

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS – UEA
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA – EST
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

BRENNA RAFAELLA DA SILVA TAVEIRA

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA VIA
CATÁLISE QUÍMICA

MANAUS

2019

BRENNA RAFAELLA DA SILVA TAVEIRA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA VIA
CATÁLISE QUÍMICA**

*Monografia apresentada ao Curso de Graduação em
Engenharia Química da Escola Superior de Tecnologia
da Universidade do Estado do Amazonas, para obtenção
do título de Bacharel em Engenharia Química.*

Orientadora: Profa. Dra. Regina Yanako Moriya
Coorientador: Prof. Dr. Bayardo Andrés Dupotey Ribas

MANAUS

2019

BRENNA RAFAELLA DA SILVA TAVEIRA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA VIA
CATÁLISE QUÍMICA**

**Monografia de Conclusão de Curso para obtenção do título de Engenheiro, Habilitação em
Engenharia Química – Escola Superior de Tecnologia, Universidade do Estado do
Amazonas**

Banca Examinadora:

.....
Profa. Dra. Regina Yanako Moriya – Orientadora

.....
Profa. Dra. Helvia Nancy Fuzer Lira – IFAM

.....
Prof. Dr. Sergio Duvoisin Junior – UEA

Manaus, 06 de Dezembro de 2019.

DEDICATÓRIA

À Deus. À minha mãe, meu pai e toda minha família.
Sem eles, com certeza, não estaria onde estou hoje.

AGRADECIMENTOS

Quero aqui expressar os meus agradecimentos a todos os que contribuíram para a realização deste trabalho.

À Deus, por sempre ter iluminado minhas escolhas, me proteger em todas as ocasiões e sempre colocar as melhores pessoas no meu caminho.

À minha família, que me educou e sempre mostrou que os caminhos da educação, trabalho duro e honestidade são os que devem ser seguidos. E principalmente, por acreditarem fielmente em mim, na minha capacidade, me apoiando e celebrando junto em cada etapa da minha vida.

Aos meus amigos de faculdade, que nas correrias do dia-a-dia, sempre estenderam a mão para qualquer ajuda que eu precisasse, propiciando, sempre, um ambiente de companheirismo ao longo dos anos que passamos juntos.

À Universidade do Estado do Amazonas (UEA), pela oportunidade e suporte na realização desta tese.

Ao meus orientadores, Profa. Dra. Regina Yanako Moriya e Prof. Dr. Bayardo Andrés Dupotey Ribas, pela bela orientação, tanto relacionada aos assuntos acadêmicos quanto nos momentos de impasses, onde sempre ofereciam palavras de motivação. Muito obrigada pela paciência, compreensão e ajuda durante esses meses de preparação.

Ao coordenador do curso, Prof. Dr. Clairon Lima Pinheiro, pelo esforço em sempre nos oferecer todo o auxílio para chegar nessa etapa final da graduação.

Aos técnicos e estagiários dos laboratórios de Engenharia Química da Universidade do Estado do Amazonas (UEA), principalmente a Emile, por toda a ajuda, paciência e preocupação durante a fase experimental do trabalho. Nunca vou esquecer!

Aos analistas químicos do laboratório de qualidade da Eternal Indústria, Comércio, Serviços e Tratamento de Resíduos da Amazonia Ltda., Hyara Sena, Wilson Carvalho e Heracles Kramer, que me deram a melhor assistência e amparo na realização das análises físico-química deste trabalho. Vocês foram essenciais!

Enfim, a todos que acreditaram na minha vitória. Serei sempre grata!

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível fundamental no combate às mudanças climáticas, emite cerca de 70% menos CO₂ do que o diesel comum, e têm um efeito muito menos nocivo à saúde das pessoas do que os combustíveis fósseis, como a gasolina. Além disso, diversifica as atividades agrícolas, gera renda e empregos, contribui para a segurança energética do país e reduz a dependência da importação de diesel fóssil.

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja por transesterificação etílica na presença de um catalisador básico, NaOH. Essa obtenção foi realizada de duas formas. A primeira foi a produção de biodiesel a partir de um planejamento fatorial 2³ através da reação de transesterificação combinando variáveis distintas. E a segunda, deu-se pelo escalonamento de processo, em 10 vezes, a partir da amostra de melhor rendimento quantitativo e qualitativo do planejamento fatorial.

Para o óleo utilizado e para todas as amostras de biodiesel obtidas, foram feitas análises físico-químicas com o intuito de estudar a influência das variáveis escolhidas no planejamento fatorial 2³, em que as variáveis estudadas foram: temperatura, razão molar (óleo:álcool) e tempo de reação e verificou-se se os resultados obtidos estavam dentro dos padrões exigidos pelo órgão regulador competente.

A partir disso, evidenciou-se que nas condições empregadas nesse trabalho, a temperatura de nível mais baixo, 40°C, razão molar e tempo de reação de níveis mais altos, 1:11 e 90 minutos, respectivamente, favoreceram a produção do melhor biodiesel, e maior rendimento (64%), tanto na escala menor quanto na escalonada.

Palavras-chave: Biodiesel, planejamento fatorial, escalonamento, análises físico-químicas.

ABSTRACT

Biodiesel is a key biofuel in the fight against climate change, emits about 70% less CO₂ than ordinary diesel, and has a much less detrimental effect on people's health than fossil fuels like gasoline. In addition, it diversifies agricultural activities, generates income and jobs, contributes to the country's energy security and reduces dependence on fossil diesel imports.

This work aims to obtain biodiesel from soybean oil by ethyl transesterification in the presence of a basic catalyst, NaOH. This was accomplished in two ways. The first was the production of biodiesel from a factorial design 2³ through the transesterification reaction matching distinct variables. And the second, was the process scheduling, 10 times, from the sample of best quantitative and qualitative performance of factorial design.

For the oil used and for all the biodiesel samples obtained, physicochemical analyses were performed in order to study the influence of the chosen variables in the factorial design 2³ which the variables studied were: temperature, molar ratio (oil: alcohol) and reaction time. And verified whether the results obtained were within the standards required by the relevant regulatory body.

From this, it is evident that under the conditions employed, the lower level temperature, 40°C molar ratio and reaction time of higher levels, 1:11 e 90 minutes, respectively, favored the production of the best biodiesel, and higher yield (64%), at both the smallest and the staggered scale.

Keywords: Biodiesel, factorial design, process scheduling, physicochemical analyses

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Matérias-primas utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel em valores percentuais..... | 19 |
| Figura 2 – Soja em grãos e óleo..... | 20 |
| Figura 3 – Palma em forma de fruto e óleo.. | 21 |
| Figura 4 – Amendoim em forma de fruto e óleo..... | 21 |
| Figura 5 – Semente de girassol e seu óleo..... | 22 |
| Figura 6 – Mamona em forma de fruto e seu óleo..... | 23 |
| Figura 7 – Fruto do Pinhão-manso..... | 23 |
| Figura 8 – Sebo bovino através do processo de renderização..... | 24 |
| Figura 9 – Óleo residual de fritura..... | 25 |
| Figura 10 - Fluxograma do processo de obtenção do biodiesel. | 27 |
| Figura 11 - Reação de Transesterificação..... | 28 |
| Figura 12 - Óleo de soja escolhido como biomassa para a reação de transesterificação. | 36 |
| Figura 13 - Álcool Anidro 99% (Etanol) utilizado como agente transesterificante na reação de transesterificação | 37 |
| Figura 14 - Hidróxido de Sódio utilizado como Catalisador na Reação de Transesterificação. ... | 38 |
| Figura 15 - Equipamento Titrino Plus 848..... | 39 |
| Figura 16 - Tela do Titrino Plus 848 exibindo resultado de análise..... | 41 |
| Figura 17 - Viscosímetro de vidro calibrado..... | 43 |
| Figura 18 - Esquema da preparação para a análise da viscosidade. | 44 |
| Figura 19 - Escoamento de amostra entre o primeiro menisco e o segundo. | 45 |

| | |
|--|----|
| Figura 20 - Aparelho colorímetro ASTM..... | 47 |
| Figura 21 - Aparato experimental utilizado na reação de transesterificação..... | 50 |
| Figura 22 - Biodiesel durante o processo de lavagem..... | 51 |
| Figura 23 - Diagrama de Pareto..... | 57 |
| Figura 24 – Efeitos principais do planejamento fatorial no rendimento da reação..... | 59 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1 - Parâmetros de qualidade do óleo de soja refinado segundo ANVISA..... | 31 |
| Tabela 2 - Principais características do Biodiesel | 33 |
| Tabela 3 - Faixas de acidez e suas respectivas massas para a análise..... | 40 |
| Tabela 4 - Constante dos Capilares à 40°C: Atlantic..... | 46 |
| Tabela 5 - Variáveis e Níveis escolhidos para o Planejamento Fatorial. | 488 |
| Tabela 6 - Variáveis e Nível do Ponto Central do Planejamento Fatorial..... | 49 |
| Tabela 7 - Definição dos experimentos em relação as variáveis e níveis escolhidos para o planejamento fatorial..... | 499 |
| Tabela 8 - Resultado do índice de acidez do óleo de soja analisado..... | 52 |
| Tabela 9 - Valores obtidos na titulação..... | 533 |
| Tabela 10 - Valores obtidos na medição de tempo de escoamento..... | 54 |
| Tabela 11 - Valores obtidos na medição de massa com picnômetro..... | 544 |
| Tabela 12 - Comparação das análises físico-químicas do óleo de soja com a literatura..... | 55 |
| Tabela 13 - Rendimento das Reações de Transesterificação..... | 577 |
| Tabela 14 - Análise de Variância para Rendimento..... | 58 |
| Tabela 15 - Valores das análises físico-química realizadas nas amostras de biodiesel..... | 60 |
| Tabela 16 - Valores das análises físico-química realizadas na amostra escalonada de biodiesel..... | 61 |
| Tabela 17 - Resultados de densidade e viscosidade das amostras de óleo e biodiesel produzidas.... | 62 |
| Tabela 18 - Especificações do biodiesel pela ANP..... | 62 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

| | |
|-------------------------|---|
| Al_2O_3 | Óxido de Alumínio |
| ANP | Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| ANVISA | Agência Nacional de Vigilância Sanitária |
| EST | Escola Superior de Tecnologia |
| FAPEAM | Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas |
| INT | Instituto Nacional de Tecnologia |
| KOH | Hidróxido de Potássio |
| NaOH | Hidróxido de Sódio |
| SiO_2 | Óxido de Silício |
| UEA | Universidade do Estado do Amazonas |
| °C | Graus Celsius |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 REVISÃO DE LITERATURA..... | 18 |
| 2.1 BIODIESEL: CONCEITO E VANTAGENS | 18 |
| 2.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL | 19 |
| 2.2.1 Soja..... | 20 |
| 2.2.2 Palma | 20 |
| 2.2.3 Amendoim | 21 |
| 2.2.4 Semente de Girassol | 22 |
| 2.2.5 Mamona e Pinhão-Manso | 22 |
| 2.2.6 Sebo Bovino | 23 |
| 2.2.7 Óleo Residuais de Fritura | 24 |
| 2.3 OBTENÇÃO DO BIODIESEL | 25 |
| 2.3.1 Métodos Reacionais Existentes..... | 25 |
| 2.3.2 Métodos de Caracterização do Óleo | 30 |
| 2.3.3 Métodos de Caracterização do Biodiesel..... | 332 |
| 2.3.4 Planejamento Fatorial..... | 33 |
| 2.3.5 Escalonamento de Processos..... | 34 |
| 3 MATERIAL E MÉTODOS | 35 |
| 3.1 MATÉRIAS-PRIMAS | 35 |
| 3.1.1 Escolha e Origem do Óleo da Reação | 35 |
| 3.1.2 Escolha e Origem do Álcool da Reação | 36 |
| 3.1.3 Escolha e Origem do Catalisador da Reação | 37 |
| 3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO E BIODIESEL..... | 38 |
| 3.2.1 Índice de Acidez..... | 38 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2.2 Índice de Saponificação..... | 41 |
| 3.2.3 Determinação da Viscosidade Cinemática a 40°C | 42 |
| 3.2.4 Determinação da Densidade Relativa | 46 |
| 3.2.5 Determinação da Cor e Aspecto | 47 |
| 3.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO | 48 |
| 3.3.1 Planejamento Fatorial..... | 48 |
| 3.3.2 Reação de Transesterificação | 50 |
| 3.3.3 Separação e Lavagem do Biodiesel | 51 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 52 |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE SOJA | 52 |
| 4.1.1 Índice de Acidez..... | 52 |
| 4.1.2 Índice de Saponificação..... | 52 |
| 4.1.3 Determinação da Viscosidade Cinemática | 53 |
| 4.1.4 Determinação da Densidade | 54 |
| 4.1.5 Determinação da Cor e Aspecto | 55 |
| 4.2 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DO ÓLEO DE SOJA COM A LITERATURA | 55 |
| 4.3 RENDIMENTO DO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DO PLANEJAMENTO FATORIAL | 56 |
| 4.4 RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL..... | 57 |
| 4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DO PLANEJAMENTO FATORIAL..... | 57 |
| 4.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DO ESCALONAMENTO..... | 60 |
| 4.7 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE DENSIDADE E VISCOSIDADE DO ÓLEO DE SOJA COM AS AMOSTRAS DE BIODIESEL PRODUZIDAS..... | 61 |

| | |
|---|-----------|
| 4.8 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL COM A LITERATURA..... | 61 |
| 5 CONCLUSÕES..... | 65 |
| 6 PERSPECTIVAS..... | 66 |
| REFERÊNCIAS | 67 |

1 INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial ainda é muito dependente de diversas fontes de energia, seja para a manutenção das áreas industriais, seja para fornecer energia à população. As principais fontes são petróleo, carvão e gás mineral, todos provenientes de reservas de combustíveis fósseis. No entanto, sabe-se sobre a limitação e o prognóstico de esgotamento dessas fontes dentro de alguns anos e, principalmente, do impacto ambiental que elas causam, como a grande emissão de gases poluentes ou o risco de acidentes radioativos nas usinas nucleares, além de problemas de saúde que podem atingir a sociedade. (UNIVERSIA, 2018)

Existe atualmente uma variedade de combustíveis que são utilizados para diversas finalidades, sendo os mais usados: a gasolina, o diesel e o etanol hidratado. Dentre eles, o etanol é originário de fonte renovável, o que ajuda na redução da emissão de gases poluentes por ser derivado da fermentação da cana-de-açúcar e por apresentar um ciclo fechado de carbono, ou seja, a planta que será utilizada como matéria-prima, enquanto em fase de crescimento, absorve o CO₂ e o libera novamente quando o biodiesel é queimado na combustão do motor. Segundo estudos, com esse ciclo fechado estabelecido, o biodiesel reduz em até 78% as emissões líquidas de CO₂. (D'ARCE, 2005) Por outro lado, a gasolina e o diesel são os mais poluidores, uma vez que são derivados do petróleo, fonte não renovável. Por possuir hidrocarbonetos mais pesados e ser formado por moléculas de maior cadeia carbônica, o diesel é o que mais polui. (MINASPETRO, 2015)

O diesel é utilizado principalmente em motores com combustão interna e ignição por compressão em veículos rodoviários, ferroviários e marítimos, e em máquinas geradoras de energia elétrica (ANP, 2018). A maioria desses veículos com motor ciclo diesel não é equipada com bons catalisadores, e como o consumo de diesel tem sido maior que o de gasolina (subiu 0,91% entre 2016 e 2017 – de 54,279 bilhões de litro para 54,772 bilhões de litros), o diesel tem se tornado um grande prejudicial, quer seja pela emissão de gases de efeito estufa durante o processo de combustão ou por ser composto por metais pesados muito nocivos que se acumulam no organismo humano e pela sua fuligem facilitar alergias nas vias aéreas. (AGÊNCIA BRASIL, 2018)

Visando a redução de poluição, as fontes renováveis tem se mostrado uma melhor alternativa. Em 1980 foi proposto o uso do óleo vegetal como combustível renovável a fim de competir com o óleo diesel. Constatou-se, porém, que a aplicação direta dos óleos vegetais nos

motores é limitada por algumas propriedades físicas, principalmente sua alta viscosidade e elevados índices de ácidos graxos livres. (FERRARI, 2003)

Buscando reduzir essas propriedades para obter um melhor rendimento nos motores ciclo diesel, diferentes possibilidades têm sido estudadas e aprimoradas, como esterificação, craqueamento térmico catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol. Entre esses métodos, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção, tendo em vista que é um processo com certa simplicidade e tem como obtenção um combustível, denominado biodiesel, cujas propriedades são semelhantes às do óleo diesel. (FERRARI, 2003)

O biodiesel tem grande importância na redução, tanto da temperatura do planeta quanto na emissão de gases poluentes na atmosfera. Por ser biodegradável, livre de compostos sulfurados e aromáticos, aumenta o desempenho do motor por ser um combustível com maior lubricidade que o diesel e por poder ser a ele misturado, os dois são totalmente miscíveis. Além disso, o biodiesel poder ser produzido a partir de diversas oleaginosas, ou seja, pode ser derivado de diferentes matérias-primas renováveis, acarretando assim a independência de importação do petróleo. (FERRARI, 2003)

Vale ressaltar que o processo de transesterificação ocorre entre qualquer triglicerídeo, não somente óleos vegetais, mas também gorduras animais, e álcool de cadeia curta, podendo ser o metanol ou etanol. Dessa reação, são gerados dois produtos: ésteres (nome químico do biodiesel) e glicerina (nome comercial do glicerol), produto com grande importância no mercado de sabões. Para cada 90 m³ de biodiesel produzido pela reação de transesterificação são gerados 10 m³ de glicerina. Por isso, torna-se necessária a busca de alternativas para o uso do glicerol bruto gerado nessa produção, a fim de evitar o acúmulo desse subproduto e tornar a produção do biodiesel mais competitiva e rentável. (APOLINÁRIO, 2012)

Mesmo com diferentes aplicações na indústria de alimentos, cosméticos, farmacêutica, detergentes, etc., infelizmente, ainda é pouco o número de estudos e viabilidades para o uso do glicerol bruto, uma vez que os tratamentos de purificação apresentam custos muito altos para produtores de biodiesel de pequeno e médio porte. (APOLINÁRIO, 2012)

Tendo conhecimento do contexto da matriz energética atual (combustíveis fósseis) e da necessidade de redução da poluição ambiental, o objetivo geral deste trabalho consiste em produzir biodiesel a partir de óleo de soja, utilizando como agente transesterificante o etanol a fim de utilizar um produto menos tóxico e enriquecer a ascensão de análise desse álcool.

Os objetivos específicos foram:

- Efetuar a caracterização físico-química do óleo de soja e das amostras de biodiesel produzidas;
- Realizar o escalonamento laboratorial a partir do biodiesel de maior rendimento quantitativo e qualitativo;
- Analisar a influência das variáveis temperatura, tempo e razão molar na reação de transesterificação;

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 BIODIESEL: CONCEITO E VANTAGENS

Desde a década de 20, o Instituto Nacional de Tecnologia – INT pesquisava e analisava combustíveis alternativos e renováveis no Brasil. Mas foi nos anos 60, quando as Indústrias Matarazzo buscavam retirar as impurezas dos grãos de café com o auxílio do álcool que se percebeu que a reação resultava em dois produtos, um dos quais é conhecido como biodiesel. (HOLANDA, 2004)

A definição contida na lei pela Resolução ANP nº 42 de 24 de novembro de 2004 diz que o biodiesel é um “combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais” e, seguindo as normas e especificações do biocombustível, suas características físico-químicas serão semelhantes ao diesel mineral, podendo substituí-lo ainda que parcialmente.

No decorrer dos anos, foram desenvolvidas muitas pesquisas e projetos, patentes foram registradas e criaram-se instituições que trabalhavam em prol do desenvolvimento desse combustível renovável, como a PRODIESEL, Programa de Óleos Vegetais – OVEG e outros. (HOLANDA, 2004)

Atualmente, a matéria-prima mais usada para a produção de biodiesel no mundo é o óleo de soja, juntamente com o metanol e o catalisador alcalino, mas todos os óleos vegetais com características de triglicerídeos podem ser transformados em biodiesel. O que determina o tipo de óleo usado, normalmente, são a geografia e clima do país. A Alemanha utiliza o óleo de colza na produção de biodiesel, na Malásia, o óleo de palma. (FERRARI, 2003)

No Brasil, os óleos vegetais mais comuns são soja, mamona, amendoim, girassol, babaçu, pinhão-manso e palma (ANP, 2018). Dada a abundância da soja, responsável por 90% da produção de óleo no Brasil, ela é a matéria-prima primordial no processo de produção do biodiesel em território brasileiro juntamente com o etanol que também apresenta grande disponibilidade por ser derivado da cana-de-açúcar e já ser utilizado na mistura com a gasolina, resultando num combustível completamente agrícola. (FERRARI, 2003)

É evidente o benefício ambiental que esse biocombustível pode trazer, mas, além disso, os benefícios sociais também são grandes. A geração de emprego e renda para a agricultura familiar é uma alternativa importante para a erradicação da miséria no País, uma vez que segundo estudos

desenvolvidos pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Ministério da Integração Nacional e Ministério das Cidades, 6% de participação da agricultura familiar no mercado de biodiesel gerariam mais de 1 milhão de empregos. (HOLANDA, 2004)

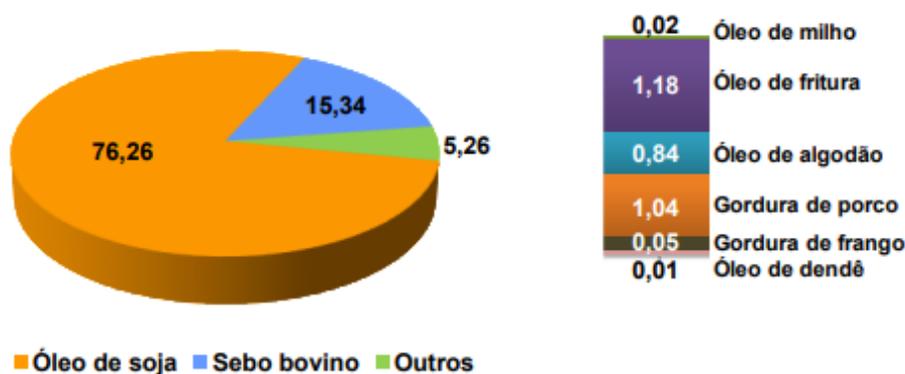
De acordo com o Jornal do Comércio (2018), para os dias atuais, a demanda de biodiesel tende a crescer visto. A partir de 01/09/2019, o percentual mínimo de biodiesel a ser acrescido ao óleo diesel comercializado no país passará dos atuais 10% para 11%. (ANP, 2019)

2.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis a partir de óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. A Figura 1 mostra a distribuição e as principais fontes de triglicerídeos para a produção do biodiesel. (HOLANDA, 2004)

Entre as espécies vegetais destacam-se a soja, palma, girassol, amendoim, mamona e pinhão-manso. (ANP, 2018) O sebo bovino é o maior exemplo de matéria-prima oriunda de gordura animal e os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima, sendo o óleo de fritura um bom potencial. (HOLANDA, 2004)

Figura 1 - Matérias-primas utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel em valores percentuais



Fonte: BOLETIM MENSAL DO BIODIESEL, (2016).

2.2.1 Soja

A soja (Figura 2) é uma das oleaginosas de maior potencial para produção de biodiesel no Brasil, mesmo sendo maior fonte de proteína do que de óleo. (ENCARNAÇÃO, 2008)

Além de sua abundância, uma vez que quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa e de pode ser colhida durante o ano todo, apresenta os melhores rendimentos na produção de biodiesel quando comparada com outras matérias-primas. (HOLANDA, 2004)

Figura 2 – Soja em grãos e óleo



Fonte: PORTALMEDIC, 2016

2.2.2 Palma

A palma, (*Elaeis guineenses Jacq.*), Figura 3, também conhecida como dendê, é originária da África, mas, pelas condições climáticas semelhantes, não encontrou dificuldades no cultivo em território brasileiro, especificamente na região baiana. (VENTURIERI et al., 2009)

A cultura do dendê pode ser uma importante fonte de óleo vegetal, uma vez que apresenta uma produtividade de mais de 5.000 kg de óleo por hectare/ano, aproximadamente 25 vezes maior que o da soja. No entanto, esse valor somente é atingido após 5 anos do plantio. (HOLANDA, 2004)

Figura 3 – Palma em forma de fruto e óleo



Fonte: RODRIGUES, 2017

2.2.3 Amendoim

A quantidade de óleo possível de ser extraída é o fator determinante para a viabilidade da matéria-prima. E o amendoim (Figura 4) é um exemplo disso por conter mais óleo que proteína. (RAMOS, 2011)

Se a produção de óleos a partir do amendoim for expandida em terras do cerrado brasileiro, ele poderá ser a melhor matéria-prima para a produção do Biodiesel, pois o seu cultivo é mecanizável, o farelo produzido tem uma ótima qualidade nutricional para rações e para alimentos, e ainda possui, em sua casca, as calorias para a produção de vapor. (HOLANDA, 2004)

Figura 4 – Amendoim em forma de fruto e óleo



Fonte: MFRURAL, 2018

2.2.4 Semente de Girassol

No Brasil, a utilização da semente de girassol (Figura 5) ainda é muito baixa comparada com o segundo maior produtor de biodiesel da Europa, a França, que tem a semente de girassol como uma de suas matérias-primas principais. (QUESSADA, 2010)

Apesar de se adaptar bem em ambientes diversos, a semente de girassol demonstra melhor aproveitamento em locais com abundância de água e germinação da semente entre 6 e 23°C, sendo essa característica pouco fácil de ser encontrada em territórios brasileiros. (BRAGA JÚNIOR et al., 2010)

Figura 5 – Semente de girassol e seu óleo



Fonte: MFRURAL, 2018

2.2.5 Mamona e Pinhão-Manso

A mamona (Figura 6) e o pinhão manso (Figura 7) são oleaginosas muito promissoras para as regiões do sudeste, centro-oeste e nordeste do Brasil por ocorrerem em solos não muito férteis e de clima desfavorável à maioria das culturas tradicionais. (ENCARNAÇÃO, 2008)

A mamona foi uma das grandes apostas brasileiras para a produção do biodiesel uma vez que sua semente possui ainda, como grande diferencial, o alto teor de óleo (em torno de 47%) mas ainda não apresentou resultados significativos. (BIODIESELBR, 2018; ENCARNAÇÃO, 2008)

Figura 6 – Mamona em forma de fruto e seu óleo



Fonte: ALIBABA, 2019

Figura 7 – Fruto do Pinhão-manso



Fonte: ARAÚJO, 2012

2.2.6 Sebo Bovino

O Brasil ocupa a segunda colocação no ranking de maior rebanho de gado bovino do mundo, produzindo anualmente centenas de milhares de toneladas de sebo bovino. O preço do sebo é da ordem de R\$ 1.300,00 por tonelada no mercado, de acordo com dados da empresa Aboissa Óleos Vegetais. (ENCARNAÇÃO, 2008)

O sebo bovino (Figura 8) apresenta-se como uma matéria-prima promissora para a produção de biodiesel, por sua alta produção e baixo custo de comercialização, é a segunda mais utilizada, ficando atrás somente do óleo de soja. (BIODIESELBR, 2018) O grupo Bertin inaugurou em agosto de 2008 a primeira usina do país a processar sebo bovino, É certamente a maior do gênero no mundo. (ENCARNAÇÃO, 2008)

Figura 8 – Sebo bovino através do processo de renderização



Fonte: ALIBABA, 2019

2.2.7 Óleos Residuais de Fritura

Os óleos residuais de fritura (Figura 9) são resultado do processamento de alimentos em lanchonetes, cozinhas industriais, comerciais e domésticas e indústrias que processam frituras de produtos alimentícios. Por ano, valores superiores a 30 mil toneladas podem ser coletados. (HOLANDA, 2004)

Tais resíduos podem ser empregados na síntese do biodiesel. No entanto, os resultados decorrentes da transesterificação são totalmente dependentes da qualidade do material em questão, podendo por isso, exigir etapas adicionais de purificação ou tecnologias alternativas de produção para produzir um biodiesel de boa qualidade. (RAMOS, 2011)

Figura 9 – Óleo residual de fritura



Fonte: AGROENERGIA, 2014

2.3 OBTENÇÃO DO BIODIESEL

2.3.1 Métodos Reacionais Existentes

Existem três processos básicos para a produção de biodiesel: craqueamento térmico catalítico, esterificação e transesterificação. (QUESSADA, 2010)

2.3.1.1 Craqueamento Térmico Catalítico

Também conhecido como pirólise, o craqueamento térmico converte uma substância em outra por meio do uso de calor na ausência de ar ou oxigênio, aquecendo a substância a temperaturas maiores que 350°C. Com o intuito de gerar moléculas menores, em algumas situações esse processo é auxiliado por um catalisador para a quebra das ligações químicas. (CAMARGOS, 2005) Esse processo é muito utilizado na indústria de petróleo, e apesar de produzir combustível mais próximo dos hidrocarbonetos, tem-se buscado adaptar para a produção de biodiesel.

Especialmente em países com pequenas reservas de petróleo, a pirólise de gorduras mostra-se como uma alternativa para obtenção do bio-óleo sendo possível produzir outras substâncias. Catalisadores usuais para serem empregados na pirólise são o óxido de silício (SiO_2) e o óxido de alumínio (Al_2O_3) e os produtos resultante normalmente são uma mistura de cinzas, líquidos (óleos oxigenados) e gases (metano, monóxido e dióxido de carbono). A pirólise do óleo vegetal produz

diversos compostos que atendem a algumas das exigências para ser utilizado como combustível. O equipamento para pirólise ou craqueamento térmico é de alto custo financeiro. (HOLANDA, 2004)

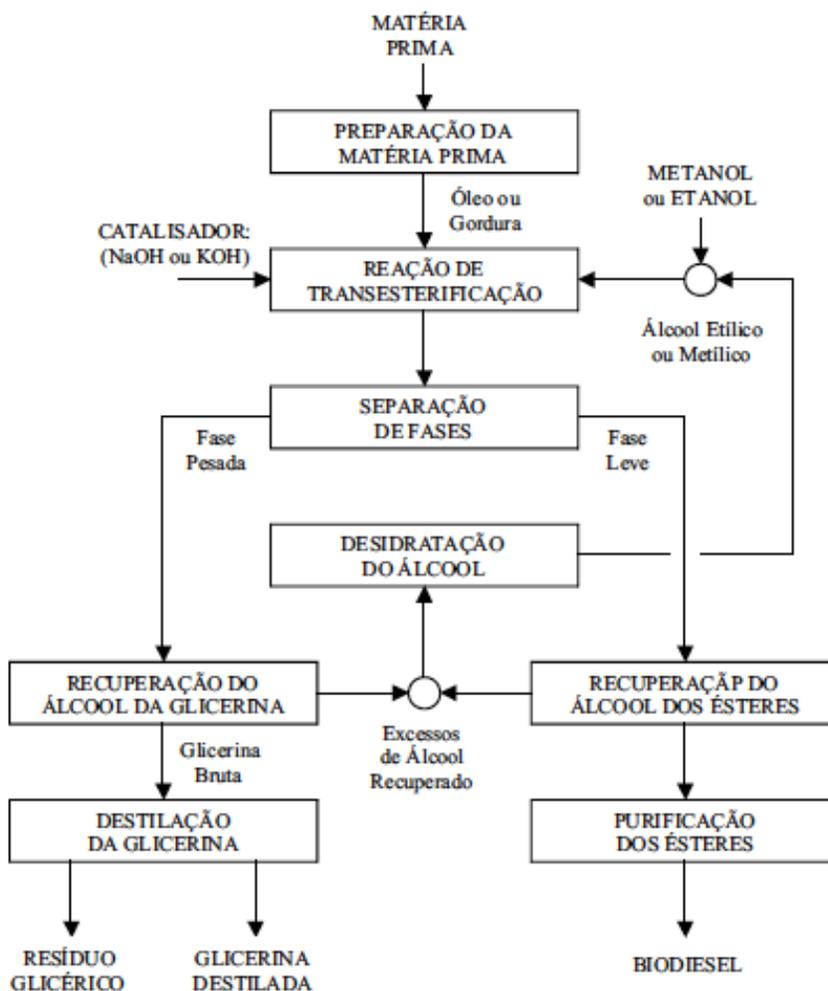
2.3.1.2 Esterificação

O processo de esterificação de ácidos graxos é usado na produção do biodiesel quando se utilizam matérias-primas com alta acidez. Esta reação, também denominada pré-tratamento, é seguida pela etapa de transesterificação alcalina. Quando se comparam a etapa de transesterificação ácida, com o processo anterior de esterificação, pode-se verificar que a esterificação é bem mais rápida, visto que a transesterificação ácida é lenta. Na esterificação de ácidos graxos com alcoóis de cadeia curta, por exemplo, metanol e etanol, são usados catalisadores ácidos, como o ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, dentre outros. Essa reação é reversível e o catalisador catalisa a reação direta e inversa. (ALVES et al., 2014)

2.3.1.3 Transesterificação

A transesterificação, também conhecida como alcoólise, para obtenção de biodiesel é considerada o método mais eficaz. É um processo que relaciona diversas etapas, como a preparação da matéria prima, reação, separação de fases, recuperação e desidratação do álcool, e purificação dos ésteres e da glicerina, como mostra a Figura 10. (PARENTE, 2003)

Figura 10 - Fluxograma do processo de obtenção do biodiesel



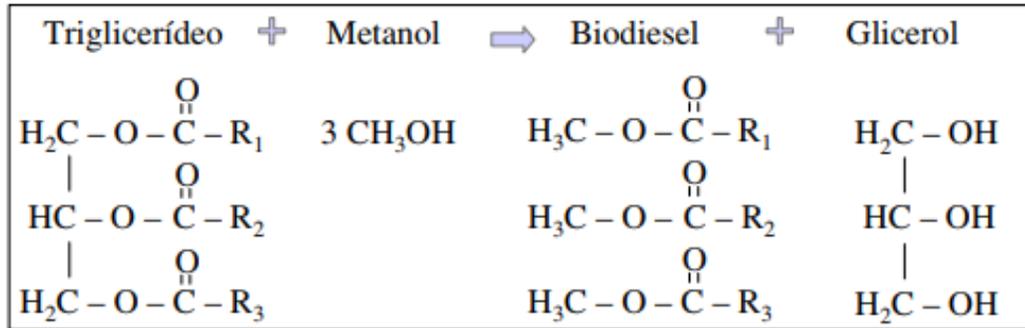
Fonte: PARENTE (2003).

Segundo a ANVISA (2005), a matéria prima para a produção do biodiesel deve estar adequada ao parâmetro de acidez aceitável de 0,5 mgKOH/g e com o menor nível de umidade possível para obter um resultado satisfatório. Então, faz-se uma preparação anterior à reação de transesterificação, evitando a formação de produtos saponificados que podem diminuir a eficiência de conversão. Nessa etapa, a matéria prima é lavada com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, ficando neutralizada e é seguida de uma operação de secagem ou desumidificação e assim, alcança-se uma matéria-prima neutralizada. (ENCARNAÇÃO, 2008)

A reação de transesterificação ocorre entre um triglicerídeo e um álcool, na presença de um catalisador, com formação de outro éster e outro álcool, liberando glicerina como subproduto

(Figura 11). Tal reação diminui a viscosidade do óleo vegetal melhorando o desempenho dos motores movidos a diesel. (CAMARGOS, 2005)

Figura 11 - Reação de Transesterificação



Fonte: ENCARNAÇÃO (2008)

2.3.1.3.1 Tipos de Catalisadores

Com o intuito de que as reações sejam mais rápidas, usam-se, normalmente, catalisadores. A reação de transesterificação pode ser catalisada tanto por catalisadores homogêneos quanto heterogêneos, os quais podem ser ácidos ou básicos. (SALVADOR et al., 2016)

A diferença entre os catalisadores está na fase em que eles se encontram. Na catálise homogênea, o catalisador está na mesma fase dos reagentes, tendo como desvantagem a difícil recuperação do catalisador depois que ocorre a reação, além da elevada geração de efluentes e resíduos. Em relação à catálise heterogênea, na qual o catalisador é um sólido, a recuperação é mais fácil, diminuindo os custos do processo, uma vez que há a possibilidade de reutilização do catalisador, além da obtenção de um produto de melhor qualidade normalmente isento de resíduos que acabam prejudicando o desempenho dos motores. Apesar dessas vantagens, o uso desse tipo de catalisador tem encontrado barreiras no mercado, mas vários estudos tem se intensificado a fim de que eles ganhem mais espaço. (SALVADOR et al., 2016)

Catalisadores homogêneos como os alcóxidos de metais alcalinos (principalmente, os metóxidos de sódio ou de potássio) são bastante ativos e apresentam rendimentos maiores que 98% em apenas 30 minutos de reação, aproximadamente, além de gerar pouca quantidade de sabão. Por outro lado, os preços desses catalisadores são mais elevados que os respectivos hidróxidos, e são tóxicos, sendo menos atrativos no contexto industrial. (SALVADOR et al., 2016)

Os catalisadores mais empregados são os catalisadores homogêneos alcalinos que promovem altos rendimentos e apresentam uma reação mais rápida quando comparada com a catálise homogênea ácida. O hidróxido de sódio (NaOH) tem sido o catalisador mais usado tanto por razões econômicas quanto por sua disponibilidade no mercado. (HOLANDA, 2004)

2.3.1.3.2 Tipos de Álcool

Os álcoois mais utilizados para a produção do biodiesel são o metanol e o etanol, apesar de o primeiro apresentar mais vantagens no âmbito reacional que o segundo, o tipo de álcool é escolhido dependendo das condições que se deseja. O metanol é o álcool mais utilizado em outros países, devido ao alto custo do etanol e por apresentar maior eficácia na reação. Isso se deve ao fato de que a cadeia química do metanol é mais curta que a do etanol permitindo uma reação mais fácil e eficiente, logo, um gasto volumétrico e, conseqüentemente econômico menor em relação ao etanol. (BIODIESEL, 2012) Mas no Brasil o etanol possui características vantajosas para sua utilização na produção de biodiesel, pois além da reconhecida capacidade de produção desse insumo no país, possui baixa toxicidade e é produzido a partir de fontes renováveis, como a cana de açúcar. (MENEGHETTI, 2013)

2.3.1.3.3 Produto Final e Subproduto

A reação de transesterificação resulta em um produto com duas fases em que a mais pesada é composta pela glicerina (subproduto), em sua grande parte, e a fase mais leve é o biodiesel. Os métodos de separação dessas fases ocorrem por decantação e/ou centrifugação. Vale ressaltar que nessa etapa, ambas as fases ainda estão com excessos de álcool, água e catalisador. Por isso, antes de se obter os produtos principais da reação de transesterificação, é necessário recuperar e/ou eliminar os resíduos existentes nessas fases. (ENCARNAÇÃO, 2008)

Para recuperar o álcool, é necessário submetê-lo a um processo de evaporação a fim de liberá-lo da glicerina bruta e do biodiesel. No entanto, o álcool ainda estará contaminado com água, por isso ele precisa passar por uma etapa de desidratação, feita normalmente por destilação, quando finalmente poderá ser reutilizado no processo. O tipo de álcool interfere nesse processo de

recuperação. O etanol, por exemplo, por apresentar volatilidade não tão elevada e formar azeótropo com a água, dificulta a separação, no caso do metanol, a separação conduz-se de forma bem mais simples. (PARENTE, 2003)

A última parte da obtenção de biodiesel por reação de transesterificação se dá pela purificação dos produtos obtidos.

O biodiesel passa pelo processo de lavagem com água destilada e em seguida, desumidificado para retirar qualquer contaminante que possa ainda ter ficado em sua composição apresentando então, características adequadas às normas técnicas estabelecidas para serem aplicadas em motores de ciclo diesel. (PARENTE, 2003)

Para que a glicerina bruta tenha maior valor no mercado, é interessante que ela seja purificada, retirando-se qualquer impureza que ainda possa existir. Ao adicionar ácido na glicerina que foi produzida em uma reação de caráter básico, o sabão será neutralizado e se transformará em ácido graxo resultando em duas fases que podem ser separadas em um decantador ou centrifugador. A fase mais leve apresenta um grau de pureza de 84% e é conhecida como glicerina loira. Outro método de purificação é por destilação a vácuo em que é possível gerar um produto límpido e transparente, obtendo uma glicerina de alto grau de concentração. Contudo, poucas plantas de biodiesel ao redor do mundo realizam essa etapa. (ENCARNAÇÃO, 2008)

2.3.2 Métodos de Caracterização do Óleo

O cultivo, a extração, o refino, o transporte, a distribuição e a comercialização dos óleos influenciam em sua qualidade final. (FUENTES, 2011) Se todas as etapas não forem igualmente eficazes não será possível obter um produto de excelente qualidade e longo tempo de vida de prateleira, pois todos os processos são igualmente importantes. (VICARI, 2013)

Por ser um produto destinado ao consumo humano, a ANVISA é responsável pela regulamentação da qualidade dos óleos vegetais. A regulamentação da ANVISA está baseada no Codex Alimentarius, através da resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005 que trata dos padrões de identidade e qualidade, apresentados na Tabela 1, visando à segurança alimentar da população. (VICARI, 2013)

O óleo deve atender às características físico-químicas, como densidade relativa, índice de acidez, de peróxido e de saponificação, além das características sensoriais, como cor, odor e sabor característicos, aspecto límpido e isento de impurezas. (VICARI, 2013)

Tabela 1 - Parâmetros de qualidade do óleo de soja refinado segundo ANVISA

| Parâmetro | Óleo Refinado |
|--|---|
| Densidade Relativa | 0,919- 0,925 (20 °C/20 °C) 0,916 - 0,922 (25 °C/25 °C) |
| Acidez (mg KOH/g) | Máximo de 0,6 |
| Índice de Peróxido (meq/kg) | Máximo 10 |
| Índice de Saponificação (mg KOH/g) | 189 - 195 |
| Viscosidade cinemática a 40°C (cSt) | 29,5 – 36,8 |
| Aspecto | Límpido e isento de impurezas a 25°C |
| Cor, odor e sabor | Característico |
| Matéria volátil a 105°C, g/100g | Máximo 0,2% |
| Impurezas insolúveis em éter de petróleo, g/100g | Máximo 0,05% |
| Sabões, g de oleato de sódio/ 100g | Máximo 0,05% |

Fonte: (VICARI, 2013)

Os métodos de avaliação desses parâmetros são diversos e devem ser utilizados em combinação para se determinar o nível de adulteração e oxidação dos óleos. Podendo ser procedimentos químicos, físicos e sensoriais. São indicadores importantes para que a reação de transesterificação ocorra da forma esperada acarretando uma ótima produção do biodiesel.

O índice de acidez é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. Essa análise fornece uma informação importante na avaliação do estado de conservação do óleo. A deterioração do óleo, seja por hidrólise ou oxidação, altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênio, sendo acelerada por aquecimento e pela luz. (VICARI, 2013)

O índice de peróxidos determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. O índice de peróxido é o índice mais usual para determinar o estado oxidativo de um óleo. Entretanto, seu

uso se limita aos estágios iniciais da oxidação, pois quantifica produtos primários da reação. Esse método apresenta limitação pela instabilidade dos produtos medidos, além da sensibilidade do método à variação de temperatura. (VICARI, 2013)

A densidade relativa e a viscosidade cinemática dos óleos são indicadores importantes para serem escolhidos na produção de biodiesel, pois resultarão em melhor rendimento e vida útil aos motores do ciclo diesel. Além disso, são os índices mais importantes para evidenciar a transformação do óleo em biodiesel. (ALMEIDA et al., 2011)

O índice de saponificação é importante para demonstrar a presença de óleos ou gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular em mistura com outros óleos e gorduras. Um alto índice de saponificação indica a maior probabilidade do catalisador básico na reação de transesterificação reagir com os ácidos graxos de baixo peso molecular para formar sabão, diminuindo o rendimento da reação. (ALMEIDA et al., 2011)

A avaliação sensorial também faz-se necessária por ser uma das mais importantes técnicas na determinação da oxidação de lipídios. No entanto, não existem métodos físico-químicos que geram resultados analíticos, portanto, serão sempre subjetivos. (VICARI, 2013)

2.3.3 Métodos de Caracterização do Biodiesel

Após todo o processo de obtenção, separação e purificação do biodiesel, ele pode ser comercializado, seguindo as especificações que a ANP estabelece através da Resolução nº 45 de 25/08/2014. Entre os principais parâmetros estabelecidos (Tabela 1) estão a viscosidade cinemática, massa específica e número de cetano. (ANP, 2014)

A viscosidade é um fator importante quando o assunto é funcionamento correto dos sistemas de injeção e bombas de combustível de motores à diesel. Ela é um indicador da resistência ao escoamento. Além disso, preserva as características de lubricidade do biodiesel. (CAMARGOS, 2005)

A massa específica, também encontrada com nome de densidade, juntamente com a viscosidade, é uma propriedade fluidodinâmica que também influencia no bombeamento do combustível. Uma alta densidade resulta em uma entrega maior da massa de combustível para o sistema. (CAMARGOS, 2005)

O número de cetano é um indicador de combustão, representa a qualidade da ignição, é um dos indicadores mais importantes da qualidade do combustível para motores de compressão

interna. Seu valor representa o intervalo de tempo entre a injeção do combustível e sua ignição. Quanto menor esse intervalo, maior o número de cetano. O índice de cetano do biodiesel, em média, é 60, o do óleo diesel mineral varia entre 48 e 52. Além dessa vantagem, o biodiesel queima melhor que o óleo diesel mineral em um motor ciclo diesel. (ENCARNAÇÃO, 2008)

Tabela 2 - Principais características do Biodiesel

| Éster Metílico de Óleo Vegetal | Viscosidade Cinemática (mm ² /s) | Número de Cetano | Densidade (g/L) |
|--------------------------------|---|------------------|----------------------|
| Amendoim | 4,9 (37,8°C) | 54 | 0,883 |
| Soja | 4,5 (37,8°C) | 45 | 0,885 |
| Girassol | 4,6 (37,8°C) | 64,3 – 70 | 0,860 |
| Canola | 4,2 (40°C) | 51 – 59,7 | 0,882 |
| Diesel Combustível | 1,2 – 3,5 (40°C) | 51 | 0,830 – 0,840 (15°C) |

Fonte: CAMARGOS (2005)

2.3.4 Planejamento Fatorial

Com o grande avanço tecnológico, o número de dados e informações no campo da ciência é expressivamente maior. Portanto, para podermos compreender e analisar corretamente essas informações, faz-se necessário a aplicação de ferramentas estatísticas. (PEREIRA-FILHO et al., 2002)

Usando planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos os pesquisadores podem extrair do sistema em estudo o máximo de informações úteis, com um mínimo de experimentos. (MARINHO, 2005) Dentre os diversos tipos de planejamentos experimentais, destacam-se os sistemas de planejamento fatorial, pois possibilitam a avaliação de diversas variáveis ao mesmo tempo, realizando combinações entre os níveis escolhidos. (BARROS NETO et al., 1995)

Esse tipo de planejamento normalmente é representado por b^k , sendo que k representa o número de fatores e “ b ” o número de níveis escolhidos. (NEVES et al., 2002) O caso mais simples de planejamento fatorial é aquele em que cada fator k está presente em apenas dois níveis, sendo definido como experimento fatorial 2^k . Esta representação mostra que, se em um planejamento forem escolhidos 2 diferentes níveis, simbolizado pelos sinais (+) e (-), para 3 fatores (2^3), o número

de experimentos diferentes a serem realizados será 8. Apesar de usarem um número pequeno de experimentos por fator, esses planejamentos podem indicar tendências e direções da pesquisa. (MARINHO, 2005)

Quando temos um número muito grande de variáveis para serem investigados aumenta-se consideravelmente o número de ensaios, tornando inviável o planejamento fatorial completo. Para isso a solução é trabalhar com planejamento fatorial fracionário. (MARINHO, 2005)

2.3.5 Escalonamento de Processos

O escalonamento pode ser definido como reproduzir a uma escala maior, os resultados obtidos de um processo realizado em equipamentos de menores dimensões.

O escalonamento de processos se baseia na Teoria dos Modelos que por sua vez se sustenta nos Princípios de Semelhança. O escalonamento de um processo químico é um dos casos de maior complexidade, porque para garantir a semelhança química entre dois processos dessa natureza é preciso garantir que todas as variáveis envolvidas se combinem de tal forma que garanta as semelhanças geométrica, a dinâmica, a cinemática e a térmica.

Durante o escalonamento de processos espera-se obter rendimentos, reprodutibilidade e qualidade do produto iguais ou melhores em comparação às escalas menores. (SCHMIDT, 2005)

Em escala de laboratório, é possível fornecer condições de homogeneidade e transferência de massa adequadas de forma relativamente fácil e eficiente. No entanto, conforme a escala de produção aumenta, também se torna mais difícil a manutenção destas condições. (KOLLING, 2017)

Por isso é preciso conhecer primeiro em que consiste e o que acontece durante o processo de escalonamento dos processos químicos, assim como os métodos e condições a cumprir para conseguir bons resultados ao escalonar qualquer tipo de processo físico ou químico.

Neste trabalho deu-se o primeiro passo de uma estratégia que poderia projetar o uso desta ferramenta para escalonar os experimentos de produção de biodiesel. Já que foi realizado um experimento escalonado tentando assegurar pelo menos a semelhança geométrica, a cinemática e térmica, utilizando recipiente maior mas com a mesma forma, usando uma velocidade de agitação similar e tentando conservar a semelhança térmica ao realizar os experimentos usando a mesma temperatura.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para cada etapa da produção e da caracterização físico-química do biodiesel, assim como da matéria-prima, foram utilizados diversos métodos e materiais que serão detalhados nos subtópicos a seguir. Os experimentos de produção do biodiesel, através da reação de transesterificação, foram realizados na sala C-38, um dos Laboratórios de Engenharia Química, pertencente ao Grupo de Pesquisa: Química Aplicada à Tecnologia, da Escola Superior de Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas (EST-UEA). Toda a caracterização físico-química foi realizada no Laboratório de Qualidade da Empresa Eternal, localizada no distrito industrial II de Manaus.

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

3.1.1 Escolha e Origem do Óleo da Reação

A fonte renovável escolhida para a realização desse trabalho foi o óleo vegetal de soja, por ser abundante e a mais utilizada, atualmente, na produção de biodiesel no Brasil.

Na Figura 12, pode-se observar o óleo adquirido, da marca Soya, comprado em mercado local, com volume de 900 mL, lote L0319 B / RND 504764 com data de fabricação no dia 17/03/2019 e vencimento no dia 12/12/2019. O óleo foi mantido em local seco, protegido da luz e calor para evitar degradações.

Figura 12 - Óleo de soja escolhido como biomassa para a reação de transesterificação



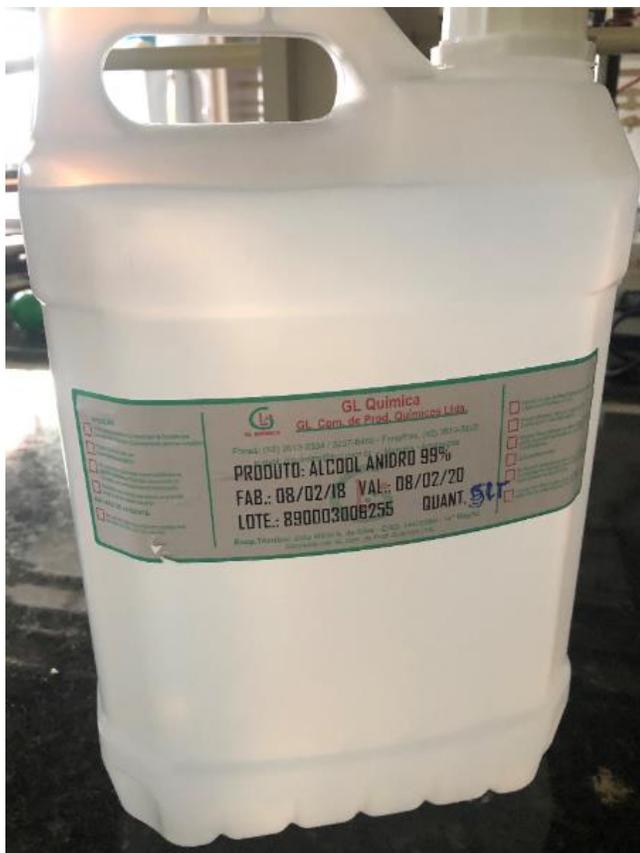
Fonte: PRÓPRIA (2019)

3.1.2 Escolha e Origem do Álcool da Reação

O álcool escolhido para a produção de biodiesel foi o etanol, em razão de sua baixa toxicidade. É ambientalmente mais correto e tem uma grande disponibilidade no país. (MENEGHETTI, 2013)

A Figura 13 mostra os 5 litros de Álcool Anidro 99% (Etanol Desidratado) que foram comprados na loja GL Química que foram utilizados nos experimentos. O produto é do lote 890003006255, foi fabricado no dia 08/02/2018 e sua data de validade é 02/02/2020. Manteve-se o produto em local fresco, seco e distante de fontes de calor.

Figura 13 - Álcool Anidro 99% (Etanol) utilizado como agente transesterificante na reação de transesterificação



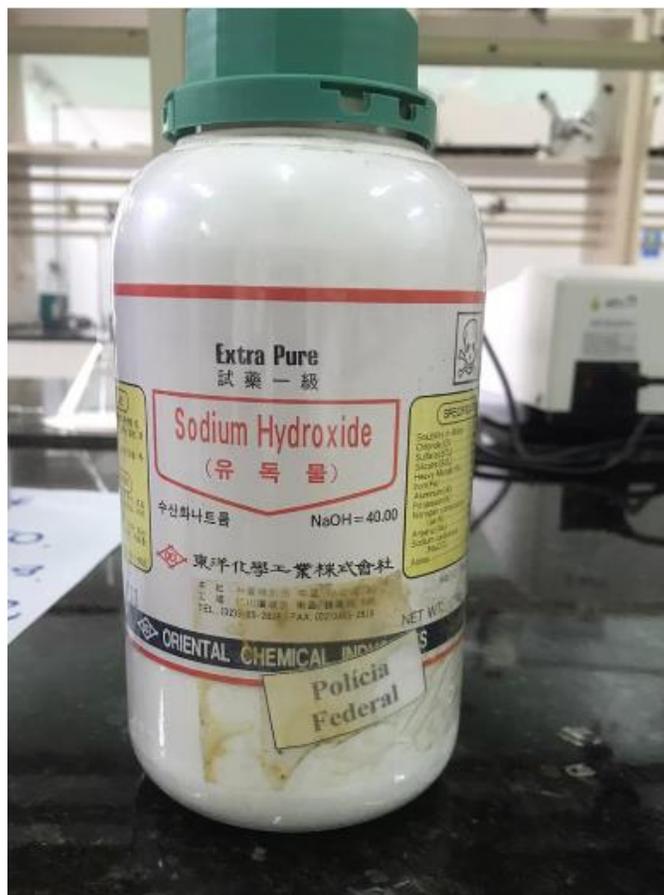
Fonte: PRÓPRIA (2019)

3.1.3 Escolha e Origem do Catalisador da Reação

O hidróxido de sódio (NaOH) foi o catalisador usado, juntamente com o etanol, na reação de transesterificação para a obtenção do biodiesel a partir do óleo de soja.

A Figura 14 mostra o hidróxido de sódio (NaOH), extra puro, utilizado e que foi fornecido pela Universidade do Estado do Amazonas – UEA. O produto é do lote 082711 e proveniente da loja Oriental Chemical Industries, na Korea. O rótulo indica que tem validade semi permanente, uma vez mantido em local seco.

Figura 14 - Hidróxido de Sódio utilizado como Catalisador na Reação de Transesterificação



Fonte: PRÓPRIA (2019)

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO E BIODIESEL

Os métodos apresentados a seguir foram utilizados a fim de obter a caracterização físico-química do óleo e do biodiesel produzido.

3.2.1 Índice de Acidez

Utilizando o método NBR 14248/ASTM D974 determinou-se, através do método potenciométrico os constituintes ácidos ou básicos quase completamente solúveis em misturas de tolueno e álcool isopropílico.

Para a realização dessa análise, utilizaram-se diversas soluções, já previamente preparadas e em suas devidas posições dentro do equipamento, Titrino Plus 848. (Figura 15)

Figura 15 - Equipamento Titrino Plus 848



Fonte: PRÓPRIA (2019)

Os reagentes e soluções usados foram:

1. Água destilada
2. Álcool isopropílico (2-propanol) anidro
3. Solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,1 mol/L
4. Tolueno PA
5. Etanol PA

Realizou-se a análise de acidez inserindo-se no equipamento a bureta que continha a solução de KOH 0,1 mol/L;

Pesou-se a amostra de acordo com o resultado esperado, que para essa análise era de acidez na faixa de $0,05 - < 1,0 \pm 0,1$ g (Tabela 3), logo, pesaram-se amostras na faixa $20,000 \pm 0,005$ g;

Tabela 3 - Faixas de acidez e suas respectivas massas para a análise

| Faixa de Acidez | Massa da Amostra para Teste (g) | Precisão de Pesagem (g) |
|-----------------|---------------------------------|-------------------------|
| 0,05 - < 1,0 | 20,000 ± 0,005 | 0,10 |
| 1,0 - < 5,0 | 5,0 ± 0,5 | 0,02 |
| 5,0 - < 20,0 | 1,0 ± 0,1 | 0,005 |
| 20,0 - < 100,0 | 0,25 ± 0,02 | 0,001 |
| 100 - < 260,0 | 0,1 ± 0,01 | 0,0005 |

Fonte: PEREIRA (2016)

Colocou-se no becker 125 mL do solvente preparado anteriormente (solução diluente de tolueno e álcool isopropílico em água destilada), misturou-se com a amostra e colocou-se a barra magnética;

Mergulhou-se o eletrodo e a ponteira na solução a ser analisada;

Pressionou-se o botão **START** para ligar o equipamento;

Clicou-se com o auxílio da seta no item **MÉTODO** e pressionou-se **OK**;

Clicou-se no **METODO TAN**;

Na parte inferior da tela, selecionou-se **LOAD** e pressionou **OK**;

Apareceu uma tela solicitando o tamanho da amostra. Usando o teclado auxiliar pressionou-se **ENTER**. Em seguida a massa da amostra pesada foi inserida e pressionou-se **ENTER** novamente;

Para iniciar a titulação, pressionou-se **START**, e a análise iniciou;

Ao final da análise, apareceu uma tela com o resultado (Figura 16).

Figura 16 - Tela do Titrino Plus 848 exibindo resultado de análise



Fonte: PRÓPRIA (2016)

3.2.2 Índice de Saponificação

Utilizando o método do Instituto Adolfo Lutz (2008), determinou-se a a quantidade de álcali necessário para saponificar uma quantidade definida de amostra e expressou-se o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama de amostra. Essa análise em específico só foi realizada para a caracterização físico-química do óleo, ou seja, não foi realizada nas amostras de biodiesel.

Para essa análise, preparou-se uma solução de ácido clorídrico (HCl) 0,5 M, uma solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4% (m/v) e fenolftaleína a 1% (m/v).

Antes de realizar o procedimento experimental, garantiu-se que a amostra estava seca. Por isso, fez-se uma análise do teor de água da amostra. Pesou-se 100,0 g da amostra em um bécker e colocou-a em uma chapa aquecedora e esperou-se chegar até a temperatura de 100° C. Após chegar e ultrapassar a faixa de temperatura, retirou-se a amostra da chapa aquecedora e deixou-se-a esfriar. Em seguida, pesou-se a amostra a fim de detectar se houve mudança no peso inicial. Constatou-se que o teor de água da amostra é zero.

A partir dessa constatação, pesou-se cerca de $4,0 \pm 0,5$ g da amostra e adicionou-se $50,0 \pm 0,5$ mL da solução alcoólica de KOH;

Preparou-se um teste em branco, realizado simultaneamente com a amostra;

Em uma chapa aquecedora, deixou-se ferver suavemente até a completa saponificação da amostra;

Após o resfriamento do frasco, adicionou-se 1 mL do indicador fenolftaleína e titulou-se com a solução de ácido clorídrico 0,5 M até o desaparecimento da cor rósea.

Anotaram-se os valores gastos na titulação tanto da amostra quanto do teste em branco assim como a massa, em gramas, da amostra. Também calculou-se o fator da solução de HCl 0,5 M. Com todos esse valores, utilizou-se a Equação 1 para encontrar o valor do índice de saponificação da amostra:

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{28,06 * f * (B - A)}{P} \quad (1)$$

onde:

A = volume gasto na titulação da amostra (mL);

B = volume gasto na titulação do branco (mL);

f = fator da solução de HCl 0,5 M;

P = massa da amostra (g)

3.2.3 Determinação da Viscosidade Cinemática a 40°C

Utilizando o método NBR 10441/ASTM D445, determinou-se a viscosidade cinemática pela medição do tempo de escoamento de um determinado volume de líquido que flui sob a ação da força da gravidade, através de um viscosímetro de vidro calibrado. (Figura 17)

A análise da viscosidade foi feita em duplicata.

Figura 17 - Viscosímetro de vidro calibrado



Fonte: PRÓPRIA (2019)

Após ligar o viscosímetro e a bomba de vácuo na tomada, ligou-se o viscosímetro no painel de controle assim como a luz do equipamento para melhor visualização;

Ajustou-se a temperatura do banho para a temperatura desejada de 40°C no painel elétrico e acompanhou-se a variação da temperatura até que se estabilizasse;

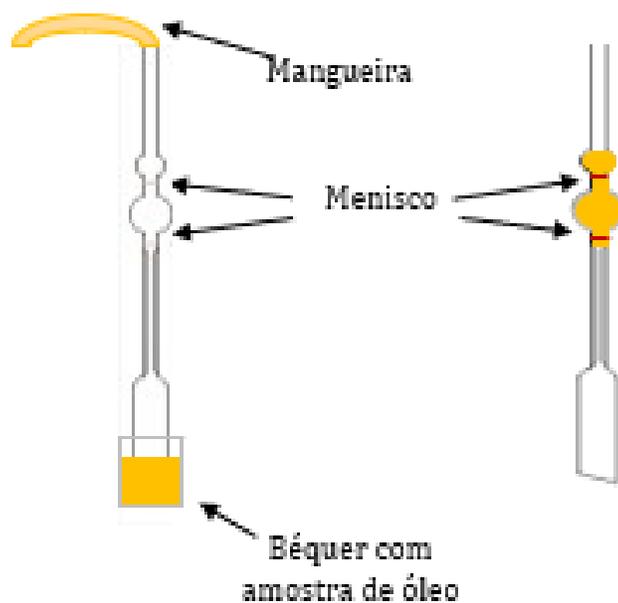
Adicionou-se uma alíquota da amostra a ser analisada em um béquer pequeno;

Colocou-se a torneira do capilar na posição vertical;

Colocou-se o béquer com a amostra na parte inferior do banho em baixo do capilar selecionado deixando-o imerso na amostra para que pudesse ser sugado através do capilar;

Ligou-se a bomba de vácuo e esperou-se a amostra preencher os dois bulbos do capilar ficando acima do primeiro menisco como mostra o esquema da Figura 18;

Figura 18 - Esquema da preparação para a análise da viscosidade



Fonte: PEREIRA (2016)

Uma vez cheio o capilar com a amostra, girou-se a torneira do capilar deixando-o na posição horizontal para que o óleo não escoasse.

Deixou-se estabilizar a amostra por cerca de 15 minutos. Logo após, colocou-se a torneira na posição vertical para a amostra escoar e com um cronômetro, mediu-se o tempo de escoamento entre o primeiro menisco e o segundo. (Figura 19)

Figura 19 - Escoamento de amostra entre o primeiro menisco e o segundo.



Fonte: PRÓPRIA (2019)

Limpou-se o capilar repetindo o procedimento, tendo o tolueno como amostra.

Calcularam-se os valores da viscosidade cinemática a partir dos tempos de escoamento medidos, t_1 e t_2 , e da constante do instrumento, C (Tabela 4) utilizando-se a equação (2).

$$V_{1,2} = C * t_{1,2} \quad (2)$$

onde:

- $V_{1,2}$ é a viscosidade cinemática média determinada para v_1 e v_2 (mm^2/s);
- C é a constante de calibração do tubo viscosimétrico;
- $t_{1,2}$ é a média dos tempos em segundos (s).

Tabela 4 - Constante dos Capilares à 40°C: Atlantic

| POSIÇÃO | TEC | TIPO | Faixa de Viscosidade | Fator de Correção |
|---------|--------|------|----------------------|-------------------|
| 1 | 112249 | 1C | 6 – 30 | 0,02273 |
| 2 | 112240 | 2 | 20 – 100 | 0,11441 |
| 3 | 261011 | 2 | 20 – 100 | 0,10463 |
| 4 | 112258 | 2C | 60 - 300 | 0,29616 |
| 5 | 112259 | 2C | 60 – 300 | 0,30089 |
| 6 | 112245 | 2B | 100 – 500 | 0,60361 |
| 7 | 112252 | 3 | 200 – 1000 | 0,95691 |
| 8 | 112254 | 3B | 1000 - 5000 | 5,22360 |

Fonte: PEREIRA (2016)

3.2.4 Determinação da Densidade Relativa

Determinou-se a massa específica pelo método do picnômetro de líquidos, de acordo com o método 337/IV do livro Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008) em que pesou-se o picnômetro vazio, de 50 mL, juntamente com sua tampa esmerilhada.

Encheu-se o picnômetro com água destilada na temperatura de $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ para conhecer a massa da água;

Secou-se devidamente o picnômetro;

Encheu-se o picnômetro com a amostra analisada, adicionando-a cuidadosamente pelas paredes para prevenir a formação de bolhas de ar, e sua massa também foi identificada.

Com todos os registros de massa necessários, aplicou-se-a na equação (3) para determinação da densidade das amostras analisadas:

$$\text{Densidade a } 25^\circ\text{C} = \frac{A-B}{C-B} \quad (3)$$

onde:

A = massa do picnômetro com amostra (g);

B = massa do picnômetro vazio (g);

C = massa da água à temperatura de 25° (g).

3.2.5 Determinação da Cor e Aspecto

Utilizando o método NBR 14883/ASTM D1500, determinou-se o visual da cor de produtos, através de um aparelho colorímetro ASTM, marca Orbeco-Hellige (Figura 20) e padrões de cor normalizados na faixa de valores de 0,5 a 8,0. Para as análises realizadas foi usada a faixa de 0,5 a 1,0.

Figura 20 - Aparelho colorímetro ASTM



Fonte: PRÓPRIA (2019)

Adicionou-se no tubo da amostra de água aproximadamente 50 mL de água destilada;

Em seguida, inseriu-se o tubo da amostra de água no compartimento do colorímetro através do qual os padrões de cor devem ser observados, lado esquerdo do aparelho;

Em outro tubo, colocou-se cerca de 50 mL da amostra a ser observada, e inseriu-se no outro compartimento do colorímetro, lado direito do aparelho;

Cobriram-se os recipientes a fim de excluir toda a luz externa;

Ligou-se a fonte de luz;

Comparou-se a cor da amostra com os padrões;

Determinou-se a tonalidade do padrão que corresponde à cor da amostra;

Desligou-se a fonte de luz após a análise;

Quando a cor da amostra reproduziu a cor do padrão selecionado, relatou-se o valor do padrão observado. Exemplo: “Cor ASTM 0,5”.

E quando uma tonalidade exata não foi possível de ser observada, ou seja, ficou intermediária entre dois padrões, considerou-se o padrão de cor escura mais próxima e relatou-se a cor do padrão mais escuro precedido pela letra “L”, ou pelo símbolo “<”. Exemplo: “Cor ASTM < 1,0” ou “Cor ASTM L1,0”. (PEREIRA, 2016)

Para a análise do aspecto das amostras, tomou-se como base a Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005, da ANVISA, que determina que as mesmas estejam límpidas e isentas de impurezas, como materiais em suspensão, sedimentos ou turvação da amostra.

3.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

3.3.1 Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial 2^3 foi o escolhido para a realização dos experimentos da reação de transesterificação nesse trabalho. Como variáveis, foram escolhidas as grandezas: temperatura, razão molar (óleo:álcool) e tempo de reação, cujos níveis podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 - Variáveis e Níveis escolhidos para o Planejamento Fatorial

| Variáveis | Níveis | |
|---------------------------|--------|------|
| | (-) | (+) |
| Temperatura (°C) | 40 | 60 |
| Razão Molar (Óleo/Álcool) | 1:7 | 1:11 |
| Tempo de reação (minutos) | 60 | 90 |

Fonte: PRÓPRIA (2019)

Como o planejamento fatorial 2^3 foi o escolhido, 8 experimentos foram realizados intercalando as variáveis e níveis. No entanto, além disso, mais um experimento, em triplicata, foi

realizado no ponto central dos níveis, isto é, a média dos níveis mínimo e máximo (Tabela 6), totalizando 11 experimentos, que estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 6 - Variáveis e Nível do Ponto Central do Planejamento Fatorial

| Variáveis | Nível |
|---------------------------|-------|
| | (0) |
| Temperatura (°C) | 50 |
| Razão Molar (Óleo/Álcool) | 1:9 |
| Tempo de reação (minutos) | 75 |

Fonte: PRÓPRIA (2019)

Tabela 7 - Definição dos experimentos em relação as variáveis e níveis escolhidos para o planejamento fatorial

| Experimento | Temperatura (°C) | Razão Molar (Óleo/álcool) | Tempo de Reação (min) |
|-------------|------------------|---------------------------|-----------------------|
| 1 | (-) | (-) | (-) |
| 2 | (+) | (-) | (-) |
| 3 | (-) | (-) | (+) |
| 4 | (-) | (+) | (+) |
| 5 | (+) | (-) | (+) |
| 6 | (+) | (+) | (-) |
| 7 | (-) | (+) | (-) |
| 8 | (+) | (+) | (+) |
| 9 | (0) | (0) | (0) |
| 10 | (0) | (0) | (0) |
| 11 | (0) | (0) | (0) |

Fonte: PRÓPRIA (2019)

3.3.2 Reação de Transesterificação

Com o tipo de óleo, álcool e catalisador determinado, realizou-se a produção de biodiesel por meio da reação de transesterificação a partir das variáveis e níveis escolhidos.

Primeiramente, misturou-se o etanol com o catalisador NaOH 0,5% em banho maria até completa diluição. Em seguida, colocou-se o óleo de soja em um balão volumétrico de fundo redondo (reator) imerso em um recipiente com água em cima da chapa aquecedora até chegar à temperatura determinada pelo planejamento fatorial, com o auxílio de um termômetro digital. Ao atingir a temperatura de reação, adicionou-se a mistura de etanol e catalisador no balão volumétrico de fundo redondo, que continha o óleo e por fim, o agitador magnético para que, dessa forma, a reação ocorresse sob constante agitação e aquecimento sob temperatura controlada. Para evitar a perda dos reagentes voláteis, foi acoplado um condensador. O aparato experimental utilizado está apresentado na Figura 21.

Ao final do tempo de reação de cada experimento, o produto obtido foi colocado em um funil de decantação para que ocorresse a separação de fases de forma completa.

Figura 21 - Aparato experimental utilizado na reação de transesterificação



Fonte: PRÓPRIA (2019)

3.3.3 Separação e Lavagem do Biodiesel

Após deixar o produto obtido no item 3.3.2 decantar por 24h, ocorreu a separação de fases: onde a fase inferior possuía a glicerina e a fase superior compreendia o biodiesel, ainda com impurezas.

Retirou-se a fase da glicerina do funil de decantação e deixou-se somente a fase do biodiesel com as impurezas, a fim de começar o trabalho de purificação do produto final desejado.

Primeiramente, fez-se o processo de lavagem com água destilada, tendo como objetivo eliminar qualquer resíduo de glicerina, NaOH, etanol e/ou sabão do biodiesel. (Figura 22) A quantidade de lavagens dependia dos valores obtidos na medição do pH. Quando se atingia o valor de pH 7, ou seja, neutro, a lavagem encerrava-se e o biodiesel, finalmente, era obtido e armazenado em recipientes mantidos longe de luz e calor.

Em seguida, as amostras de biodiesel foram submetidas as análises de caracterização físico-química.

Figura 22 - Biodiesel durante o processo de lavagem



Fonte: PRÓPRIA (2019)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE SOJA

As análises físico-química realizadas no óleo de soja foram o índice de acidez, índice de saponificação, determinação da viscosidade cinemática, densidade, e determinação da cor e aspecto.

4.1.1 Índice de Acidez

O índice de acidez foi determinado por potenciometria, no equipamento Titrino Plus 848, cujo passo-a-passo está descrito na seção 3.2.1. A análise foi realizada em duplicata e o resultado obtido pela média das duas amostras apresenta-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultado do índice de acidez do óleo de soja analisado

| | Índice de Acidez (mg KOH/g óleo) |
|-----------|----------------------------------|
| Amostra 1 | 0,219 |
| Amostra 2 | 0,156 |
| Média | 0,188 |

Fonte: PRÓPRIA (2019)

4.1.2 Índice de Saponificação

A metodologia para a determinação do índice de saponificação foi realizada por titulometria e está enumerada na seção 3.2.2. A análise foi realizada em duplicata e para fins de cálculo, eram necessários os valores do volume gasto na titulação da amostra, volume gasto na titulação do branco, fator da solução de HCl 0,5 M e massa das amostras. Os valores obtidos na titulação para serem substituídos na Equação (1) estão presentes na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores obtidos na titulação

| | Volume gasto na titulação da amostra (mL) | Volume gasto na titulação do branco (mL) | Massa das amostras (g) |
|-----------|---|--|------------------------|
| Amostra 1 | 26,4 | 56,1 | 4,127 |
| Amostra 2 | 25,7 | 55,8 | 4,051 |
| Média | 26,1 | 56,0 | 4,089 |

Fonte: PRÓPRIA (2019)

Sendo assim, o valor para o volume gasto na titulação da amostra (A) foi 26,05 mL, para o volume gasto na titulação do branco (B) foi 55,95 mL, a massa da amostra (P) foi 4,089 g e o valor do fator de correção calculado foi de 0,95. Substituiu-se os valores na Equação 1 e obteve-se o índice de saponificação de 194,92 mg KOH/g óleo.

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{28,06 * 0,95 * (56,0 - 26,1)}{4,089} = 194,92 \text{ mg KOH/g óleo}$$

4.1.3 Determinação da Viscosidade Cinemática

A determinação da viscosidade cinemática foi realizada a 40°C e seguindo os passos que estão na seção 3.2.3.

Primeiramente, determinou-se a constante de calibração do tubo viscosimétrico (C). Considerou-se o capilar de posição 2, TEC 112240, Tipo 2, na faixa de viscosidade 20 – 100, por esperar que o resultado da determinação da viscosidade estivesse nessa faixa tendo então como constante de calibração do tubo viscosimétrico (C) o valor 0,11441.

Em seguida, realizou-se e repetiu-se, a medição do tempo de escoamento da amostra entre o primeiro e o segundo menisco e aferiu-se a média entre elas, conforme metodologia. Os valores obtidos, em segundos, estão expostos na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores obtidos na medição de tempo de escoamento

| | Tempo de Escoamento (s) |
|-----------|-------------------------|
| Amostra 1 | 258,72 |
| Amostra 2 | 275,21 |
| Média | 266,97 |

Fonte: PRÓPRIA (2019)

Portanto, sendo 0,11441 o valor da constante de calibração do tubo viscosimétrico (C) e a média dos tempos de escoamento ($t_{1,2}$) igual a 266,97 s, substituiu-se tais valores na Equação 2 e obteve-se a viscosidade cinemática a 40° de 30,54 cSt.

$$V_{1,2} = 0,11441 * 266,97 = 30,54 \text{ cSt}$$

4.1.4 Determinação da Densidade

A determinação da densidade fez-se com o auxílio do picnômetro e os passos descritos na seção 3.2.4.

Para tal, mediu-se a massa do picnômetro vazio, com amostra e com água destilada a 25°C. A Tabela 11 mostra os valores obtidos.

Tabela 11 - Valores obtidos na medição de massa com picnômetro

| | Massa (g) |
|------------------------------------|-----------|
| Picnômetro com Amostra do Óleo (A) | 91,1786 |
| Picnômetro Vazio (B) | 41,7818 |
| Picnômetro com Água Destilada (C) | 95,5124 |

Fonte: PRÓPRIA (2019)

Substituíram-se os valores de massas requeridos (Tabela 11) na Equação 3 e obteve-se a densidade no valor de 0,919 g/mL.

$$Densidade \text{ a } 25^{\circ}C = \frac{91,1786-41,7818}{95,5124-41,7818} = 0,919 \text{ g/mL} \quad (3)$$

onde:

A = massa do picnômetro com amostra (g);

B = massa do picnômetro vazio (g);

C = massa da água à temperatura de 25° (g).

4.1.5 Determinação da Cor e Aspecto

A determinação da cor da amostra fez-se com o aparelho colorímetro ASTM, comparando-a com uma amostra padrão. A partir da observação da tonalidade, registrou-se a Cor ASTM 0,5.

Já a determinação do aspecto fez-se a partir de uma análise sensorial, resultando numa amostra límpida e isenta de impurezas, mesmo sem realizar nenhum tipo de pré-tratamento.

4.2 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DO ÓLEO DE SOJA COM A LITERATURA

Comparando os resultados obtidos com a literatura (VICARI, 2013), foi possível concluir que o óleo de soja utilizado neste estudo estava dentro dos padrões de qualidade pela ANVISA, estando assim apto para ser utilizado nas reações de transesterificação para obtenção de biodiesel, conforme demonstrado na Tabela 12.

Tabela 12 - Comparação das análises físico-químicas do óleo de soja com a literatura

| Análise | Resultado Experimental | Resultado da Literatura |
|--|-------------------------------|-------------------------------|
| Índice de Acidez (mg KOH / góleo) | 0,1875 | 0,6 |
| Índice de Saponificação (mg KOH / góleo) | 194,92 | 189 – 195 |
| Viscosidade Cinemática a 40°C (cSt) | 30,54 | 29,5 – 36,8 |
| Densidade a 25°C (g/mL) | 0,919 | 0,916 – 0,922 |
| Cor ASTM | 0,5 | 0,5 |
| Aspecto | Límpido e Isento de Impurezas | Límpido e Isento de Impurezas |

Fonte: PRÓPRIA (2019)

Vale ressaltar que a única análise que está próxima do limite máximo permitido é o índice de saponificação, sendo um indício da probabilidade do catalisador básico na reação de transesterificação reagir com os ácidos graxos de baixo peso molecular e formar sabão, diminuindo o rendimento da reação. (ALMEIDA et al., 2011)

O índice de acidez fornece um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo, o que interfere diretamente na reação de transesterificação. Além disso, também é um indicador de qual tipo de catálise pode ser feito na reação. De acordo com SOUZA (2006), apesar da possibilidade de saponificação, com o valor do índice de acidez de 0,1875, um valor baixo, a catálise básica é a indicada, permitindo o uso de menores quantidades de catalisador (0,5% a 1,5%) e menores relações molares óleo/álcool (1:6 a 1:12).

A determinação da viscosidade e da densidade são importantes para entender a influência no melhor rendimento e vida útil dos motores do ciclo diesel, uma vez que, após a reação de transesterificação, tais indicadores do óleo diminuem, produzindo monoésteres alquílicos (biodiesel) com viscosidades cinemáticas da ordem de 3-6 cSt, muito próximas à do diesel de petróleo, que apresenta valores de 1,8-3,0 cSt. (RAMOS, 2016)

As análises de cor e aspecto também nos ajudam a analisar o nível de uma possível degradação e/ou presença de impurezas no óleo, indicando se a biomassa está em boas condições para ser submetida à reação de transesterificação de modo a obter um bom rendimento quantitativo e qualitativo. Como o óleo utilizado no trabalho não era residual, era um óleo novo e refinado, direto do supermercado, esperava-se que esses indicadores fossem positivos, pois não passou por frituras, por exemplo, o que aumenta consideravelmente a oxidação, modificando as características tanto sensoriais quanto físico-químicas do óleo. (MORAIS et al., 2013)

4.3 RENDIMENTO DO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DO PLANEJAMENTO FATORIAL

Na Tabela 13 é possível observar o rendimento da reação de transesterificação a partir do óleo de soja, seguindo a combinação das variáveis e níveis do planejamento fatorial 2^3 . Foram realizados 11 experimentos no total, sendo 3 deles no ponto central do planejamento fatorial.

Tabela 13 - Rendimento das Reações de Transesterificação

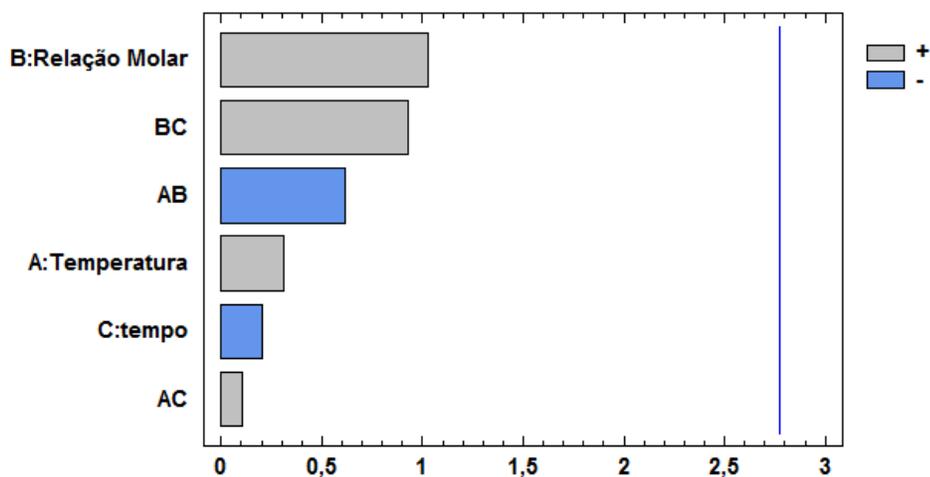
| Experimento | Temperatura (°C) | Razão Molar (Óleo/álcool) | Tempo de Reação (min) | Rendimento (%) |
|-------------|------------------|---------------------------|-----------------------|----------------|
| 1 | 40 | 1:7 | 60 | 51 |
| 2 | 60 | 1:7 | 60 | 53 |
| 3 | 40 | 1:7 | 90 | 33 |
| 4 | 40 | 1:11 | 90 | 64 |
| 5 | 60 | 1:7 | 90 | 49 |
| 6 | 60 | 1:11 | 60 | 54 |
| 7 | 40 | 1:11 | 60 | 52 |
| 8 | 60 | 1:11 | 90 | 56 |
| 9 | 50 | 1:9 | 75 | 38 |
| 10 | 50 | 1:9 | 75 | 33 |
| 11 | 50 | 1:9 | 75 | 38 |

Fonte: PRÓPRIA (2019)

4.4 RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL

Para a análise estatística dos resultados de rendimento de biodiesel do planejamento fatorial 2^3 foi feito o diagrama de pareto (Figura 23).

Figura 23 - Diagrama de Pareto



Fonte: ANOVA (2019)

De acordo com a Figura 23, a relação molar foi a que apresentou maior efeito no rendimento de biodiesel. As interações entre a relação molar x tempo de reação e a temperatura x relação molar foram influentes no rendimento de biodiesel.

Os resultados de rendimento de biodiesel não foram estatisticamente significativos ao nível de 95%, uma vez que os valores-p não foram menores que 0,05, como pode ser observado na Tabela 14.

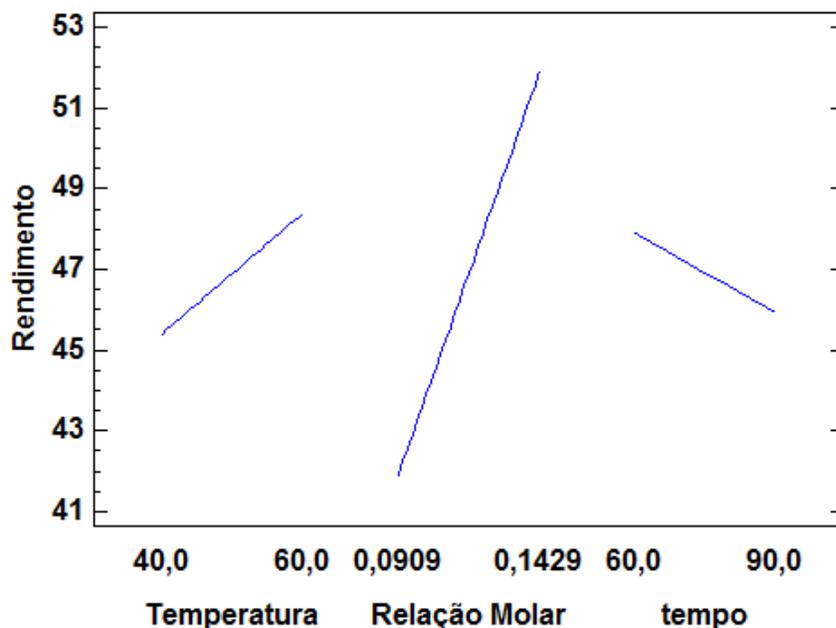
Tabela 14 - Análise de Variância para Rendimento

| Fator | Soma dos Quadrados | Gl | Média dos Quadrados | Razão-F | Valor-P |
|------------------|-----------------------|----|------------------------|---------|---------|
| A: Temperatura | 18,0 | 1 | 18,0 | 0,10 | 0,7732 |
| B: Relação Molar | 200,0 | 1 | 200,0 | 1,06 | 0,3620 |
| C: tempo | 8,0 | 1 | 8,0 | 0,04 | 0,8471 |
| AB | 72,0 | 1 | 72,0 | 0,38 | 0,5707 |
| AC | 2,0 | 1 | 2,0 | 0,01 | 0,9231 |
| BC | 162,0 | 1 | 162,0 | 0,86 | 0,4072 |

Fonte: PRÓPRIA (2019)

A Figura 24 mostra a tendência dos fatores estudados, temperatura, relação molar e tempo no rendimento de biodiesel. Aumentando-se a temperatura da reação, a tendência foi aumentar o rendimento em biodiesel. Aumentando o tempo de reação, ocorreu a diminuição do rendimento em biodiesel e a relação molar foi o fator que apresentou a maior influência no rendimento, de modo que aumentando a relação molar, aumentou-se o rendimento da reação.

Figura 24 – Efeitos principais do planejamento fatorial no rendimento da reação



Fonte: ANOVA (2019)

4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DO PLANEJAMENTO FATORIAL

As análises físico-química realizadas nas amostras de biodiesel produzidos a partir do planejamento fatorial 2^3 foram o índice de acidez, determinação da viscosidade cinemática, densidade, determinação da cor e aspecto e a análise de elementos presentes. Todas as análises foram realizadas uma única vez, pois o volume das amostras de biodiesel a partir do planejamento fatorial foi pequeno.

Seguindo o mesmo raciocínio de obtenção de valores das amostras do óleo, relatado nos subtópicos da seção 4.1, os valores para as análises realizadas nas amostras de biodiesel estão evidenciados na Tabela 15.

Tabela 15 - Valores das análises físico-química realizadas nas amostras de biodiesel

| Amostra | Índice de Acidez (mgKOH/g) | Viscosidade (40°C) (CST) | Densidade (g/mL) | Cor ASTM | Aspecto |
|---------|----------------------------|--------------------------|------------------|----------|-------------------------------|
| 1 | 4,70 | 3,07 | 0,8436 | 0,5 | Límpido e Isento de Impurezas |
| 2 | 0,55 | 3,11 | 0,8413 | 0,5 | Límpido e Isento de Impurezas |
| 3 | 4,763 | 3,30 | 0,8755 | L1,0 | Límpido e Isento de Impurezas |
| 4 | 0,316 | 4,51 | 0,8523 | 0,5 | Límpido e Isento de Impurezas |
| 5 | 0,399 | 2,89 | 0,8337 | 0,5 | Límpido e Isento de Impurezas |
| 6 | 2,012 | 2,58 | 0,8337 | L1,0 | Límpido e Isento de Impurezas |
| 7 | 0,507 | 3,42 | 0,8397 | 0,5 | Límpido e Isento de Impurezas |
| 8 | 5,285 | 2,62 | 0,8423 | L1,0 | Límpido e Isento de Impurezas |
| 9 | 4,660 | 2,87 | 0,8513 | L1,0 | Límpido e Isento de Impurezas |
| 10 | 4,632 | 2,66 | 0,8446 | L1,0 | Límpido e Isento de Impurezas |
| 11 | 0,52 | 3,22 | 0,8483 | 0,5 | Límpido e Isento de Impurezas |

L significa que a amostra ficou intermediária entre dois padrões, nesse caso, ente 0,5 e 1,0 ASTM (PEREIRA, 2016)

Fonte: PRÓPRIA (2019)

4.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DO ESCALONAMENTO

A partir dos resultados da Tabela 13 e 15, escolheu-se a amostra com os melhores resultados dentro da Resolução ANP n° 45 de 25/08/2014 e realizou-se um escalonamento de 10 vezes a partir dessa amostra, a fim de verificar, se em condições de reação em uma escala maior, o rendimento e valores de análises continuariam dentro do esperado. E assim, analisar se a partir da escala laboratorial inicial de um planejamento fatorial 2³, pode-se manter os resultados favoráveis em escalas crescentes.

A amostra escolhida foi a 4 e realizou-se a reação de transesterificação a partir dela, utilizando o procedimento descrito na seção 3.3.2 e 3.3.3, nas mesmas condições. Foram realizados

dois experimentos, porém só um experimento se mostrou apto a passar para as análises físico-química, pois a parte de lavagem do segundo experimento acabou saponificando a amostra. Os resultados das análises físico-químicas obtidos para amostra escalonada de biodiesel produzido estão dispostos na Tabela 16.

Tabela 16 - Valores das análises físico-química realizadas na amostra escalonada de biodiesel

| Análise | Resultados do Biodiesel Escalonado |
|--|------------------------------------|
| Rendimento (%) | 59% |
| Índice de Acidez (mg KOH / g _{óleo}) | 0,390 |
| Viscosidade Cinemática a 40°C (cSt) | 3,51 |
| Densidade a 25°C (g/mL) | 0,8745 |
| Cor ASTM | 0,5 |
| Aspecto | Límpido e Isento de Impurezas |

Fonte: PRÓPRIA (2019)

4.7 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE DENSIDADE E VISCOSIDADE DO ÓLEO DE SOJA COM AS AMOSTRAS DE BODIESEL PRODUZIDAS

Dentre as análises realizadas nesse trabalho, duas análises comprovam a transformação do óleo em biodiesel: a densidade e a viscosidade. Na Tabela 17, pode-se observar que as amostras de biodiesel determinadas como as de melhor resultado nesse trabalho obtiveram sucesso após a reação de transesterificação no óleo, uma vez que os índices de densidade e viscosidade diminuíram e ficaram dentro das especificações estabelecidas pela ANP.

Tabela 17 – Resultados de densidade e viscosidade das amostras de óleo e biodiesel produzidas

| Análise | Viscosidade Cinemática a 40°C (cSt) | Densidade a 25°C (g/mL) |
|--|--|----------------------------|
| Óleo de soja | 30,54 | 0,919 |
| Biodiesel do planejamento fatorial (amostra 4) | 4,51 | 0,8523 |
| Biodiesel do escalonamento | 3,51 | 0,8745 |

Fonte: PRÓPRIA (2019)

4.8 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL COM A LITERATURA

Na Tabela 18, pode-se observar as especificações do biodiesel determinadas pela Resolução ANP n° 45 de 25/08/2014 e que serviram para fins comparativos com os resultados obtidos na caracterização físico-química das amostras de biodiesel apresentados nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 18 - Especificações do biodiesel pela ANP

| Análise | Resultado da Literatura |
|--|----------------------------------|
| Índice de Acidez (mg KOH / g _{óleo}) | 0,5 |
| Viscosidade Cinemática a 40°C (cSt) | 3 - 6 |
| Densidade a 25°C (g/mL) | 0,850 – 0,900 |
| Cor ASTM | 0,5 |
| Aspecto | Límpido e Isento de Impurezas |

Fonte: ANP (2014)

Após a análise dos resultados esperados e obtidos na Tabela 15, pode-se afirmar que a única amostra, realizada a partir do planejamento fatorial, que obteve todos os resultados dentro das

especificações fornecidas pela ANP foi a amostra 4, cujo valor de temperatura de reação foi de 40°C, razão molar 1:11 e tempo de reação de 90 minutos.

Esse resultado condiz com a literatura ao analisar as variáveis escolhidas.

De acordo com RAMOS (2011), apesar de o aumento da temperatura favorecer a cinética de reação, o processo obtém maiores rendimentos em temperaturas amenas, como 30 ou 40 °C. Isso pode ser explicado pelo fato que o aumento da temperatura não só favorece a cinética da reação desejada como também a de reações concorrentes, como a hidrólise.

A variável tempo de reação associa-se ao tipo do álcool utilizado na reação de transesterificação, o etanol. Esse tipo de álcool tem buscado espaço no mercado de produção do biodiesel visto que o etanol advém de uma fonte renovável abundante no Brasil, é biodegradável e menos tóxico que o metanol. (FERRARI, 2003) Porém, o metanol é mais reativo, pelo fato de que a cadeia química do metanol é mais curta que a do etanol permitindo uma reação mais rápida e eficiente. (BIODIESEL, 2012) Por isso que o tempo de reação de 90 minutos apresentou melhores resultados, pois com o etanol como agente transesterificante, necessita-se de um tempo de reação maior.

A razão molar estequiométrica de álcool e óleo na transesterificação é de 1:3 (um mol de óleo para três mols de álcool), porém, um amplo excesso de álcool, usualmente 1:6 ou 1:12, é utilizado para deslocar o equilíbrio químico a fim de maximizar a produção de ésteres graxos. (RAMOS, 2011) Dito isso, o melhor resultado de análises para a reação molar 1:11 é satisfatório por apresentar um excesso significativo de álcool.

Ao analisar o resultado das demais amostras, nota-se que a amostra 7, apesar de ter tido a densidade fora do limite mínimo especificado pela ANP, de 0,8397 g/mL, foi a que mais chegou perto de está dentro de todas as especificações. Ressaltando que foi uma amostra com quase todas os níveis das variáveis iguais ao da amostra 4, podendo-se afirmar que a melhor temperatura e razão molar para as condições usadas nos experimentos realizadas nesse trabalho foram, respectivamente, 40°C e 1:11, e o tempo de reação igual ou superior a 60 minutos são favoráveis para um bom rendimento quantitativo e qualitativo na produção de biodiesel.

Após constatação que a amostra 4 foi mais satisfatória entre os 11 experimentos realizados em escala menor, as condições e níveis de variáveis dela foram aumentadas em 10 vezes a fim de aplicar o escalonamento e analisar se em escalas maiores, suas condições continuariam a produzir um biodiesel de qualidade.

Ao analisar os valores obtidos na Tabela 16 para o biodiesel escalado, também verifica-se que a amostra se adequa às especificações da ANP assim como sua amostra em escala menor. O único impacto deu-se no rendimento da reação que foi 4% inferior em relação a escala menor, o que era esperado uma vez que com o aumento da escala de um processo, as variáveis ficam mais difíceis de serem controladas, sem a devida preparação e capacitação, e acabam impactando alguns indicadores do processo. (KOLLING, 2017)

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, os objetivos específicos foram alcançados. Os resultados da caracterização físico-química do óleo de soja, biomassa escolhida para a reação de transesterificação desse trabalho, foram extremamente satisfatórios, todos dentro dos padrões determinados pela ANVISA. A partir dessa verificação, foi possível realizar a produção de biodiesel por meio da reação de transesterificação via catálise básica dado que o índice de acidez obtido no óleo de soja analisado, 0,1875 mg KOH/g óleo, não ultrapassou o limite máximo definido pela ANVISA de 0,5 mg KOH/g óleo.

Foram realizados 11 experimentos para a produção de biodiesel de acordo com o planejamento fatorial 2³, tendo a temperatura, razão molar (óleo:álcool) e tempo de reação como as variáveis a serem combinadas. A amostra obtida do experimento 4 foi a única que apresentou todos os resultados alcançados nas análises físico-químicas dentro da Resolução ANP n° 45 de 25 de agosto de 2014. E por esse motivo, ela foi a escolhida para ser escalonada em 10 vezes nas mesmas condições da escala menor. Os resultados físico-químicos obtidos na amostra de biodiesel escalonado também foram satisfatórios, de acordo com as especificações da ANP, representando que o escalonamento em 10 vezes foi bem-sucedido.

Por fim, a partir dos resultados obtidos de todas as amostras de biodiesel produzidas, analisou-se a influência das variáveis escolhidas e constatou-se que a temperatura de nível mais baixo, 40°C, foi a melhor empregada e que a razão molar (óleo:álcool) 1:11 apresentou um melhor desempenho promovendo o melhor rendimento entre os 3 níveis escolhidos para essa variável. Por outro lado, percebeu-se que por conta do álcool escolhido para a realização desse trabalho, o etanol, o tempo de reação foi alto, 90 minutos, o que poderia ser evitado se a rota metálica tivesse sido utilizada.

6 PERSPECTIVAS

Após observar que o uso do etanol influenciou diretamente no rendimento das reações de transesterificação realizadas nesse trabalho, sugere-se que seja realizado um planejamento de experimentos tendo como variável o tipo de álcool e utilizando os valores de temperatura e razão molar determinada nesse trabalho.

Em virtude de o escalonamento em 10 vezes ter sido promissor, sugere-se também que o aumento dessa escala seja realizado em condições ideais a fim de averiguar qualquer tipo de interferência nos produtos que possam vir a ser obtidos.

Além disso, para se ter mais confirmações que o biodiesel produzido possa ser utilizado em motores a diesel, faz-se necessário realizar as demais análises exigidas pelos órgãos reguladores, como análise cromatográfica, número de cetanos, índice de iodo, glicerina livre e total, entre outras, que são cruciais para garantia de um biocombustível de qualidade.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA BRASIL. **Consumo de combustíveis no país subiu 0,44% no ano passado.** Disponível em: <http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2018-03/consumo-de-combustiveis-no-pais-subiu-044-no-ano-passado> Acesso em: Março de 2018.

ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e Caracterização Físico–Química do Biodiesel de Canola (Brassica napus).** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

ALMEIDA, J. K. P.; NUNES, G. P.; TEIXEIRA, C. C. M.; RODRIGUES, D. P.; MELLO, J. R. **Caracterização Físico-Químicas de Óleos Vegetais Utilizados para Produção de Biodiesel com metodologias Alternativas Simples.** XXXI Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Belo Horizonte – MG, 2011.

ALVES, A. A.; PACHECO, B. T. G. **Síntese de Biodiesel a partir de óleo residual através da esterificação homogênea dos ácidos graxos livres e transesterificação alcalina.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas – MG, 2014.

ANP, Agência Nacional do Petróleo. **Resolução ANP nº 42 de 24/11/2004: Estabelece a especificação de biodiesel,** 2004.

ANP, Agência Nacional do Petróleo. **Resolução ANP Nº 45 DE 25/08/2014.** Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>>

ANP, Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis. **Biodiesel.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/producao-de-biocombustiveis/biodiesel>> Acesso em: Março de 2018.

ANP, **Óleo diesel passa a conter mínimo de 11% de biodiesel a partir de 1º de setembro.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/noticias/5298-oleo-diesel-passa-a-conter-minimo-de-11-de-biodiesel-a-partir-de-1-de-setembro>> Acesso em: Dezembro de 2019.

APOLINÁRIO, F. D.; PEREIRA, G. F.; FERREIRA, J. P. **Biodiesel e alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel.** Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense, v. 2, n. 1. 2012

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., **Planejamento e otimização de experimentos.** Campinas: Editora da UNICAMP, 1995.

BIODIESELBR. **Matéria-prima para Biodiesel.** Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas/index.htm> Acesso em: Março de 2018.

BIODIESELBR. **Etanol x Metanol: disputa inflamável.** Dezembro, 2012. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/revista/003/etanol-metanol-disputa>. Acesso em: Novembro de 2019.

BRAGA JÚNIOR, J.; SILVA, K.; LIMA, C.; SANTOS, S. **Produção de sementes oleaginosas**. Instituto Federal de Alagoas, 2010.

CAMARGOS, R. R. S. **Avaliação da Viabilidade de se Produzir biodiesel através da Transesterificação de óleo de grãos de café defeituosos**. 2005. 105 f. Dissertação (Mestre) - Curso de Engenharia Química., Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

D'ARCE, M. A. B. R. **Matérias-primas oleaginosas e biodiesel**. ESALQ/USP, setor de açúcar e álcool, 2005.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Econômica**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A.a. **Biodiesel de soja: Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica e consumo em gerador de energia**. Química Nova, São Paulo, v. 28, n. 1, p.19-23, 2005. Jan/fev.

HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. IV Edição, 1ª Edição Digital. São Paulo, 2008. p. 600,601 e 609.

JORNAL DO COMÉRCIO. **Aprobio projeta produção recorde de biodiesel no ano**. Disponível em: http://jcrs.uol.com.br/_conteudo/2018/01/economia/605012-aprobio-projeta-producao-recorde-de-biodiesel-no-ano.html Acesso em: Março de 2018.

KOLLING, D. **Ampliação de escala do processo de produção de enzimas lignocelulolíticas por fungo filamentoso em fermentação submersa**. Campinas – SP, 2017.

MARINHO, M. R. M.; CASTRO, W. B. **Planejamento Fatorial: Uma Ferramenta Poderosa para os Pesquisadores**. Universidade Federal de Campina Grande. COBENGE, 2005.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. **A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel**. Revista Virtual de Química. v. 1, n. 5, p. 63-73, 2013.

MINASPETRO. Disponível em: <<http://minaspetro.com.br/blog/2015/08/13/os-4-tipos-de-combustivel-comercializados-em-postos-brasileiros/>> Acesso em: Março de 2018.

NEVES, C. F. C., SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; J., E. **Variables search technique applied to gas separation**. Química Nova. v.25, n 2, p.327-329, 2002.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza, CE. Tecbio, 2003.

PEGADO, R. M. **Estudo das propriedades físico-químicas de biocombustíveis microemulsionados.** Natal, RN, 2008.

PEREIRA, H. C. S.; CARVALHO, W. A. **Análise de Acidez e Basicidade por Potenciometria.** IT-LAB-05, Eternal, 2016.

PEREIRA, H. C. S.; CARVALHO, W. A. **Determinação da Viscosidade Cinemática a 40° e 10°C.** IT-LAB-01, Eternal, 2016.

PEREIRA, H. C. S.; CARVALHO, W. A. **Determinação da Cor – Método do Colorímetro ASTM.** IT-LAB-12, Eternal, 2016.

PEREIRA-FILHO, E. R., POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. **Employment of factorial design for optimization of pyrolysis and atomization temperatures for Al, Cd, Mo and Pb determination by ETAAS.** Química Nova. v. 25, n. 2, p.246-253, 2002.

QUESSADA, T. P. **Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e catalisador ácido.** Goiânia, vol.6, N.11; 2010

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

SALVADOR, P. M.; MARTINS, C. X.; ROMANHOLO, L. F.; Américo, J. H. P.; TORRES, N. H.; BORTOLETO, G. G. **Estudo de diferentes catalisadores para produção de biodiesel: viabilidade dos catalisadores heterogêneos.** 2016.

SCHMIDT, F. R. **Optimization and scale up of industrial fermentation process.** Applied microbiology and biotechnology. 2005.

SOUZA, C. A. **Sistemas catalíticos na produção de biodiesel por meio de óleo residual.** Encontro de Energia no Meio Rural, Universidade Federal de Itajubá – MG, 2006. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022006000200040&lng=en&nrm=abn> Acesso em: Novembro, 2019.

UNIVERSIA. **A Matriz Energética Mundial.** Disponível em: <<http://www.universiaenem.com.br/sistema/faces/pagina/publica/conteudo/texto-html.xhtml?redirect=24884868229553556881339313947>> Acesso em: Março de 2018.

VENTURIERI, A.; FERNANDES, W.R.; BOARI, A. de J.; VASCONCELOS, M.A. **Relação entre ocorrência do amarelecimento fatal de óleo (Elaeis guineenses Jacq.),** 45º Congresso Brasileiro de Fitopatologia, Manaus, 2009.

VICARI, J. S. O. **Qualidade de óleo de soja refinado embalado em PET (Polietileno Tereftalato) armazenado na presença e ausência de luz.** 87p. Campo Grande - MS. Universidade Católica Dom Bosco. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/80913/1/dissertacao-jaice-final.pdf>>. Acesso em Novembro de 2019.