramas dos biodieseis submetidos às duas rotas de pré-tratamento. Nota-se que o único pico identificado pelo cromatograma foi o C17, os demais foram determinados em comparação com autores que, em seus trabalhos, conseguiram identificar e validar o perfil composicional de suas matérias-primas bem como do biodiesel.

Através da área relativa de cada pico é possível obter a contribuição em porcentagem de cada éster de ácido graxo presente no biodiesel (MARQUES et al., 2010). Baseando-se na composição graxa encontrada pelos autores nas tabelas elencadas na metodologia, é possível interpretar os principais ésteres de ácidos graxos presentes nas amostras de biodiesel.

De acordo com os 5 principais ácidos graxos encontrados na bibliografia, o éster de ácido graxo (*Fatty Acid Methyl Ester* – FAME) que tem maior contribuição na composição do óleo residual de soja, é o linoleato de metila seguido do oleato de metila, palmitato de metila, linolenato de metila e estereato de metila.

Tanto para o biodiesel de óleo residual de soja neutralizado, quanto para o esterificado, a porcentagem da área relativa dos picos 4 e 5 estão na faixa encontrada na literatura, podendo estimar que o pico 4 é o oleato de etila, assim como o 5 corresponde ao linoleato de metila. Os demais não podem ser estimados com tanta certeza pois correspondem aos teores muito próximos comparados aos da literatura.

O perfil composicional dos ácidos graxos do óleo que darão origem aos FAME do óleo de girassol, coincidem em relação aos do óleo de soja, sendo os principais FAME que compõe o biodiesel de óleo de girassol o linoleato de metila, oleato de

metila, palmitato de metila, estereato de metila e uma pequena quantidade de linolenato de metila, ou seja, os mesmos ésteres, porém com contribuições diferentes.

Nota-se que os principais ácidos graxos do óleo/biodiesel de canola, não diferem dos encontrados na soja/fritura e girassol.

O perfil composicional que apresenta a maior variedade de ácidos graxos é do óleo de nabo. De acordo com os autores citados na metodologia, o perfil composicional dessa cultura varia de 6 a 10 FAME, estando ordem decrescente de contribuição o oleato de metila, linoleato de metila, linolenato de metila, erucato de metila e palmitato de metila.

5.7 TEOR DE ÉSTERES

De acordo com o Apêndice 2 (ANP 07/2008 e EM 14214), o biodiesel deve apresentar no mínimo 96,5% de ésteres em sua composição. Para o cálculo de rendimento foram considerados os principais ácidos graxos encontrados na literatura, sendo os demais considerados impurezas e os dados estão descritos na TABELA 23:

TABELA 23 – TEOR DE ÉSTERES

Biodiesel	Pré-tratamento	Teor de Ésteres (%m/m)
Nabo		94,56
Girassol	Neutralização	100,09
Canola		97,22
Residual de Soja		97,23
Nabo		92,03
Girassol	Esterificação	90,93
Canola		100,25
Residual de Soja		96,60

FONTE: O Autor (2020).

De acordo com a metodologia comparativa utilizada para estimar teor de ésteres presente nas amostras, 5 dos 8 biodieseis apresentam-se em conformidade com o padrão de qualidade tendo destaque para o biodiesel de óleo bruto de girassol neutralizado com 100% de conversão e o biodiesel de óleo bruto de canola

esterificado, também com 100%. A EN 14103, estabelece que o valor não ultrapasse 100,8%, e adverte que seja conferido a pureza do padrão interno caso ocorra o excedente na porcentagem de ésteres.

A neutralização teve melhor desempenho nesse parâmetro, o qual torna-se primordial. O óleo de nabo não atingiu a conversão necessária para enquadrar-se nas especificações em ambos processos de beneficiamento, devido seu estado crítico em relação a sua acidez alta, porém ficou muito próximo de atingir o mínimo estipulado pela regulamentação.

Camargo et al., (2017) realizou o pré-tratamento via esterificação ácida seguido de transesterificação alcalina do óleo residual de soja, variando em 4 níveis a concentração do catalisador, tempo de reação e razão molar utilizando etanol, obtendo conversão média de 96,83% com razão molar 13:1, tempo de reação de 4 horas com 1,5% de catalisador.

Vieira et al. (2018) realizou esterificação ácida seguida de transesterificação básica com óleo bruto de castanha-do-Pará. Na primeira etapa foi utilizado a razão molar (metanol:óleo) de 6:1, 2,0% de H_2SO_4 com tempo de 3 horas. Na segunda, foi utilizado a razão molar 6:1, 0,8% de catalisador durante 90 minutos, obtendo conversão de 98% em ésteres metílicos.

Pereira et al., (2016) utilizou a etapa de neutralização do óleo bruto de moringa com 50 mg de $NaOH.g^{-1}$ de óleo e em seguida realizou a transesterificação com razão molar metanol:óleo de 6:1, 0,8% de catalisador a 60 °C por 60 min, obtendo um teor de ésteres de 98,23%.

6 CONCLUSÃO

A caracterização inicial da matéria-prima evidenciou a necessidade de beneficiamento, uma vez que os Índices de Acidez de todos os óleos ficaram acima de 3 mgKOH.g^{-1} , foram propostas duas rotas de pré-tratamento, a esterificação e neutralização.

Ambos pré-tratamentos foram tecnicamente eficientes pois o IA dos óleos reduziram, a porcentagem de AGL neutralizados e esterificados permaneceram acima de 80%, atingindo valores aceitáveis e garantindo um ótimo desempenho no processo de transesterificação alcalina.

O rendimento mássico foi maior na esterificação, atingindo valores acima de 98%, já na neutralização atingiu no máximo 82%. Em contrapartida o biodiesel neutralizado, necessitou somente de uma etapa de lavagem, que proporcionou menor perda que o esterificado. Com isso, torna-se válido considerar que, quanto mais etapas de lavagem, maior é a geração de efluentes quando produzido em escala industrial.

Os parâmetros de IA e densidade dos biodieseis ficaram dentro dos padrões de qualidade descritos no Apêndice 2 para ambas as rotas de pré-tratamento. Já o teor de umidade, não atingiu o padrão de qualidade, tanto para o produto final esterificado, quanto para o neutralizado, porém este último apresentou menor valor médio para umidade em todas as amostras.

Com relação ao rendimento final do biodiesel, o óleo bruto de nabo proporcionou menor valor (44%), já o biodiesel de canola apresentou maior valor (66%). Todos os biodieseis provenientes da etapa de esterificação apresentaram maior rendimento final que os neutralizados, destacando-se o biodiesel de girassol com 75%.

Dentre as 8 amostras, 5 ficaram com teor acima de 96,5%, sendo estes os biodieseis provenientes de óleo bruto de girassol, canola e residual neutralizados e canola e residual esterificados.

Por fim, considerando todos os parâmetros apresentado, o rendimento de produto final deve ser considerado o fator mais importante no desempenho das duas rotas de pré-tratamento, visto que procedimentos podem ser melhorados em termos de umidade.

Sendo assim, a esterificação catalisada por ácido obtém o melhor desempenho. Matérias-primas com elevado IA prejudicam o rendimento final Neutralização, resultando numa massa reduzida para ser transesterificada.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar blendas de óleos refinados já utilizados pela indústria, com matérias-primas de baixa qualidade.

Avaliação econômica do emprego de culturas de baixa qualidade pré-tratadas para produção de biodiesel.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, 26 de ago. 2015.

_____. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2020. **Agência Nacional De Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis (ANP)**. Brasília, 29 jun. 2020. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/5809-anuario-estatistico-2019#Apresenta%C3%A7%C3%A3o>>. Acesso em: 17 ago. 2020.

ANDRIANASOLO, F. N.; DEBAEKE, P.; CHAMPOLIVIER, L.; MAURY, P. Analysis and modelling of the factors controlling seed oil concentration in sunflower: a review. **Oilseeds & fats Crops and Lipids**, Les Ulis, v. 23, n. 2, p. 1-12, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS (ABIOVE). **Estatísticas**. Disponível em: <<https://abiove.org.br/estatisticas/>>. Acesso em: 17 ago. 2020.

ASHBY, R. D.; SOLAIMAN, D. K. Y.; STRAHAN, G. D. Efficient Utilization of Crude Glycerol as Fermentation Substrate in the Synthesis of Poly (3-hydroxybutyrate) Biopolymers. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 88, n. 7, p. 949-959, 14 fev. 2011.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 16, n. 5, p. 3456-3470, jun. 2012.

ÁVILA, R. N. A.; SODRÉ, J. R. Physical–chemical properties and thermal behavior of fodder radish crude oil and biodiesel. **Industrial Crops And Products**, [s.], v. 38, p. 54-57, jul. 2012.

BANANI, R. Waste Frying Oil with High Levels of Free Fatty Acids as one of the prominent sources of Biodiesel Production. **J. Mater. Environ. Sci.**, La Marsa, v. 4, n. 6, p. 1178-1185, 27 set. 2015.

BELLAVER, Claudio; ZANOTTO, Dirceu L.. **PARÂMETROS DE QUALIDADE EM GORDURAS E SUBPRODUTOS PROTÉICOS DE ORIGEM ANIMAL**. 2004. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/parametros_qualidade_gorduras_e_subprodutos_proteicos_de_origem_animal_000fyrf0t6n02wx5ok0pvo4k33hlhtkv.pdf. Acesso em: 05 jan. 2021.

BERGMANN, J. C.; TUPINAMBÁ, D. D.; COSTA, O. Y. A.; ALMEIDA, J. R.; BARRETOA, B. F.. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 21, p. 411-420, maio 2013.

BERRIOS, M. SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, n. 3, p. 459-465, nov. 2008.

BHOSLE, B. M.; SUBRAMANIAN, R. New approaches in deacidification of edible oils - a review. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 69, n. 4, p. 481-494, ago. 2005.

BOHLOULI, A.; MAHDAVIAN, L. Catalysts used in biodiesel production: a review. **Biofuels**, [s.l.], p.1-14, 10 fev. 2019.

BOTTON, V.; RIVA, D.; SIMIONATTO, E. L.; WIGGERS, V. R.; ENDER, L.; MEIER, H. F.; BARROS, A. A. C. Craqueamento termo-catalítico da mistura de óleo de fritura usado-lodo de estamperia têxtil para a produção de óleo com baixo índice de acidez. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 677- 682, 2012.

BRADFORD, H. This report contains assessments of commodity and trade issues made by USDA staff and not necessarily statements of official U.S. government policy. USDA Foreign Agricultural Service. **Biofuels 2019**, 2019. Disponível em: <https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/report/downloadreportbyfilename?filename=Biofuels%20Annual_Ottawa_Canada_8-9-2019.pdf>. Acesso em: 17 ago. 2020.

BRÁS, P.; POSSENTI, R. A.; BUENO, M. S.; CANOVA, E. B.; SCHAMMAS, E. A. Avaliação nutricional de coprodutos da extração de óleos vegetais em dieta de ovinos. **Boletim de Indústria Animal**, [s.l.], v. 71, n. 2, p. 160-175, 2014.

BRASIL. Lei nº 11.907, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 jan. 2005. Seção 1, p. 1.

BUTTGEN, K. H., LINDEMANN, M., KUBERSKY, H. P., WOLLMANN, G.; FALKOWSKI, J.; Verfahren zur Herstellung von Fettsauremethylestern. **German Patent**, 1999.

CAMARGO, R. P. L.; COSTA, D. C.; SIQUEIRA, A. J; ALVES, M. I. R.; ANTONIOSI FILHO, N. Produção de Biodiesel Etilico de Óleos e Gorduras de Fritura Residuais Via Esterificação Ácida Seguida de Transesterificação Alcalina. **Fronteiras: Journal of Social, Technological and Environmental Science**, [s.l.], v. 6, n. 3, p. 19-44, 2 fev. 2017.

CAI, Z.Z.; WANG, Y.; TENG, Y. L.; CHONG, K. M.; WANG, J. W.; ZHANG, J. W.; YANG, D. P. A two-step biodiesel production process from waste cooking oil via recycling crude glycerol esterification catalyzed by alkali catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 137, p. 186-193, set. 2015.

CAO, P.; DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, A. Y. High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 32, n. 11, p.1028-1036, nov. 2008.

CASSOL, H. L. G.; MELO, L. C.; MENDES, F. S.; FONSECA, R.; SANQUETTA, C. R. Redução de emissões de CO₂ pela produção de biocombustíveis a partir de óleo de dendê na Amazônia brasileira. **Floresta**, Curitiba, v. 1, n. 46, p.135-144, 2016.

CÉSAR, J.; PAOLI, M. A.; ANDRADE, J. C. A Determinação da Densidade de Sólidos e Líquidos. **Chemkeys**, Campinas, v. 02, n. 01, p. 1-8, jul. 2004.

CÉSAR, A. S.; CONEJERO, M. A.; RIBEIRO, E. C. B.; BATALHA, M. O. Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil. **Renewable Energy**, v. 133, p. 1147-1157, abr. 2019.

CHIA, S. R.; MASTIGAR, K. W.; SHOW, P. L.; YAP, Y. J.; ONG, H. C.; LING, T. C.; CHANG, J. Analysis of Economic and Environmental Aspects of Microalgae Biorefinery for Biofuels Production: A Review. **Biotechnology Journal**, p. 1-10, 2018.

CHONGKHONG, S.; TONGURAI, C.; CHETPETTANANONDH, P. BUNYAKAN, C. Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, p. 563-568, 2007.

CHONGKHONG, S. **A Review of FFA Esterification for Biodiesel Production**. 2012. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/317011034_A_Review_of_FFA_Esterification_for_Biodiesel_Production>. Acesso em: 26 jun. 2020.

CINTRA, J. S. A.; PORTELA, M. N.; SILVANY, T. C. C.; PEDROZA, G. A. G.; SANTOS, L. C. L.; LOBATO, A. K. C. L. Influência do tempo de reação na produção de biodiesel via catálise heterogênea. **Holos**, v. 1, p 195-204, jul. 2017.

COÊLHO, J. D.; XIMENEZ, L.F. Complexo Soja. **Banco do Nordeste**, [s. l.], v. 5, n. 131, p. 1-8, jul. 2020.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento da safra brasileira - grãos**. Brasília, 2020. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos/item/download/30348_aa345b3df6694e420f12eedc8ffb970d>. Acesso em: 17 ago. 2020.

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA (CNPE). Resolução nº 16, de 2 de outubro de 2018. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, 30 de out. 2018.

- CORREIA, I. M. S.; ARAÚJO, G. S.; PAULO, J. B. A. Avaliação das potencialidades e características físico-químicas do óleo de Girassol (*Helianthus annuus L.*) e Coco (*Cocos nucifera L.*) produzidos no Nordeste brasileiro. **Scientia Plena**, Natal, v. 10, n. 03, p. 1-7, mar. 2014.
- CORSINI, M. S.; JORGE, N.; MIGUEL, A. M. R. O.; VICENTE, E. Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. **Química Nova**, São José do Rio Preto, v. 31, n. 05, p. 956-961, abr. 2008.
- CREMONEZ, P. A. Nabo forrageiro: do cultivo a produção de biodiesel. **Acta Iguazu**, Cascavel, v. 02, n. 02, p. 64-72, jun. 2013.
- COSTA A. S.; CONCEIÇÃO M. M.; SILVA D. D. Determinação de propriedades físico-químicas de águas de efluentes de biodiesel de girassol. **Educação Ciência e Saúde**, Paraíba, v. 03, n. 02, p. 18-36, jun. 2016.
- DARNOKO, D.; CHERYAN, M. Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. **Aocs**, Urbana, v. 77, n. 12, p.1263-1267, fev. 2000.
- DELATORRE, A. B.; RODRIGUES P. M.; AGUIAR C. de J. Produção de biodiesel: considerações sobre as diferentes matérias-primas e rotas tecnológicas de processos. **Biológicas & Saúde**, [s.l.], v. 1, n. 1, p. 21-47, 24 jun. 2011.
- DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. **Fuel**, [s.l.], v. 87, n. 17-18, p. 3572-3578, dez. 2008.
- DING, J.; XIA, Z.; LU, J. Esterification and Deacidification of a Waste Cooking Oil (TAN 68.81 mg KOH/g) for Biodiesel Production. **Energies**, [s.l.], v. 5, n. 8, p. 2683-2691, 25 jul. 2012.
- DMYTRYSHYN, S. L.; DALAI, A. K.; CHAUDHARI, S. T.; MISHRAA, H. K.; REANEY, M. J. Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 92, n. 1, p.55-64, mar. 2004.
- EMBRAPA SOJA. Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. Londrina: 2015.
- ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 88, n. 5, p. 513-522, maio 2007.
- EUROPEAN STANDARD. Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. EN 14103, 2003.
- FADAIRO, A.; OGUNKUNLE, T.; ASUQUO, V.; OLADEPO, A.; LAWAL, B. Dataset on investigating the effect of sunflower based biodiesel on the rheology of Nigeria waxy crude oil. **Data In Brief**, [s.l.], v. 20, p. 948-953, out. 2018.

FANTINEL, A. L.; FELIX, L. M.; ARTUZO, F. D.; FOGUESATTO, C.; FLORES, Y. R.; JAHN, S. L. Mapeamento tecnológico em biodiesel: pedidos de patente depositados no mundo e Brasil. **Cad. Prospec.**, Salvador, v. 10, n. 2, p.177-189, abr./jun. 2017.

FERNANDES, R. K. M.; PINTO, J. M. B.; MEDEIROS, O. M. Biodiesel a partir de óleo residual de fritura: alternativa energética e desenvolvimento sócio-ambiental. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 18, 2008, Rio Grande do Norte. **Anais...** Rio de Janeiro: Abepro, 2008. p. 01-10.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; LIMA JÚNIOR, L. F. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. **Química Nova**, Curitiba, v. 30, n. 8, p. 2016-2019, 2007.

GAMA, P. E.; GIL, R. A. S. S.; LACHTER, E. R. Produção de biodiesel através de transesterificação *in situ* de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 33, n. 9, p. 1859-1862, 2010.

GRANGEIRO, R. V. T. Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel. 2009. 40 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2009. http://www.biodiesel.gov.br/docs/lei11097_13jan2005.pdf. Acesso em 27 de janeiro de 2021.

GRASSI, M. C. B.; PEREIRA, G. A. G. Energy-cane and RenovaBio: Brazilian vectors to boost the development of Biofuels. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 129, p. 201-205, mar. 2019.

HARIPRASATH, P.; SELVAMANI, S. T.; VIGNESHWAR, M.; PALANIKUMAR, K.; JAYAPERUMAL, D. Comparative analysis of cashew and canola oil biodiesel with homogeneous catalyst by transesterification method. **Materials Today: Proceedings**, [s.l.], v. 16, p. 1357-1362, 2019.

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. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 12, n. 2, p. 325-334, 2020.

KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 101, n. 19, p. 7201-7210, out. 2010.

KEERA, S. T.; SABAGH, S. M. El.; TAMAN, A. R. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. **Fuel**, [s.l.], v. 90, n. 1, p. 42-47, jan. 2011.

KIM, H. J.; KANG, B. S.; KIM, M. J.; PARK, Y. M.; KIM, D. K.; LEE, J. S.; LEE, K. Y. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 93-95, p. 315-320, set. 2004.

KINNAL, N.; SUJAYKUMAR, G.; D'COSTA, S. W.; GIRINKUMAR, G. S. Investigation on Performance of Diesel Engine by Using Waste Chicken Fat Biodiesel. **Iop Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 376, p.1-6, 2018.

KOMBE, G. G.; TEMU, A. K.; RAJABU, H. M.; MREMA, G. D.; High free fatty acid (FFA) feedstock pre-treatment method for biodiesel production. **Proc. 2nd Int. Conf. Adv. Eng. Technol.** p.176-182, 2012.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059-1070, jun. 2005.

KUMAR, M. V.; BABU, A. V.; KUMAR, P. R.; REDDY, S. S. Experimental investigation of the combustion characteristics of Mahua oil biodiesel-diesel blend using a DI diesel engine modified with EGR and nozzle hole orifice diameter. **Biofuel Research Journal**, v. 19, p. 863-871, 2018.

KUSS, V. V.; KUSS, A. V.; ROSA, R. G.; ARANDA, D. A. G.; CRUZ, Y. R. Potential of biodiesel production from palm oil at Brazilian Amazon. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1013-1020, 2015.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. Disponível em: <http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_3_19/analisedealimentosia_l_2008.pdf>. Acesso em: 17 ago. 2020.

KEERA, S.T.; SABAGH, S.M. El; TAMAN, A.R.. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. **Fuel**, [S.L.], v. 90, n. 1, p. 42-47, jan. 2011.

LABIB, T. M.; HAWASH, S. I.; EL-KHATIB, K. M.; SHARAKY, A. M.; DIWANI, G. I.; ABDEL KADER, E. Kinetic study and techno-economic indicators for base catalyzed transesterification of Jatropha oil. **Petrol**, v. 22, n. 1, p. 9–16, 2013.

LEE, J.; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 101, n. 19, p. 7191-7200, out. 2010.

LEE, S. B.; HAN, K. H.; LEE, J. D.; HONG, I. K. Optimum process and energy density analysis of canola oil biodiesel synthesis. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 16, n. 6, p. 1006-1010, nov. 2010.

LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 87, n. 10, p. 883-890, out. 2006.

LIMA NETO, E. G.; SILVA, G. P.; SANTOS, C. M. R.; SILVA, G. F. Estimativa da viscosidade de misturas de biodiesel por métodos de contribuição de grupo. **Exacta**, [s.l.], v. 10, n. 1, p. 101-107, 9 abr. 2012.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOFRANO, R. C. Z. Uma revisão sobre biodiesel. **Revista Científica do Unifae**, São João da Boa Vista, v. 02, n. 02, p. 83-89, jun. 2008.

MA, F.; HANNA, A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 70, n. 1, p.1-15, out. 1999.

MAIONCHI, I. A. **Processo Cavitation** – Inovação em Refino de Óleo de Soja. 28 f. Trabalho de Graduação (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG, 2017.

MARQUES, M. V.; NACIUK, F. F.; MELLO, A. M. S.; SEIBEL, N. M.; FONTOURA, L. A. M. Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno. **Química Nova**, [s.l.], v. 33, n. 4, p. 978-980, 2010.

MELGAREJO, A. M.; DUARTE JÚNIOR, J. B.; COSTA, A. C. T. da; MEZZALIRA, É. J.; PIVA, A. L.; SANTIN, A. Características agronômicas e teor de óleo da canola em função da época de semeadura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [S.L.], v. 18, n. 9, p. 934-938, set. 2014.

MENEGHETTI, S. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Alagoas, v. 5, n. 1, p.63-73, jan. 2013. Disponível em: <<https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1285870/52/ReacaodeTransterificacaoBioDiesel.pdf>>. Acesso em: 21 nov. 2018.

MILAZZO, M. F.; CAVALLARO, F. S.; BART, J. C. J. Sustainable soy biodiesel. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 806-852, 2013.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). Comunicação. **CNPE eleva de 2% para 3% percentual de mistura obrigatória de biodiesel ao óleo diesel**. 14 mar. 2010. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/todas-as-noticias/-/asset_publisher/pdAS9lCdBICN/content/cnpe-eleva-de-2-para-3-percentual-de-mistura-obrigatoria-de-biodiesel-ao-oleo-diesel?inheritRedirect=false>. Acesso em: 17 ago. 2020.

MIRA, M. O. Síntese de biodiesel metílico através da esterificação seguida de transesterificação do óleo extraído das sementes de maracujá (*Passiflora edulis*). **Abq**, Teresina, v. 2, n. 1, p. 12-13, abr. 2016.

MORAIS, F. R.; ROCHA, C. S.; LIMA NETO, E. G. Influência da Temperatura e da Razão Molar na Produção Contínua de Biodiesel. **Scientia Plena**, São Cristóvão, v. 10, n. 9, p. 01-08, out. 2013.

MUSA, I. A. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 21-31, mar. 2016.

NAGAOKA, A. K.; SILVEIRA, M. A. Crescimento, produtividade e plantas daninhas no cultivo de nabo forrageiro em três manejos do solo. **Revista Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 27, n. 4, p. 13-26, dez. 2012.

OKULLO, A.; TEMU, A. K.; OGWOK, P. Physico-Chemical Properties of Biodiesel from Jatropha and Castor Oils. **International Journal Of Renewable Energy Research**, Dar Es Salaam, v. 2, n. 1, p. 45-52, jan. 2012.

OSAWA, Cibele Cristina; GONÇALVES, Lireny Ap. Guaraldo; RAGAZZI, Sidnei. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. **Química Nova**, [S.L.], v. 29, n. 3, p. 593-599, jun. 2006.

PIMENTA, J. L. C. W.; ERHARDT, M.; OLIVEIRA, C. M.; MENECHINE NETO, R.; JORGE, L. M.M. Avaliação da influência da adição de glicerol na etapa de separação de fases da preparação de biodiesel utilizando etanol e óleo de soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 11., 2015, Campinas. **Anais...** Campinas: Unicamp, 2015.

OLIVEIRA, D. M.; ONGARATTO, D. P.; FONTOURA, L. A. M.; NACIUK, F. F.; SANTOS, V. O. B. dos; KUNZ, J. D.; MARQUES, M. V.; SOUZA, A. O.; PEREIRA, C. M. P.; SAMIOS, D. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. **Química Nova**, [s.l.], v. 36, n. 5, p. 734-737, 2013.

OLIVEIRA, R.; BORGES, M. F.; VIEIRA, A. T.; HENRIQUE, M. A. RIBEIRO, E. A. M.; BEZERRA, F. A.; PORTELA, F. M.; PEREIRA, N. R.; ASSUNÇÃO R. M. N.; RUGGIERO, R. Adsorção de contaminantes do biodiesel por fibras de bagaço modificadas na superfície. **Química Nova**, v. 41, n. 2, p.121-128, 2017.

PEREIRA, F. S. G.; BRITO NETO, E. X.; WEI, S.; GALVÃO, C. C.; LIMA, V. F.; SILVA, V. L.; LIMA FILHO, N. M. Production of Methyl Biodiesel Using Purified Oil of Moringa oleífera Lamarck. **Revista Virtual de Química**, Recife, v. 8, n. 3, p. 873-888, abr. 2016.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. Do Óleo de Amendoim ao Biodiesel - Histórico e Política Brasileira para o Uso Energético de Óleos e Gorduras. **Revista Virtual de Química**, Brasília, v. 9, n. 1, p. 01-13, jan. 2017.

PINZI, S; GARCIA, I. L.; LOPEZ-GIMENEZ, F. J. The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications. **Energy & Fuels**, Cordoba, v. 23, n. 01, p. 2325-2341, abr. 2009.

RABONATO, L. C.; AMARAL, R. D. A.; OLIVEIRA, R. S.; FERRARI, R. A.; MORGANO, M. A. Obtenção de óleo, farinha e biodiesel etílico a partir da prensagem a frio de amêndoas de girassol. **Energia na Agricultura**, v. 32, n. 3, p. 309-316, 2017.

RAMAN, L. A.; DEEPANRAJ, B.; RAJAKUMAR, S.; SIVASUBRAMANIAN, V. Experimental investigation on performance, combustion and emission analysis of a direct injection diesel engine fuelled with rapeseed oil biodiesel. **Fuel**, [s.l.], v. 246, p. 69-74, jun. 2019.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; APARECIDA, M. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, Curitiba, v. 9, n. 1, p. 317-369, fev. 2017.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual Química**, Curitiba, v. 3, n. 5, 2011.

RAMOS, M. J.; FERNÁNDEZ, C. M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, A. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 100, n. 1, p. 261-268, jan. 2009.

RASHID, U.; ANWAR, F.; MOSER, B. R.; KNOTHE, G. Moringa oleifera oil: a possible source of biodiesel. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 99, n. 17, p. 8175-8179, nov. 2008.

RASHID, U.; ANWAR, F.; MOSER, B. R.; KNOTHE, G. Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 32, n. 12, p.1202-1205, dez. 2008.

RASHID, W. N. W. A.; UEMERA, Y.; KATSUKI, K.; OSMAN, N. B.; ABDULLAH, B. Synthesis of Biodiesel from Palm Oil in Capillary Millichannel Reactor: Effect of Temperature, Methanol to Oil Molar Ratio, and KOH Concentration on FAME Yield. **Procedia Chemistry**, [s.l.], v. 9, p.165-171, 2014.

ROSSI, G. Z.; BORGES, I. R.; PEREGO T. F.; TOLEDO, V. D. M.; PEREIRA, L. F. P. Análise técnica da produção do biodiesel a partir do óleo de fritura residual. **The journal of engineering and exact scienc.** v. 4 n. 1, p. 1-8, 2018.

SANTANA, H. S.; TORTOLA, D. S.; REIS, E. M.; SILVA, J. L.; TARANTO, O. P. Transesterification reaction of sunflower oil and ethanol for biodiesel synthesis in microchannel reactor: Experimental and simulation studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 752-762, 2016.

SANTOS, M. R. M.; SILVA, E. A.; TAVARES, F. Avaliação da transesterificação metanólica in situ de *Cyperus esculentu* Evaluation of methanolic in situ transesterification cyperus esculentu. **Engvista**, v. 20, n. 3, p. 394-407, 2018.

SERIO, M. D.; TESSER, R.; DIMICCOLI, M.; CAMMAROTA, F.; NASTASI, M.; SANTACESARIA, E. Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 239, n. 1-2, p. 111-115, set. 2005.

SHUIT, S. H.; LEE, K. T.; KAMARUDDIN, A. H.; YUSUP, S. Reactive extraction and in situ esterification of *Jatropha curcas* L. seeds for the production of biodiesel. **Fuel** [s.l.], v. 89, n. 2, p. 527-530, fev. 2010.

SILVA C.B.; NASCIMENTO A.C.; ALVES J. J. N.; SOUSA B. V. Simulação da Influência da Temperatura na Reação de Produção do Biodiesel. In: Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – CONEPETRO, 2016, Natal, RN. **Anais**.

- SILVA, K. M. D.; REZENDE, L. C. S. H.; BERGAMASCO, R.; SILVA, C. A.; GONÇALVES, D. S. Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas. **Engevista**, v. 15, n. 1. p. 43-50, 2013.
- SILVA, L. F. L.; GONÇALVES, W. M.; MALUF, W. R.; RESENDE, L. V.; SOUZA, D. C. Balanço energético da cultura nabo forrageiro visando à produção de biodiesel. **Magistra**, Cruz das Almas – Ba, v. 28, n. 2, p. 208-214, 2017.
- SILVA, T. A. R.; B. NETO, W. Estudo da Redução da Acidez do Óleo Residual para a Produção de Biodiesel Utilizando Planejamento Fatorial Fracionado. **Revista Virtual de Química**, Uberlândia, v. 5, n. 5, p. 828-839, out. 2013.
- SILVEIRA, B. I. **Produção de Biodiesel: Análise e Projeto de Reatores Químicos**. São Paulo: Biblioteca 24 Horas, 2011.
- SINGHABHANDHU, A.; TEZUKA, T. A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock. **Energy**, [s.l.], v. 35, n. 6, p. 2493-2504, jun. 2010.
- SIVAGANESAN, S.; DHANASEKARAN, C.; CHANDRASEKARAN, M. The impact of various compression ratio and influence of bio additive with jatropha methyl ester biodiesel in diesel engine. **International Journal Of Mechanical And Production**, Chennai, p. 989-996. fev. 2018.
- SIVAKUMAR, P. Optimization and kinetic studies on biodiesel production from underutilized Ceiba Pentandra oil. **Fuel**, [s.l.], v. 103, p. 693-698, jan. 2013.
- SOARES, P. R. L.; LACERDA, D. B.; SILVA, L. E. O biodiesel e a transesterificação de óleos e gorduras residuais (OGRS) via rota etílica: uma relevante temática para a inserção na educação ambiental. **Braz. J. of Develop.**, Curitiba, v. 5, n. 4, p. 4108-4119, abr. 2019.
- SOUZA, C. A. Sistemas catalíticos na produção de biodiesel por meio de óleo residual. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6, 2006, Campinas. **Proceedings online...** Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022006000200040&lng=en&nrm=abn>. Acesso em: 17 ago. 2020.
- TUBINO, M.; ROCHA JUNIOR, J. G.; BAUERFELDT, G. F. Biodiesel synthesis with alkaline catalysts: A new refractometric monitoring and kinetic study. **Fuel**, v. 125, p.164-172, 2014.
- UZUN, B. B.; KILIÇ, M.; ÖZBAY, N.; PÜTÜN, A. E.; PÜTÜN, E. Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. **Energy**, v. 44, n. 1, p. 347-351, ago. 2012.
- VALLE, P. W. P. A.; REZENDE, T. F.; SOUZA, R. A.; FORTES, I. C. P.; PASA, V. M. D. Combination of fractional factorial and Doehlert experimental designs

in biodiesel production: Ethanolsis of *Raphanus saivus* L. var. *oleiferus* Stokes oil catalyzed by sodium ethoxide. **Energy & Fuel**, v. 23, p. 5219-5227, 2009.

VERMA, P.; SHARMA, M. P. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 62, p. 1063-1071, set. 2016.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 3, p. 297-305, mai. 2004.

VICTORINO, T. R.; PEREIRA, R.; FIAUX, S. B. Aproveitamento da glicerina de biodiesel obtida a partir de óleo de fritura para o cultivo do fungo *Aspergillus niger*. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, [s.l.], n. 42, p. 56-66, dez. 2016.

VIEIRA, J. S. C.; SOUZA, T. L.; ROSAS, L. S.; LIMA, A.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. **Química Nova**, [s.l.], v. 1, n. 41, p.10-16, nov. 2018.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; XUE, F.; Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *Journal of Molecular Catalyst Analysis Chemicals*, p. 107-112, 2006.

WILDNER, L. B. A.; HILLIG, C. Reciclagem de óleo comestível e fabricação de sabão como instrumentos de educação ambiental. **REGET**, UFSM, v. 5, n. 5, p. 813-824, 2012.

ZUMACH, F. C.; SIMONELLI, G.; STINGUEL, L. Estudo da neutralização do óleo de pinhão manso para produção de biodiesel. **Enciclopédia Biosfera**, Aracruz, v. 9, n. 17, p. 3089-3097, nov. 2013.

APÊNDICE

APÊNDICE 1 – PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS CONHECIDOS NA NATUREZA

Ácido Graxo	Nome Sistemático	Símbolo	Fórmula
Caróico	Hexanóico	C6 ou C6:0*	C ₆ H ₁₂ O ₂
Cáprico	Decanóico	C10 ou C10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
Láurico	Dodecanóico	C12 ou C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Mirístico	Tetradecanóico	C14 ou C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmítico	Hexadecanóico	C16 ou C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Estereárico	Octadecanóico	C18 ou C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Araquídico	Eicosanóico	C20 ou C20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Behênico	Docosanóico	C22 ou C22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Lignocérico	Tetracosanóico	C24 ou C24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
Miristoleico	<i>Cis</i> -9-tetradecenóico	C14:1(n9)**	C ₁₄ H ₂₆ O ₂
Palmitoleico	<i>Cis</i> -9-hexadecenóico	C16:1(n9)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
Oleico	<i>Cis</i> -9-octadecanóico	C18:1(n9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Gadoleico	<i>Cis</i> -9-eicosenóico	C20:1(n9)	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
Erúcico	<i>Cis</i> -13-docosenóico	C22:1(n13)	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Linoleico	<i>Cis</i> -9, <i>cis</i> -12- octadecadienóico	C18:2(n9,12)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Eicosadienoico	<i>Cis</i> -11, <i>Cis</i> -14-eicosadienóico	C20:2(n11,14)	C ₂₀ H ₃₆ O ₂
Linolênico	<i>Cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-octadecatrienóico	C18:3(n9,12,15)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂

FONTE: Adaptado de Ramos, Kothe e Aparecida (2017).

* Representação do tamanho da cadeia carbônica, no caso C6, quer dizer que a cadeia é formada por 6 carbonos e C6:0, onde 0 simboliza a ausência de duplas ligações.

** C14:1(n,9) a cadeia possui 14 átomos de carbono e uma dupla ligação no carbono 9.

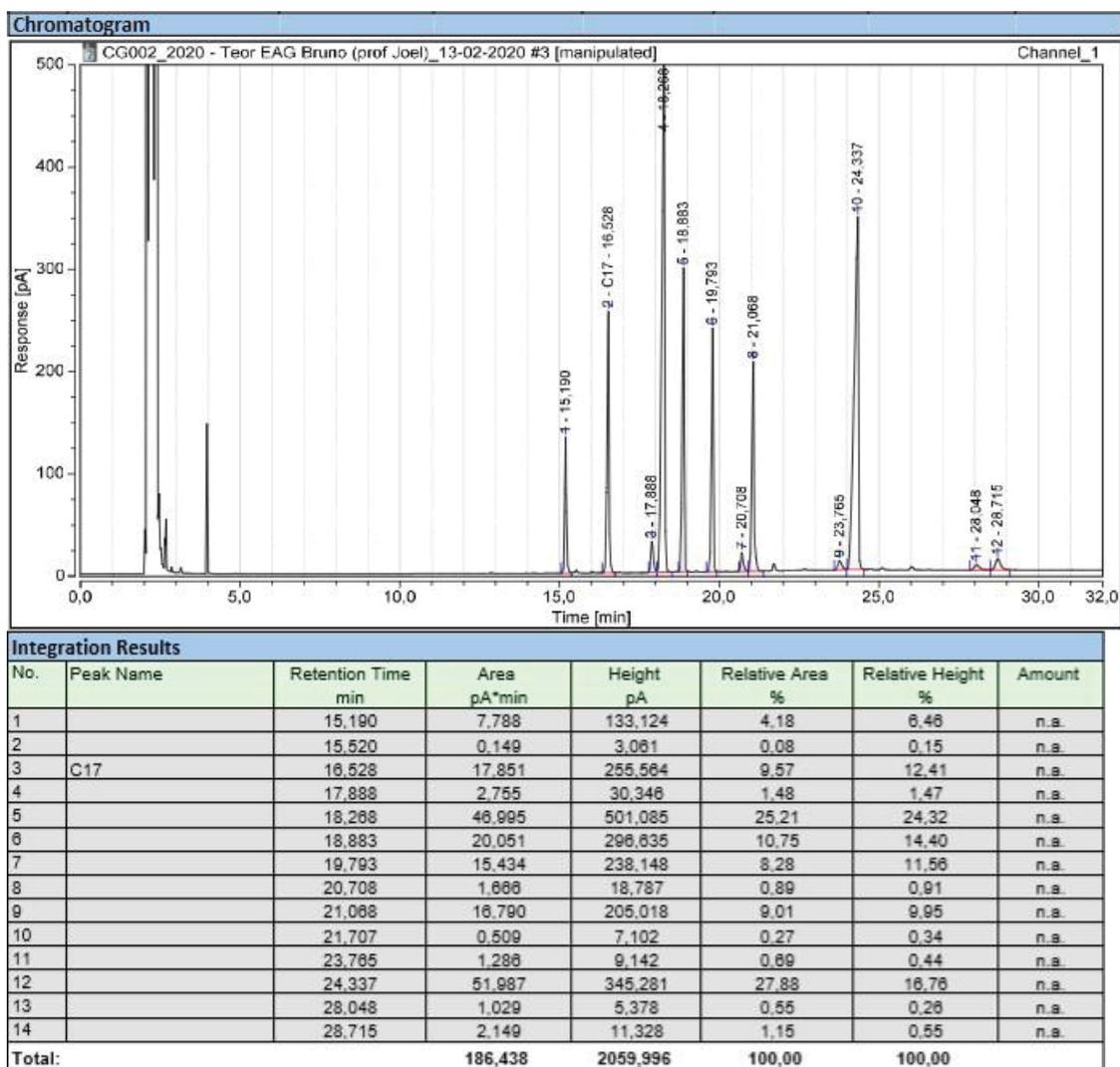
APÊNDICE 2 – PARÂMETROS DE QUALIDADE DO BIODIESEL

Característica	Unidade	Brasil ANP 07/2008	EU EN 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	-	-
Massa Específica	Kg/m ³	850-900 a 20 °C	860-900 a 15°C	-
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0-60	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, máx.	-	200 ppm	500 ppm	0,05 % em massa
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	120	130
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	24	-
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	96,5	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	0,02	-
Enxofre total, máx	mg/kg	50	10	15
Sódio + Potássio, máx.	Mg/kg	5	5	-
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx	-	1	1	3
Número Cetano	-	Anotar	51 (min)	47 (min)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	Por região	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	0,5	0,5
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoacilglicerol, máx.	% massa	Anotar	0,7	-
Diacilglicerol, máx.	% massa	Anotar	0,2	-
Triacilglicerol máx.	% massa	Anotar	0,2	-
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,2	0,2	-
Índice de lodo	g l/100g	Anotar	120 (máx)	-
Estabilidade à oxidação 110 °C, mín.	hora	6	6	-

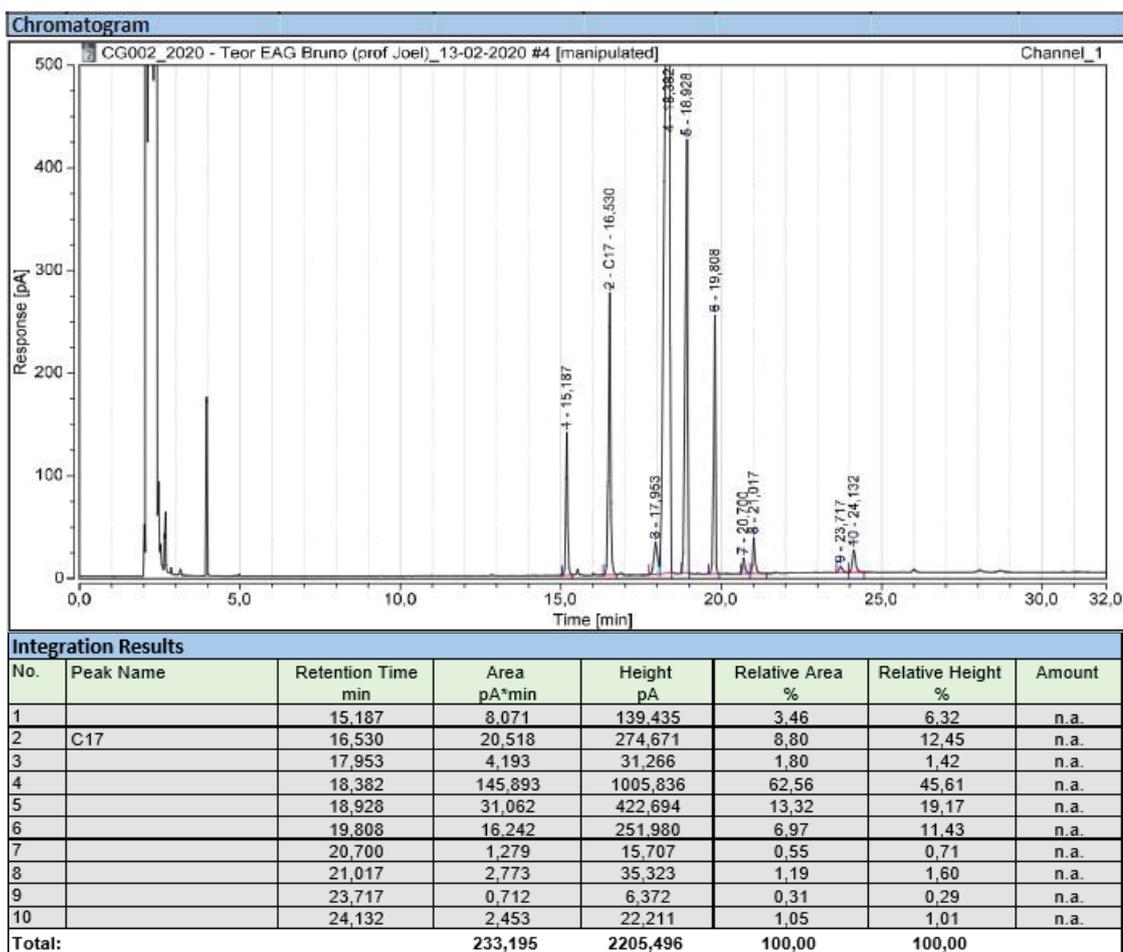
FONTE: Adaptado de ANP (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

APÊNDICE 3 - CROMATOGRAMAS

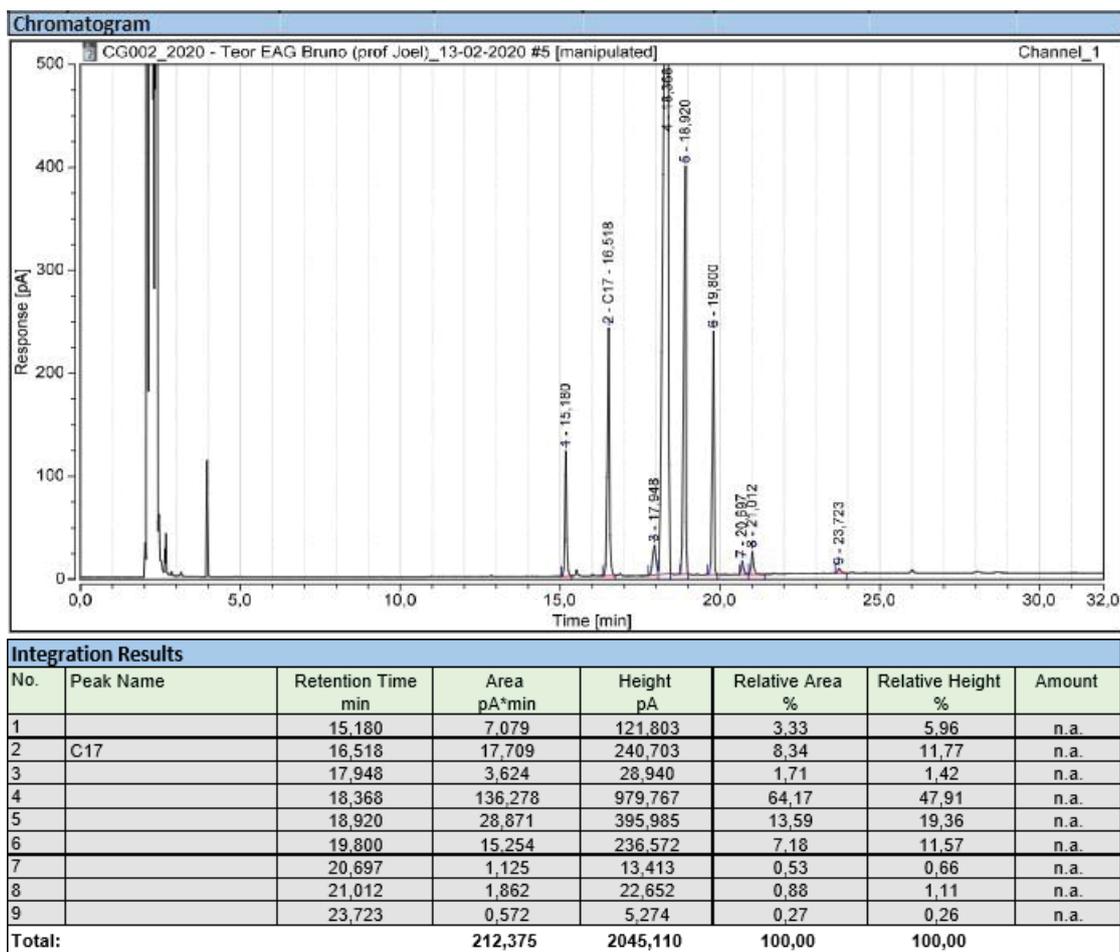
1 – Biodiesel feito a partir de óleo de Nabo Neutralizado



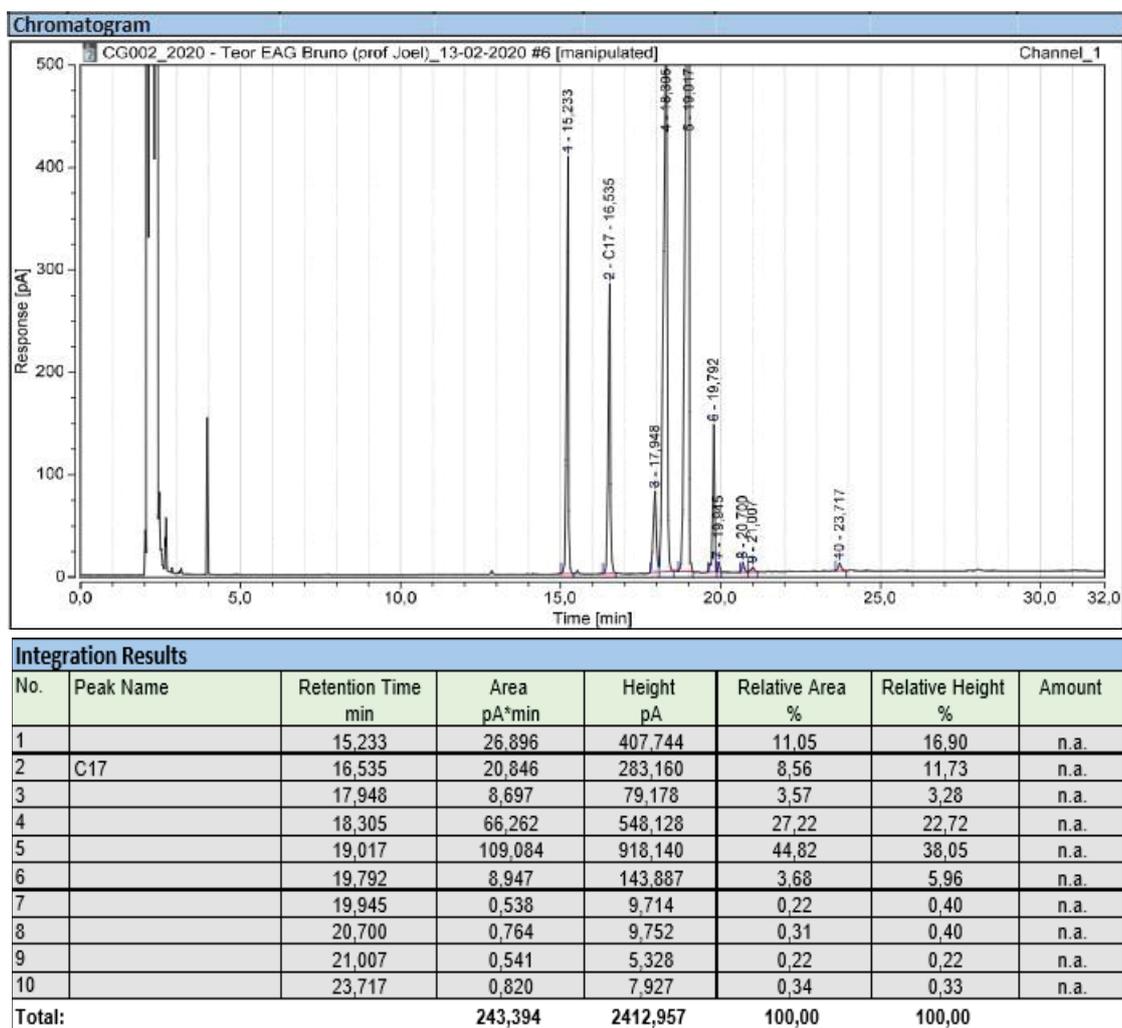
2 – Biodiesel feito a partir de óleo de Girassol Neutralizado



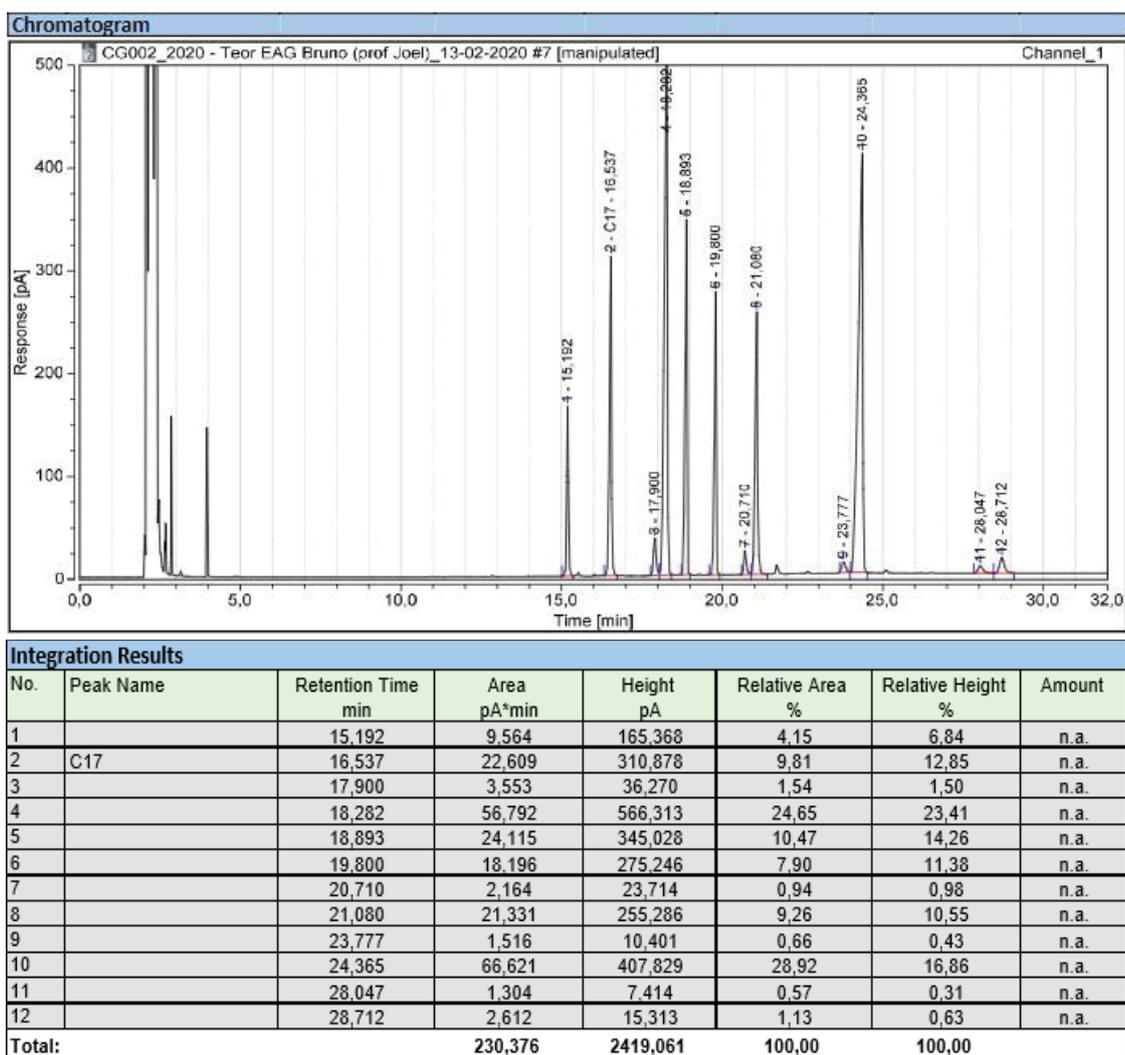
3 – Biodiesel feito a partir de óleo de Canola Neutralizado



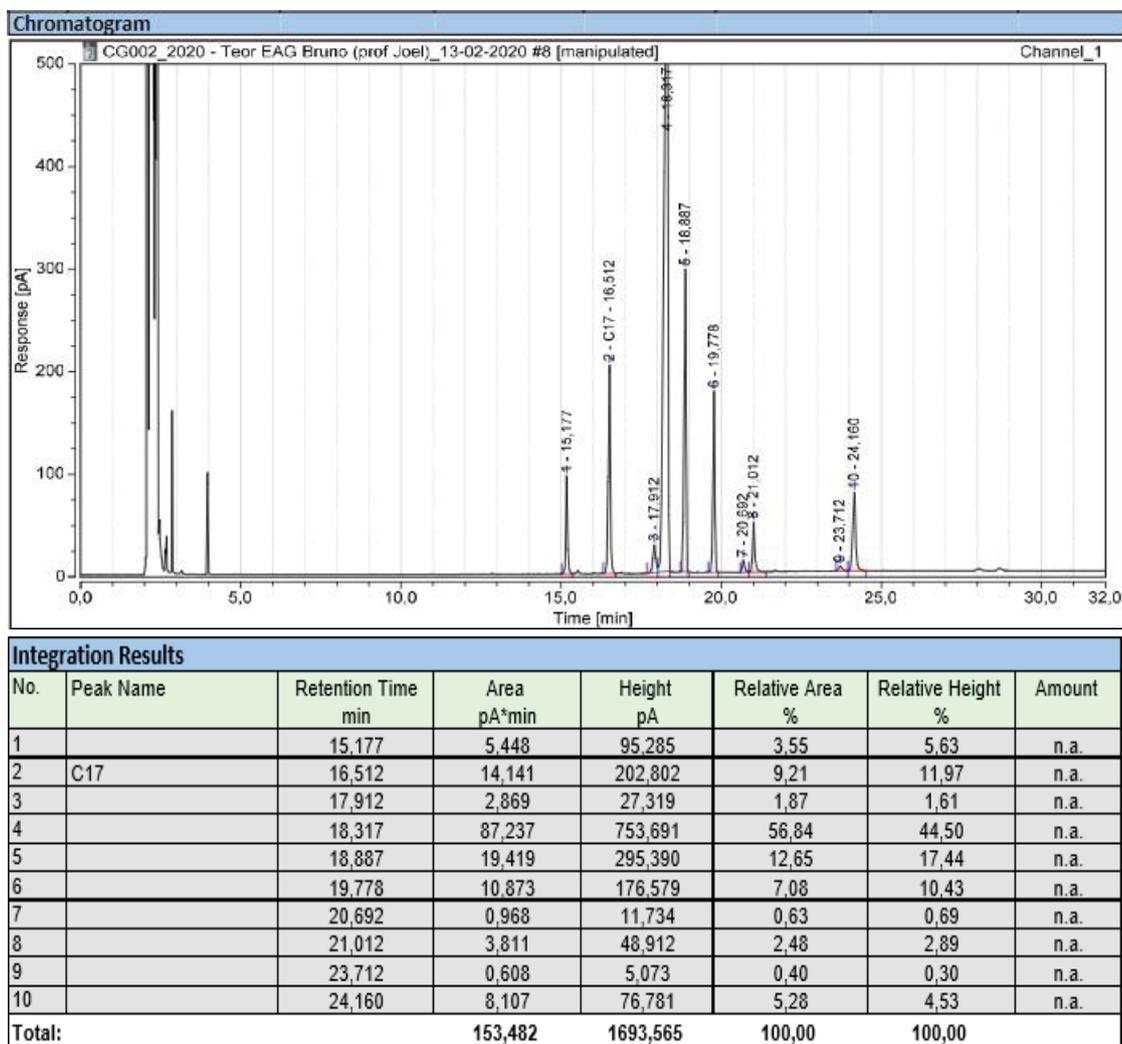
4 – Biodiesel feito a partir de óleo residual de soja Neutralizado



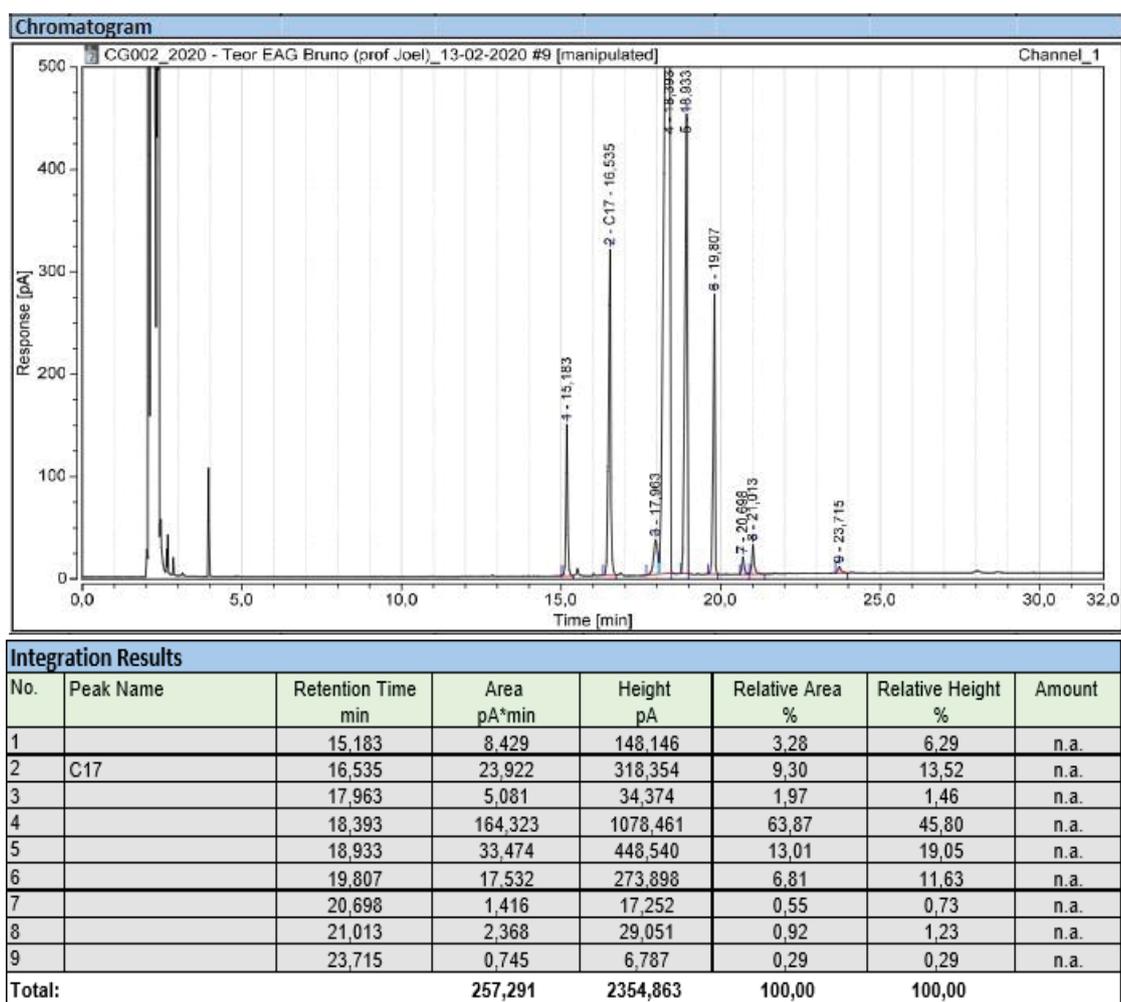
5 – Biodiesel feito a partir de óleo de Nabo Esterificado



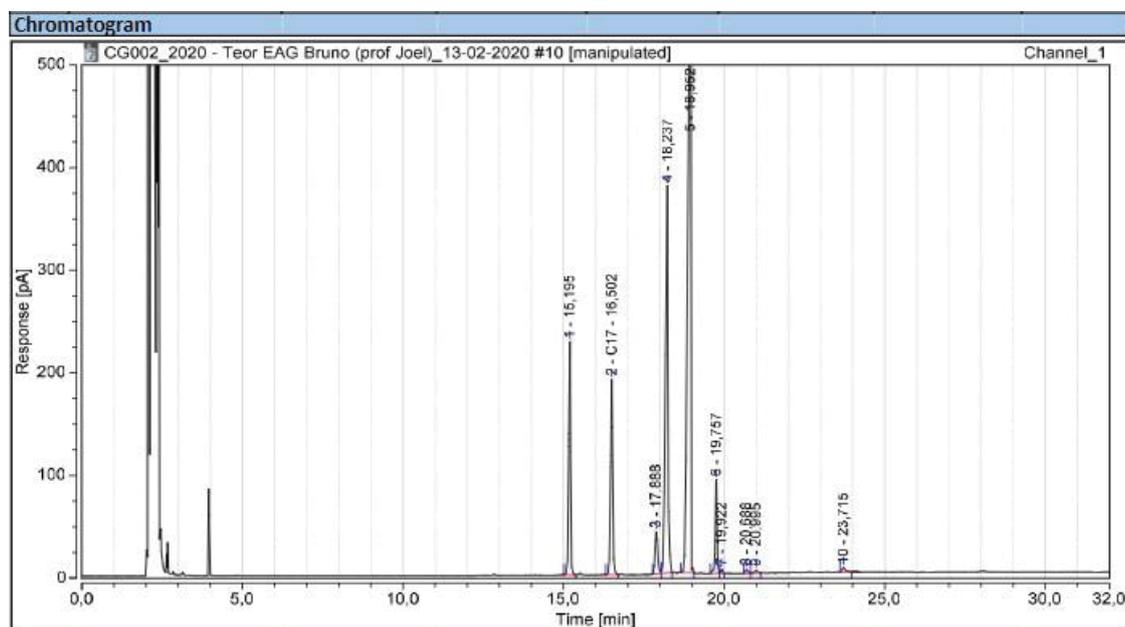
6 - Biodiesel feito a partir de óleo de Girassol Esterificado



7 - Biodiesel feito a partir de óleo de Canola Esterificado



8 - Biodiesel feito a partir de óleo residual de soja Esterificado



Integration Results							
No.	Peak Name	Retention Time min	Area pA*min	Height pA	Relative Area %	Relative Height %	Amount
1		15,195	13,280	227,337	9,46	14,03	n.a.
2	C17	16,502	12,870	190,264	9,16	11,74	n.a.
3		17,888	3,845	41,168	2,74	2,54	n.a.
4		18,237	35,426	377,530	25,22	23,30	n.a.
5		18,952	67,850	675,557	48,31	41,70	n.a.
6		19,757	5,655	91,528	4,03	5,65	n.a.
7		19,922	0,257	4,470	0,18	0,28	n.a.
8		20,688	0,364	4,300	0,26	0,27	n.a.
9		20,995	0,310	3,237	0,22	0,20	n.a.
10		23,715	0,592	4,687	0,42	0,29	n.a.
Total:			140,449	1620,077	100,00	100,00	