



LUANA DE CASTRO BARBOZA

**OTIMIZAÇÃO DA ROTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL
PRODUZIDO A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURAS**

**LAVRAS – MG
2021**

LUANA DE CASTRO BARBOZA

**OTIMIZAÇÃO DA ROTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR
DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURAS**

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. Carlos Eduardo Castilla Alvarez
Orientador

**LAVRAS – MG
2021**

LUANA DE CASTRO BARBOZA

**OTIMIZAÇÃO DA ROTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR
DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURAS**

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

Apresentada em 19 de Novembro de 2021

Prof Dr Carlos Eduardo Castilla Avarez

UFLA

Prof. Dr. Luciano Jacob Correa

UFLA

Me. Geovani Marques Laurindo

UFLA

Profa. Dra. Jessica de Oliveira Notorio Ribeiro

UFLA

Prof. Dr. Carlos Eduardo Castilla Alvarez
Orientador

**LAVRAS – MG
2021**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente minha mais sincera gratidão a Deus pela força que me sustentou até aqui e a minha Nossa Senhora Aparecida por toda intercessão junto do seu filho.

Ao meu pai amado, meu herói, aquele que nunca poupou esforços pela minha felicidade e realização pessoal, embarcou junto de mim todos os meus projetos, que via em mim aquilo que eu não via. A minha mãe querida, que me apoiou, acalmou e acalentou meu coração todos os dias e por tantos momentos, buscou, sorriu e sofreu junto comigo, acreditou mais em mim a cada dia, me acolheu em silêncio durante todos os meus fracassos e me impulsionou para mais longe.

A meu irmão Fagner por ser meu porto seguro, o abraço que me traz a calma em meio todo o caos. A minha segunda mãe Fabiana, por acreditar em todos os meus sonhos, me levantar mais a cada dia e ser amiga acima de tudo. Ao meu companheiro fiel, meu namorado Gabriel, que segurou firme a minha mão e me fez acreditar no em mim quando eu não via esperanças.

Ao meu time “Laboratório Atibaia” por ser a melhor equipe que eu poderia fazer parte, que faz eu querer cada dia mais ser melhor em prol do time. A minha supervisora de estágio e agora gerente Vanessa, você me inspira como mulher e como profissional, obrigada pelas oportunidades.

As minhas amigas Maria e Carol, a caminhada se tornou mais leve e valiosa com a presença de vocês. Agradeço todos os momentos que tivemos juntas na graduação e anseio agora para realizarmos todos os sonhos que compartilhamos para esse novo ciclo.

Ao meu orientador Carlos que sempre esteve comigo e compartilhou tanto conhecimento, por ser esse exemplo admirável de paixão pelo que faz, obrigado por toda paciência, atenção e suporte.

Ao G-Óleo, minha eterna gratidão pelo enorme aprendizado. Essa família me proporcionou experiências incríveis e grandes amizades, foram essenciais na minha caminhada. 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.

RESUMO

O aumento no consumo de biocombustíveis é uma tendência mundial devido à escassez do petróleo e por seu uso ser menos poluente, emitindo uma menor quantidade de compostos químicos nocivos no seu processo de combustão do que os combustíveis fósseis. O biodiesel é um biocombustível originário de matriz renovável que pode ser produzido a partir de óleos vegetais e/ou gorduras animais. Dessa forma, são explorados diferentes tipos de matérias primas alternativas e um exemplo deste é a utilização de matérias primas residuais, como os óleos residuais provenientes de frituras. Assim este se tornam uma alternativa sustentável para a produção de biodiesel já que o descarte incorreto deste resíduo tem causado graves problemas ambientais em todo o mundo. Porém, a problemática envolvida no uso dessa matéria prima é o elevado índice de acidez do óleo residual devido à exposição a altas temperaturas, acarretando assim um biocombustível com níveis elevados de acidez, o que reduz a vida útil dos motores a combustão. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo otimizar a rota de produção de biodiesel a partir de óleo residual de frituras, com a finalidade de obter um produto final com acidez adequada de acordo com os parâmetros Agência Nacional do Petróleo (ANP). Tendo em vista este objetivo, foi realizada a caracterização físico-química da matéria prima através de parâmetros como índice de acidez, refração, peróxido e densidade, e a partir disso foram realizados diferentes testes nos quais variou-se a temperatura na reação de transesterificação e com isso observou-se os efeitos desta variação na acidez e no poder calorífico do combustível obtido, além do monitoramento da redução de acidez de cada rota utilizada. Depois de realizada a análise dos dados experimentais, foi comprovada uma relação proporcional entre a temperatura na qual é realizada a transesterificação e o nível de acidez do biocombustível resultante, sendo esta minimizada quando o processo é realizado a 30°C, sem comprometer o rendimento do processo ou o poder calorífico do combustível. Essa redução na temperatura reacional acarreta grandes ganhos quando se pensa em custos operacionais, gerando assim mais uma vantagem sobre a utilização e produção de biodiesel com óleo residual proveniente de frituras.

Palavras-chave: Temperatura Reacional, Poder Calorífico Superior, Acidez.

ABSTRACT

The increase in biodiesel production is a worldwide tendency due to petroleum scarcity and for its less pollutant usage, which emits a smaller amount of harmful chemical compounds in its combustion process when compared to fossil fuels. Biodiesel is a biofuel which can be produced from vegetal oils and animal fats. Moreover, residual oils have become a sustainable alternative to biodiesel production once the incorrect disposal of these substances have caused concerning environmental problems in the whole world. Nonetheless, the problematic involved in the usage of this raw material is its high acidity index, which comes from the exposure to high temperatures. This produces a highly acidic fuel, reducing the work life of combustion engines. Therefore, this work aims to optimize the biodiesel production process from residual oil with the goal of obtaining an adequate acidity according to the Brazilian National Petroleum Agency standards. In view of this objective, the physicochemical characterization of the raw material was performed through parameters such as acidity index, refraction, peroxide and density, and from this, different tests were performed in which the temperature was varied in the transesterification reaction and thus observed the effects of this variation on the acidity and heat value of the obtained fuel, in addition to monitoring the acidity reduction of each route used. After the analysis of the experimental data, a proportional relationship was proven between the temperature at which the transesterification is performed and the acidity level of the resulting biofuel, which is minimized when the process is carried out at 30°C without compromising the process performance or the heat value of the fuel. This reduction in reactional temperature causes great gains when thinking about operating costs, thus generating an advantage over the use and production of biodiesel with residual oil from fried foods.

KEYWORDS: Reaction Temperature, High Heat Value, Acidity.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Evolução da adição de biodiesel ao diesel..... | 17 |
| Figura 2 - Ramificações das responsabilidades do PNDB. | 18 |
| Figura 3 - Preços do biodiesel nos leilões do ano de 2017 até 2020. | 19 |
| Figura 4 - Produção de biodiesel por região em 2020..... | 20 |
| Figura 5 - Principais matérias primas para produção de biodiesel. | 20 |
| Figura 6- Ciclo de produção de biodiesel..... | 22 |
| Figura 7- Diagrama esquemático do Processo de Transesterificação. | 25 |
| Figura 8- Fluxograma da síntese de biodiesel. | 31 |
| Figura 9- Reator de vidro encamisado. | 32 |
| Figura 10- Decantação para separação de biodiesel do glicerol..... | 33 |
| Figura 11- Equipamento de medição de PCS..... | 36 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1- Capacidade Instalada em m ³ de biodiesel nos Estados brasileiros em 2017..... | 22 |
| Tabela 2 - Principais equipamentos utilizados. | 30 |
| Tabela 3- Poder Calorífico Superior..... | 41 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | |
|---|----|
| Gráfico 1 - Influência da temperatura de transesterificação, quanto ao índice de acidez, na produção de biodiesel a partir de óleo residual. | 39 |
| Gráfico 2 - Influência da temperatura de transesterificação no rendimento de biodiesel produzido a partir de óleo residual. | 40 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| RESUMO | 5 |
| ABSTRACT | 6 |
| LISTA DE FIGURAS | 7 |
| LISTA DE TABELAS..... | 8 |
| LISTA DE GRÁFICOS | 9 |
| 1. INTRODUÇÃO | 12 |
| 2. OBJETIVOS..... | 15 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 16 |
| 3.1 MARCO TEÓRICO | 16 |
| 3.1.1 ASPECTOS SÓCIOECONÔMICOS..... | 17 |
| 3.2 BIODIESEL..... | 24 |
| 3.1.2 SÍNTESE DO BIODIESEL | 24 |
| 3.1.3 MATÉRIA PRIMA | 25 |
| 3.2 ESTADO DA ARTE..... | 27 |
| 3.2.1 VARIÁVEIS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL | 28 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 30 |
| 4.1 LISTA DE MATERIAIS | 30 |
| 4.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL | 31 |
| 4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA | 34 |
| 4.3.1 ÍNDICE DE PERÓXIDO | 34 |
| 4.3.2 REFRAÇÃO | 34 |
| 4.3.3 MASSA ESPECÍFICA..... | 35 |
| 4.3.4 ÍNDICE DE ACIDEZ | 35 |
| 4.3.5 PODER CALORÍFICO SUPERIOR | 35 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 36 |
| 5.1 MATÉRIA PRIMA | 36 |
| 5.2 ROTAS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL..... | 38 |
| 5.2.1 VARIAÇÃO DE TEMPERATURA | 39 |
| 5.2.3 RENDIMENTOS..... | 40 |
| 5.3 PODER CALORÍFICO SUPERIOR | 41 |
| 6. CONCLUSÕES | 42 |
| 7. TRABALHOS FUTUROS..... | 43 |

| | |
|--------------------------|-----------|
| REFERÊNCIAS | 44 |
|--------------------------|-----------|

1. INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da civilização o ser humano tem mudado o ambiente. Atualmente fala-se muito sobre os impactos causados por atividades industriais e como minimizá-los. Um dos reflexos mais evidentes dos impactos ambientais causados por atividades antrópicas é a elevação média global de temperatura, decorrente principalmente do desmatamento e do uso de combustíveis fósseis como petróleo e carvão mineral.

As tendências de crescimento do consumo de combustíveis fósseis são insustentáveis do ponto de vista ambiental e não deveriam ser mantidas a longo prazo com o intuito de reduzir o impacto sobre as mudanças globais. A International Energy Agency (IEA) em sua publicação World Energy Outlook-2013 apresentou um prognóstico de crescimento superior a 50% no aproveitamento de biocombustíveis alternativos até 2040 em nível global (PINTO; MARTINS; PEREIRA, 2017). Esse crescimento se iniciou após a crise do petróleo nos anos 1970 e o Protocolo de Kyoto redigido em 1997, onde este tem cada vez mais incentivado o uso de fontes energéticas que substituam o petróleo.

O protocolo de Kyoto foi redigido devido à grande preocupação com a degradação do meio ambiente, no ano de 1997. Esse protocolo foi assinado por representantes de mais de 160 países como complemento à RIO-92 (VIDIGAL, 2011). O Protocolo de Kyoto estabeleceu principalmente, metas de redução de emissões de gases de efeito estufa para os países desenvolvidos, que teriam que diminuir suas emissões, com base no ano de 1990, em 5,2% em média, a ser contabilizado entre 2008 e 2012 (GODOY, 2010). Apesar do Protocolo de Kyoto ser destinado às nações desenvolvidas, houve um impacto significativo em países em desenvolvimento como o Brasil, um dos impactos pode-se dizer que foi o avanço dos biocombustíveis.

O potencial do biocombustível no Brasil fortifica a sua posição como potência regional com influência global e garante a sua pretensão de líder político na América Latina. Os mais recentes desenvolvimentos no setor de biocombustíveis mostram que o Brasil passa por um processo abrangente de transformação, conduzindo não somente a enormes consequências econômicas, mas também na política interna levando a mudanças significativas sociais, socioculturais e ecológicas (KOHLHEPP, 2010).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol obtido a partir de cana-de-açúcar e o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções

variáveis. Atualmente, segundo o Ministério de Minas e Energia, 20% do consumo do setor de transporte é de combustíveis renováveis e o Brasil tem caminhado para ampliar o consumo com o apoio da Política Nacional de Biocombustíveis, conhecido como RenovaBio (GOVERNO DO BRASIL, 2021).

Um fator importante 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:

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

O biodiesel apresenta-se como uma alternativa satisfatória para utilização como combustível em motores de ciclo diesel, sendo este advindo 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.

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

- 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.
- 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;

- Diversificação da matriz energética: ampliação de fontes de energias como alternativas economicamente viáveis e ecologicamente sustentável.

Em contrapartida, o desafio principal perante a produção desse biocombustível é a competitividade com o setor alimentício, desde o início das descobertas relacionadas ao biodiesel há um certo temor perante a população visando o aumento nos preços dos óleos vegetais devida maior procura pelo setor. Por isso esse trabalho tem o intuito de utilizar um resíduo do setor alimentício, para que dessa forma a geração do biocombustível não traga de prejuízos para população, e sim, uma solução mediante um resíduo.

O biodiesel produzido a partir de óleo residual utilizado para cocção de alimentos é uma solução prática para reduzir o descarte incorreto frequente desse resíduo doméstico, porém essa matéria prima possui seus desafios justamente pelo fato de ser um resíduo.

O óleo residual após ser utilizado para fritura de alimentos tem sua estrutura modificada e sua degradação acelerada, como por exemplo a acidez e o peróxido. Estes óleos ao ser submetidos as altas temperaturas tem seus níveis de acidez e peróxido acentuados (SILVA; NETO, 2013), e os mesmos caracterizam como as maiores dificuldades para a síntese de biodiesel. Pois quando se trata das normas de comercialização de biodiesel há um controle rígido destes padrões pelo fato de os motores de combustão interna não serem projetados para suportar estes altos níveis de acidez. Caracterizando assim, o maior desafio para a utilização do óleo residual de frituras para a produção de biodiesel.

Dessa forma o presente trabalho aborda diferentes metodologias de produção de biodiesel, para que dessa forma realizar uma avaliação sobre a produção do biodiesel a partir de óleo residual de fritura obtido de uma rede de panificadoras local da cidade de Lavras no estado de Minas Gerais. São variados parâmetros como a temperatura reacional e proporção de catalisador, com o intuito de obter o biocombustível que se adeque quanto aos padrões de acidez da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), para que esse produto obtido a partir de matéria prima residual possa ser comercializado e competitivo para o mercado brasileiro.

2. OBJETIVOS

Tem-se como objetivo principal deste trabalho, a otimização da rota de produção de biodiesel obtido a partir de óleo residual de fritura captado no comércio local da cidade de Lavras MG.

Baseado no objetivo principal descrito, esse trabalho também visa atender os seguintes objetivos específicos:

- Reaproveitar o óleo residual de frituras para evitar o descarte incorreto do mesmo;
- Caracterizar a matéria prima residual obtida do comércio local;
- Produzir biodiesel a partir do resíduo coletado;
- Testar diferentes parâmetros na rota convencional de produção de biodiesel;
- Identificar a influência das variáveis sobre o produto final obtido,
- Obter uma otimização da rota para que o produto final atenda os níveis de acidez exigidos para comercialização.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção está dividida em dois tópicos diferentes sendo eles: Marco Teórico e Estado da Arte. O primeiro tópico apresenta os conceitos necessários para o desenvolvimento do trabalho proposto, onde conta com a descrição do que é biodiesel, o panorama mundial e brasileiro do mesmo, os conceitos principais envolvidos na produção de biodiesel e a matéria prima utilizada, suas vantagens e desvantagens. O segundo tópico abordado intitulado “Estado da Arte”, reúne trabalhos onde se tem como objetivo principal produção do biodiesel a partir de óleo residual, demonstrando assim as tendências atuais para essa linha de pesquisa.

3.1 MARCO TEÓRICO

Desde que o motor de combustão por compressão foi inventado no início do século 20 por Rudolf Diesel, utilizou-se óleo vegetal como combustível. Alguns anos depois, o petróleo foi descoberto e substituiu o óleo vegetal devido a sua maior eficiência (AGARWAL, 2007), desde então o diesel se tornou uma importante fonte de energia da vida moderna. Com a mais recente crise do petróleo, a maioria de países perceberam a importância dos combustíveis alternativos, especialmente em motores a diesel (SANSAWANG; CHIMMANEE; BUTSING, 2016).

Um panorama sobre a produção mundial de biocombustível realizado por Gerd Kohlhepp verificou individualmente os planos estratégicos dos produtores líderes mundiais da América do Norte, América do Sul, Europa, Ásia e Austrália. Este trabalho demonstrou que na última década destaca-se o grande aumento ocorrido na produção de biocombustíveis no período entre 2000 e 2009: de 16,9 para 72,0 bilhões de litros da produção de etanol e de 0,8 para 14,7 bilhões de litros referentes à produção de biodiesel. A principal causa deste aumento são as intervenções governamentais, por meio de incentivos financeiros aos seus fabricantes. Na União Europeia, a maior produtora de biodiesel mundial, a produção é incentivada principalmente pelos governos da França e da Alemanha (KOHLHEPP, 2010).

No Brasil, a o incentivo governamental aconteceu através do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, conhecido popularmente pela sigla PNPB. Este teve início com a proposta de incentivar a diversificação da produção agrícola para garantir o abastecimento das usinas de processamento e também inserir a agricultura familiar em um eixo dinâmico agroindustrial (FILHO; BUAINAIN; BENATTI, 2019).

No Brasil atualmente existe uma tendência a incrementar a produção de biocombustíveis, especialmente a do biodiesel que desde 2008 é adicionado ao diesel de origem fóssil e vendido para os consumidores. Na Figura 1 é apresentada uma linha do tempo com a prospecção do biodiesel adicionado ao diesel.

Figura 1 - Evolução da adição de biodiesel ao diesel.



Fonte: Ministério de Minas e Energia, 2021.

Como apresentado, a tendência de crescimento é evidente, porém no ano de 2020 devida pandemia causada pelo COVID-19, também conhecida como pandemia de coronavírus, houve um decréscimo na porcentagem de biodiesel adicionada ao diesel. O atual presidente Jair Bolsonaro aprovou a decisão do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) de reduzir o teor do biodiesel no óleo diesel que estava em 13% para 10%. A mudança passou a ser válida a partir do 82º Leilão de Biodiesel, destinado ao suprimento dos meses de novembro e dezembro de 2021. De acordo com o governo, a redução teve por objetivo evitar “incremento excessivo” no preço do diesel ao consumidor final, “o que implicaria em efeitos negativos à economia do país”.

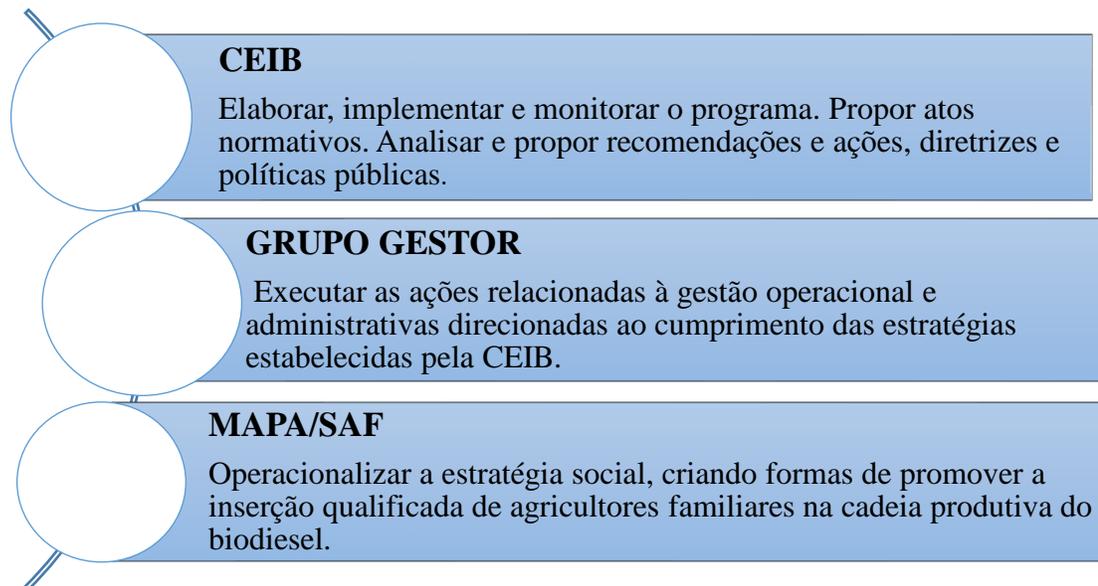
3.1.1 ASPECTOS SOCIOECONÔMICOS

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 na Figura 2.

Desde o ano de 2007 a comercialização do biodiesel é feita por meio de leilões públicos organizados pela ANP, observando as diretrizes gerais estabelecidas pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e pelo Ministério de Minas e Energia (MME). Os leilões visam à aquisição de biodiesel pelas refinarias e importadores de óleo diesel para atendimento ao percentual mínimo obrigatório de adição do biocombustível ao óleo diesel e para fins de uso voluntário, cujo volume deve ser entregue pelas unidades produtoras de biodiesel.

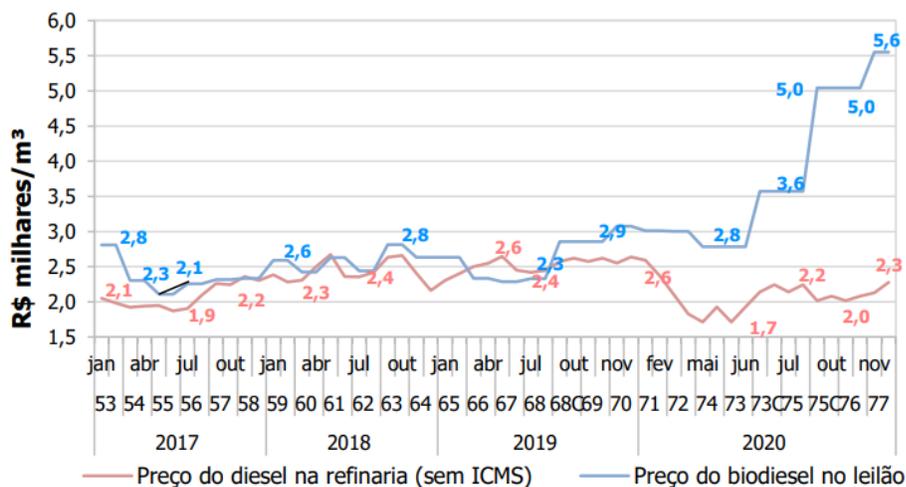
Figura 2 - Ramificações das responsabilidades do PNPB.



Fonte: Adaptado MAPA (2021)

A ANP realizou seis leilões de janeiro a dezembro de 2020 para a compra de biodiesel pelas distribuidoras de combustível (totalizando 76 desde o início do programa). O último certame de 2020 teve as entregas previstas para o início do ano de 2021. Tal como demonstra a Figura 3, houve um aumento substancial de preços do biodiesel a partir do leilão 73. Dentre os fatores que justificam esse movimento, estão a elevação de preço das commodities, como a soja e seus derivados, além da desvalorização do real frente à moeda americana.

Figura 3 - Preços do biodiesel nos leilões do ano de 2017 até 2020.

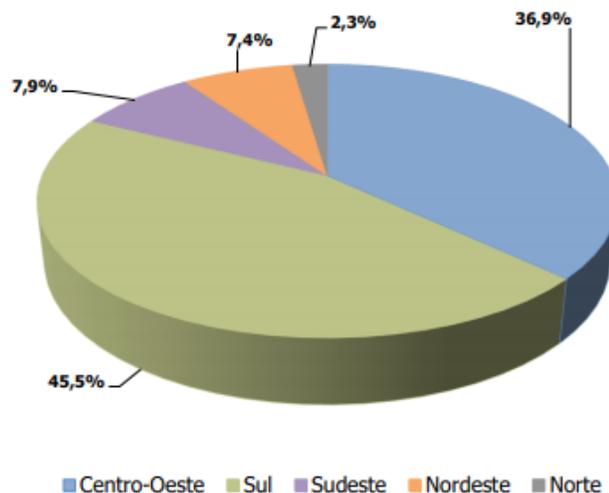


Fonte: Empresa de Pesquisa Energética (2021)

Destaca-se ainda que o preço do diesel na refinaria, em 2020, apresentou queda quando comparado à média de 2019, refletindo os impactos do balanço de oferta e demanda do petróleo. Estes fatores causaram uma maior discrepância entre os preços de diesel e biodiesel (com a diferença sendo a maior dos últimos anos), sendo que no leilão 77 o preço médio de comercialização de biodiesel, superou em mais de 2 vezes o preço do diesel na refinaria, sem ICMS (EPE, 2021).

Segundo dados da ANP, em dezembro de 2020, a capacidade produtiva de biodiesel instalada no Brasil correspondeu a 10,4 bilhões de litros, dividida entre as 49 usinas produtoras autorizadas. Analisando o quadro nacional, a produção de biodiesel nas regiões Sul e Centro-Oeste, sempre se destacou em função da abundante disponibilidade das principais matérias-primas, sem do elas soja e sebo, embora o maior volume de vendas/consumo se concentre na Região Sudeste. A Figura 4 apresenta a produção regionalizada de biodiesel em 2020, com maior concentração da produção nas regiões Sul (45,5%) e Centro-Oeste (36,9%) do país (EPE, 2021).

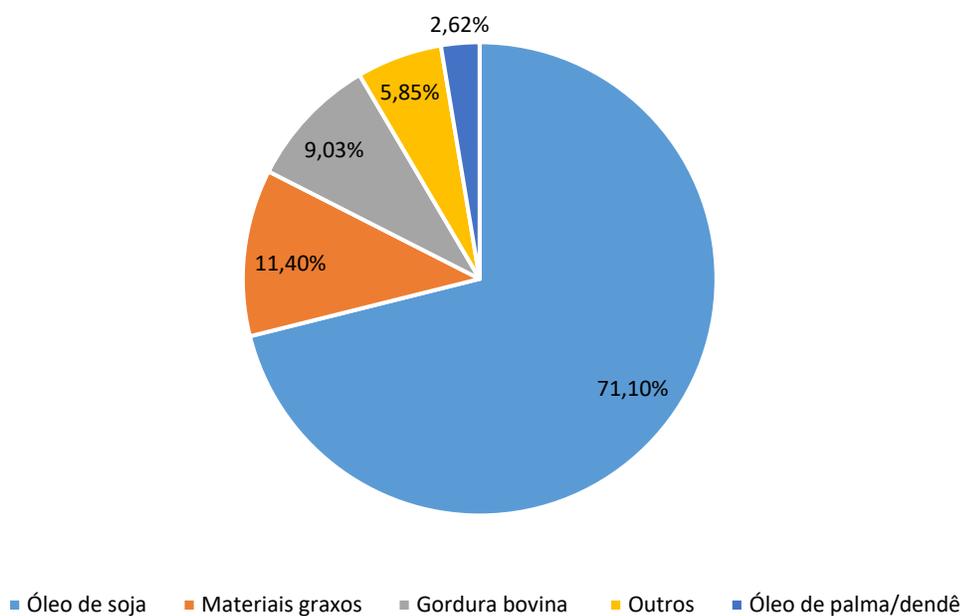
Figura 4 - Produção de biodiesel por região em 2020.



Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, 2021.

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 5).

Figura 5 - Principais matérias primas para produção de biodiesel.



Fonte: Painel dinâmico ANP, 2021.

Como observado na Figura 3, predominantemente o óleo de soja (71,1%) 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%) utilizados para produção de biodiesel no Brasil. Em seguida tem-se a gordura bovina (9,03%), valor significativo devido à grande pecuária no país. Em 4ª posição estão descritos como “Outras” (5,85%), 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%).

Em referência a capacidade produtiva de biodiesel no Brasil a Tabela 1 apresenta um panorama do ano de 2017, o território brasileiro nesse ano contava com 51 usinas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para exercer a atividade, distribuídas em todas as regiões do país e tendo uma capacidade produtiva instalada total de aproximadamente 7,7 milhões de m³/ano de biodiesel. Percebe-se que aproximadamente 50% das agroindústrias de esmagamento estão concentradas no Centro-Oeste, indicando que essa região tradicionalmente produtora de grãos – especialmente a soja – e com uma estrutura agrícola consolidada ao longo dos anos possibilitou a expansão dessa cadeia. Apesar de a Região Sul ter apenas a metade da quantidade de usinas instaladas, esta Região tem aproximadamente os mesmos níveis de capacidade agroindustrial do Centro-Oeste, assim, essas duas regiões concentram mais de 75% de capacidade produtiva instalada no Brasil e considerando a Região Sudeste, chega a 90%. Em contrapartida, as Regiões Norte e Nordeste – que são focos das ações do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) –, apresentam-se timidamente na cadeia agroindustrial do biodiesel com apenas 3 usinas em cada região e correspondendo a 10% da capacidade produtiva brasileira total (FILHO; BUAINAIN; BENATTI, 2019).

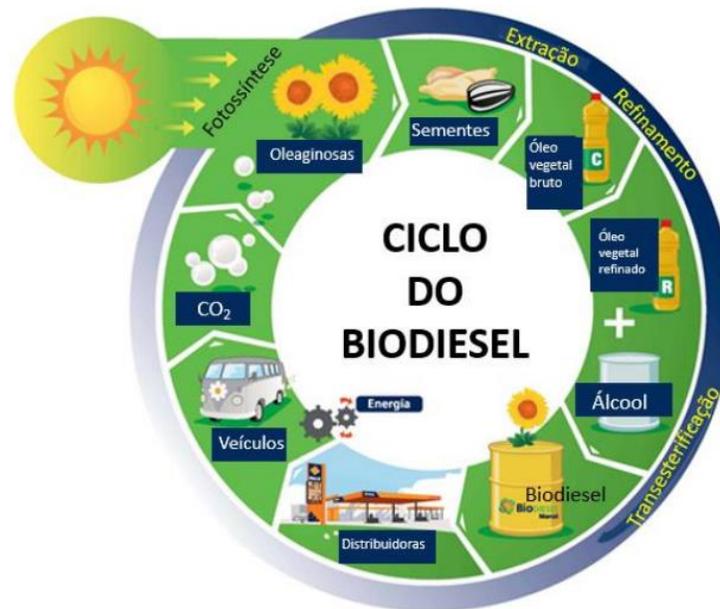
Tabela 1- Capacidade Instalada em m³ de biodiesel nos Estados brasileiros em 2017.

| Região | Capacidade Instalada (m³/ano) | Usinas |
|---------------|---|---------------|
| Norte | 246.576 | 3 |
| Nordeste | 464.904 | 3 |
| Sudeste | 1.014.636 | 8 |
| Sul | 2.978.877 | 13 |
| Centro-Oeste | 3.089.090 | 24 |
| Brasil | 7.794.084 | 51 |

Fonte: Ministério de Minas e Energia, 2021.

O aumento na porcentagem de biodiesel na mistura do diesel comercial é motivado por este combustível ser originário de uma matriz renovável, como óleos vegetais e gorduras animais. O óleo vegetal contém ácidos graxos que variam de acordo com o tipo deles. Estes ácidos graxos devem ser monitorados pois podem causar problemas de combustão devido a suas condições físico-químicas alterando propriedades do diesel (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Existem diferentes técnicas para transformar o óleo vegetal bruto em um combustível utilizado em motores diesel, sendo as mais comuns: pirólise, microemulsão, transesterificação e esterificação (SANSAWANG; CHIMMANEE; BUTSING, 2016), entre estes, a transesterificação é amplamente aceita, principalmente no Brasil, como o melhor método para transformar o óleo vegetal em biodiesel para utilização em motores de combustão interna, sem necessidade de modificação. De maneira simplificada tem-se o ciclo de produção e consumo do biodiesel exemplificado na Figura 6 a seguir.

Figura 6- Ciclo de produção de biodiesel.



Fonte: SCABURI, 2017.

Uma problemática envolvida na produção de biodiesel é a competitividade com o setor alimentício. Isso sucede porque desvia parte de culturas alimentares para ser utilizadas como matérias-primas, esse desvio acarreta no aumento dos preços dos alimentos (JUDIT et. al., 2017). Estudos retratados por Ghosh et. al. tentaram identificar as causas do aumento dos preços dos grãos durante o avanço dos biocombustíveis, e mesmo com a utilização de coprodutos da produção para substituição de grãos em alimentos como ração bovina, ainda assim o mercado de biocombustível afeta negativamente nos preços dos alimentos (GHOSH et. al., 2019). Logo, para ser uma alternativa viável à cadeia de biocombustível, a matéria-prima deve ter um balanço energético positivo, apresentar benefícios ambientais, ser economicamente competitiva além de proporcionar uma produção em larga escala, sem interferir na cadeia de abastecimento alimentar (OLIVEIRA et. al., 2014).

Visando reduzir o impacto negativo da produção de biodiesel, principalmente no setor de produtos alimentícios, tem sido incentivada a produção de biocombustíveis de segunda-geração, que são fabricados a partir de matérias-primas não utilizadas como alimentos. Assim os óleos residuais se tornam uma alternativa sustentável para a produção de biodiesel já que, os descartes

incorretos destas substâncias acarretam em graves problemas ambientais em todo o mundo (BERTI, DUSMAN, SOARES, 2009).

3.2 BIODIESEL

Dentre os biocombustíveis que tem vasto campo de crescimento no Brasil e evidência global destaca-se o biodiesel. Neste contexto, ele, aparece como uma alternativa para substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão (CANAKCI; GERPEN, 2001). Apesar de estudos anteriores, e usos já como combustível, o termo “biodiesel” apareceu primariamente através de Wang em 1988. Desde então, o interesse no biodiesel cresce cada vez mais, apenas do ano de 2017 o portal Science Direct reporta mais de 2400 trabalhos sobre o tema (SCABURI, 2017).

Originalmente, o biodiesel foi concebido para suprir as necessidades de combustíveis nacionais através do uso de recursos e mão de obra locais. Porém atualmente, está se inserindo no mercado de commodities e se formando uma indústria global (MILAZZO et al., 2013).

O biodiesel é definido com uma mistura de ésteres de metil ou etil de ácidos graxos (PARENTE, 2003; SRITHAR et al., 2017), e apresentam características muito similares ao diesel mineral convencional, como a viscosidade, densidade, poder calorífico, dentre outras (FERNANDES et al., 2013; PARENTE, 2003; YASIN et al., 2017). Sendo assim, ele pode ser usado como combustível em motores de ciclo diesel, puro ou como ocorre geralmente, em blends com o diesel mineral (NOGUEIRA et al., 2010). Os blends, são misturas binárias de biodiesel e óleo diesel mineral, as mesmas são designadas pela abreviação BX, onde o X é a porcentagem de biodiesel na mistura (PARENTE, 2003).

Em uma comparação com o diesel tradicional, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de CO₂, considerando-se o ciclo do carbono, onde as plantas absorvem o CO₂ emitido pela combustão do biodiesel. Além disso, reduz em 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxido de enxofre (HOLANDA, 2004).

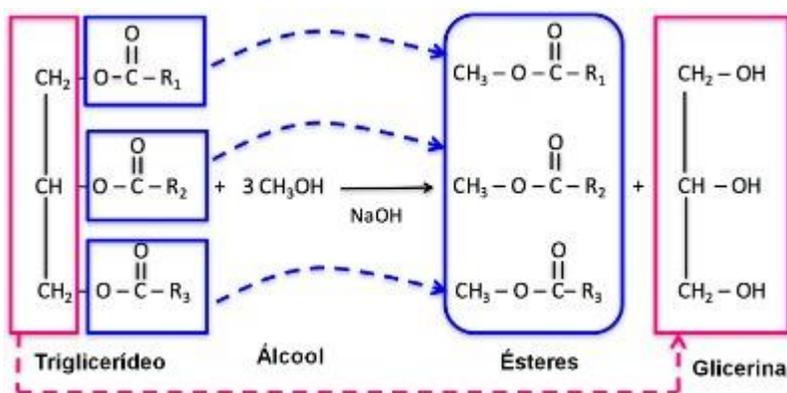
3.2.1 SÍNTESE DO BIODIESEL

A síntese do biodiesel pode ser alcançada através de diversos mecanismos, sendo o mais comum através da reação de transesterificação. A transesterificação é uma reação química clássica

amplamente explorada em laboratórios e aplicações industriais. Químicos orgânicos fazem uso desta reação muitas vezes como um meio conveniente para conversão e preparação de ésteres.

Na reação de transesterificação como observado na Figura 7, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador, sendo ele ácido/base forte, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos dos ácidos graxos e de glicerol. A transesterificação é controlada por diversos parâmetros, tais como, agitação do meio reacional, pureza de reagentes, temperatura, razão óleo:álcool, tipo e quantidade de catalisador, tempo da reação, qualidade da matéria-prima e também o tipo do álcool utilizado (OLIVEIRA et. al, 2017). Os álcoois mais utilizados nas reações de transesterificação são o metanol e etanol, os quais podem ser obtidos também de fontes renováveis (DANTAS et. al, 2016).

Figura 7- Diagrama esquemático do Processo de Transesterificação.



Fonte: Própria da autora.

Como supracitado, a reação de transesterificação pode ser catalisada de diversas formas, no presente trabalho temos como catalisador uma base. A utilização de uma base como catalisador é explorada desde os primórdios de 1880, mas só em meados de 1920 que estudos sistemáticos apareceram de maneira mais abrangente.

3.2.3 MATÉRIA PRIMA

As matérias primas para produção de biodiesel são diversas, como supracitado através da Figura 4, e tendo como foco uma matéria prima alternativa que torne o processo de produção de biodiesel mais sustentável, este trabalho aborda a utilização do óleo residual proveniente de

frituras. Embora o óleo residual seja uma matéria prima barata e sustentável, existem alguns desafios envolvidos na produção de biodiesel através da reação de transesterificação, como o alto índice de acidez devida à exposição a altas temperaturas no processamento de frituras. Essa exposição acarreta em um alto índice de degradação da matéria prima o que aumenta a saponificação do mesmo e isso pode levar à formação de sabão, reduzir o rendimento da reação (GERPEN, 2005 e CAVALCANTE et. al., 2010), e o mais grave deles, resultar em um biodiesel ácido.

O processo de fritura pode ser definido como o aquecimento do óleo em temperaturas entre 160 e 220 °C na presença de ar durante longos períodos de tempo. Durante o processo de fritura ocorrem alterações físico-químicas no óleo como (DIB, 2010):

- Aumento da viscosidade;
- Aumento do calor específico;
- Diminuição do número de iodo (número proporcional ao teor de insaturação do composto);
- Mudança na tensão superficial;
- Mudança no aspecto (cor);
- Aumento da acidez devido à formação de ácidos graxos livres;
- Odor desagradável,
- Aumento significativo do teor de sódio;
- Aumento da tendência do óleo em formar espuma.

As consequências de um biocombustível com elevada porcentagem de ácidos graxos em contato com o motor, ou seja, um biodiesel com elevada acidez, acarreta na corrosão do zinco dos dutos, formação de sais de ácidos graxos e de outros compostos orgânicos resultando na corrosão,

entupimento dos filtros e formação de incrustações e depósitos (MIRANDA et. al, 2019), reduzindo drasticamente a vida útil do mesmo.

3.3 ESTADO DA ARTE

Atualmente estudos buscam alternativas para a síntese de biodiesel a partir de óleo residual, para tornar o biocombustível adequado para o mercado. Um exemplo se faz pela pesquisa de Rossi et. al., que demonstra que óleo residual proveniente de fritura apresenta potencial para produção de biodiesel, desde que submetido a um pré-tratamento adequado como a esterificação com ácido sulfúrico (ROSSI et. al, 2018), pois após realizado o pré tratamento proposto, o índice de acidez do biodiesel de óleo residual estava dentro das especificações e exigências impostas pela Agência Nacional de Petróleo do Brasil (ANP).

Uma outra alternativa para adequação do óleo residual, foi proposta por Oliveira et. al. onde buscou-se reduzir a acidez do óleo residual através de um pré-tratamento, baseado no método de adsorção em pequena escala tendo como material adsorvente o bagaço da cana-de-açúcar, e com isso foi possível adequar os níveis de acidez da mesma (OLIVEIRA et. al, 2014). Uma abordagem semelhante foi tratada por Miyashiro et. al. onde também obteve sucesso, ao submeter o óleo residual à adsorção, utilizando como adsorvente a argila bentonita (MIYASHIRO et. al, 2014).

Diferentes catalisadores também são explorados na busca pela redução da acidez, como no estudo levantado por Perez et. al. onde foi avaliada a possibilidade da utilização de óxidos metálicos de cobalto e zinco com estrutura tipo espinélio na transesterificação, e foi concluído que para redução considerável da acidez seria necessária uma porcentagem superior a 10% do catalisador (PEREZ et. al, 2016). Uma outra proposta foi estudada por Meier et. al. que avaliou a produção de biodiesel a partir da mistura de óleos entre óleo residual com óleo de soja e de canola, visando a redução da acidez e com isso concluiu que a abordagem é válida pois na proporção de 33% de cada óleo, o índice de acidez se adequou as normas da ANP (MEIER et. al, 2019).

Em 2020 um trabalho publicado pela Universidade Federal de Mato Grosso estudou a técnica via seca para realizar o estudo do adsorvente adequado na purificação do biodiesel e para isso utilizou os resíduos de caldeira, que continham uma mistura de casca de arroz e casca de eucalipto. Estes resíduos de caldeira foram coletados e tratados com HCl e após realizadas análises

os resultados foram promissores. Com apenas 5g de material residual os objetivos foram alcançados, ou seja, o material foi capaz de adsorver substâncias como a umidade e materiais orgânicos, comprovadas e caracterizadas através das técnicas complexas (AKEL, 2020).

No ano atual também foram publicados trabalhos visando o reaproveitamento do óleo residual como por exemplo o trabalho de Morando, Souza e Schafer, que produziu biodiesel através de transesterificação química do óleo de soja por via catálise básica, utilizando como catalisador hidróxido de sódio e hidróxido de potássio e álcool etílico, e através desta conseguiu obter os parâmetros desejáveis de acidez (MORANDO; SOUZA; SCHAFER, 2021). Outro trabalho publicado em 2021 foi de Nogueira em que o biodiesel foi obtido por meio da transesterificação alcalina de óleo residual de assadores de frango. Neste trabalho foi abordado uma purificação do biodiesel utilizando processos de eluição através de colunas com sulfato de sódio, para eliminação de umidade, resinas de troca iônica para eliminação dos excessos de catalisadores e carvão ativado para eliminação de ácidos graxos livres e através dessa abordagem foi possível obter os parâmetros de acidez desejáveis (NOGUEIRA,2021).

3.3.1 VARIÁVEIS NA PRODUÇÃO DE BODIESEL

Esse tópico tem como objetivo principal, apresentar as principais variáveis estudadas na produção de biodiesel, variáveis estas capazes de otimizar o processo e alcançar dessa forma um biodiesel aceitável dentro dos padrões exigidos pela ANP.

Assim como demonstrado por Rossi et al. o processo se inicia através da escolha correta de um pré tratamento capaz de adequar a matéria prima para a reação de transesterificação, pois se tratando de uma matéria prima residual como o óleo de fritura de alimentos, não é aceitável submetê-lo diretamente a reação, esse tipo de material necessita de um processo de preparação, onde além do tratamento temos filtragens e afins. Em alguns casos, apenas a escolha correta do pré tratamento já acarreta em resultados positivos no produto final. Em seguida tem-se a reação de transesterificação, etapa principal de produção de biodiesel, essa possui dois aspectos primordiais que são eles a temperatura reacional e o catalisador.

Tendo em vista primeiramente a influência dos catalisadores utilizados no processo de transesterificação, tem-se um leque de muitas opções, se diferenciando em tipos como homogêneo

e heterogêneo, natureza puramente química ou residual, porcentagem utilizada, dentre outras. Silva (2011), por exemplo, executou um estudo onde para produzir biodiesel a partir de óleo residual onde variou a concentração do catalisador KOH de 1,5% a 2,5%, obtendo assim resultados satisfatórios. Nesse mesmo estudo demonstrado por Silva, há também o levantamento da influência da temperatura reacional, a autora realiza a variação de temperatura entre 30°C e 60°C. Obteve-se através desse estudo a maior conversão em ésteres para 1,67% (m/m) de catalisador e 48°C de temperatura reacional. Bautista et al. (2009) realizaram um experimento semelhante, onde o maior rendimento foi alcançado com a utilização de 1,5% (m/m) de catalisador a 45°C de temperatura reacional.

Anteriormente, foi evidenciado como a redução da acidez na produção de biodiesel é amplamente estudada pela comunidade acadêmica, da mesma forma o objetivo do atual trabalho traz uma abordagem diferente das supracitadas, com o intuito de produzir biodiesel a partir de óleo residual proveniente de frituras com acidez que se enquadre nos parâmetros ANP, dispensando a etapa de extração do processo se tornando assim, um produto de valor agregado. Acarretando também na redução do descarte incorreto de óleo residual, além da obtenção de um biodiesel com potencial de auxílio na malha energética do país, diminuindo a dependência de combustíveis fósseis.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção aborda os materiais e métodos utilizados para a realização desse trabalho. Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biocombustíveis, comumente conhecido como “Laboratório G-Óleo”, situado no Campus da Universidade Federal de Lavras. Laboratório este, muito conhecido pela comunidade acadêmica por realizar diversos trabalhos voltados para a diversificação energética, onde atualmente recebe o nome de Plataforma de Energia e Resíduos (PLAER).

Nesse tópico são exibidos os equipamentos nos quais são utilizados para o desenvolvimento dos experimentos, e em seguida há uma descrição detalhada dos mesmos. Na seção de descrição experimental, tem-se uma divisão onde se apresenta primeiramente os experimentos envolvidos na síntese de biodiesel, e logo em seguida são apresentados as metodologias aplicadas para a caracterização físico química, tanto da matéria prima, quanto do biodiesel obtido.

4.1 LISTA DE MATERIAIS

Nesse tópico são demonstrados os materiais utilizados durante o experimento e métodos para desenvolvimento do trabalho. Abaixo tem-se uma tabela simplificada dos principais equipamentos utilizados.

Tabela 2 - Principais equipamentos utilizados.

| Equipamento | Fabricante | Característica |
|----------------------------|-------------------|--|
| Balança analítica | Gehara | Peso máx 100g |
| Reator de vidro encamisado | ---- | 1L |
| Banho termostático SL 152 | Solab | Temperatura máx 100°C |
| Agitador mecânico | Marte Científica | Até 2000 rpm |
| Rotoevaporador IKA RV 3 | --- | Banho com capacidade de 4L e rotação até |

| | | |
|--------------------|------------|--------------------|
| | | 300 rpm |
| Bomba de vácuo 131 | Primatec | Vácuo máx 730 mbar |
| Calorímetro IKA C1 | LabControl | Até 40000J |

4.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O processo de produção de biodiesel utilizado neste trabalho obedece a rota observada na figura 8.

Figura 8- Fluxograma da síntese de biodiesel.



Fonte: Própria da autora.

A primeira etapa utilizada neste trabalho para a produção de biodiesel é a degomagem, esse processo consiste na remoção de substâncias denominadas “gommas” dos óleos vegetais, essa se faz necessária na preparação do óleo residual para a produção de biodiesel. Essas gommas reduzem consideravelmente a taxa de reação durante o processo de transesterificação, através da inibição do catalisador e dificulta a separação da fase glicerol do biodiesel. Elas também são responsáveis pela deposição de partículas de carbono em motores durante o funcionamento, afetando o desempenho do mesmo (SHARMA; YADAV; UPADHYAY, 2019). O Procedimento de degomagem é mostrado na Figura 9 e consiste em aquecer o óleo a 80 °C em um reator de vidro encamisado

adicionando 20% (v/v) de água destilada, todo o conteúdo é agitado por 30min a 400rpm, e depois deste tempo é decantado durante 24 horas para posteriormente descartar os resíduos acumulados na parte inferior.

Figura 9- Reator de vidro encamisado.



Fonte: Própria da autora.

Logo após a degomagem, é necessário realizar a secagem do óleo, para garantir a isenção de água nos processos subsequentes. A secagem consiste na permanência material degomado por 45 minutos a 75° C e à vácuo no rotoevaporador. Assim o óleo fica sob rotação constante durante todo o tempo.

Ao término da secagem, o óleo está pronto para ser submetido a transesterificação. A transesterificação transforma os triglicerídeos presentes no óleo, em estéres metílicos e com isso o biodiesel com características mais próximas ao do diesel fóssil (DIENG et. al, 2019). Esse procedimento consiste na adição do óleo em um reator de vidro encamisado, juntamente com

25% de metanol com 0,26% de hidróxido de potássio, ambas medidas tendo o volume de óleo como base. Adicionados todos os reagentes no reator de vidro encamisado a 50 °C e 700rpm é aguardado durante 40 minutos para a reação acontecer. Em seguida, o produto obtido foi submetido a decantação durante 24 horas para separar o glicerol do biodiesel, assim como demonstrado na Figura 10.

Figura 10- Decantação para separação de biodiesel do glicerol.



Fonte: Própria da autora.

Terminado o processo de decantação o biodiesel então é submetido a lavagem, para que assim possa remover o seu catalisador. A lavagem consiste na mistura de mesmo volume do biodiesel de água destilada com 10 gotas de solução aquosa de ácido clorídrico 0,5 % v/v. A mistura é adicionada a aproximadamente 90 °C e incorporada ao biodiesel sob agitação, depois

disso é submetido a decantação. Assim a fase inferior é testada com 3 gotas de fenolftaleína e caso apresente cor rósea, a lavagem deve ser repetida. Após isso, é realizado novamente o processo de secagem como supracitado, finalizando a produção de biodiesel.

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA

Nessa seção temos uma descrição detalhada das análises realizadas tanto para o óleo utilizado como matéria prima, como também para o produto final obtido, o biodiesel.

4.3.1 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 brigo 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 1.

$$\text{Índice de Peróxido} \left[\frac{\text{meq}}{1000\text{g de amostra}} \right] = \frac{(A-B) \times N \times F \times 1000}{P} \quad (1)$$

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

4.3.2 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

potátil e acionou a tecla para leitura. Posteriormente, é exibido na tela o valor da refração (nD) e temperatura da amostra (°C).

4.3.3 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.

$$\rho \left[\frac{g}{ml} \right] = \frac{m}{v}$$

4.3.4 ÍNDICE DE ACIDEZ

Para a determinação do índice de acidez do óleo residual e dos biodieseis seguiu-se o método titulométrico, onde tal procedimento consistiu em pesar aproximadamente 2 gramas (g) da matéria-prima e dissolver em 25 mL de solução éter-álcool 2:1. Na mistura foram adicionadas 3 gotas do indicador ácido-base fenolftaleína. Seguidamente as titulações são realizadas em triplicata 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, o índice de acidez foi determinado utilizando a Equação 1, expresso em mg de NaOH por g de amostra.

$$\frac{v \times f \times 5,61}{P} = \text{Índice de acidez} \left[\frac{\text{mg de NaOH}}{\text{g de óleo}} \right]$$

Onde:

v = nº de ml de solução de NaOH 0,1M gasto na titulação;

f = fator de solução de NaOH calculado na sua padronização;

P = nº de gramas da amostra.

4.3.5 PODER CALORÍFICO SUPERIOR

Para a quantificação do poder calorífico superior (PCS), foi submetido um peso médio de meia grama de biodiesel na bomba calorimétrica digital da marca IKA C-1, onde foi possível obter a energia química armazenada no combustível em kJ/kg. Como demonstrado na Figura 11.

Figura 11- Equipamento de medição de PCS.



Fonte: Própria da autora.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tendo em visto todo o exposto anteriormente realizou-se os experimentos laboratoriais para confronto das suposições apresentadas. O tópico de resultados e discussões se inicia com um comparativo entre a matéria prima residual abordada e a instrução normativa de um óleo de soja virgem, onde é observado os efeitos da cocção de alimentos. Em seguida tem-se as análises dos biodieseis obtidos através das variações de temperatura reacional e porcentagem de catalisador. Variações estas baseadas em trabalhos já publicados como observado anteriormente, visando a otimização do processo de produção de biodiesel a partir de óleo residual.

5.1 MATÉRIA PRIMA

Os primeiros parâmetros a serem obtidos foram sobre a caracterização físico química do óleo. Este foi submetido a análise em triplicata, onde os resultados obtidos foram os exibidos na Tabela 3.

Tabela 3- Análise óleo bruto.

| Experimento | Acidez (mg de NaOH/g de óleo) | Refração (nD) | Densidade (g/mL) | Peróxido (meq por 1000g de amostra) |
|--------------------|--------------------------------------|----------------------|-------------------------|--|
| 1 | 2,03 | 1,47 | 0,86 | 19,38 |
| 2 | 2,05 | 1,47 | 0,82 | 19,07 |
| 3 | 1,77 | 1,47 | 0,81 | 18,78 |
| Média | 1,95 | 1,47 | 0,83 | 19,08 |
| Desvio | 0,127 | 0 | 0,022 | 0,245 |

Fonte: Própria da autora.

Os valores obtidos foram satisfatórios, e salientam a necessidade de uma rota de produção na qual a acidez seja reduzida para em um quarto do valor, ou seja, de 1,95 mg de NaOH/g de óleo, esta deve passar a ser inferior a 0,5 mg de NaOH/g de óleo para atender os padrões ANP.

Na tabela 4 é exibida a instrução normativa referente aos parâmetros exibidos acima, quando se tem em questão o óleo de soja virgem comercializável.

Tabela 4 - Parâmetros MAPA para comercialização de óleos vegetais.

| Óleo de soja virgem comercializável | | | |
|--|----------------------|-------------------------|--|
| Acidez (mg de NaOH/g de óleo) | Refração (nD) | Densidade (g/mL) | Peróxido (meq por 1000g de amostra) |
| Entre 0,2 até 0,6 | Entre 1,466 e 1,47 | Entre 0,919 e 0,925 | Entre 2,5 e 5,0 |

Fonte: MAPA, 2021.

Dessa forma fica evidente o aumento considerável em relação a acidez devida cocção, o que vem de encontro com a literatura, pois tem-se como a acidez o índice de degradação da matéria e assim ao passar pelo processo de cocção, a mesma acelera seu processo de degradação (ROVERE; RODRIGUES; TELEKEN, 2020). Sendo este o maior desafio ao utilizar esta matéria prima para produção do biodiesel. Com relação a refração, não há qualquer alteração quando submetida ao processo de fritura de alimentos.

Já na densidade há uma redução substancial, e isso vem de encontro com a relação diretamente proporcional entre densidade e viscosidade. Ao submeter o óleo a temperaturas elevadas como aquelas para realização de frituras, no final do processo ele se torna menos denso pois esse processo o torna menos viscoso (FLORIDO et al., 2015). A redução da viscosidade do óleo é uma grande vantagem envolvida na utilização da matéria prima residual. Uma maior viscosidade traz prejuízos principalmente em escala industrial, pois quanto ao transporte requer dutos com maiores diâmetros, maiores potências tanto para bombeamento, quanto para o processo de mistura, dentre outros.

A análise de peróxido é caracterizada com um critério de qualidade assim como a acidez, ela indica o grau de oxidação do óleo, é a medida do teor de oxigênio reativo (DONADON et al., 2015). Esta teve aumento substancial, pois quando se trabalha com a matéria prima virgem tem-se como valor máximo 5 miliequivalentes de oxigênio por 1000 gramas de gordura, já na matéria prima residual esse valor é de aproximadamente 4 vezes o máximo permitido, mais uma evidência de como o processo de cocção afeta a o óleo vegetal e por isso a rota de obtenção de biodiesel deve corrigir e/ou melhorar este quadro.

5.2 ROTAS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

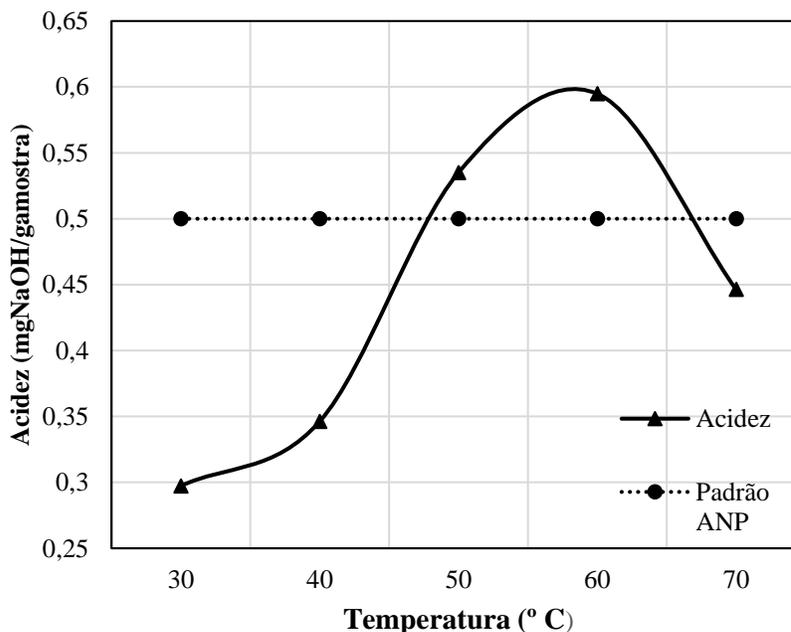
Depois da sua caracterização a matéria prima foi submetida a rota de produção indicada na metodologia, variando apenas a temperatura transesterificação de 30°C até 70°C, e estes foram

submetidos a análise de acidez em triplicata. Após realizadas as análises foram obtidos os seguintes resultados médios, retratados no Gráfico 1.

5.2.1 VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

No gráfico 1 é evidenciado que existe uma relação proporcional o nível de acidez e a temperatura de transesterificação no intervalo de 30 a 60 °C, sendo o nível de acidez menor que os exigidos pela ANP para as temperaturas de 30 e 40 °C. Este comportamento poderia ser explicado pelas altas temperaturas são precursores da aceleração da saponificação de triglicerídeos presentes no óleo (GUO; LEUNG, 2006), essa reação corresponde na transformação dos triglicerídeos presentes no óleo em sais de ácido carboxílico (MCCUTCHEON, 1952), tornando-se assim uma justificativa plausível para a elevação da acidez de acordo com o aumento da temperatura, como demonstrado na faixa de 30°C até 60°C, nesta faixa a saponificação se acentua, resultando no aumento crescente da acidez.

Gráfico 1 - Influência da temperatura de transesterificação, quanto ao índice de acidez, na produção de biodiesel a partir de óleo residual.



Fonte: Própria da autora.

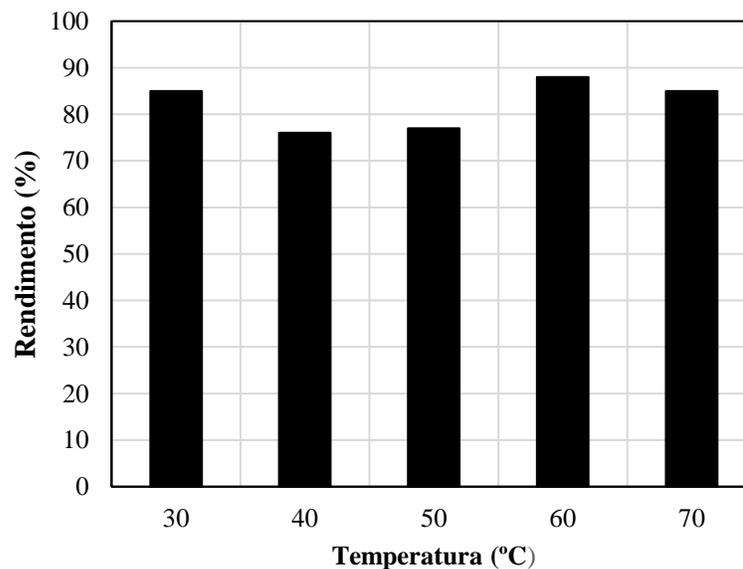
Na temperatura de 70°C temos um comportamento atípico, a acidez volta cair de maneira acentuada novamente abaixo dos níveis podendo ser justificada pela alta energia cinética envolvida no processo, fazendo com que aumente a miscibilidade entre óleo e reagentes (BERRIOS et. al,

2010), aumentando a tendência à formação de produto, reduzindo a tendência a saponificação dos triglicerídeos.

5.2.3 RENDIMENTOS

Para os biocombustíveis produzidos, também foram quantificados quanto ao seu rendimento, e os valores obtidos estão expostos no Gráfico 2. É esperado na teoria, que a taxa de reação aumente assim que a temperatura aumenta ou seja, quanto menor temperatura mais tempo seria necessário para efetivação da transesterificação (VICENTE et.al, 2005). O tempo estudado foi de 40 minutos para todos os experimentos, demonstrando ser suficiente para as temperaturas reportadas pois em todos ensaios foram obtidos rendimentos próximos ao 80 %. Isto se deu, pois, a evolução da reação de transesterificação obteve uma cinética tão rápida na faixa selecionada, quanto a esperada por temperaturas superiores.

Gráfico 2 - Influência da temperatura de transesterificação no rendimento de biodiesel produzido a partir de óleo residual.



Fonte: Própria da autora.

Nota-se também do gráfico 2 que na mais alta temperatura, o rendimento do produto pode ser alcançado em mesmo valor que na mais baixa temperatura, denotando que os rendimentos são similares a elevadas temperaturas. Este valor significativo no rendimento da reação a uma temperatura mais alta, pode indicar que temperaturas acima do ponto de ebulição do álcool, no caso do metanol é $64,7^{\circ}\text{C}$, acarretam em um impacto negativo na produção de biodiesel, assim como já reportado nos estudos guiados por Leung e Guo. Visto que, altas temperaturas acarretam na

aceleração da saponificação de triglicerídeos (GUO; LEUNG, 2006). Assim como demonstrado nas temperaturas de 60°C e 70°C, em que há o decaimento do desempenho de 88% para 85% com o aumento da temperatura, corroborando assim com Berrios et. al. que demonstrou que reações de transesterificação acima de 60 °C não melhoram o processo, pois estas são próximas ao ponto de ebulição do metanol.

Com isso, temos que a melhor condição de operação provém da realização da reação de transesterificação na temperatura de 30°C, pois nesta é possível obter um biodiesel dentro dos níveis impostos pela ANP de acidez, e com um ótimo rendimento, além de ser consideravelmente mais rentável trabalhar nesta temperatura do que em temperaturas mais elevadas, além de isto, temperaturas de transesterificação mais baixas também apresenta maior segurança para se trabalhar com metanol devida sua alta toxicidade (TEPHLY, 1991).

5.3 PODER CALORÍFICO SUPERIOR

Os biodieseis também foram caracterizados quanto ao seu poder calorífico superior (PCS), onde foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 5:

Tabela 5- Poder Calorífico Superior

| Temperatura [°C] | PCS [MJ/kg] |
|------------------|-------------|
| 30 | 39.6 |
| 40 | 39.7 |
| 50 | 39.6 |
| 60 | 39.8 |
| 70 | 39.6 |

Fonte: Própria da autora.

O poder calorífico de um combustível é de extrema importância, pois ele representa a energia disponível em um combustível. Quanto maior o poder calorífico, maior a energia contida no combustível (OLIVEIRA; SILVA, 2013). O poder caloríficos dos biodieseis são inferiores aos do diesel, devido ao seu teor de oxigênio. A presença de oxigênio no biodiesel ajuda na combustão completa do combustível no motor (RAMADHAS; JAYARAJ; MURALEEDHARAN, 2005).

Ao avaliar os dados referentes aos valores de PCS dos biodieseis, não é possível notar diferenças discrepantes entre eles, conseqüentemente é possível identificar que a alteração de temperatura na reação de transesterificação não interfere diretamente na quantidade de calor liberada para combustão do biocombustível.

5 CONCLUSÕES

A partir da discussão apresentada podemos concluir que a temperatura de transesterificação afeta razoavelmente os níveis de acidez do biodiesel resultante, além disto a rota proposta para obtenção de biodiesel foi adequada para a produção de biodiesel a partir do óleo de soja residual proveniente de frituras, onde todas as temperaturas testadas conseguiram ter rendimento superior a 75%, no tempo de 40 minutos. Além destas, algumas outras reflexões sobre o trabalho são mencionadas a continuação:

- A utilização do óleo de soja residual proveniente de frituras se mostrou eficiente para produção de biodiesel através das metodologias aplicadas no trabalho.
- A caracterização do óleo residual coletado no comércio apresentou parâmetros acentuados de degradação quando se compara a uma matéria prima virgem.
- Apesar dos parâmetros não ideais do óleo de soja residual proveniente de frituras, ele tem potencial como matéria prima através da metodologia utilizada.
- Além disso, a metodologia apresentada no estudo se mostrou eficaz pois os rendimentos obtidos foram superiores a 75%.
- A melhor condição de operação quanto ao índice de acidez se faz na temperatura de 30°C, pois além de se adequar aos padrões de acidez, apresenta uma temperatura de operação baixa o que reduz os custos de produção a larga escala.
- O maior rendimento é obtido a 60°C, porém não se adequa aos índices de acidez, sendo mais uma vez o melhor ponto de operação a 30°C, onde reduz apenas 3% do rendimento máximo obtido.
- Ao analisar os biodieseis quanto ao seu poder calorífico superior, foi encontrado que mudança de temperatura na reação de transesterificação não acarreta em efeitos notórios no PCI do combustível.

6 TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista a continuação dessa pesquisa, outros fatores podem ser avaliados, como por exemplo:

- Diferentes álcoois durante a transesterificação, diminuindo assim os riscos já que, o metanol possui alta toxicidade.
- Outros catalisadores homogêneos, assim como catalisadores heterogêneos.
- Estudo da estabilidade da acidez durante o armazenamento.

Estes são os principais pontos a serem explorados visando a continuidade dessa pesquisa.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, Avinash Kumar. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in energy and combustion science**, v. 33, n. 3, p. 233-271, 2007.
- AGÊNCIA NACIONAL DE 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: 28 de abril de 2021.
- AKEL, Ralhid. **Estudo, caracterização e avaliação de resíduos de caldeira na purificação de biodiesel metílico de soja e óleo residual de fritura de soja**. 2020. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Cuiabá, 2020.
- BAUTISTA, Luis Fernando et al. Optimisation of FAME production from waste cooking oil for biodiesel use. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 5, p. 862-872, 2009.
- BERRIOS, M. et al. Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 2, p. 473-479, 2010.
- BERTI, Alessandra Paim; DÜSMAN, Elisângela; SOARES, Lilian Capelari. Efeitos da contaminação do ambiente aquático por óleos e agrotóxicos. **SaBios-Revista de saúde e biologia**, v. 4, n. 1, 2009.
- GERPAN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel process Technology**, v. 86, p. 1097-107, 2006.
- CAVALCANTE FILHO, Pedro Gilberto; BUAINAIN, Antônio Márcio; DE SOUZA BENATTI, Gabriela Solidario. A cadeia produtiva agroindustrial do biodiesel no Brasil: um estudo sobre sua estrutura e caracterização. **DRd-Desenvolvimento Regional em debate**, v. 9, p. 772-799, 2019.
- CAVALCANTE, Kiany SB et al. **Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD)**. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 1172-1176, 2010.
- CAZAROLLI, Juciana Clarice et al. Deterioration potential of *Aureobasidium pullulans* on biodiesel, diesel, and B20 blend. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 147, p. 104839, 2020.
- DANTAS, Joelda et al. Síntese, caracterização e performance catalítica de nanoferritas mistas submetidas a reação de transesterificação e esterificação via rota metílica e etílica para biodiesel. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 21, p. 1080-1093, 2016.

DE ROSSI, Gustavo Zanetti et al. Análise técnica da produção do biodiesel a partir do óleo de fritura residual. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 4, n. 1, p. 0101-0108, 2018.

DIB, Fernando Henrique. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um motorizador**. 2010.

DIENG, Momar Talla et al. Production and Characterization of Biodiesel from Rapeseed Oil through Optimization of Transesterification Reaction Conditions. **Journal of Energy and Power Engineering**, v. 13, p. 380-391, 2019.

DONADON, Juliana R. et al. Armazenamento do crambe em diferentes embalagens e ambientes: Parte II-Qualidades química. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, p. 231-237, 2015.

ENERGÉTICA, EPE EMPRESA DE PESQUISA. Análise de conjuntura dos biocombustíveis: ano 2019. **Rio de Janeiro: EPE**, 2020.

FERNANDES, Adeilton; SIMON, Alexandre Tadeu; LIMA, Carlos Roberto Camello. **Study of the environmental and technical performance of a diesel engine with the alternative use of biofuel obtained from the reutilization of vegetable oil**. **Procedia Cirp**, v. 7, p. 335-340, 2013.

FLORIDO, P. M. et al. PROPRIEDADES FÍSICAS DE BODIESEL DE PINHÃO MANSO: AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PREDITIVOS PARA CÁLCULOS DE VISCOSIDADE E DENSIDADE. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 15331-15338, 2015.

GHOSH, Parijat; WESTHOFF, Patrick; DEBNATH, Deepayan. Biofuels, food security, and sustainability. In: **Biofuels, Bioenergy and Food Security**. Academic Press, 2019. p. 211-229.

GODOY, Sara Gurfinkel Marques de. **O Protocolo de Kyoto e os países em desenvolvimento: uma avaliação da utilização do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2010.

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

JUDIT, Oláh et al. The role of biofuels in food commodity prices volatility and land use. **Journal of competitiveness**, v. 9, n. 4, p. 81-93, 2017.

KOHLHEPP, Gerd. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. **Estudos avançados**, v. 24, p. 223-253, 2010.

- LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. **Fuel processing technology**, v. 87, n. 10, p. 883-890, 2006.
- LIMA, A. L. et al. Parâmetros da reação de Transesterificação etílica com óleo de Milho para produção de biodiesel. **Eclética Química**, v. 35, p. 101-106, 2010.
- LOBO, Ivon Pinheiro et al. Biodiesel: Quality parameters and analytical methods. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- LUTZ, Adolfo. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, v. 2, 1985.
- MCCUTCHEON, J. W. Soap by saponification. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 29, n. 11, p. 500-505, 1952.
- MEIER, Thompson Weiser et al. Avaliação da produção de ésteres metílicos e glicerol a partir das misturas de óleo residual, de soja e de canola. **Revista Tecnológica**, p. 73-81, 2014.
- MILAZZO, M. F. et al. Sustainable soy biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 806-852, 2013.
- MIRANDA, R. F. et al. **Quality of biodiesel produced with soybean grains stored with low temperature**. 2019.
- MIYASHIRO, C. S.; PARISOTTO, EI B.; TELEKEN, J. G. utilização da argila bentonita como material adsorvente para diminuição do índice de acidez dos óleos residuais. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 4, p. 515-522, 2015.
- MORANDO, Bruna; DE SOUZA, Edson Luiz; SOARES, Fabiana Andreia Schafer De Martini. BODIESEL DE ÓLEO RESIDUAL: PRODUÇÃO ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO ETANÓLICA BÁSICA. **Seminário de Iniciação Científica e Seminário Integrado de Ensino, Pesquisa e Extensão**, p. e28318-e28318, 2021.
- NOGUEIRA JR, Carlos A. et al. **Densities and viscosities of binary mixtures of babassu biodiesel+ cotton seed or soybean biodiesel at different temperatures**. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 11, p. 5305-5310, 2010.
- NOGUEIRA, Thais de Brito. **Purificação alternativa de biodiesel obtido a partir de óleo residual de assadores de frango comerciais**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2021.

NOUREDDINI, Hossein; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 11, p. 1457-1463, 1997.

OLIVEIRA, Ana Flávia Alves et al. Transesterificação do acetato de etila com metanol: avaliação termodinâmica. 2017.

OLIVEIRA, L. E.; DA SILVA, M. L. C. P. Comparative study of calorific value of rapeseed, soybean, jatropha curcas and crambe biodiesel. **Renewable Energy and Power Quality Journal**, v. 1, n. 11, p. 679-82, 2013.

OLIVEIRA, Oliveira de Jesus et al. Utilização do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente na redução da acidez de óleo residual para produção de biodiesel. **Revista Tecnológica**, p. 83-91, 2014.

OTERA, Junzo. Transesterification. **Chemical reviews**, v. 93, n. 4, p. 1449-1470, 1993.

PARENTE, EJ de S. et al. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. **Fortaleza: tecbio**, v. 68, 2003.

PEREZ, Rodolfo Salazar et al. Óxidos Metálicos tipo espinélio como catalisadores na produção de Biodiesel a partir de óleo e gordura residual. **Acta Scientiae et Technicae**, v. 4, n. 2, 2016.

PINTO, Lucía Iracema Chipponelli; MARTINS, Fernando Ramos; PEREIRA, Enio Bueno. O mercado brasileiro da energia eólica, impactos sociais e ambientais. **Revista Ambiente & Água**, v. 12, p. 1082-1100, 2017.

RAMADHAS, Arumugam Sakunthalai; JAYARAJ, Simon; MURALEEDHARAN, Chandrashekar. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v. 84, n. 4, p. 335-340, 2005.

ROVERE, Bruno Oliveira; RODRIGUES, Johnata Henrique; TELEKEN, Joel Gustavo. **Redução do índice de acidez através da neutralização e esterificação para produção de biodiesel**. Brazilian Journal of Development, v. 6, n. 5, p. 24678-24686, 2020.

SANSAWANG, Thibordin et al. The Continuous Process of Biodiesel Production with Water Heater Assist. **Journal of Science and Technology Mahasarakham University**, v. 35, n. 3, p. 362-367, 2016.

SHARMA, Yogesh C.; YADAV, Meena; UPADHYAY, Siddh N. Latest advances in degumming feedstock oils for large-scale biodiesel production. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 13, n. 1, p. 174-191, 2019.

SILVA, Tatiana Aparecida R.; NETO, Waldomiro B. **Estudo da redução da acidez do óleo residual para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial fracionado.** *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 5, p. 828-839, 2013.

SILVA, Tatiana Aparecida Rosa da et al. **Biodiesel de Óleo Residual: Produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais.** 2011.

TEPHLY, Thomas R. The toxicity of methanol. *Life sciences*, v. 48, n. 11, p. 1031-1041, 1991.

UNITED STATES. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. OFFICE OF EMERGENCY; REMEDIAL RESPONSE; UNITED STATES. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EMERGENCY RESPONSE DIVISION. **Understanding oil spills and oil spill response.** The Office, 1993.

VAN GERPEN, Jon. Biodiesel processing and production. *Fuel processing technology*, v. 86, n. 10, p. 1097-1107, 2005.

VICENTE, Gemma et al. Kinetics of sunflower oil methanolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 15, p. 5447-5454, 2005.

VIDIGAL, Flávio Augusto Marinho. **O protocolo de Kyoto, o mecanismo de desenvolvimento limpo e as formas de circulação dos créditos de carbono.** 2016.

YASIN, Mohd Hafizil Mat et al. **Study of diesel-biodiesel fuel properties and wavelet analysis on cyclic variations in a diesel engine.** *Energy procedia*, v. 110, p. 498-503, 2017.