



MARCELA SANTOS MOREIRA

**AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BIODIESEL
SINTETIZADO A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL EM
DIFERENTES ROTAS DE TRANSESTERIFICAÇÃO
ALCALINA**

LAVRAS-MG

2021

MARCELA SANTOS MOREIRA

**AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BIODIESEL SINTETIZADO A PARTIR DE
ÓLEO RESIDUAL EM DIFERENTES ROTAS DE TRANSESTERIFICAÇÃO
ALCALINA**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do curso de Engenharia Química para a obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Pedro Castro Neto
Orientador

LAVRAS – MG

2021

MARCELA SANTOS MOREIRA

**AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BIODIESEL SINTETIZADO A PARTIR DE
ÓLEO RESIDUAL EM DIFERENTES ROTAS DE TRANSESTERIFICAÇÃO
ALCALINA**

**PHYSICAL AND CHEMICAL EVALUATION OF BIODIESEL SYNTHESIZED
FROM RESIDUAL OIL IN DIFFERENT ALKALINE TRANSESTERIFICATION
ROUTES**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do curso de Engenharia Química para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 17 de maio de 2021.

| | |
|--------------------------------|------|
| Prof. Dr. Pedro Castro Neto | UFLA |
| Prof. Dr. Luciano Jacob Correa | UFLA |
| Me. Geovani Marques Laurindo | UFLA |

Prof. Dr. Pedro Castro Neto
Orientador

LAVRAS – MG

2021

AGRADECIMENTOS

A Deus que através da fé me deu força para alcançar meus objetivos.

Aos meus pais amados, Marlete e Moreira, que sempre estiveram ao meu lado, incentivando e possibilitando a realização dos meus sonhos.

A minha irmã Rafaela, gratidão por todo amor e cuidado. Sempre disposta acalantar meu coração através de seus conselhos.

Aos familiares mais próximos que dedicaram todo apoio e amor durante toda a minha trajetória.

À Ana Laura e Patrícia por serem presença constante em muitos momentos da minha vida.

Aos meus amigos da turma, Amanda Machado, Amanda Santos, Caroline, Geraldo, Maria Victória e Nayara; agradeço imensamente por serem ponto de apoio durante todo o curso. A caminhada se tornou mais leve e valiosa com a presença de vocês.

Ao G-Óleo, minha eterna gratidão pela parceria e aprendizado. Essa família me proporcionou experiências incríveis e grandes amizades.

A meu orientador, Pedrão, por ser essa pessoa inspiradora a qual tive a honra de conviver e poder aprender através de sua vivência.

À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao Departamento de Engenharia e seus professores e técnicos, pela formação, conhecimento compartilhado e auxílio durante a graduação.

Às instituições de fomento: RBTB, FAPEMIG, CNPq, Finep, UFLA, G-Óleo, as quais viabilizaram a realização deste projeto.

Gratidão é o sentimento que define o fechamento desse ciclo, o qual está eternizado em meu coração e em minha memória.

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível alternativo ao diesel fóssil obtido através de reações químicas, tendo como rota usualmente aplicada a transesterificação alcalina. Por intermédio de um catalisador homogêneo, geralmente uma base de forte, em meio reacional contendo óleo ou gordura e álcool de cadeia curta, parametrizado em relação a temperatura, proporção entre os reagentes e concentração de catalisador, obtém-se os ésteres (biodiesel) e glicerol (glicerina). O estudo sobre a reação química em questão é incentivada devido a geração de combustível de origem renovável, podendo-se aplicar óleo residual como fonte de matéria-prima, gerando, assim, uma redução desse resíduo no meio ambiente. Desta maneira, o trabalho buscou por avaliar os efeitos da temperatura reacional (40, 50 e 60°C) e concentração de catalisador (0,5, 1,25 e 2%), no caso o hidróxido de potássio (KOH) sobre os parâmetros físico-químicos: índice de acidez e massa específica. Através da análise estatística de dados aplicando o planejamento fatorial 3k, a qual sequenciou 9 rotas de produção, determinou-se, através da função desejabilidade, que á 40°C na presença de 2,0% (m/m) de catalisador obtém-se os melhores resultados de biodiesel em relação ao índice de acidez e massa específica. Essas condições reacionais correspondem a uma das 9 rotas testadas pelo experimento, a qual obteve-se 0,5389 ($\pm 0,0025$) mg NaOH/g para acidez, e 0,8465 ($\pm 0,0044$) g/ml para massa específica; os quais estão próximos dos limites exigidos pela ANP. Mas recomenda-se a esterificação ácida anterior ao processo de transesterificação alcalina para diminuição do índice de acidez do biodiesel obtido a partir de óleo residual.

Palavras-chave: Temperatura, Concentração catalisador, Catálise homogênea, Caracterização, Biocombustível.

ABSTRACT

Biodiesel is an alternative biofuel to fossil diesel obtained through chemical reactions, using alkaline transesterification as a route. By means of a homogeneous catalyst, usually a strong base, in a reaction medium containing oil or fat and short-chain alcohol, parameterized in relation to temperature, proportion between reagents and catalyst concentration, esters (biodiesel) and glycerol (glycerin). The study of the chemical reaction in question is encouraged due to the generation of fuel from renewable sources, and residual oil can be applied as a source of raw material, thus generating a reduction of this waste in the environment. In this way, the work sought to evaluate the effects of reaction temperature (40, 50 and 60 ° C) and catalyst concentration (0.5, 1.25 and 2%), in this case potassium hydroxide (KOH) on the physical-chemical parameters: acidity index and specific mass. Through the statistical analysis of data using the 3k factorial planning, which sequenced 9 production routes, it was determined, through the desirability function, that at 40 ° C in the presence of 2.0% (m / m) of catalyst it is obtained the best biodiesel results in relation to the acidity index and specific mass. These reaction conditions correspond to one of the 9 routes tested by the experiment, which obtained 0.5389 (\pm 0.0025) mg NaOH/g for acidity, and 0.8465 (\pm 0.0044) g/ml for specific mass; which are close to the limits required by the ANP. However, acid esterification prior to the alkaline transesterification process is recommended to decrease the acidity index of biodiesel obtained from residual oil.

Keywords: Temperature, Catalyst concentration, Homogeneous catalysis, Characterization, Biofuel.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 – Ciclo do biodiesel..... | 3 |
| Figura 2.2 – Produção (m ³) de biodiesel no Brasil entre 2005 a 2020 | 3 |
| Figura 2.3 – Evolução do percentual do biodiesel sobre o diesel fóssil no Brasil | 5 |
| Figura 2.4 – Produção de biodiesel no Brasil (m ³) em 2020 | 6 |
| Figura 2.5 – Reação de formação dos triglicerídeos | 8 |
| Figura 2.6 – Principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil (Jan. 2020 – Mar. 2021) | 9 |
| Figura 2.7 – Transesterificação catalítica | 10 |
| Figura 2.8 – Produção <i>in situ</i> de íons alcóxidos | 11 |
| Figura 2.9 – Mecanismo de transesterificação alcalina | 11 |
| Figura 2.10 – Reação de neutralização dos ácidos graxos | 12 |
| Figura 2.11 – Reação de hidrólise de triglicerídeos | 12 |
| Figura 2.12 – Reação de Saponificação..... | 13 |
| Figura 3.1 – Fluxograma da rota produtiva | 21 |
| Figura 3.2 – Reator encamisado de 500ml acoplado ao banho termostático | 22 |
| Figura 3.3 – Produção do biodiesel | 22 |
| Figura 3.4 – Purificação do biodiesel | 23 |
| Figura 4.1 – Biodieseis obtidos para cada rota reacional | 25 |
| Figura 4.2 – Gráfico “Valores Observado vs. Predito” | 27 |
| Figura 4.3 – Gráfico “Valores Predito vs. Resíduo” | 27 |
| Figura 4.4 – Gráfico de Pareto resultante do tratamento estatístico experimental fatorial relacionando o efeito sobre a acidez do biodiesel | 28 |
| Figura 4.5 – Superfície de resposta para Acidez em relação a concentração de catalisador e temperatura reacional | 29 |
| Figura 4.6 – Superfície de contorno para Acidez em relação a concentração de catalisador e temperatura reacional | 30 |
| Figura 4.7 – Gráfico “Valores Observado vs. Predito” | 32 |
| Figura 4.8 – Gráfico “Valores Predito vs. Resíduo” | 32 |
| Figura 4.9 – Gráfico de Pareto resultante do tratamento estatístico experimental fatorial relacionando o efeito sobre a massa específica do biodiesel..... | 33 |
| Figura 4.10 – Superfície de resposta para Massa Específica em relação a concentração de catalisador e temperatura reacional | 34 |
| Figura 4.11 – Superfície de contorno para Massa Específica em relação a concentração de catalisador e temperatura reacional | 35 |
| Figura 4.12 – Função desejabilidade | 36 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 3.1 – Descrição dos 3 níveis para cada variável independente..... | 14 |
| Tabela 3.2 – Planejamento Fatorial Experimental 3k..... | 15 |
| Tabela 3.3 – Composição química do óleo de soja refinado | 16 |
| Tabela 3.4 – Valores experimentais para as rotas reacionais | 18 |
| Tabela 4.1 – Caracterização físico-química da matéria-prima | 24 |
| Tabela 4.2 – Caracterização físico-química dos biodieseis – Índice de Acidez..... | 26 |
| Tabela 4.3 – Caracterização físico-química dos biodieseis – Massa específica..... | 31 |
| Tabela 4.4 – Valores desejáveis | 35 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|--|---|
| Quadro 2.1 – Ramificação das responsabilidades do PNPB | 5 |
|--|---|

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 | BIODIESEL | 2 |
| 2.1 | Contextualização do Biodiesel no Brasil..... | 3 |
| 2.2 | Síntese de Biodiesel | 7 |
| 2.2.1 | Materiais graxos para síntese de biodiesel | 8 |
| 2.2.2 | Transesterificação Alcalina..... | 10 |
| 3 | METODOLOGIA..... | 14 |
| 3.1 | Matéria-prima..... | 14 |
| 3.2 | Planejamento Fatorial Experimental..... | 14 |
| 3.3 | Cálculo Reacional | 15 |
| 3.4 | Caracterização físico-química do óleo residual e biodiesel..... | 18 |
| 3.4.1 | Índice de Acidez | 18 |
| 3.4.2 | Índice de Peróxido | 19 |
| 3.4.3 | Índice de Iodo | 19 |
| 3.4.4 | Massa Específica | 20 |
| 3.4.5 | Índice de Refração | 20 |
| 3.5 | Produção do Biodiesel | 21 |
| 3.6 | Tratamento estatístico dos dados | 23 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 23 |
| 4.1 | Avaliação físico-química da matéria-prima | 23 |
| 4.2 | Avaliação físico-química dos biodieseis | 24 |
| 4.2.1 | Avaliação do Índice de Acidez dos biodieseis..... | 26 |
| 4.2.2 | Avaliação da Massa Específica dos biodieseis..... | 30 |
| 4.3 | Função Desejabilidade..... | 35 |
| 5 | CONCLUSÃO..... | 37 |
| | REFERÊNCIAS..... | 38 |

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel apresenta-se como uma alternativa satisfatória para utilização como combustível em motores de ciclo diesel, sendo este de fontes renováveis, como óleo vegetal e gordura animal, capaz de gerar oportunidade para os pequenos agricultores, valorização de culturas oleaginosas regionais e impacto ambiental positivo perante a redução de emissão de gases de efeito estufa, favorecido, também por programas governamentais e incentivos fiscais.

Além disso, a necessidade de diversidade da matriz energética impulsiona a pesquisa e desenvolvimento de possíveis alternativas de fontes renováveis a fim de acompanhar o avanço do uso do transporte no país para escoamento de produtos em malha rodoviária.

Desta maneira, o estudo voltado a pesquisa por fontes energéticas torna-se fundamental para suprir as necessidades da sociedade, sendo o biodiesel a partir de óleo residual uma alternativa sustentável, reduzindo o descarte indevido desse resíduo e gerando aplicabilidade.

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a melhor rota para produção de biodiesel a partir de óleo residual através de transesterificação alcalina baseado nos parâmetros reacionais, temperatura e concentração de catalisador, tendo utilizado o hidróxido de potássio (KOH) como catalisador. Os objetivos específicos são:

- a) Avaliar variabilidades dos parâmetros físico-químicos do óleo residual antes e após o processo de purificação através do teste Tukey à 5% de significância;
- b) Avaliar a integridade dos dados experimentais do biodiesel por intermédio dos gráficos de “Valores Observados *versus* Predito” e “Valores Predito *versus* Resíduos”;
- c) Avaliar os efeitos da temperatura e concentração de catalisador sobre a variável resposta, índice de acidez e massa específica, através do gráfico de Pareto, superfície de resposta e superfície de contorno, assumindo o nível de 95% de confiança;
- d) Obter os valores desejáveis para temperatura reacional e concentração de catalisador através da função desejabilidade.

A estrutura deste relatório inicia-se pela introdução, no qual é abordado a relevância do tema discutido neste trabalho, desmembrando em relação ao impacto que gera em aspecto ambiental e socio-econômico.

Posteriormente, no segundo capítulo é tratado o contexto histórico da produção de biodiesel no Brasil até os dias atuais; as rotas existentes para produção; avaliação das matérias-

primas para geração deste biocombustível e aprofundamento na reação de transesterificação alcalina, considerando as reações paralelas e parâmetros físico-químicos.

Em sequência, no terceiro capítulo está districado a metodologia aplicada na realização do experimento, descrevendo o planejamento fatorial experimental completo em três níveis; parâmetros reacionais; diagrama e desenvolvimento de cada etapa para produção do biodiesel; e análises para caracterização físico-química da matéria-prima, neste caso o óleo residual, e do biodiesel.

Feito a descrição da metodologia, o quarto capítulo contemplou na discussão dos resultados experimentais obtidos para o óleo residual antes e após o processo de purificação, e dos biodieseis, avaliando tanto a confiabilidade dos dados quanto a representação estatística através do gráfico de pareto, superfície de resposta e superfície de contorno.

Posterior a discussão dos dados, fez-se a conclusão e considerações finais no quinto capítulo, enfatizando os resultados alcançados parametrizando com que era esperado conforme a literatura evidencia.

2 BIODIESEL

O biodiesel é definido como um biocombustível, alternativo ao diesel de petróleo, que pode ser gerado através de processo químico denominado alcoólise de óleos vegetais e/ou gorduras animais ou também pela esterificação de ácidos graxos, aplicando alcoois monohidroxilados de cadeia curta na presença de um catalisador homogêneo, heterogêneo ou enzimático (RAMOS; SILVA; MANGRICH; CORDEIRO, 2011).

Conforme declara Silva (2011), a geração de biodiesel é capaz de proporcionar as seguintes vantagens:

- a) Vantagens ecológicas: não emissão de gases da combustão contendo óxidos de enxofre, que é o principal causador da chuva ácida e de irritações das vias respiratórias. Além disso, a produção agrícola das oleaginosas captam o CO₂ gerado pelos motores a combustão, contribuindo para o controle do efeito estufa, um dos principais causadores do efeito estufa, conforme demonstrado pela Figura 2.1;

Figura 2.1 – Ciclo do biodiesel

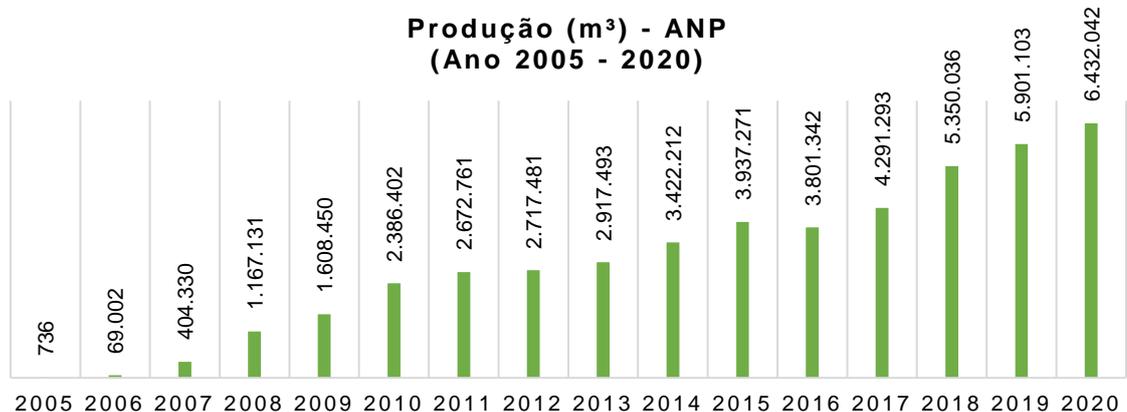


Fonte: Alves, Monteiro, Sottomayor e Azevedo (2020).

- b) Vantagens macroeconômicas: aumento da oportunidade de emprego e renda para agricultores através da produção de oleaginosas e também aproveitamento de gorduras de origem animal como matéria-prima para biodiesel. Valorizando o produtor rural e culturas regionais para o cultivo e manejo para este fim, de modo a investir em atividades complementares;
- c) Diversificação da matriz energética: ampliação de fontes de energias como alternativas economicamente viáveis e ecologicamente sustentável.

2.1 Contextualização do Biodiesel no Brasil

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) regula e controla a produção e venda do biodiesel no Brasil. A Figura 2.2 ilustra a evolução da quantidade produzida no país entre 2005 a 2020.

Figura 2.2 – Produção (m³) de biodiesel no Brasil entre 2005 a 2020

Fonte: Adaptada ANP (2020).

Conforme os dados apresentados na Figura 2.2, a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) registrou a marca de 6.432.042 m³ de biodiesel produzido em 2020, o equivalente a mais de 6 bilhões de litros, maior volume anual observado até o presente momento.

Além disso, pode-se observar uma ascensão sobre a produção desse biocombustível no decorrer dos anos, exceto de 2015 para 2016, com *déficit* de 3% entre esses dois anos em questão. Mas a partir de 2017 notou-se uma melhora na produtividade, cenário que pode estar associado a criação do programa RenovaBio (Política Nacional de Biocombustíveis) instituída pela Lei nº13.576/2017, focado na criação de metas anuais de descarbonização para a área de combustíveis com o intuito de incentivar o aumento produtivo e a expansão de biocombustíveis na matriz energética de transporte do país, conforme descrito pelo Ministério de Minas e Energia (2020). As metas nacionais de redução de emissões para a matriz de combustíveis foram definidas pela Resolução CNPE (Conselho Nacional de Política Energética) nº 15, de 24 de junho de 2019, tendo um prazo de implementação entre 2019 a 2029, as quais serão subdivididas em metas individuais compulsórias para os distribuidores de combustíveis.

Outro fator relacionado a ascensão do biodiesel no Brasil refere-se ao PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, instituído em dezembro de 2004. De acordo com o Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2020) O intuito do programa era estimular a produção do biocombustível, apoiando a participação da agricultura familiar inserindo-a na cadeia produtiva, gerando, assim, emprego e renda por meio sustentável. As diretrizes essenciais são:

- a) Implementação de um programa sustentável, capaz de estimular a inclusão produtiva da agricultura familiar;
- b) Firmar preços mínimos, qualidade e suprimento;
- c) Diversificar as matérias-primas para geração de biodiesel, fortalecendo as potencialidades regionais.

A gestão do Programa é conduzida pela CEIB (Comissão Executiva Interministerial) em apoio do Grupo Gestor e o MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), através da Secretaria de Agricultura Familiar e Cooperativismo (SAF). As responsabilidades para cada partição do PNPB estão descritas no Quadro 2.1.

Quadro 2.1 – Ramificação das responsabilidades do PNPB

| CEIB | GRUPO GESTOR | MAPA/SAF |
|---|--|---|
| Elaborar, implementar e monitorar o programa. Propor atos normativos. Analisar e propor recomendações e ações, diretrizes e políticas públicas. | Executar as ações relacionadas à gestão operacional e administrativas direcionadas ao cumprimento das estratégias estabelecidas pela CEIB. | Operacionalizar a estratégia social, criando formas de promover a inserção qualificada de agricultores familiares na cadeia produtiva do biodiesel. |

Fonte: Adaptado MAPA (2021).

Diversos benefícios são ofertados para promover o fortalecimento da agricultura familiar, como: o Selo Combustível Social, Assistência Técnica e Extensão Rural (ATER), fomento, crédito, chamadas públicas e apoio a projetos e parcerias.

De acordo com a ANP (2020), a mistura do biodiesel ao diesel fóssil no Brasil iniciou-se em 2004, apenas em caráter experimental, sendo que entre 2005 e 2007 começou a comercializar 2% do biodiesel à mistura de forma voluntária. A partir no artigo 2º da Lei nº 11.097/2005 foi introduzido o biodiesel na matriz energética brasileira, mas apenas em janeiro de 2008 entrou em vigor 2% (B2) como mistura legalmente obrigatória no Brasil. Os sucessivos aumentos do percentual do biodiesel ao diesel fóssil instigado pelo CNPE são decorrentes também da consolidação do mercado brasileiro sobre a produção desse biocombustível. A Figura 2.3 descreve a evolução desse percentual.

Figura 2.3 – Evolução do percentual do biodiesel sobre o diesel fóssil no Brasil



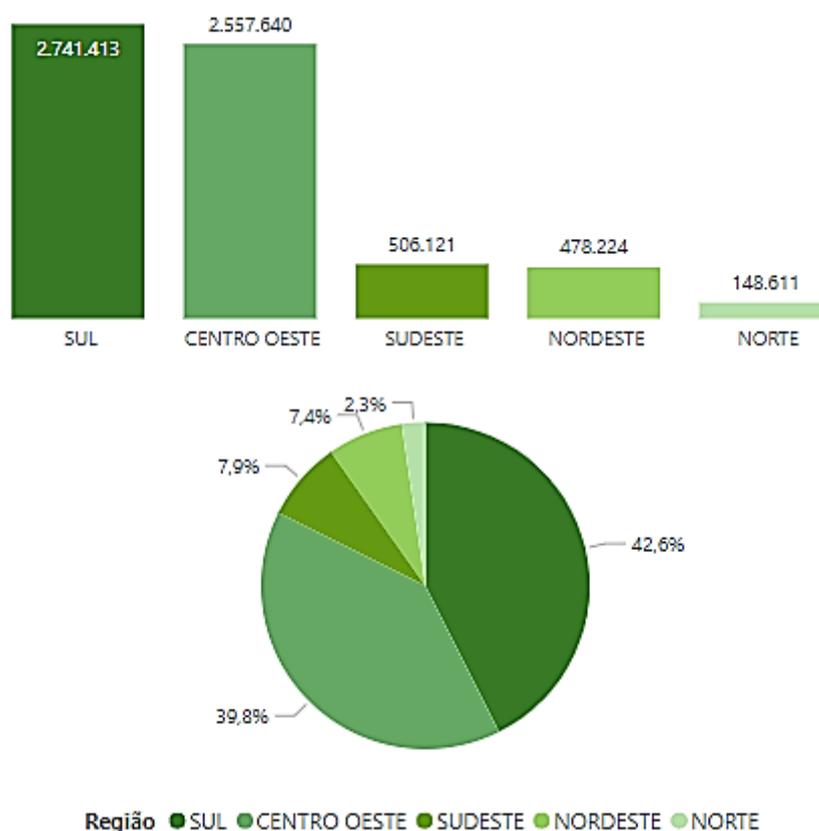
Fonte: Adaptado ANP (2020).

Pela Ubrabio (2020), o CNPE (Conselho Nacional de Política Energética) estabeleceu um cronograma de evolução da mistura obrigatória de biodiesel em 1% ao ano, até alcançar o

B15 em 2023. Mas devido ao aumento do preço do óleo de soja no Brasil desde o ano de 2020, sendo este a principal matéria-prima para a produção de biodiesel no país, a Ubrabio anunciou redução da mistura do biodiesel ao diesel para 10% a partir de maio de 2021 até o momento que houver melhora no custo de óleo de soja, para assim retornar com o cronograma de aumento de mistura do biodiesel ao diesel (REUTERS, 2021).

Conforme é tratado como objetivo pela PNPB, a diversidade de matéria-prima a fim de fortalecer potencialidades regionais gera impacto não só nas especificidades das matérias-primas, mas também em relação ao volume de biodiesel produzido. Conforme ilustrado pela Figura 2.4, a região sul e centro-oeste compõe 82,4% de todo o biodiesel produzido no país. Isso pode estar associado devido o destaque sobre agricultura e pecuária nessas regiões.

Figura 2.4 – Produção de biodiesel no Brasil (m³) em 2020



Fonte: Painel Dinâmico ANP (2021).

Ainda tratando do volume produzido, tem-se que no ano de 2020 os maiores volumes foram vendidos para a região sudeste, com cerca de 36,63%, ou seja, mais de um terço do total

produzido no Brasil (ANP, 2020). Essa característica pode estar relacionada a grande frota rodoviária que circula nesta região.

2.2 Síntese de Biodiesel

De acordo com Ramos, Silva, Mangrich e Cordeiro (2011), a síntese de biodiesel pode ser em diferentes tecnologias de produção, como:

a) Catalisador homogêneo:

- Transesterificação alcalina: reação na qual acilglicerídeos reagem com álcool de cadeia curta, tendo uma base forte como o catalisador homogêneo, gerando ésteres e glicerol;
- Esterificação ácida: reação na qual ácidos graxos reagem com álcool de cadeia curta, tendo um ácido forte como o catalisador homogêneo, gerando ésteres. Indicado para óleos que apresentam acidez elevada;
- Hidroesterificação: a primeira etapa da reação corresponde a reação dos acilglicerídeos com água pelo processo de hidrólise, gerando ácido graxos e glicerol. Posteriormente, os ácidos graxos livres são convertidos em éster a partir da esterificação. Processo recomendado em caso de alto índice de acidez em óleos, e sendo capaz de gerar fase glicérica mais límpida e com menos resíduos;

b) Catalisador heterogêneo:

- Várias classes de compostos químicos estão sendo estudados para catálise heterogênea para produção de biodiesel, sendo estes: zeólitas, óxidos orgânicos, sais orgânicos, compostos de coordenação, resinas trocadoras de íons, dentre outros. A ação catalítica deve-se aos sítios de Bronsted-Lowry e/ou sítios ácidos ou básicos de Lewis.

c) Biocatálise:

- São empregados em processos de catálise enzimática, como as lipases, cuja função é de catalisar hidrólise de gorduras e óleos. Entretanto, submetidas a determinadas condições reacionais, as lipases podem atuar como catalisadores de reação de transesterificação, por exemplo.

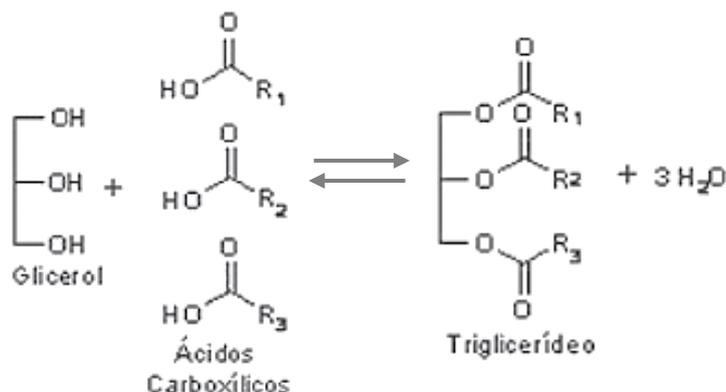
Dentre as reações descritas, utilizou-se a transesterificação alcalina para o desenvolvimento do experimento pois é uma metodologia vastamente aplicada para geração de

biodiesel, com excelentes resultados de conversão e condições reacionais para execução acessíveis.

2.2.1 Materiais graxos para síntese de biodiesel

As fontes de matéria-prima são, em sua maioria, óleos vegetais, gorduras animais e óleos residuais (RAMOS; SILVA; MANGRICH; CORDEIRO, 2011). Em geral, são constituídos predominantemente por triglicerídeos, mas também são encontrados componentes minoritários como ácidos graxos livres, água, esteróis, fosfolípidios e outras impurezas resultantes de reações hidrolíticas e oxidativas provenientes da cocção de alimentos (RAMOS; SILVA; MANGRICH; CORDEIRO, 2011). Os triglicerídeos são formados a partir da reação entre de moléculas de ácido graxos livres e glicerol, conforme representado pela Figura 2.5.

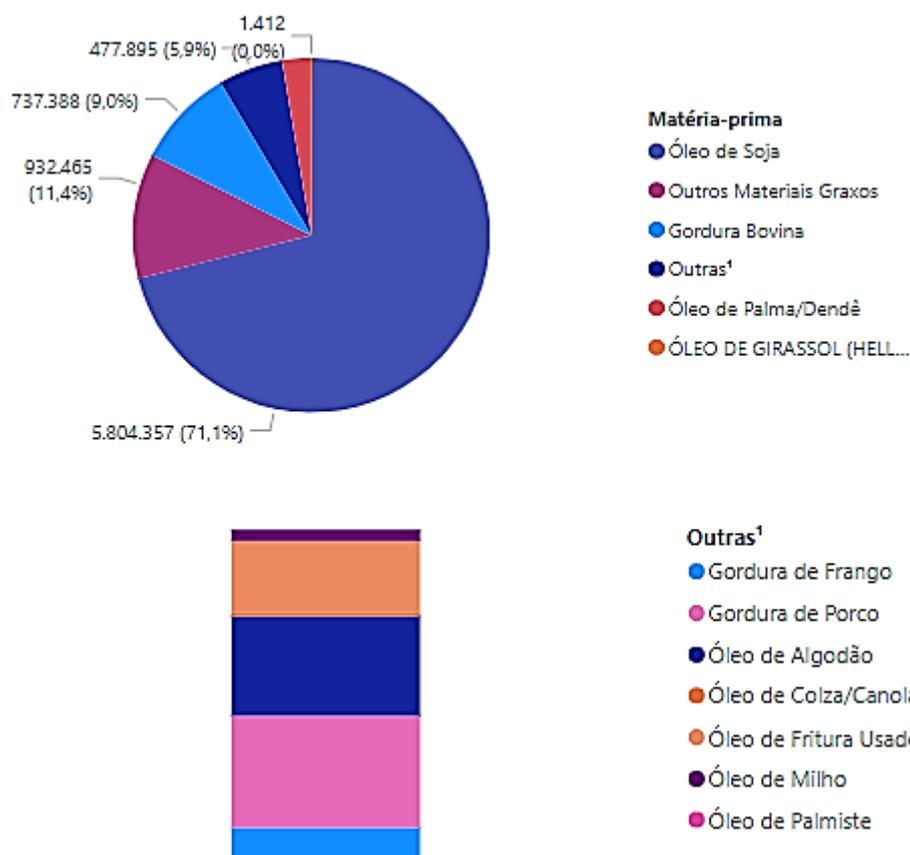
Figura 2.5 – Reação de formação dos triglicerídeos



Fonte: Santos e Pinto (2009).

De acordo com o painel dinâmico disponibilizado pela ANP em interface do Power BI[®], entre janeiro de 2020 a março de 2021 tem-se a seguinte relação das principais fontes de matérias-primas para produção de biodiesel em todo território brasileiro (FIGURA 2.6), o que corresponde a 9 milhões m³.

Figura 2.6 – Principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil (Jan. 2020 – Mar. 2021)



Fonte: Painel Dinâmico ANP (2021).

Como observado na Figura 2.6, predominantemente o óleo de soja (71,1% - 5.804.357m³) é a principal fonte de matéria-prima para produção de biodiesel. Isso pode estar relacionado aos *commodities*, sendo a soja um dos principais grãos de exportação, e devido, também, ao óleo ser coproduto da produção de farelo de soja para alimentação animal. Essas características beneficiam a disponibilidade desse óleo para produção de biodiesel no país. Posteriormente, tem-se os outros materiais graxos (11,4% - 932.465m³) utilizados para produção de biodiesel no Brasil. Em seguida tem-se a gordura bovina (9,03% - 737.988m³), valor significativo devido à grande pecuária no país. Em 4ª posição estão descritos como “Outras” (5,85% - 477.895m³), onde se encaixa o óleo de fritura usado, com cerca de 103.755m³ de volume aplicado na produção de biodiesel. Este valor corresponde a 21,71% das “Outras” matérias-primas usadas para este fim. Já em 5ª posição tem-se o óleo de palma/dendê (2,62% - 214.161m³).

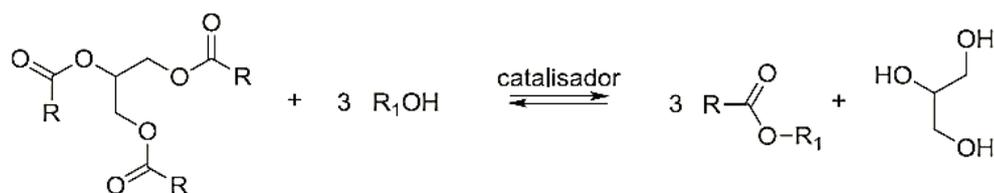
O óleo residual, ou óleo de fritura usado como denominado na Figura 2.6, tornou-se uma alternativa de matéria-prima para geração de biodiesel através da transesterificação alcalina por ser um resíduo advindo de indústrias ou residências. Logo, sua aplicação para este fim traria benefícios para redução de descarte indevido e apresenta-se como uma matéria-prima de baixo valor agregado. Além disso, estudos apontados por Barbosa e Pasqueletto (2007), os parâmetros físico-químicos do biodiesel de óleo residual assemelham-se ao diesel, mas por ser um resíduo oriundo do processo de cocção de alimentos, indica-se uma pré-tratamento para retirada de impurezas e secagem do óleo anterior a transesterificação.

Mas além de avaliar a disponibilidade da matéria-prima, é de suma importância considerar os parâmetros físico-químicos. Um critério avaliado é o índice de iodo, pois quanto maior este índice mais susceptível o biodiesel torna-se à oxidação, característica atribuída decorrente do tipo de óleo utilizado como matéria-prima. Além disso, aquelas que possuem alto teor de ácido graxo saturados tendem a gerar ésteres saturados que em quedas de temperatura aumenta a viscosidade, propiciando entupimento dos filtros de óleo e do sistema de injeção. Situação semelhante ao diesel de petróleo devido a presença de materiais parafínicos, tendo efeito minimizado pelo uso de aditivos (RAMOS; SILVA; MANGRICH; CORDEIRO, 2011).

2.2.2 Transesterificação Alcalina

Baseado em Ramos, Silva, Mangrich e Cordeiro (2011), a transesterificação (FIGURA 2.7) é o principal método para produção de biodiesel, na qual um mol de triglicerídeos reage com três mols de álcool, comumente o metanol ou etanol, na presença de um catalisador, que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático, sendo o processo mais usual a transesterificação metílica de óleos vegetais em meio alcalino homogêneo.

Figura 2.7 – Transesterificação catalítica



Legenda: “R” representa os agrupamentos alquila contendo em média de 18 a 22 carbonos e “R1” é o agrupamento alquila do álcool.

Fonte: Adaptada Ramos, Silva, Mangrich e Cordeiro (2011).

A reação transesterificação ocorre pela ação dos alcóxidos metálicos, mais comumente utilizados, e podem ser inseridos diretamente ao meio reacional ou produzidos *in situ*, na qual realiza-se previamente a dissolução de hidróxido de potássio (KOH) ou de sódio (NaOH) no álcool, conforme apresentado na Figura 2.8 (RAMOS; SILVA; MANGRICH; CORDEIRO, 2011).

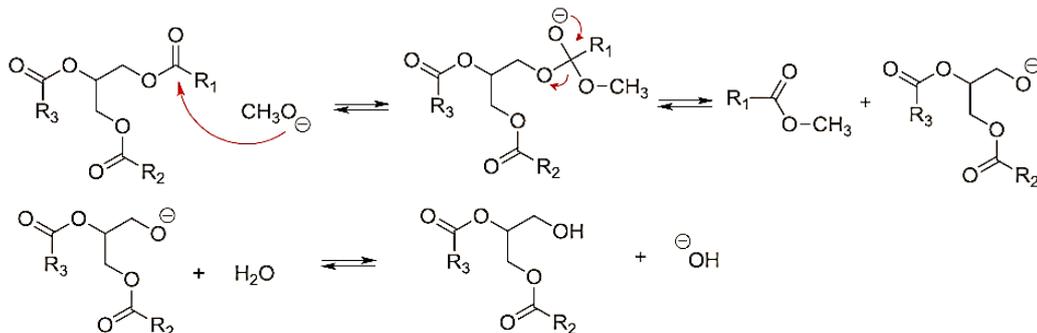
Figura 2.8 – Produção *in situ* de íons alcóxidos



Fonte: Adaptada Ramos, Silva, Mangrich e Cordeiro (2011).

Ao adicionar, os íons alcóxidos realizam um ataque nucleofílico no carbono da carbonila do triglicerídeo, formando, assim, um intermediário tetraédrico, o qual gera uma molécula de éster metílico, para caso de o álcool ser o metanol, e forma outro íon alcóxido que dará origem a um diglicerídeo (RAMOS; SILVA; MANGRICH; CORDEIRO, 2011). Se a reação é repetida por mais dois ciclos, são formadas duas moléculas de ésteres metílicos e uma molécula de glicerol, conforme mostra a Figura 2.9.

Figura 2.9 – Mecanismo de transesterificação alcalina



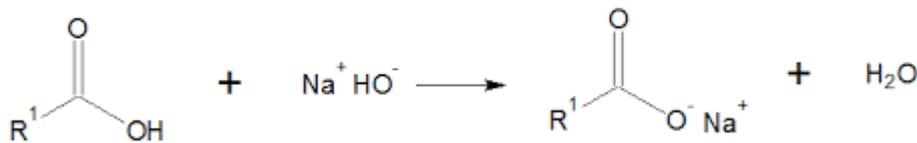
Fonte: Adaptada Ramos, Silva, Mangrich e Cordeiro (2011).

Conforme descrito na reação de transesterificação (FIGURA 2.7), a razão molar estequiométrica de álcool e óleo na transesterificação é de 3:1, ou seja, três mols de álcool para um mol de óleo, mas geralmente aplica-se excesso de álcool para deslocar o equilíbrio químico para formação de ésteres graxos, sendo assim utilizando a razão molar de 6:1 ou 12:1 processo (RAMOS; SILVA; MANGRICH; CORDEIRO, 2011).

Vale salientar que a alcoólise em meio alcalino é suscetível a formação de sabão pela reação entre a base forte (catalisador) e os ácidos graxos livres presente na mistura reacional

(FIGURA 2.10), o que inibe a reação de transesterificação e diminui o rendimento do processo (RAMOS; SILVA; MANGRICH; CORDEIRO, 2011). Há casos que se recomenda um pré-tratamento da matéria-prima para redução do teor de ácido graxos livres e posteriormente prosseguir com a transesterificação alcalina (SILVA, 2011). De acordo com Ramos, Silva, Mangrich e Cordeiro (2011), a esterificação em meio ácido seria uma alternativa para formação de ésteres a partir de matéria-prima com alto índice de acidez pois não ocorreria reação de neutralização (FIGURA 2.10) ou saponificação dos triglicerídeos (FIGURA 2.12).

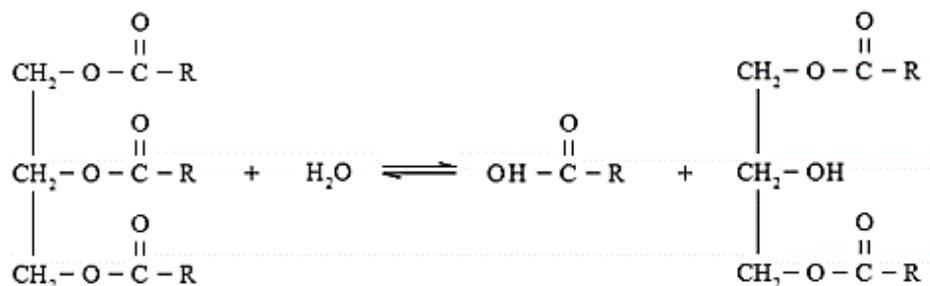
Figura 2.10 – Reação de neutralização dos ácidos graxos



Fonte: Maionchi (2017).

Assim como abordado por Ramos, Silva, Mangrich e Cordeiro (2011), a temperatura e presença de água também são parâmetros relevantes para a produção de biodiesel através da transesterificação, pois mesmo que o aumento de temperatura possa favorecer a cinética de reação, alguns autores recomendam entre 30°C a 40°C para alcançar maiores rendimentos. Isso pode ser associado que aumento de temperatura reacional propicia reações concorrentes, como a hidrólise do triglicerídeo, conforme demonstrado na Figura 2.11. A hidrólise inibe a transesterificação devido ao consumo do triglicerídeo, em consequência pode diminuir o rendimento, e além disso pode favorecer a reação de neutralização entre o ácido graxo livre e o catalisador (base forte).

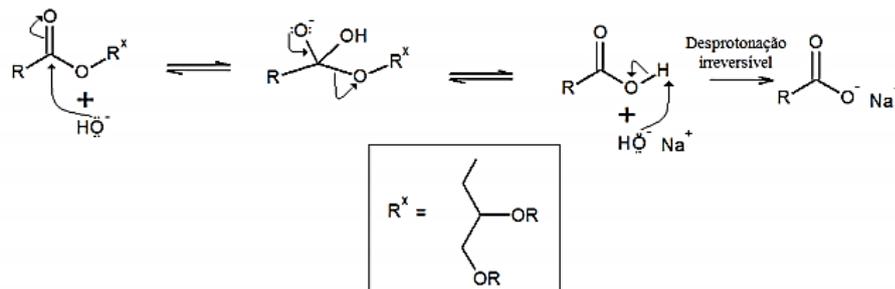
Figura 2.11 – Reação de hidrólise de triglicerídeos



Fonte: Silva (2011).

Ainda em avaliação das possíveis reações concorrentes, Silva (2011) apresentou a saponificação (FIGURA 2.12) como um empecilho para produção do biodiesel, pois com consumo do catalisador tem-se a formação de sabões, o que gera um aumento de emulsão entre os ésteres e o glicerol devido a presença de ambas polaridades na estrutura química do sabão, o que dificulta a separação de fases durante a decantação.

Figura 2.12 – Reação de Saponificação



Fonte: Silva (2011).

Como foi descrito anteriormente sobre a reação de transesterificação alcalina e possíveis reações paralelas que podem ocorrer durante o processo, é necessário atentar-se aos parâmetros reacionais a serem aplicados. Silva (2011), por exemplo, executou um planejamento fatorial fracionário em dois níveis, (-1) e (+1), para produzir biodiesel a partir de óleo residual considerando a faixa de temperatura entre 30°C a 60°C e concentração de catalisador de 1,5% a 2,5%. Vale ressaltar que a autora também variou razão molar (metanol/óleo), rotação e tempo de reação, e obteve-se a maior conversão em ésteres para 1,67% (m/m) de catalisador, 48°C de temperatura, sendo o processo realizado durante 60 minutos, 7:1 (metanol/óleo) e 80 rpm. Bautista, Vicente, Rodríguez e Pacheco (2009) realizou experimento semelhante, no alcançou maior rendimento, cerca de 96%, com a utilização de 1,5% (m/m) de catalisador a 45°C.

Tratando-se do tipo de álcool, o metanol é o mais aplicado devido baixo valor agregado, menor cadeia carbônica e maior polaridade, que para este último caso facilita na separação dos ésteres do glicerol (LAM; LEE; MOHAMED, 2010).

Já avaliando o tipo de catalisador empregado na transesterificação alcalina são o hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH) decorrente da alta disponibilidade e baixo valor agregado, mas vale ressaltar que o NaOH forma sabões de baixa solubilidade o que gera um sólido que dificulta a separação das fases (SILVA, 2011).

3 METODOLOGIA

O projeto foi realizado no laboratório de pesquisa do Núcleo de Estudos em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biocombustíveis – G-Óleo, presente no campus da Universidade Federal de Lavras.

3.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada para produção de biodiesel foi óleo residual coletado de uma panificadora residente da cidade de Lavras-MG. Este óleo residual é proveniente da cocção de alimentos utilizando-se óleo de soja comercial, tendo sido reservado uma amostragem 20L para realização do experimento. Vale salientar que não houve tempo de armazenamento entre o recebimento da matéria-prima e o início da purificação do óleo residual.

3.2 Planejamento Fatorial Experimental

O planejamento experimental estatístico apresenta-se como um conjunto de ferramentas capaz de combinar níveis de variáveis independentes na obtenção da melhor resposta para um determinado contexto com intuito de otimizar a resposta para um processo (BARROS, SCARMINIO, BRUNS, 1996).

O experimento buscou por avaliar o efeito da temperatura de reação (X_1) e concentração de catalisador (X_2) em 3 níveis. Para determinação do sequenciamento das rotas reacionais foi implementado o planejamento fatorial experimental 3k, como mostrado na Tabela 3.1. Utilizou-se o *software* Statistica® para este fim.

Tabela 3.1 – Descrição dos 3 níveis para cada variável independente

| X_1 | Temperatura (°C) | X_2 | Concentração de Catalisador (% m/m) |
|-------|------------------|-------|-------------------------------------|
| -1 | 40 | -1 | 0,50 |
| 0 | 50 | 0 | 1,25 |
| 1 | 60 | 1 | 2,00 |

Fonte: Do autor (2021).

Conforme descrito na Tabela 3.1, a temperatura de reação foram 40, 50 e 60°C considerando o menor nível para o maior nível. A mesma analogia é feita para a concentração de catalisador, sendo aplicado os valores 0,50%, 1,25 e 2,00 (m/m) de catalisador em relação a

massa de óleo residual utilizada na reação. Os valores escolhidos foram parametrizados sobre as faixas de trabalho apresentado em pesquisas voltadas a geração de biodiesel a partir de óleo residual via catalítica homogênea metálica. Vale ressaltar que temperatura se limitou em 60°C devido também a restrição referente a vaporização do metanol (64,7°C). Desta forma, foi determinado os valores experimentais descritos na Tabela 3.1 e estão dispostos no planejamento fatorial experimental na Tabela 3.2, a qual apresenta as 9 rotas produzidas para o experimento, sendo estas réplicas genuínas, sem repetição.

Tabela 3.2 – Planejamento Fatorial Experimental 3k

| Nº da rota ¹ | Variável codificada | | Variável real | |
|-------------------------|---------------------|----------------|------------------|-------------------------------------|
| | X ₁ | X ₂ | Temperatura (°C) | Concentração de Catalisador (% m/m) |
| R1 | -1 | -1 | 40 | 0,50 |
| R2 | -1 | 0 | 40 | 1,25 |
| R3 | -1 | 1 | 40 | 2,00 |
| R4 | 0 | -1 | 50 | 0,50 |
| R5 | 0 | 0 | 50 | 1,25 |
| R6 | 0 | 1 | 50 | 2,00 |
| R7 | 1 | -1 | 60 | 0,50 |
| R8 | 1 | 0 | 60 | 1,25 |
| R9 | 1 | 1 | 60 | 2,00 |

Fonte: Do autor (2021).

3.3 Cálculo Reacional

Com o intuito de obter os valores de volume de óleo e metanol a serem utilizados na reação, tomou-se como base de cálculo a composição química do óleo de soja comercial, pois trata-se do óleo residual escolhido na elaboração deste experimento. A Tabela 3.3 mostra a composição química descrita por Silva (2011). Vale ressaltar que foi realizado uma comparativa com demais artigos, como Firestone (2006), em relação a composição química do óleo de soja comercial e ficou notório que os valores de massa molar ácidos graxos manteve-se próximo ao obtido por Silva (2011).

¹ As siglas são para facilitar da diferenciação das rotas baseado na temperatura e concentração de catalisador criado pelo planejamento fatorial 3k.

Tabela 3.3 – Composição química do óleo de soja refinado

| Ácido Graxo | Composição | Massa Molar Ácido Graxo (g/mol) | Concentração de Ácido Graxo | Massa Molar Triglicerídeo (g/mol) | Composição triglicerídeos (g/mol) |
|--------------|------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Láurico | C 12:0 | 200,32 | 0,2% | 638,96 | 1,28 |
| Araquídico | C 20:0 | 312,53 | 0,9% | 975,59 | 8,78 |
| Palmítico | C 16:0 | 256,42 | 9,8% | 807,26 | 79,11 |
| Palmitoléico | C 16:1 | 254,42 | 0,4% | 801,26 | 3,21 |
| Estearico | C 18:0 | 284,48 | 2,4% | 891,44 | 21,39 |
| Oléico | C 18:1 | 282,46 | 28,9% | 885,38 | 255,87 |
| Linoléico | C 18:2 | 280,46 | 50,7% | 879,38 | 445,85 |
| Linolênico | C 18:3 | 278,46 | 6,5% | 873,38 | 56,77 |
| Mirístico | C 14:0 | 228,37 | 0,1% | 723,11 | 0,72 |
| Total | | | 99,9% | | 872,98 |

Fonte: Adaptado Silva (2011).

Calculou-se a massa molar dos triglicerídeos conforme apresentado na Tabela 3.3 e pareou com o percentual do ácido graxo presente no óleo. Assim, obteve-se a massa molar de triglicerídeo equivalente a 872,98g/mol. Cálculo representado pela equação 3.1.

$$\text{Massa molar de triglicerídeos} = \sum(\text{Concentração}_{\text{AG}} \times M_{\text{TG}}) \quad \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \quad (3.1)$$

Onde:

Concentração_{AG}= valor percentual do ácido graxo na composição do óleo (%);

M_{TG}= massa molar do triglicerídeo correspondente ao ácido graxo (g/mol);

É importante salientar que a massa de triglicerídeo é calculada baseada na reação de formação do triglicerídeo (FIGURA 2.5), na qual remove-se três átomos de hidrogênio, sendo um de cada ácido graxo, e soma-se com a massa molar do glicerol sem três mols de hidrogênio. O cálculo está descrito na equação 3.2.

$$M_{\text{TG}} = \sum[(3 \times M_{\text{AG}} - n_{\text{H,AG}} \times M_{\text{H}})(n_{\text{C,glicerol}} \times M_{\text{C}} + n_{\text{H,glicerol}} \times M_{\text{H}})] \quad \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \quad (3.2)$$

Onde:

M_{TG} = massa molar do triglicerídeo correspondente ao tipo de ácido graxo (g/mol);

M_{AG} = massa molar do ácido graxo (g/mol);

$n_{H,AG}$ = número átomos de hidrogênio removido do ácido graxo após reação (3 átomos);

M_H = massa molar do elemento hidrogênio (1,01g/mol);

$n_{C,glicerol}$ = número de átomos de carbono presente no glicerol (3 átomos);

M_C = massa molar do elemento carbono (12,01g/mol);

$n_{H,glicerol}$ = número átomos de hidrogênio presente no glicerol após reação (5 átomos);

Posteriormente fez-se o cálculo para encontrar o volume de metanol, aplicando a razão molar de 1:6 (1 mol de triglicerídeo para 6 mols de metanol), proporção comumente utilizado em transesterificação alcalina em catálise homogênea. Seguindo esta proporção, tem-se 1 mol de triglicerídeo (872,98g) para 6 mols de metanol (32,04g cada mol). Como será usado 300g de óleo residual (valor pré-definido a fim de garantir quantidade suficiente para caracterização físico-química do biodiesel), a massa de metanol será 66,06g. Dividindo este valor pela massa específica (0,79g/ml), tem-se o volume de 84ml de metanol. A fórmula que fornece este resultando está representada pela equação 3.3.

$$\text{Volume metanol} = \frac{m_{\text{óleo}} \times n_{\text{metanol}} \times M_{\text{metanol}}}{n_{\text{triglicerídeo}} \times M_{\text{triglicerídeo}} \times \rho_{\text{metanol}}} \quad [\text{ml}] \quad (3.3)$$

Onde:

$m_{\text{óleo}}$ = massa de óleo (g);

n_{metanol} = número de mols de metanol (6 mols);

M_{metanol} = massa do metanol para 1 mol (g);

$n_{\text{triglicerídeo}}$ = número de mols de triglicerídeo;

$M_{\text{triglicerídeo}}$ = massa do triglicerídeo para 1 mol (g);

ρ_{metanol} = massa específica do metanol (g/ml)

Em seguida, calculou a massa de catalisador, nesse caso hidróxido de potássio (KOH), tomando como base a massa de óleo residual. Por fim, converteu a massa de óleo residual (gramas) para volume (mililitros) dividindo 300g por 0,9048g/ml (massa específica encontrada para o óleo utilizado no experimento), o que equivale 331,56ml. Os valores estão apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Valores experimentais para as rotas reacionais

| Nº da Rota | X ₁ | Temperatura (°C) | X ₂ | Concentração Catalisador (% m/m) | Volume de óleo (ml) | Massa de catalisador (g) | Volume metanol (ml) |
|------------|----------------|------------------|----------------|----------------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|
| R1 | -1 | 40 | -1 | 0,50 | 331,56 | 1,50 | 84 |
| R2 | -1 | 40 | 0 | 1,25 | 331,56 | 3,75 | 84 |
| R3 | -1 | 40 | 1 | 2,00 | 331,56 | 6,00 | 84 |
| R4 | 0 | 50 | -1 | 0,50 | 331,56 | 1,50 | 84 |
| R5 | 0 | 50 | 0 | 1,25 | 331,56 | 3,75 | 84 |
| R6 | 0 | 50 | 1 | 2,00 | 331,56 | 6,00 | 84 |
| R7 | 1 | 60 | -1 | 0,50 | 331,56 | 1,50 | 84 |
| R8 | 1 | 60 | 0 | 1,25 | 331,56 | 3,75 | 84 |
| R9 | 1 | 60 | 1 | 2,00 | 331,56 | 6,00 | 84 |

Fonte: Do autor (2021).

3.4 Caracterização físico-química do óleo residual e biodiesel

Com o intuito de caracterizar a matéria-prima, realizou-se análises de acidez, peróxido, iodo, massa específica à 25°C e refração, baseado na metodologia da A.O.C.S. (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2004). Já para a caracterização físico-química dos biodieseis gerados fez-se o índice de acidez e massa específica a 25°C. Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

3.4.1 Índice de Acidez

Para determinação do índice de acidez do óleo residual e dos biodieseis seguiu-se o método titulométrico recomendado pela A.O.C.S. (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2004), onde tal procedimento consistiu em pesar aproximadamente 2 gramas (g) de matéria-prima e dissolve-lo em 25 mL de solução éter-álcool (2:1). Na mistura adicionou-se 3 gotas do indicador ácido-base fenolftaleína. Seguidamente as titulações foram realizadas em triplicatas usando uma solução titulante de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol.L⁻¹, até a persistência da primeira coloração levemente rósea por 30 segundos. Posteriormente, determinou-se o índice de acidez pela seguinte equação 3.4.

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{v \times f \times 5,61}{P} \left[\frac{\text{mg de NaOH}}{\text{g de amostra}} \right] \quad (3.4)$$

Onde:

v = volume da solução de NaOH gasto na titulação;

f = fator de correção da solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹;

P = número de gramas da amostra.

3.4.2 Índice de Peróxido

Para determinação do índice de peróxido do óleo residual seguiu-se o método titulométrico recomendado pela AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2004), onde tal procedimento pesou-se 5 gramas da amostra e adicionou-se 30 mL de solução ácido acético-clorofórmio (3:2). Em seguida adicionou-se 0,5 mL da solução saturada de KI e permaneceu em repouso ao abrigo da luz por 1 minuto. Acrescentou-se 30 mL de água destilada e titulou com solução de tiosulfato de sódio 0,01 N em constante agitação até a coloração amarelada ter quase desaparecido. Adicionou 0,5 mL de solução de amido e continuou a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. Fez o mesmo procedimento para o branco. Por fim, realizou-se o cálculo baseado na equação 3.5.

$$\text{Índice de Peróxido} = \frac{(A-B) \times N \times f \times 1000}{P} \left[\frac{\text{meq}}{1000\text{g de amostra}} \right] \quad (3.5)$$

Onde:

A = volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação;

B = volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco;

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio.

f = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio;

P = número de grama da amostra

3.4.3 Índice de Iodo

Para determinação do índice de iodo do óleo residual seguiu-se o método titulométrico recomendado pela AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2004), pesou-se 0,4000 a 0,4990 g de amostra, adicionou 20 mL de clorofórmio e 25 mL da solução de Wijs. Tampou-se o frasco o qual manteve-se em repouso ao abrigo de luz por 30 minutos. Posteriormente, adicionou-se 20 mL de solução de iodeto de potássio a 15% e iniciou a titulação com solução de tiosulfato de sódio 0,1M até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Adicionou-se

1 a 2 mL da solução indicador amido 1% e prosseguiu na titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Realizou-se o mesmo procedimento com o branco. Por fim, fez-se o cálculo baseado na equação 3.6.

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{(V_B - V_A) \times 0,1 \times f \times 12,69}{P} \left[\frac{\text{g I}_2}{100\text{g de amostra}} \right] \quad (3.6)$$

Onde:

V_A = volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação;

V_B = volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco;

f = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio;

P = número de grama da amostra.

3.4.4 Massa Específica

A massa específica (ρ) do óleo residual e dos biodieseis foi obtida baseada na metodologia do AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2004), a determinada temperatura, sendo 25°C para o óleo residual, através da pesagem das massas (m) das amostragens, em uma balança analítica, e de seu volume (v), utilizando-se uma proveta de 10 mL, de acordo com a equação 3.7.

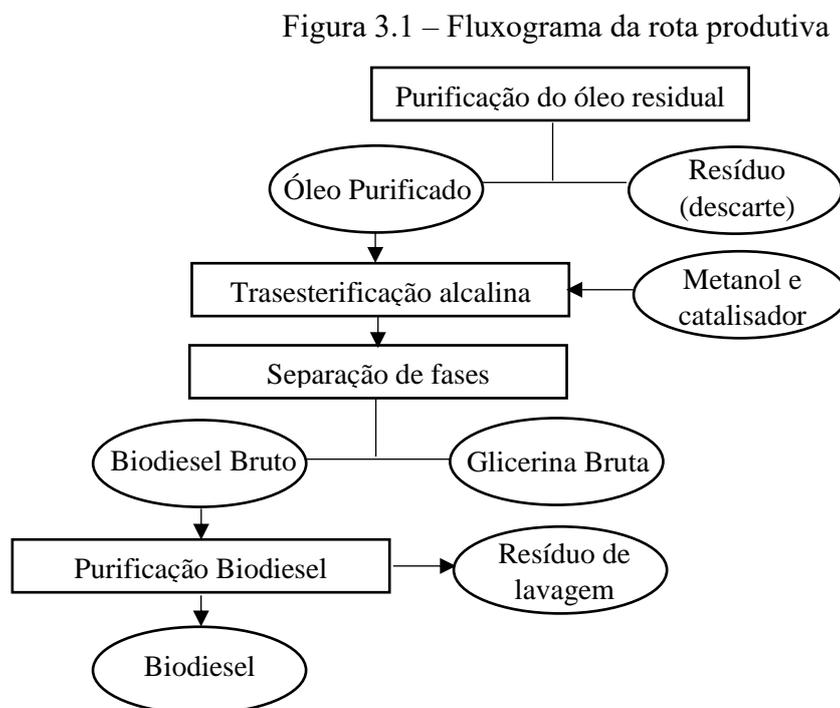
$$\rho = \frac{m}{v} \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right] \quad (3.7)$$

3.4.5 Índice de Refração

O índice de refração foi realizado conforme a metodologia de AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2004). Colocou-se uma gota de amostra na área indicada no refratômetro portátil e acionou a tecla para leitura. Posteriormente, é exibido na tela o valor da refração (n_D) e temperatura da amostra (°C).

3.5 Produção do Biodiesel

Na Figura 3.1 está apresentado o fluxograma das etapas correspondente a produção de biodiesel a partir de óleo residual em rota catalítica por transesterificação alcalina.

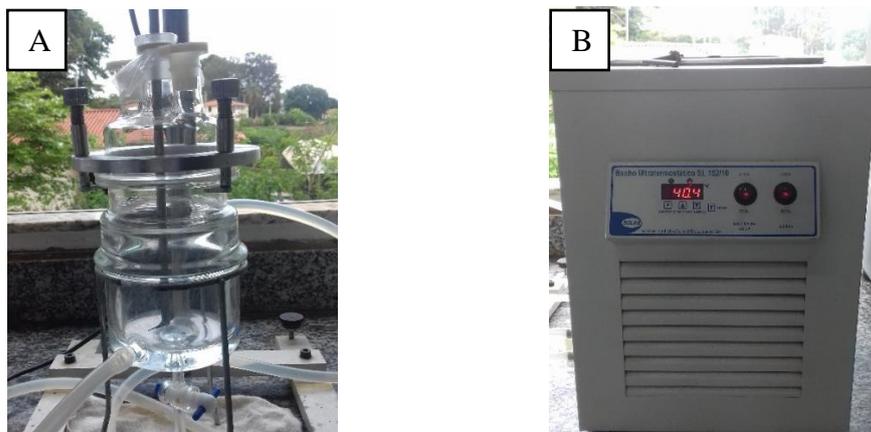


Fonte: Do Autor (2021).

Inicialmente realizou-se a purificação do óleo residual aplicando o método de degomagem para remoção de impurezas e, principalmente, sais como cloreto de sódio proveniente do processo de cocção. A partir da metodologia baseada no AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY; 2004), aqueceu 20L de óleo residual até 80°C no reator de 60L semi-industrial. Adicionou-se 5% (v/v) de água destilada e prosseguiu com agitação a 400rpm por 30 minutos. Ao término do tempo previsto, transferiu a mistura para um funil de decantação. Após 24 horas em repouso, removeu a água contida na fase inferior e sequenciou com a secagem do óleo purificado com aplicação de vácuo. Vale ressaltar que realizou a purificação de todo óleo residual que seria usado para as 9 rotas de produção para evitar variabilidade das amostras.

Obtido o óleo purificado, iniciou-se a reação de transesterificação para as 9 rotas proposta pelo planejamento fatorial 3k. A metodologia base refere-se ao AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2004), no qual 332ml de óleo purificado foi inserido no reator encamisado (FIGURA 3.2a) aquecida por banho termostático (FIGURA 3.2b).

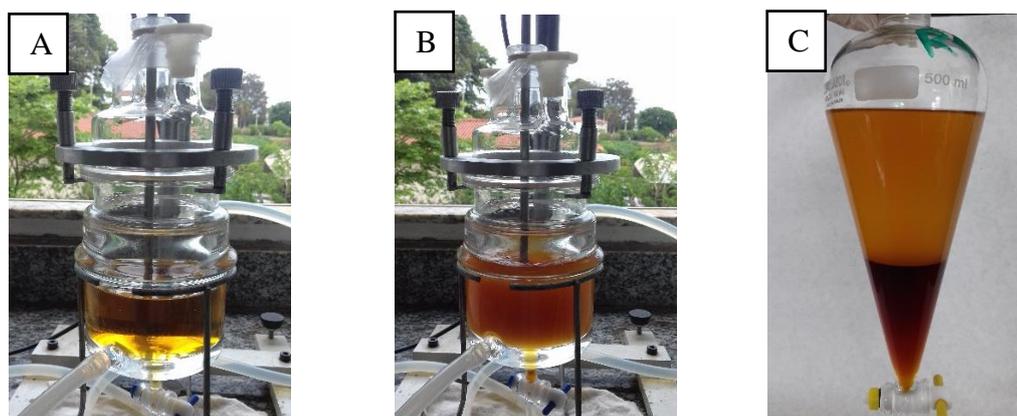
Figura 3.2 – Reator encamisado de 500ml acoplado ao banho termostático



Fonte: Do autor (2021).

Após aquecer o óleo até a temperatura prevista para cada rota (FIGURA 3.3a), acrescentou-se o volume de metanol já com o catalisador para formação dos metóxidos. A agitação permaneceu por 500rpm por 40 minutos, conforme representado pela Figura 3.3b. Ao término desse período, transferiu a mistura para um funil de decantação de capacidade de 500ml para separação das fases (FIGURA 3.3c). Após deixa-lo em repouso por 24 horas, removeu a parte inferior, que corresponde a glicerina.

Figura 3.3 – Produção do biodiesel

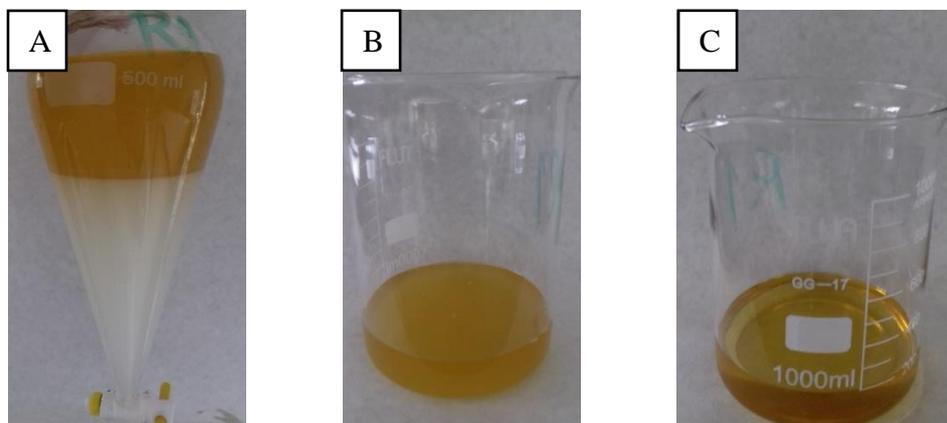


Fonte: Do autor (2021).

Na purificação do biodiesel, titulou-se uma amostra de biodiesel para verificar a quantidade de catalisador (base forte) presente na amostra. Calculou o volume necessário de HCl 0,5M para diluir a fim de neutralizar o catalisador e adicionou essa quantidade em água destilada fervente. Borrifou sobre o biodiesel em agitação constante e levou-a para decantação

em um funil. Após 24 horas, removeu a água decantada e secou o biodiesel em estufa à vácuo por 30 minutos.

Figura 3.4 – Purificação do biodiesel



Fonte: Do autor (2021).

3.6 Tratamento estatístico dos dados

Após a obtenção dos dados experimentais realizou-se um tratamento estatístico dos valores para gerar maior confiabilidade durante avaliação dos resultados. Nesta etapa utilizou-se o *software* Statistica[®], aplicando o nível de 95% de confiança para avaliação. Para verificação de diferença significativa entre valores foi utilizado o teste Tukey com 5% de significância para a descrição de grupos homogêneos. Além disso realizou-se o *design of experiments* (DOE) para modelagem dos dados, avaliando os efeitos das variáveis independentes sobre as variáveis dependentes. Plotou-se os gráficos: valores observados *versus* preditos, valores preditos *versus* resíduo, Pareto, superfície, contorno, e função desejabilidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação físico-química da matéria-prima

Os resultados encontrados para caracterização físico-química do óleo residual antes e após a purificação estão descritos na Tabela 4.1. Valendo ressaltar que os valores estatísticos que possuem o mesmo índice descrito pelas letras não diferem entre si, em nível de 5% de significância, pelo teste de Tukey realizado pelo *software* Statistica[®].

Tabela 4.1 – Caracterização físico-química da matéria-prima

| Análise físico-química | Óleo Residual Bruto | | Óleo Residual Purificado | |
|-------------------------------|----------------------------|---|---------------------------------|---|
| Acidez (mg NaOH/g) | 2,0331 ± 0,0033 | a | 2,0592 ± 0,0245 | a |
| Peróxido (meq/1000g) | 18,0803 ± 1,7059 | b | 19,9156 ± 0,3909 | b |
| Massa Específica (g/ml) | 0,9020 ± 0,0136 | c | 0,9048 ± 0,0021 | c |
| Refração a 40°C (nD) | 1,4711 ± 0,0001 | d | 1,4712 ± 0,0003 | d |
| Iodo (g I ₂ /100g) | 53,4676 ± 0,7627 | e | 55,9149 ± 2,1427 | e |

Fonte: Do autor (2021).

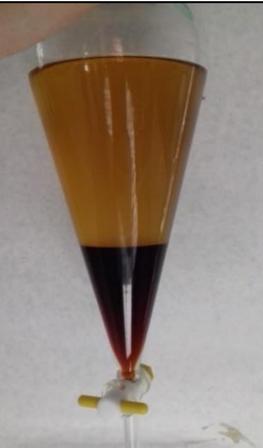
Baseado na Tabela 4.1, notou-se que não houve diferença significativa, a nível de 5%, em relação aos parâmetros físico-químicos de óleo residual após o processo de purificação. Ou seja, mesmo com a submissão a tratamento térmico e adição de água não foi vista alteração significativa destes parâmetros para o óleo residual. Algo satisfatório, pois o intuito da purificação para a matéria-prima é remoção dos resíduos sólidos e cloreto de sódio, composto comum no processo de cocção em frituras. Além disso não foi observado aumento significativo do índice de acidez, o que poderia ter ocorrido pela reação de hidrólise do triglicerídeo (FIGURA 2.9).

4.2 Avaliação físico-química dos biodieseis

O experimento consistiu na avaliação físico-química de 9 rotas distintas para produção de biodiesel a partir de óleo residual, as quais estão apresentadas na Figura 4.1, na qual é possível observar que não houve diferença significativa no aspecto visual em relação aos biodieseis obtidos através das 9 rotas de transesterificação alcalina.

Vale ressaltar que a análise estatística dos biodieseis sobre o índice de acidez e massa específica considerou o tratamento dos dados para o nível de confiança de 95%, ou seja, 5% de significância.

Figura 4.1 – Biodieséis obtidos para cada rota reacional

| Rota 1 – R1 (40°C – 0,5%) | Rota 2 – R2 (40°C – 1,25%) | Rota 3 – R3 (40°C – 2,0%) |
|---|---|---|
|  |  |  |
| Rota 4 – R4 (50°C – 0,5%) | Rota 5 – R5 (50°C – 1,25%) | Rota 6 – R6 (50°C – 2,0%) |
|  |  |  |
| Rota 7 – R7 (60°C – 0,5%) | Rota 8 – R8 (60°C – 1,25%) | Rota 9 – R9 (60°C – 2,0%) |
|  |  |  |

Fonte: Do autor (2021).

4.2.1 Avaliação do Índice de Acidez dos biodieseis

O primeiro parâmetro físico-químico a ser tratado foi o índice de acidez, o qual revela a quantidade de ácido graxo livre presente no biodiesel. Este parâmetro evidencia a qualidade do biodiesel no aspecto a tendência de corrosão as peças de motores ciclo a diesel. Além disso é um parâmetro de estocagem, pois o aumento de teor de água no biodiesel pode gerar elevação do índice de acidez pela reação de hidrólise do éster. É importante ressaltar que esse parâmetro pode sofrer interferência em relação ao tipo de matéria-prima, pelo pré-tratamento da matéria-prima e por reações paralelas possíveis de ocorrer durante a transesterificação.

A Tabela 4.2 mostra os valores encontrados para os 9 biodieseis produzidos considerando as condições reacionais pré-determinadas pelo planejamento fatorial experimental. Foi inserido também o limite máximo de acidez exigido pela ANP.

Tabela 4.2 – Caracterização físico-química dos biodieseis – Índice de Acidez

| Nº | X ₁ | Temperatura (°C) | X ₂ | Concentração catalisador (%) | Acidez (mg NaOH/g) | ANP ² (mg NaOH/g) |
|----|----------------|------------------|----------------|------------------------------|--------------------|------------------------------|
| R1 | -1 | 40 | -1 | 0,50 | 1,1438 ± 0,0658 | |
| R2 | -1 | 40 | 0 | 1,25 | 0,7591 ± 0,0754 | |
| R3 | -1 | 40 | 1 | 2,00 | 0,5389 ± 0,0025 | |
| R4 | 0 | 50 | -1 | 0,50 | 1,2078 ± 0,0064 | |
| R5 | 0 | 50 | 0 | 1,25 | 0,6295 ± 0,0407 | Máx. 0,50 |
| R6 | 0 | 50 | 1 | 2,00 | 0,5391 ± 0,0009 | |
| R7 | 1 | 60 | -1 | 0,50 | 1,2929 ± 0,0779 | |
| R8 | 1 | 60 | 0 | 1,25 | 0,6540 ± 0,0328 | |
| R9 | 1 | 60 | 1 | 2,00 | 0,6375 ± 0,0332 | |

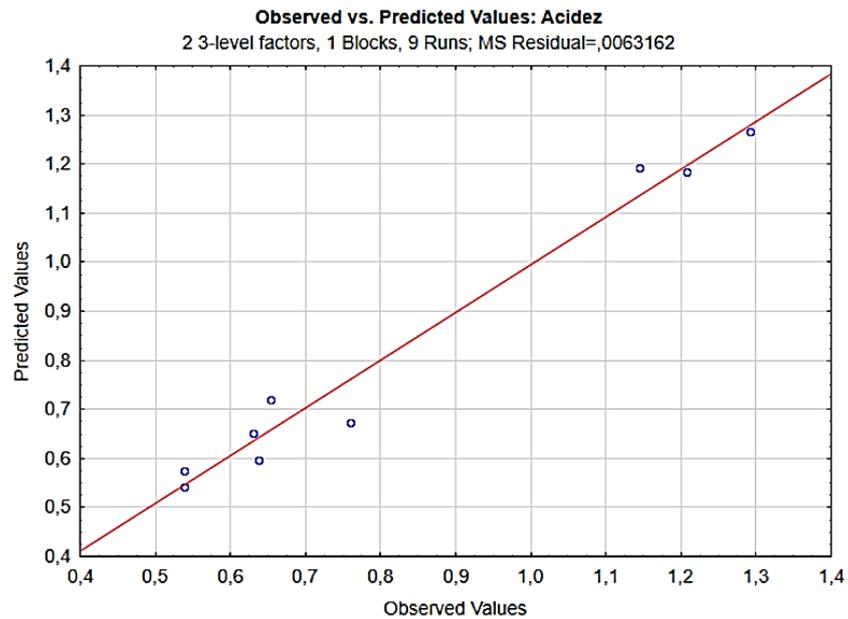
Fonte: Do autor (2021).

Como realizou uma réplica genuína das rotas, não foi possível comprovar estatisticamente se houve diferença significativamente entre elas. Mas ao se comparar entre as diferentes concentrações de catalisador para cada valor de temperatura, observa-se uma variação grande entre o índice de acidez. Já tratando entre as diferentes temperaturas, mas mantendo os mesmos valores de concentração de catalisador, é notório um leve aumento de acidez conforme aumenta a temperatura reacional. Essas observações são demonstradas estatisticamente na Figura 4.3 (gráfico de Pareto), 4.4 (Superfície de resposta) e 4.5 (Superfície de contorno).

² Resolução ANP N° 45, de 25/08/2014 – DOU 26.8.2014.

Mas antes de aprofundar em relação dos efeitos sobre o índice de acidez, fez-se uma avaliação prévia para validar o modelo estatístico aplicado aos dados. Desta maneira plotou-se os gráficos das Figuras 4.2 (Valores Observado vs. Predito) e 4.3 (Valores Predito vs. Resíduo).

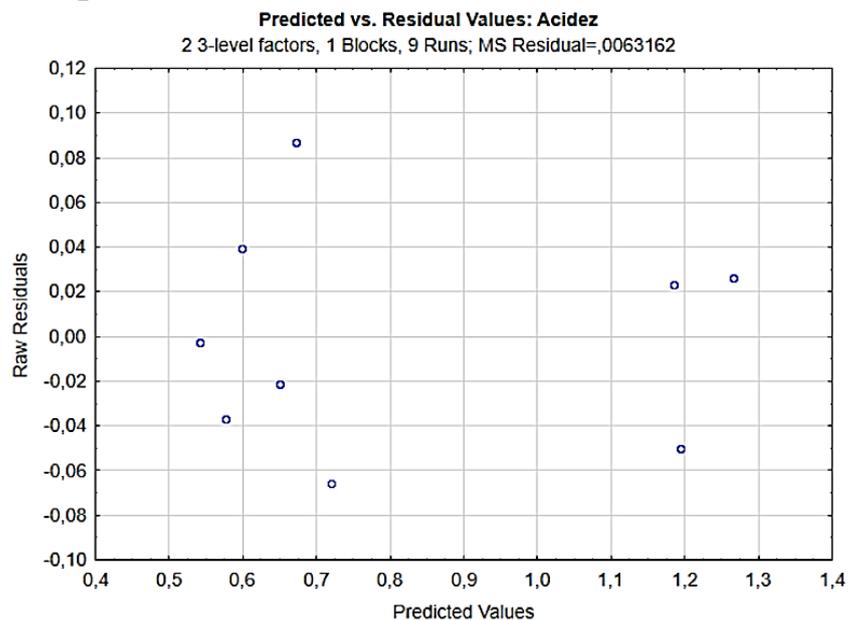
Figura 4.2 – Gráfico “Valores Observado vs. Predito”



Fonte: Do autor (2021).

A Figura 4.2 revela uma tendência a aproximação da maioria dos pontos em direção a reta normal. Isso infere que os dados estão concisos, ou seja, com maior confiabilidade.

Figura 4.3 – Gráfico “Valores Predito vs. Resíduo”

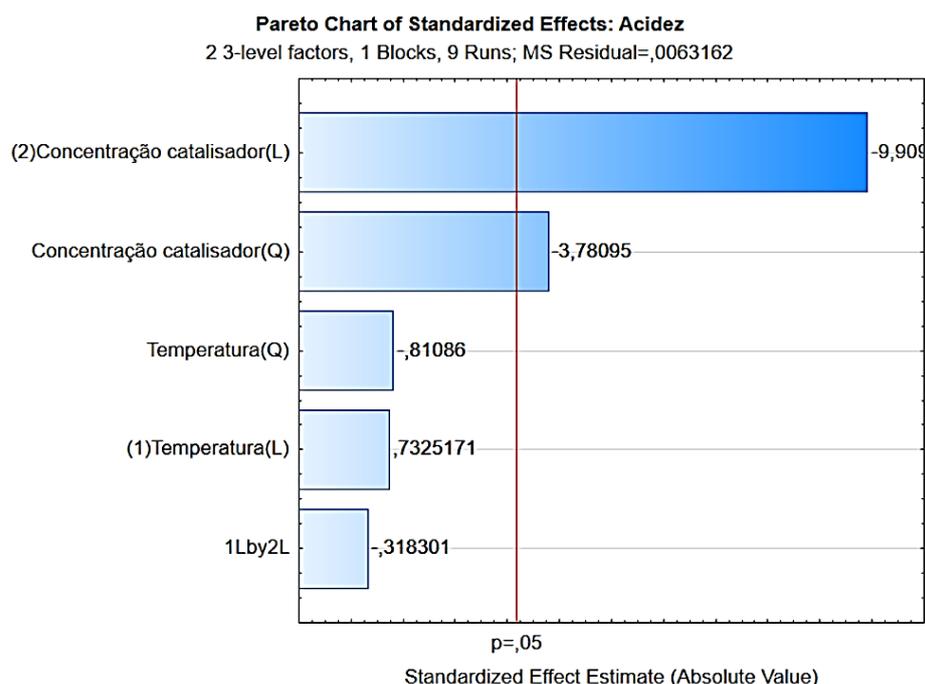


Fonte: Do autor (2021).

Já em relação a Figura 4.3 mostra uma dispersão dos pontos, sem formação de uma figura geométrica. Essa característica de distribuição gráfica demonstra ausência de vício dos dados coletados, fator crítico para validação experimental.

Em seguida foi feita a avaliação dos efeitos através do gráfico de Pareto (FIGURA 4.4).

Figura 4.4 – Gráfico de Pareto resultante do tratamento estatístico experimental fatorial relacionando o efeito sobre a acidez do biodiesel

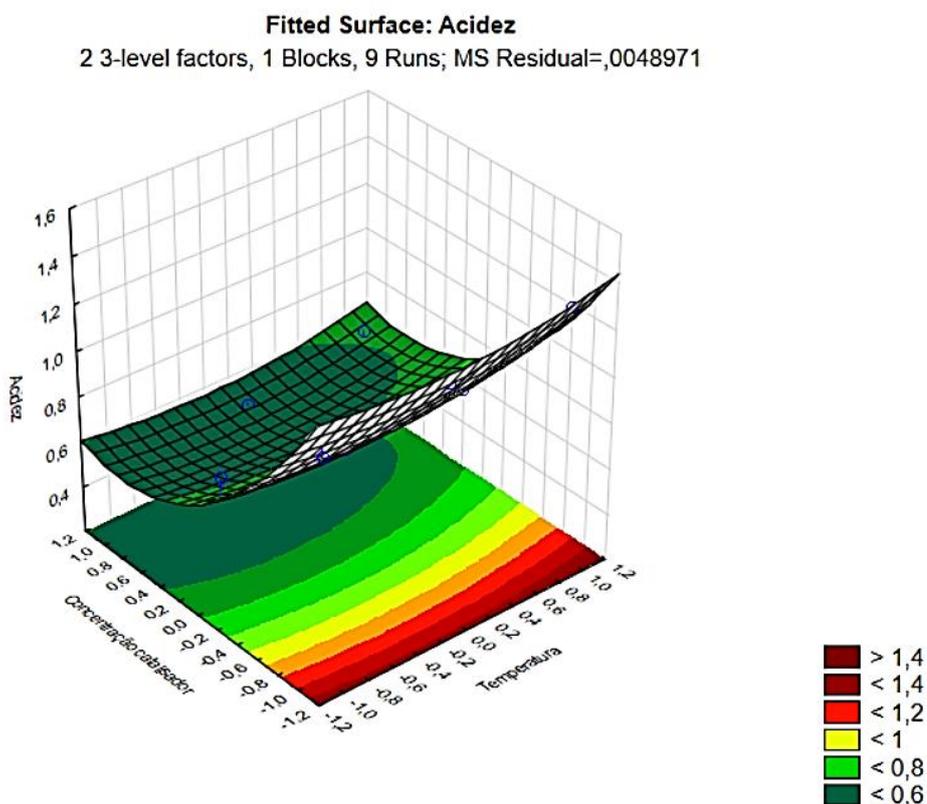


Fonte: Do autor (2021).

Após verificado a consistência dos dados, foi realizado a avaliação dos efeitos que impactaram sobre a variável resposta, o índice de acidez. De acordo com a Figura 4.4, o gráfico de Pareto mostra que a concentração de catalisador linear e quadrática são efeitos significativos para o índice de acidez, pois apresentaram valor p abaixo de 0,05, ou seja, dentro do 5% de significância. Isso implica que a concentração de catalisador afeta significativamente na qualidade do biodiesel, devendo ser avaliado criteriosamente para obter-se o melhor resultado para o índice de acidez. Além disso, como estes efeitos deram negativos, isso indica que maiores índices de acidez são obtidos no menor nível (-1), ou seja, em menor concentração de catalisadores. Essa característica pode ser explicada baseada a reação da Figura 2.10, na qual o ácido graxo livre é neutralizado pela reação com hidróxido de potássio (catalisador), gerando sabões e água. Conforme foi pontuado por Ramos, Silva, Mangrich e Cordeiro (2011), a formação de sabão durante a produção é suscetível devido a presença de ácido graxo livre no

meio racional. Logo, recomenda-se uma pré-tratamento para diminuição do índice de acidez, conforme Silva (2011). Outra alternativa é realização da esterificação ácida anteriormente a transesterificação alcalina de modo a converter os ácidos graxos em ésteres (RAMOS; SILVA; MANGRICH; CORDEIRO, 2011).

Figura 4.5 – Superfície de resposta para Acidez em relação a concentração de catalisador e temperatura reacional

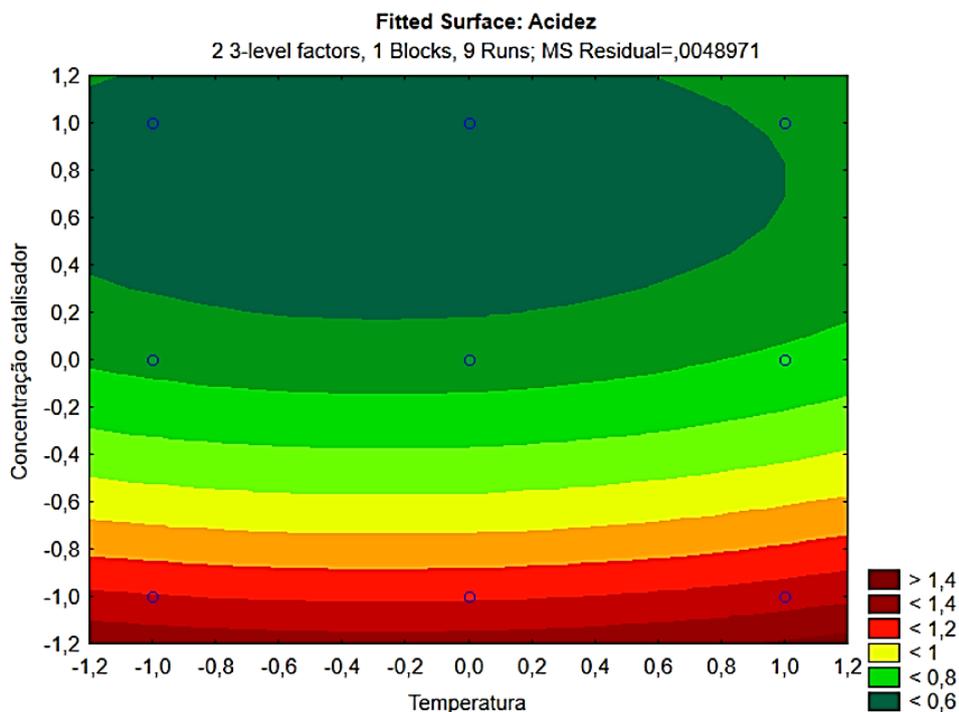


Fonte: Do autor (2021).

Assim como observado no gráfico de Pareto, a superfície de resposta (FIGURA 4.5) revela que o índice de acidez aumenta em direção ao menor nível (-1) da concentração de catalisador, que para este experimento corresponde o menor valor de catalisador, 0,5% (m/m). Conforme diminui o nível de concentração de catalisador, menor é o impacto da temperatura da reação sobre o índice de acidez, por isso este efeito não foi avaliado estatisticamente como significativo. Além disso, o efeito quadrático da concentração de catalisador é evidenciado na superfície de resposta no qual é mostrado um plano ascendente e encurvado para cima indicando aumento do índice de acidez ao menor de nível (-1) de catalisador.

Em ênfase dos dados avaliados plotou-se gráfico superfície de contorno (FIGURA 4.6).

Figura 4.6 – Superfície de contorno para Acidez em relação a concentração de catalisador e temperatura reacional



Fonte: Do autor (2021).

A superfície de contorno (FIGURA 4.6) reforça o que foi observado na superfície de resposta, no qual eleva-se o índice de acidez conforme diminui a concentração de catalisador (nível -1). Isso pode ser verificado no valor crítico obtido pela implementação destes gráficos, no qual tem-se o nível -0,1564 para temperatura (48°C) e 0,7519 a concentração de catalisador (1,81%), o qual resultou no valor predito de 0,5278mg de NaOH/g, próximo ao limite estabelecido pela ANP (0,5mg de NaOH/g). É válido mencionar que esses valores críticos aproximaram ao obtido por Silva (2011), 48°C e 1,67% de catalisador, sendo que a correlação existente é que alto índice de acidez inibe a formação de ésteres devido o consumo de catalisador ou ocorrência de outras reações paralelas.

4.2.2 Avaliação da Massa Específica dos biodieseis

O segundo parâmetro físico-químico avaliado foi a massa específica, a qual está diretamente relacionada a estrutura molecular das moléculas que constitui o biodiesel, sendo que quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do éster, maior será a massa específica, mas pode haver um decréscimo deste valor quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Desta maneira, o tipo de matéria-prima

aplicada para geração de biodiesel impacta no resultado obtido para esse parâmetro de qualidade. Além disso, impurezas como álcool ou substâncias adulterantes pode influenciar na massa específica (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

A Tabela 4.3 mostra os valores de massa específica obtida para as rotas testadas no experimento. Vale ressaltar que não foi possível comparar estatisticamente a diferença significativamente entre as rotas pois este experimento aplicou uma réplica genuína para cada teste.

Tabela 4.3 – Caracterização físico-química dos biodieseis – Massa específica

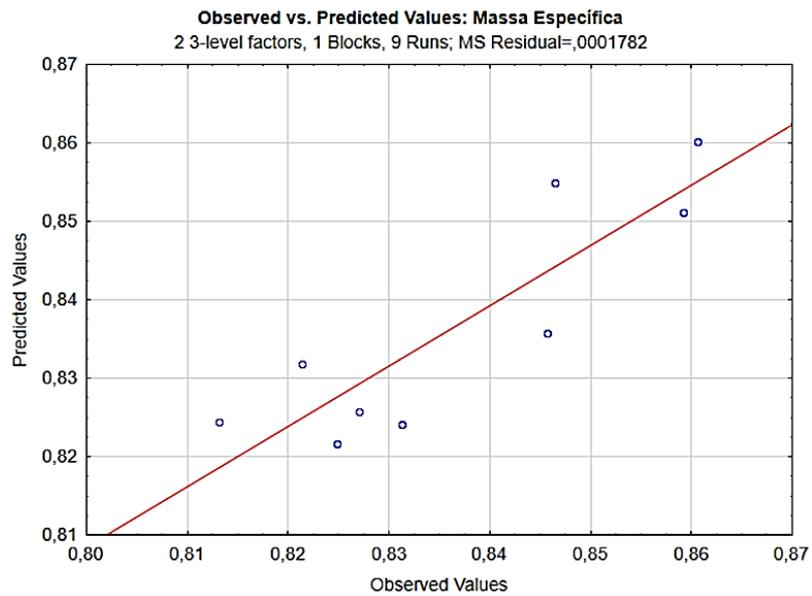
| Nº | X ₁ | Temperatura (°C) | X ₂ | Concentração catalisador (%) | Massa específica à 25°C (g/ml) | ANP ³ (g/ml) |
|----|----------------|------------------|----------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| R1 | -1 | 40 | -1 | 0,50 | 0,8606 ± 0,0078 | 0,850 – 0,900 |
| R2 | -1 | 40 | 0 | 1,25 | 0,8592 ± 0,0092 | |
| R3 | -1 | 40 | 1 | 2,00 | 0,8465 ± 0,0044 | |
| R4 | 0 | 50 | -1 | 0,50 | 0,8213 ± 0,0138 | |
| R5 | 0 | 50 | 0 | 1,25 | 0,8249 ± 0,0096 | |
| R6 | 0 | 50 | 1 | 2,00 | 0,8312 ± 0,0215 | |
| R7 | 1 | 60 | -1 | 0,50 | 0,8457 ± 0,0080 | |
| R8 | 1 | 60 | 0 | 1,25 | 0,8131 ± 0,0172 | |
| R9 | 1 | 60 | 1 | 2,00 | 0,8270 ± 0,0194 | |

Fonte: Do autor (2021).

Conforme observado na Tabela 4.3, o aumento de temperatura de reação promove um declínio na massa específica, sendo que dentro de uma mesma faixa de temperatura não há grande variação desse parâmetro independente da concentração de catalisador. Mas antes de aprofundar na avaliação dos possíveis fatores que implicaram no resultado obtido, é válido avaliar as condições dos valores experimentais coletados. Assim, plotou-se o gráfico de “Valores Observado vs. Predito” (FIGURA 4.7) e “Valores Predito vs. Resíduo” (FIGURA 4.8).

³ Resolução ANP N° 45, de 25/08/2014 – DOU 26.8.2014.

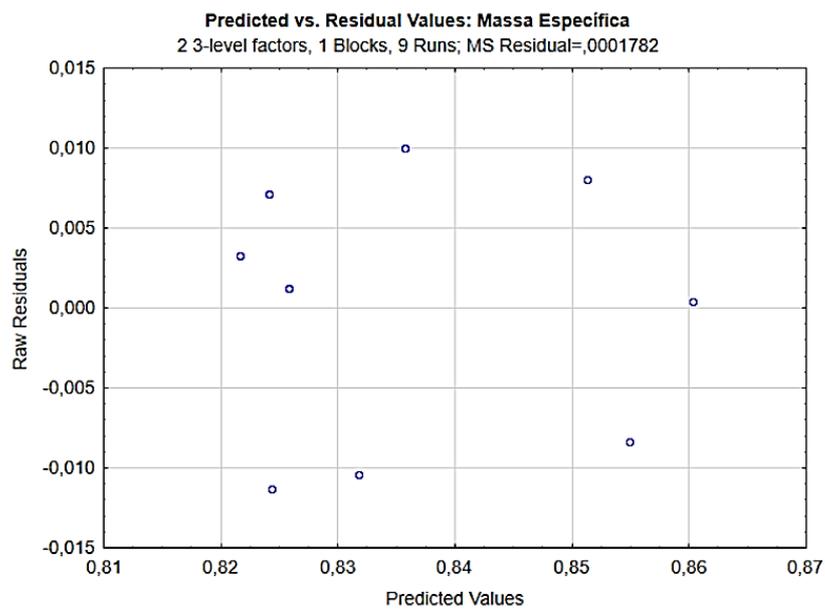
Figura 4.7 – Gráfico “Valores Observado vs. Predito”



Fonte: Do autor (2021).

De acordo com a Figura 4.7, no gráfico é notório a tendência do direcionamento dos pontos em relação a reta normal. Essa demonstração gráfica implica que os dados são satisfatórios ao modelo, e por consequência, concisos.

Figura 4.8 – Gráfico “Valores Predito vs. Resíduo”

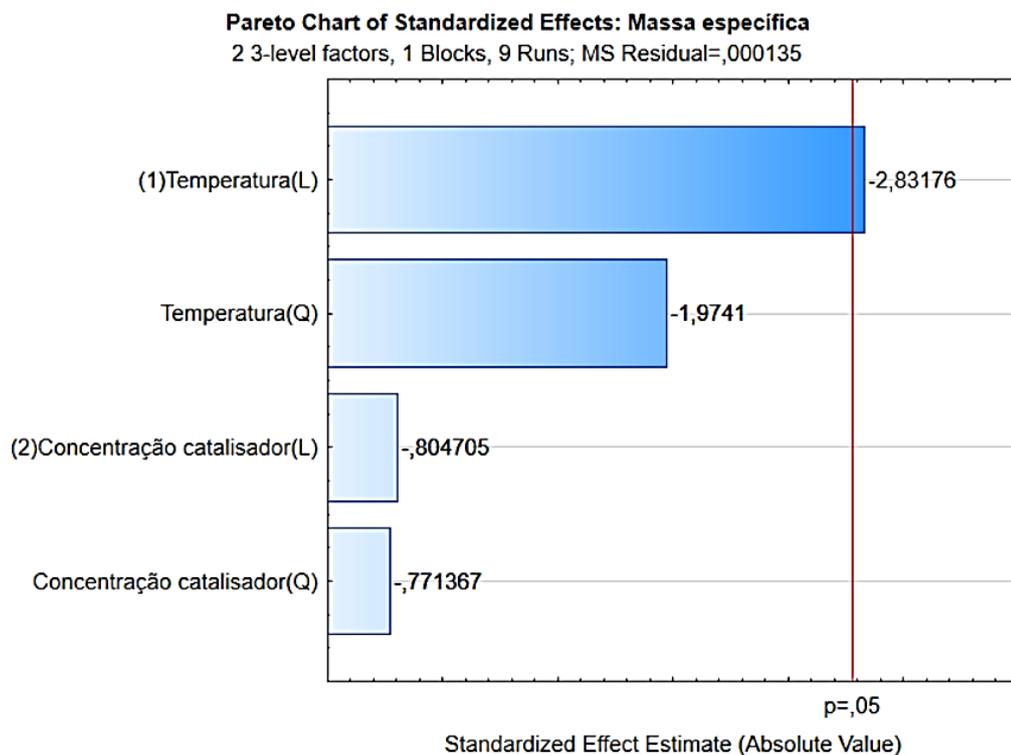


Fonte: Do autor (2021).

Já a Figura 4.8 mostra uma dispersão dos pontos sobre o gráfico, o que revela ausência de vícios nos dados coletados. Essa informação complementa o gráfico correspondente a Figura 4.6, reafirmando que o experimento apresenta confiabilidade nos resultados.

Após validação da consistência dos dados, plotou-se o gráfico de Pareto (FIGURA 4.9) para avaliar qual(is) efeito(s) são significativos sobre os valores referentes a massa específica. É importante mencionar que não selecionou os efeitos de interação entre variáveis independentes pois estes não resultaram em nenhum efeito com valor p inferior a 5%. Feito esta consideração, plotou-se o gráfico conforme a Figura 4.9.

Figura 4.9 – Gráfico de Pareto resultante do tratamento estatístico experimental fatorial relacionando o efeito sobre a massa específica do biodiesel

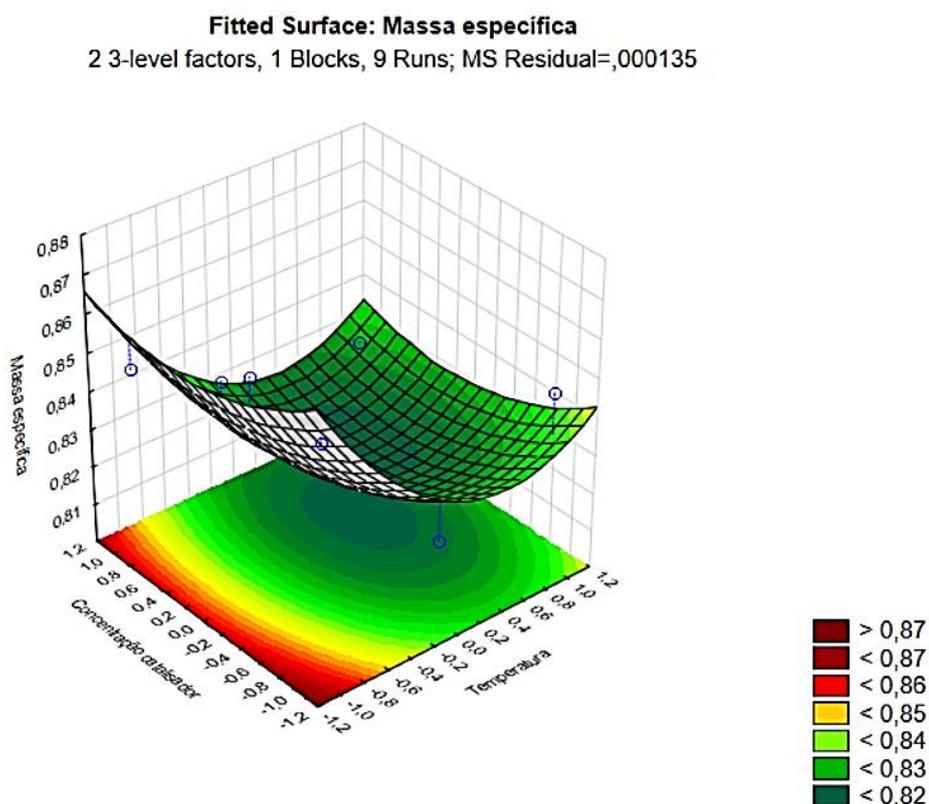


Fonte: Do autor (2021).

Conforme a Figura 4.9, o gráfico de Pareto revela que a temperatura reacional é o único efeito significativo sobre a massa específica. Além disso, como o efeito resultante é um valor negativo isso representa que os maiores valores de massa específica tendem para o menor nível (-1), que para este experimento corresponde a menor temperatura reacional (40°C). Esta observação também é notória ao avaliar os valores descritos na Tabela 4.3.

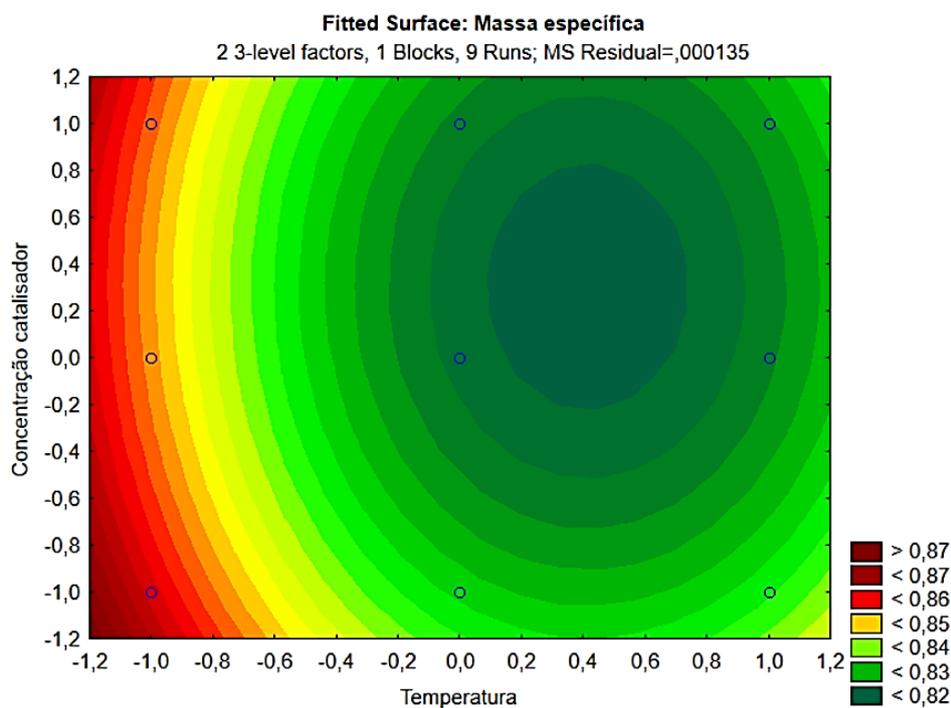
Além do gráfico de Pareto, a superfície de resposta (FIGURA 4.10) e superfície de contorno (FIGURA 4.11) expõe essa perspectiva sobre a análise dos dados.

Figura 4.10 – Superfície de resposta para Massa Específica em relação a concentração de catalisador e temperatura reacional



Baseado na superfície de resposta (FIGURA 4.10), é visto que ao diminuir o nível (-1) em relação a temperatura é alcançado maiores valores de massa específica. E ao avançar para diminuição de temperatura reacional o impacto da concentração de catalisador torna-se ainda mais insignificante sobre a variável resposta. Essa característica é observada tanto pelo gráfico de Pareto quanto pela superfície de resposta, e pode estar relacionada que o aumento de temperatura favorece a conversão de éster a partir do triglicerídeo. Essa “quebra” do triglicerídeo geram moléculas livres que ocupa um maior volume. Como o volume é inversamente proporcional, a massa específica diminui. Essa relação foi tratada por Oliveira, Xavier, Farias, Bezerra, Pinto, Souza, Santos e Matias (2012), o qual descreveu que o fator de empacotamento diminui com a distância entre as moléculas, que está relacionado tanto as interações químicas quanto a dispersão no meio. Vale ressaltar que além da reação de transesterificação (FIGURA 2.7), a reação de saponificação (FIGURA 2.12) e hidrólise (FIGURA 2.11) promovem a redução dos triglicerídeos em moléculas livres, e são reações favorecidas pelo aumento da temperatura reacional conforme citado por Silva (2011) e Ramos, Silva, Mangrich e Cordeiro (2011).

Figura 4.11 – Superfície de contorno para Massa Específica em relação a concentração de catalisador e temperatura reacional



Fonte: Do autor (2021).

Por fim, ao analisar a superfície de contorno (FIGURA 4.11) o aumento da massa específica está em direção ao menor nível (-1) de temperatura, o qual já foi mostrado pelo gráfico de Pareto e superfície de resposta. Mas é importante ressaltar que o valor crítico mínimo encontrado para esta superfície está com o nível 0,4141 para temperatura (54°C) e o nível de 0,3012 para concentração de catalisador (1,48%), tendo um valor predito de 0,8182g/ml.

4.3 Função Desejabilidade

Através da função desejabilidade é possível encontrar as condições recomendadas para obter o biodiesel com os melhores parâmetros físico-químicos baseado nos parâmetros de acidez e massa específica recomendado pela ANP.

Tabela 4.4 – Valores desejáveis

| | Índice de Acidez (mg NaOH/g) | Massa Específica (g/ml) |
|-----------------------|------------------------------|-------------------------|
| Valor desejável (1) | 0,5389 | 0,8606 |
| Valor indesejável (0) | 1,2929 | 0,8131 |

Fonte: Do autor (2021).

melhorar o parâmetro de acidez do biodiesel, já que haveria reação entre o ácido graxo livre e metanol.

5 CONCLUSÃO

De acordo com objetivos específicos direcionado a este projeto foi possível concluir que o processo de purificação do óleo residual não alterou significativamente os parâmetros físico-químicos ao nível de 95% de confiança. Fator positivo, pois, conservou as condições químicas e física da matéria-prima.

Já tratando dos biodieseis, foi possível verificar e afirmar a integridade dos dados experimentais, onde ambos os gráficos de “Valores Observados *versus* Predito” apresentaram os pontos próximos da reta normal e os gráficos “Valores Predito *versus* Resíduos” observou-se uma dispersão dos pontos.

De modo a avaliar os efeitos, foi notório a influência da concentração de catalisador em relação ao índice de acidez, no qual quanto maior a concentração de catalisador menor o índice de acidez. Já tratando da massa específica, tem-se que a temperatura reacional é o efeito significativo para alteração desse parâmetro de qualidade.

Por fim, foi possível estimar os valores desejáveis para temperatura reacional e concentração de catalisador através da função desejabilidade, que foram, respectivamente, 40°C e 2% (m/m). Esta rota foi realizada durante o experimento (Rota 3), a qual obteve índice de acidez (0,5389 mg NaOH/g) e massa específica (0,8465 g/ml) próximos aos limites exigidos pela ANP, mas indica-se a realização de uma esterificação ácida antes da transesterificação para diminuir acidez e assim ter um maior aproveitamento de conversão em ésteres e melhora no parâmetros físico-químicos.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL E PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCUMBUSTÍVEIS – ANP; **Especificação do biodiesel**. Disponível em < <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/especificacao-do-biodiesel>>. Acesso em: 27 de abril de 2021.

AGÊNCIA NACIONAL E PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCUMBUSTÍVEIS – ANP; **Painel Dinâmico**. Disponível em < <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/painel-dinamico-de-produtores-de-biodiesel>>. Acesso em: 26 de abril de 2021.

ALVES, A.; MONTEIRO, A.; SOTTOMAYOR, C.; AZEVEDO, D. **Biocombustíveis**. <https://paginas.fe.up.pt/~projfeup/bestof/12_13/files/POST_Q1Q2_03.PDF>. Acesso em: 3 de janeiro de 2021.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA, A.O.C.S., 1990. [A.O.C.S. Official method Cc 7-25].

BARBOSA, G. N.; PASQUELETTI, A. **Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel**. Goiânia-GO. 2007.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E; **Planejamento e Otimização de Experimentos**. 2ª ed. Editora Unicamp: Campinas, 1996; p 60-131.

BAUTISTA, L. F.; VICENTE, G.; RODRÍGUES, R.; PACHECO, M; **Optimisation of FAME from waste cooking oil for biodiesel use**. Biomass and Bioenergy 2009, 33, 862-872

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**, 3. ed. Sao Paulo: IMESP, 1985. p. 247.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R., **Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel**: A review Biotechnology Advances, 2010, p. 28, 500-518.

LOBO, I. P; FERREIRA, S. L. C; CRUZ, R. S. – **Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Quim. Nova, Vol. 32, Nº 6, ISSN 1596-1608, 2009.

MAIONCHI, I. A.; **Processo Cavitation – Inovação em refino de óleo de soja**. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia-MG. p. 17. 2017

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – GOVERNO FEDERAL; **RenovaBio**. 2021 Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/renovabio>>. Acesso em: 8 de março de 2021.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA, **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB)**. 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/agricultura-familiar/biodiesel/programa-nacional-de-producao-e-uso-do-biodiesel-pnpb>>. Acesso em: 11 de março de 2021.

OLIVEIRA, D. S.; XAVIER, D. S. F.; FARIAS, P. N.; BEZERRA, V. S.; PINTO, C. H. C.; SOUZA, L.; SANTOS, A. G. D.; MATIAS, L. G. O. **Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de *Moringa Oleífera Lam.*** Holos. 2012.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C.S., **Tecnologias de produção de Biodiesel**. Artigo. RVq. ISSN 1984-6835. São Paulo- SP. 2011.

REUTERS, **Mistura de biodiesel no diesel será mantida em 10% no 4º bimestre, diz Ubrabio**. Disponível em <<https://6minutos.uol.com.br/economia/mistura-de-biodiesel-no-diesel-sera-mantida-em-10-no-4o-bimestre-diz-ubrablo/>>. Acesso em: 19 de maio de 2021.

SANTOS, A. P. B.; PINTO, A. C.; **Biodiesel: Uma alternativa de combustível limpo**. Química nova na Escola. Vol. 31. Nº 1. 2009

SILVA, T. A. R; **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais**. Tese de Doutorado. Uberlândia-MG. Dezembro 2011.

UNIÃO BRASILEIRA DO BIODIESEL E BIOQUEROSENE - Ubrabio. **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel – PNPB**. Disponível em <<https://ubrablo.com.br/pnpb/>>. Acesso em: 13 de março de 2021.