

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**EDUARDA DOMINGUES BIANCHIN**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO EM  
BANHO ULTRASSÔNICO UTILIZANDO BIODIESEL COMO  
COSSOLVENTE**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PONTA GROSSA  
2020**

**EDUARDA DOMINGUES BIANCHIN**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO EM  
BANHO ULTRASSÔNICO UTILIZANDO BIODIESEL COMO  
COSSOLVENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso,  
apresentado como requisito parcial à  
obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia Química, do Departamento de  
Engenharia Química, da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Erica Roberta  
Lovo da Rocha Watanabe

Coorientadora: Profa. Dra. Priscilla dos  
Santos Gaschi Leite



**PONTA GROSSA**

**2020**



---

**TERMO DE APROVAÇÃO**

**Produção de biodiesel por transesterificação em banho ultrassônico utilizando biodiesel como cossolvente**

por

**Eduarda Domingues Bianchin**

Monografia apresentada no dia 13 de outubro de 2020 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Profa. Dra. Juliana Martins Teixeira de Abreu  
Pietrobelli  
(UTFPR)

---

Profa. Dra. Simone Delezuk Inglez  
(UTFPR)

---

Profa. Dra. Erica Roberta Lovo da Rocha Watanabe  
Orientadora

---

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins  
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na coordenação do curso.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me permitido chegar até aqui e por tudo que conquistei durante o caminho.

Aos meus pais, por sempre me incentivarem a ir atrás dos meus sonhos e por me apoiarem nos momentos mais difíceis.

À minha irmã Mariana, por todo auxílio durante a faculdade e pelo amor, carinho e paciência que dedicou a mim durante toda a vida.

Às minhas orientadoras que me acolheram e sempre me deram liberdade para a realização deste trabalho.

A todos os professores pelo aprendizado, dedicação e apoio.

À colega Ana Paula Gonçalves por toda ajuda na realização dos experimentos e do trabalho em geral.

A todos os meus familiares e amigos, por sempre torcerem por mim e me proporcionarem momentos de descontração e alegria.

## RESUMO

BIANCHIN, Eduarda D. **PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO EM BANHO ULTRASSÔNICO UTILIZANDO BIODIESEL COMO COSSOLVENTE.** 2020. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2020.

O biodiesel é um combustível renovável que pode ser utilizado como alternativa aos combustíveis não renováveis. O processo mais simples utilizado para produzir esse biocombustível é a transesterificação, que compreende uma reação entre um óleo e um álcool na presença de um catalisador. Devido à dificuldade de miscibilidade dos reagentes na reação, o uso de métodos que empregam agitação e aquecimento na transesterificação são necessários. Entre os métodos disponíveis, o ultrassom é uma tecnologia alternativa eficiente para melhorar a miscibilidade dos reagentes, acelerar a reação e aumentar a conversão. A fim de facilitar ainda mais a homogeneização da reação para obtenção do biodiesel também pode ser utilizado um cossolvente. Diante disso, no presente trabalho foi realizada a síntese de biodiesel por transesterificação em banho ultrassônico sem e com a utilização de biodiesel como cossolvente. Etanol e óleo de soja foram utilizados como reagentes junto com hidróxido de potássio como catalisador. Os biodieseis foram produzidos com tempos variáveis de reação (15, 30, 60, 90 e 120 minutos). Todas as amostras foram avaliadas quanto à conversão e índice de acidez, e as amostras com cossolvente também foram avaliadas quanto ao aspecto e densidade. Os melhores valores de conversão em todos os tempos de reação foram obtidos utilizando cossolvente. A maior conversão foi 78 % obtida em 60 minutos de reação com cossolvente. As amostras de biodiesel sem cossolvente tiveram índice de acidez de acordo com o definido em resolução, enquanto as amostras produzidas com cossolvente nos tempos de 15 e 60 minutos tiveram valor acima do permitido. Os biodieseis com cossolvente apresentaram aspecto turvo em 15 e 30 minutos de reação e as demais amostras tiveram aspecto transparente. Os valores de densidade foram de aproximadamente  $871 \text{ Kg/m}^3$  para todas as amostras, estando de acordo com o especificado em norma. Assim, pode-se concluir que a presença do cossolvente, aliada a energia do ultrassom, melhora a miscibilidade dos reagentes e aumenta a conversão da reação de transesterificação.

**Palavras-chave:** Biodiesel. Transesterificação. Ultrassom. Cossolvente.

## ABSTRACT

BIANCHIN, Eduarda D. **BIODIESEL PRODUCTION BY TRANSESTERIFICATION IN ULTRASONIC BATH USING BIODIESEL AS COSOLVENT**. 2020. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2020.

Biodiesel is a renewable fuel that can be used as an alternative to other non-renewable fuels. The simplest process used to produce this biofuel is transesterification, which is a reaction between an oil and an alcohol in the presence of a catalyst. Due to the difficulty of miscibility of the reagents in the reaction, the use of methods that employ agitation and heating are necessary during the transesterification process. Among the various methods available ultrasound is an alternative technology that is able to improve the miscibility of the reagents, accelerate the reaction, and increase the conversion. In order to further facilitate the homogenization of the reaction and thereby obtaining biodiesel, a cosolvent can be used. In light of this, as presented in the current study, biodiesel was synthesized by means of transesterification in an ultrasonic bath with and without the use of biodiesel as a cosolvent. Ethanol and soybean oil were used as reagents in conjunction with potassium hydroxide as the catalyst. The biodiesels were produced at variable reaction times (15, 30, 60, 90 and 120 minutes). All samples were evaluated for conversion and acid value, and samples with cosolvent were also evaluated for aspect and density. The best conversion values at all reaction times were obtained using cosolvent. The highest conversion was 78% obtained at 60 minutes of reaction with the cosolvent. The samples of biodiesel without cosolvent had an acid value at the level as specified by law, while the samples produced with cosolvent at 15 and 60 minutes had a value in excess of the limit. The biodiesels with cosolvent resulted in a cloudy appearance at 15 and 30 minutes of reaction time whilst the other samples were transparent. The density values were around  $871 \text{ Kg/m}^3$  for all samples in accordance to the standard. Thus, it can therefore be concluded that the presence of the cosolvent combined with the energy produced by the ultrasound improves the miscibility of the reagents and increase the conversion of the transesterification reaction.

**Keywords:** Biodiesel. Transesterification. Ultrasound. Cosolvent.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Transesterificação de um triglicerídeo.....	13
FIGURA 2 - Transesterificação catalisada por ácido.....	15
FIGURA 3 - Transesterificação catalisada por base.....	16
FIGURA 4 - Banho ultrassônico.....	18
FIGURA 5 - Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel no Brasil em abril de 2020.....	20
FIGURA 6 - Fluxograma da metodologia deste trabalho.....	25
FIGURA 7 - Amostra em banho ultrassônico.....	26
FIGURA 8 - Amostra em rotaevaporador.....	27
FIGURA 9 - Amostra em etapa de lavagem.....	28
FIGURA 10 - Biodieseis em ordem crescente de tempo de reação.....	36

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>8</b>
1.1	OBJETIVOS.....	9
1.1.1	Objetivo Geral.....	9
1.1.2	Objetivos Específicos.....	9
1.2	JUSTIFICATIVA.....	9
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>11</b>
2.1	BIODIESEL.....	11
2.1.1	Transesterificação.....	13
2.1.1.1	<i>Transesterificação por catálise homogênea.....</i>	<i>14</i>
2.1.2	Métodos de obtenção do biodiesel por transesterificação.....	17
2.1.3	Transesterificação em banho ultrassônico.....	18
2.1.4	Matérias-primas.....	19
2.1.4.1	<i>Óleos e gorduras.....</i>	<i>19</i>
2.1.4.2	<i>Álcoois.....</i>	<i>21</i>
2.1.5	Cossolvente.....	22
2.1.6	Qualidade do biodiesel.....	22
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>25</b>
3.1	PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	26
3.1.1	Produção de biodiesel sem cossolvente.....	26
3.1.2	Produção de biodiesel com cossolvente.....	28
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL.....	28
3.2.1	Cálculo de conversão.....	29
3.2.2	Aspecto.....	29
3.2.3	Índice de Acidez.....	29
3.2.4	Densidade.....	30
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>31</b>
4.1	BIODIESEL SEM COSSOLVENTE.....	31
4.2	BIODIESEL COM COSSOLVENTE.....	33
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>39</b>
<b>6</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>40</b>
	REFERÊNCIAS.....	41



## 1 INTRODUÇÃO

O aumento na demanda de energia ao longo do tempo promove uma constante busca por combustíveis renováveis, visto que há um possível esgotamento das fontes não renováveis. Com isso, o biodiesel surge como uma importante alternativa aos combustíveis derivados de petróleo (RAMOS et al., 2011). O biodiesel é um combustível produzido a partir de biomassa renovável, que tem baixa toxicidade, é biodegradável, livre de enxofre e aromáticos e menos poluente. No entanto, para que sua utilização seja viável se torna necessário estabelecer uma rota de síntese que seja sustentável, rentável e de fácil aplicação em escala industrial (RAMOS et al., 2017; SANTIN, 2013; SILVA, 2011).

O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos e gorduras, animais ou vegetais, e um álcool de cadeia pequena. O processo de obtenção do biodiesel geralmente é realizado por reação de transesterificação, que ocorre em reatores com agitação e aquecimento. Porém, como óleo/gordura e álcool são imiscíveis, há uma dificuldade no processo de mistura destes reagentes (ENCINAR; PARDAL; SÁNCHEZ, 2015; SANTIN, 2013).

Visando minimizar o problema da imiscibilidade dos reagentes e diminuir o tempo de reação, a produção do biodiesel utilizando banho ultrassônico é uma alternativa promissora. A energia do ultrassom gera cavitação, ou seja, formação, crescimento e colapso de bolhas no meio reacional, o que promove um aumento na área de interface entre os líquidos e a melhora da miscibilidade. Além disso, o equipamento também fornece a energia de ativação necessária para o início da reação. Apesar do uso do banho ultrassônico ser vantajoso para a ocorrência da reação, a busca por parâmetros operacionais e outras alternativas para otimizar a produção do biodiesel é extremamente necessária (FREITAS et al., 2019).

Sendo assim, o presente trabalho propõe avaliar o processo de produção de biodiesel com o uso de um cossolvente, a fim de aumentar a miscibilidade entre os reagentes e assim obter maiores conversões e características físico-químicas adequadas (ROOSTA, 2016). Como cossolvente será utilizado o próprio biodiesel, pois assim não haverá formação de outros compostos intermediários e não serão necessárias etapas adicionais de lavagem e remoção.

## 1.1 OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho são apresentados a seguir.

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o processo de produção de biodiesel por transesterificação em banho ultrassônico utilizando biodiesel como cossolvente.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Produzir biodiesel pelo processo de transesterificação em banho ultrassônico sem cossolvente em diferentes tempos de reação;
- Caracterizar o biodiesel sem cossolvente quanto à conversão e índice de acidez;
- Produzir biodiesel pelo processo de transesterificação em banho ultrassônico utilizando biodiesel como cossolvente em diferentes tempos de reação;
- Caracterizar o biodiesel com cossolvente quanto à conversão, ao aspecto, ao índice de acidez e à densidade;
- Comparar os biodieseis produzidos sem e com cossolvente quanto à conversão.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Ao longo dos últimos anos, o desenvolvimento sustentável tem tido bastante atenção por diversas comissões e manifestos. O desenvolvimento sustentável visa encontrar as necessidades atuais sem comprometer a habilidade das futuras

gerações de atender suas próprias necessidades (NAÇÕES UNIDAS BRASIL, 2019). Sendo a geração de energia e produção de combustíveis duas das principais necessidades atuais é imprescindível uma busca por fontes renováveis e com menor impacto ambiental. Se a exploração e a utilização de combustíveis fósseis continuar de maneira desenfreada, além de um aumento na concentração de gases do efeito estufa na atmosfera, poderá ocorrer um esgotamento desses recursos, visto que são fontes não renováveis (RAMOS et al., 2011).

A busca por uma metodologia simples, econômica e sustentável de produção de biodiesel é importante para o futuro das pessoas e do meio ambiente. Se esse biocombustível, ou outros derivados de óleos, forem empregados na matriz energética do Brasil e de outros países em desenvolvimento pode gerar um nicho de desenvolvimento socioeconômico. Pois além de promover estímulo às cadeias produtivas de oleaginosas, gerando empregos direta e indiretamente, proporciona menor importação de derivados de petróleo, o que favorece um equilíbrio nas balanças comerciais (RAMOS et al., 2017).

Deste modo, a utilização do biodiesel como um combustível renovável e a necessidade de processos produtivos com tecnologia mais limpa e com menos gasto energético justificam a proposta deste trabalho de avaliação do processo de produção de biodiesel em banho ultrassônico utilizando biodiesel como cossolvente.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 BIODIESEL

O biodiesel, éster monoalquílico de ácido graxo, é um combustível produzido a partir de biomassa renovável, destinado principalmente a aplicação em motores de ignição por compressão, sendo o desempenho do motor comparável ao do diesel derivado de petróleo. É um biocombustível renovável com baixa toxicidade, biodegradável e livre de enxofre e aromáticos. Devido à presença de moléculas de oxigênio na sua estrutura que promovem a combustão completa, é capaz de reduzir as emissões de partículas, hidrocarbonetos e carbono do motor, sendo assim menos poluente (ENCARNAÇÃO, 2008; HAAS et al., 2006; SANTIN, 2013; SILVA, 2011).

Por ser menos agressivo ao homem e ao meio ambiente, o uso do biodiesel como fonte de energia renovável, alternativa aos derivados de petróleo, tem sido bastante incentivado e visto promissoramente. Outra grande vantagem é sua adaptabilidade aos motores de ciclo diesel, o que o difere de outros combustíveis limpos que precisam de adaptação dos motores. Além disso, por apresentar um ponto de fulgor superior ao do diesel é mais seguro para estocagem e transporte (SANTIN, 2013).

No Brasil, atualmente existem 51 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a maioria localizada nas regiões Centro-oeste (25 usinas) e Sul (12 usinas). Dentre as usinas localizadas no Sul do país, apenas 2 estão no Paraná. A capacidade total autorizada de produção do biodiesel no Brasil é 26.602,26 m<sup>3</sup>/dia, sendo 11.063,46 m<sup>3</sup>/dia no Centro-oeste, 10.220,33 m<sup>3</sup>/dia no Sul e o restante dividido em pequenas proporções nas demais regiões. Apesar de menos usinas estarem localizadas na região Sul, comparada a região Centro-oeste, a capacidade total autorizada de produção do biodiesel é muito semelhante em ambas as regiões. Na região Sul, aproximadamente 22 % da capacidade total autorizada de produção do biodiesel é atribuída ao Paraná (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2020).

A obtenção do biodiesel pode ser realizada através de processos de transesterificação, esterificação ou craqueamento térmico, em condições normais ou supercríticas. Na transesterificação ocorre a reação química de triglicerídeos, presentes em óleos vegetais, gorduras animais ou óleos e gorduras residuais com álcoois de cadeia curta na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático (AZEVEDO, 2017; ENCARNAÇÃO, 2008; TEBAS et al., 2017).

A esterificação difere da transesterificação pelo uso de ácidos graxos, como matéria-prima, ao invés de triglicerídeos e a ausência de glicerol como coproduto. Apesar do uso de ácidos graxos permitir o uso de matérias-primas de baixo valor agregado, como resíduos e borras ácidas, a grande desvantagem da esterificação é a escassez destes resíduos ácidos para produção em larga escala (AZEVEDO, 2017; ENCARNAÇÃO, 2008; TEBAS et al., 2017).

No craqueamento térmico ocorre a quebra das moléculas de óleo ou gordura em moléculas menores devido à decomposição térmica e quebra das ligações químicas promovidas pelo aquecimento a altas temperaturas. O processo de craqueamento térmico tem como desvantagens o custo elevado e a obtenção de moléculas oxigenadas com elevada acidez, para as quais são necessárias outras reações para a produção do biodiesel (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2019; ENCARNAÇÃO, 2008; AZEVEDO, 2017; TEBAS et al., 2017).

O processo de transesterificação é o mais comumente utilizado para obtenção do biodiesel, podendo ser realizado por catálise homogênea ou heterogênea na presença de diferentes catalisadores. Dentre estes, a transesterificação por catálise homogênea com catalisador básico é o processo mais aplicado em escala industrial para produção de biodiesel, pois ocorre mais rapidamente e com maior rendimento e seletividade (ENCARNAÇÃO, 2008; SANTIN, 2013). A transesterificação pode ser realizada através de diversos métodos, sendo que a escolha do método varia de acordo com a matéria-prima que será utilizada, a presença de catalisador e/ou solvente e da quantidade de biodiesel que se pretende produzir (ENCARNAÇÃO, 2008; SANTIN, 2013).

### 2.1.1 Transesterificação

A transesterificação, além de ser o processo mais utilizado é também o processo relativamente mais simples para produção de biodiesel. Além disso, é uma excelente alternativa por diminuir a viscosidade dos triglicerídeos, melhorando assim o desempenho como combustível em motores movidos a diesel. De maneira geral, a transesterificação consiste em uma classe de reações orgânicas onde um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos (ENCARNAÇÃO, 2008; GARCIA, 2006).

Na transesterificação de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos e gorduras residuais, ocorre a reação de um triglicerídeo com um álcool primário (alcoólise) na presença de um catalisador, resultando em uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerina (Figura 1) (ENCARNAÇÃO, 2008; RODRIGUES, 2007).



R: geralmente metila (-CH<sub>3</sub>) ou et\u00edla (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)  
 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>: radicais provenientes dos \u00e1cidos graxos que constitu\u00edam os triglicer\u00eddeos do \u00f3leo ou gordura.

**Figura 1 - Transesterifica\u00e7\u00e3o de um triglicer\u00eddeo**  
**Fonte: Rodrigues (2007).**

De acordo com a figura 1, para a rea\u00e7\u00e3o ocorrer de maneira estequiom\u00e9trica \u00e9 necess\u00e1ria uma raz\u00e3o molar de 3:1 de \u00e1lcool por triglicer\u00eddeo, no entanto na pr\u00e1tica essa rela\u00e7\u00e3o geralmente precisa ser maior. Deste modo, o \u00e1lcool \u00e9 adicionado em excesso para permitir a separa\u00e7\u00e3o da glicerina formada e o deslocamento do equil\u00edbrio para obten\u00e7\u00e3o de um rendimento m\u00e1ximo de biodiesel, uma vez que a rea\u00e7\u00e3o \u00e9 revers\u00edvel (ENCARNA\u00c7\u00c3O, 2008; GARCIA, 2006; RODRIGUES, 2007).

O processo de transesterifica\u00e7\u00e3o compreende uma sequ\u00eancia de tr\u00eas rea\u00e7\u00f5es revers\u00edveis e consecutivas, onde monoglicer\u00eddeos e diglicer\u00eddeos s\u00e3o os

intermediários (GARCIA, 2006). Como a reação de transesterificação de triglicerídeos é uma reação reversível, há a necessidade do uso de um catalisador para acelerar essa reação (TEBAS et al., 2017). Os catalisadores podem ser bases, ácidos ou enzimas, sendo selecionados de acordo com o tipo e a qualidade da matéria-prima a ser utilizada (ENCARNAÇÃO, 2008). Apesar da reação ocorrer na presença de diferentes catalisadores, quando utilizado catalisador alcalino demora menos tempo atinge maior rendimento e seletividade (SANTIN, 2013). Além disso, o emprego de catalisadores ácidos tende a promover à corrosão dos equipamentos industriais e os catalisadores enzimáticos têm custo mais elevado. Os catalisadores também podem ser homogêneos, dissolvem no meio reacional, ou heterogêneos, funcionam como adsorventes e são insolúveis no meio reacional (MENEGETTI, S.; MENEGETTI, M.; BRITO, 2013).

De acordo com Encarnação (2008), o produto da reação de transesterificação é composto por duas fases que são separadas por decantação e/ou centrifugação. Na fase mais pesada está a glicerina e na fase mais leve está o éster, ambos contaminados com excessos de álcool, água e catalisador. Após purificação por lavagem e secagem para adequação às especificidades de qualidade, o éster é comercializado como biodiesel. Enquanto que a glicerina, coproduto formado, após purificação possui muitas aplicações nas indústrias alimentícia, farmacêutica e química.

#### *2.1.1.1 Transesterificação por catálise homogênea*

A transesterificação por catálise homogênea envolve o uso de catalisador e reagentes no mesmo meio reacional, podendo o catalisador ser ácido ou básico. A catálise homogênea ácida comumente utiliza ácidos de *Brønsted* como os ácidos clorídrico, fosfórico, sulfônico e sulfúrico. Este tipo de catálise é preferível para a transesterificação de óleos com altos teores de ácidos graxos livres (AZEVEDO, 2017; GARCIA, 2006).

Na transesterificação catalisada por ácido ocorre a protonação do grupo carbonila dos triglicerídeos seguida pelo ataque nucleofílico do álcool. Na sequência ocorre um prototropismo intermolecular que permite a eliminação do intermediário, e

por fim ocorre a desprotonação da carbonila do novo éster obtido (Figura 2) (GARCIA, 2006). Os intermediários diglicerídeo e monoglicerídeo sofrem estas mesmas reações. A presença de água durante a reação pode levar a formação de ácidos carboxílicos devido à reação secundária de hidrólise dos triglicerídeos ou do éster obtido e assim a redução do rendimento de ésteres monoalquílicos (AZEVEDO, 2017; GARCIA, 2006).

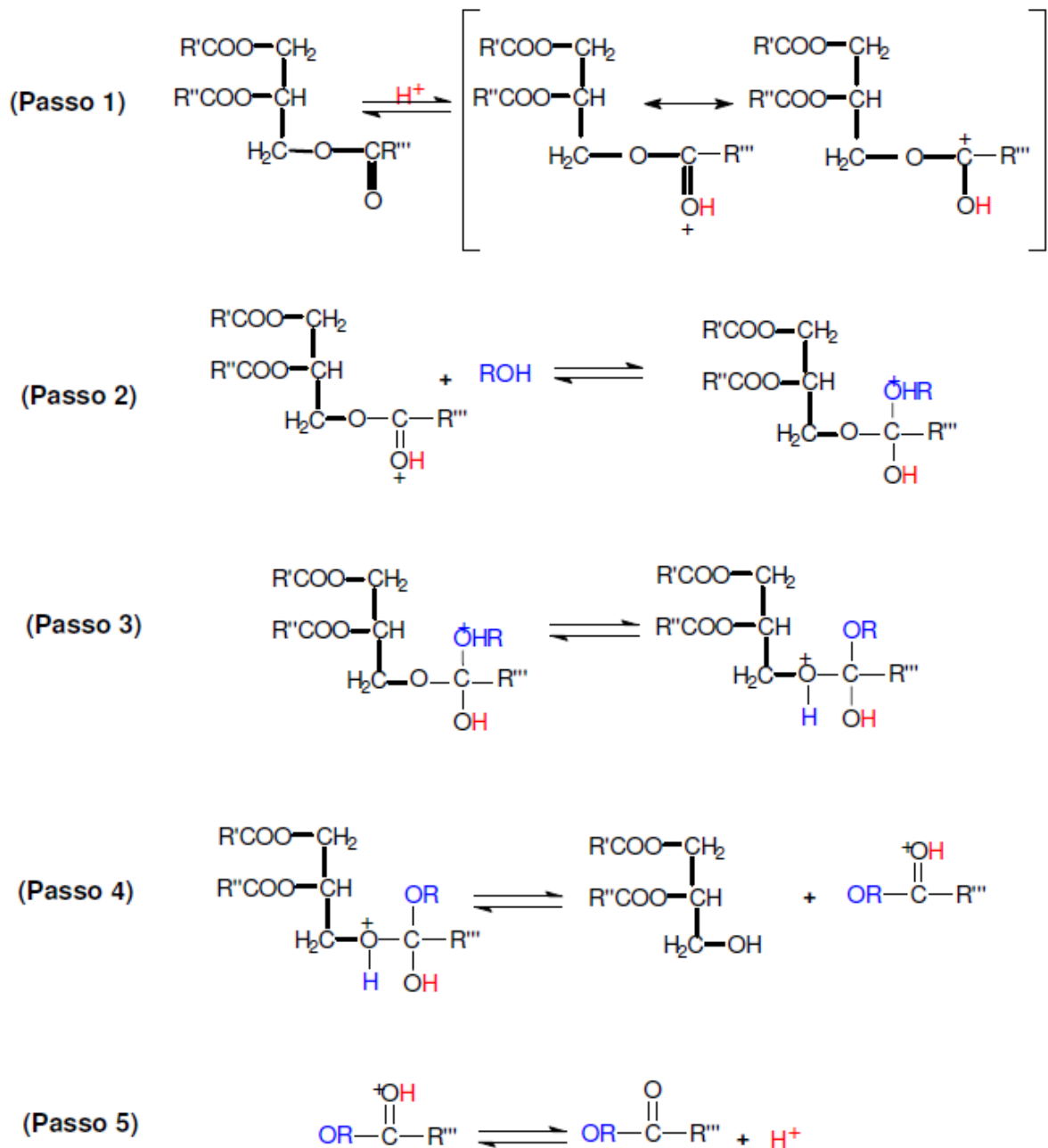


Figura 2 - Transesterificação catalisada por ácido  
 Fonte: Streitwieser, Heathcock e Kosower, 1992 (apud GARCIA, 2006).



A catálise homogênea básica comumente utiliza hidróxidos e alcóxidos de sódio ou potássio. Na transesterificação catalisada por base ocorre inicialmente uma reação da base com o álcool para produção do catalisador protonado e um alcóxido. Na sequência, ocorre o ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo e a formação de um ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico. Após desprotonação do catalisador é formado o diglicerídeo (Figura 3). Os intermediários diglicerídeo e monoglicerídeo sofrem estas mesmas reações (AZEVEDO, 2017; GARCIA, 2006).

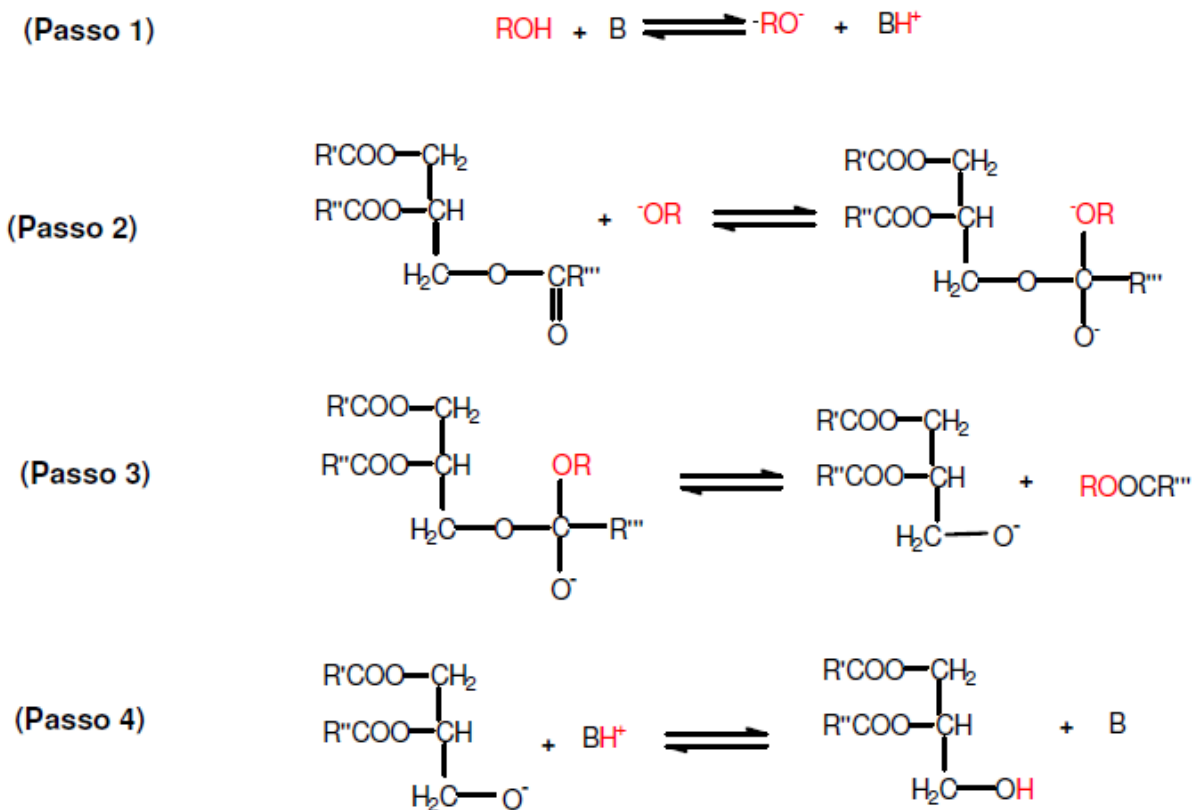


Figura 3 - Transesterificação catalisada por base  
Fonte: Streitwieser, Heathcock e Kosower, 1992 (apud GARCIA, 2006).

Apesar da transesterificação catalisada por base ser o processo mais utilizado nas indústrias, possui a desvantagem relacionada ao uso de óleos vegetais como matéria-prima. Os óleos vegetais em meio alcalino podem sofrer reações secundárias indesejáveis que produzem sabões. Tais reações ocorrem tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos glicerídeos e/ou ésteres monoalquílicos obtidos. Essas reações são indesejáveis pois consomem parte do catalisador, reduzindo o rendimento de ésteres monoalquílicos e dificultando a separação da glicerina (AZEVEDO, 2017; GARCIA, 2006).

### 2.1.2 Métodos de obtenção do biodiesel por transesterificação

A reação de transesterificação ocorre na interface entre as duas fases dos reagentes, oleosa e alcóolica. Como essas substâncias são imiscíveis é criada uma barreira que deve ser “quebrada” para iniciar a reação. Por isso, é necessário o uso de catalisadores e/ou cossolventes, agitação e aquecimento (GARCIA, 2006).

Existem diversos métodos de realizar a transesterificação para a produção do biodiesel, sendo o mais simples utilizando um reator e um sistema em batelada. Neste método, é adicionado primeiramente o óleo e depois o álcool e o catalisador em um reator, os quais são mantidos sob agitação constante durante o tempo de reação que varia de 20 a 60 minutos. Quando a reação termina, a mistura é bombeada para um decantador ou centrífuga para a retirada do glicerol. O excesso de álcool é eliminado geralmente por centrifugação e posteriormente são realizadas as etapas de neutralização do catalisador, lavagem e estocagem do produto (GARCIA, 2006).

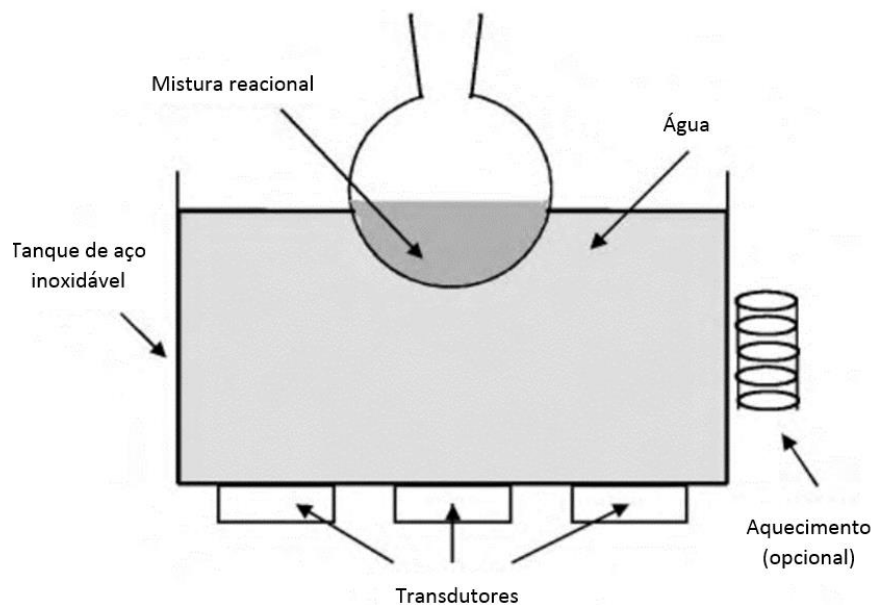
A utilização de reatores em processos contínuos também é uma alternativa para realizar a transesterificação na produção do biodiesel. Os reatores tanque agitado contínuo ou *continuous stirred tank reactors* (CSTR) possuem tanques de agitação interligados em série e são uma variação do processo em batelada. Além desse, existe o processo contínuo que utiliza um sistema de fluxo plugado. Neste processo, a mistura reacional é enviada continuamente para um reator tubular, o que resulta em um sistema com menor tempo de residência (6 a 10 minutos). Deste modo, a reação pode ser realizada sob pressão e em altas temperaturas para aumentar a velocidade da reação (GARCIA, 2006).

Outro método utilizado para aumentar a interação entre as duas fases durante a transesterificação é o banho ultrassônico. Esse equipamento, por favorecer a transferência de massa, promove a formação do produto em menos tempo e em condições físicas mais brandas. Além disso possui poucos requisitos instrumentais, baixo gasto energético e promove elevadas conversões (SAAVEDRA, 2018; SANTIN, 2013).

### 2.1.3 Transesterificação em banho ultrassônico

O banho ultrassônico fornece frequência ultrassônica que gera energia mecânica de ativação necessária para começar a transesterificação (AZEVEDO, 2017). A frequência ultrassônica atua auxiliando no aumento da área de interface entre os reagentes por meio da emulsificação. A emulsificação é essencial para que ocorra a formação das bolhas de vapor e de cavitação nos líquidos viscosos da reação. Estas bolhas movimentam-se com as correntes presentes nos líquidos e também geram turbulência líquida, o que resulta em menor tempo de reação e maior rendimento do produto (RAMACHANDRAN et al., 2013; SARVE; VARMA; SONAWANE, 2016).

O princípio de funcionamento do banho ultrassônico consiste na transmissão de sinal por um gerador de frequência à uma cerâmica piezoelétrica, disposta entre duas chapas metálicas, que converte ondas elétricas em ondas mecânicas. O sinal transmitido é amplificado pelas chapas metálicas e um transdutor fornece os impulsos ultrassonoros que vão ativar o início da reação. No banho ultrassônico, o transdutor é localizado no fundo da cuba do equipamento e a energia é transmitida por meio de um líquido constante na cuba, geralmente água (Figura 4) (SANTIN, 2013).



**Figura 4 - Banho ultrassônico**  
Fonte: Adaptado de Mason e Lorimer (2002).

Comparado aos outros métodos, o ultrassom tem elevada eficiência, menor tempo de processamento e desempenho econômico viável, sendo por isso considerado uma tecnologia “verde” (SANTIN, 2013).

#### 2.1.4 Matérias-primas

Os triglicerídeos utilizados durante a transesterificação podem ser oriundos de qualquer material que possua ácidos graxos livres ou ligados a outras moléculas. Dessa forma, gorduras animais, óleos e gorduras vegetais e resíduos de processamento de óleos comestíveis podem ser matéria-prima para a síntese de biodiesel. Para reagir com os triglicerídeos qualquer álcool de cadeia curta pode ser utilizado, porém quanto menor a cadeia carbônica do álcool, maior a sua capacidade de reação. A escolha da matéria-prima deve ser baseada em algumas variáveis como custo, disponibilidade local, suporte do governo e desempenho como combustível (BORGES, 2014; HAAS et al., 2006; RODRIGUES, 2014).

##### 2.1.4.1 Óleos e gorduras

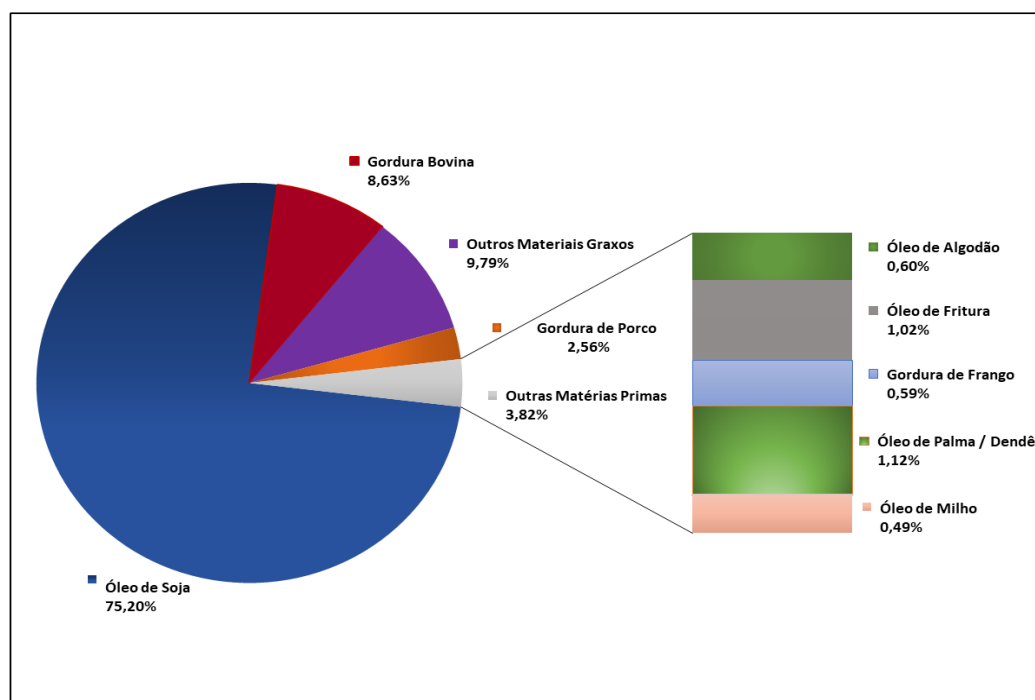
Os óleos e gorduras são insolúveis em água e podem ser provenientes de vegetais, animais ou fontes marinhas. São compostos principalmente de ácidos graxos esterificados com glicerinas, chamados de triglicerídeos. A diferença entre um óleo e uma gordura à temperatura ambiente está na proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triglicerídeos e no fato dos óleos serem líquidos e das gorduras serem sólidas (RODRIGUES, 2007).

A ampla extensão territorial do Brasil proporciona grande diversidade de matérias-primas para extração de óleos e gorduras que podem ser utilizadas na síntese do biodiesel como soja, girassol, mamona, milho, canola, babaçu, pinhão-manso, caroço de algodão, buriti, dendê, amendoim, macaúba, entre outras, assim como matérias-primas de origem animal. Outras matérias-primas alternativas, como

óleos de descarte, óleos de vísceras de peixes e óleos utilizados na fritura de alimentos também podem ser utilizadas na síntese do biodiesel (RAMOS et al., 2017).

O possível percentual de óleo extraído é um dos fatores importantes na viabilidade da matéria-prima a ser escolhida. As oleaginosas armazenam grande quantidade de óleo e por isso são matérias-primas preferidas pela indústria para a produção do biodiesel, uma vez que sua utilização pode reduzir os custos da síntese (RAMOS et al., 2017). No entanto, outros fatores também são considerados e a soja apesar da menor capacidade de armazenamento de óleo quando comparada as demais oleaginosas é a principal fonte de óleo utilizada. Isso ocorre devido à sua grande disponibilidade e cultivo principalmente nos Estados Unidos da América e no Brasil, que são os maiores produtores mundiais de soja (RAMOS et al., 2017; EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2019).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP) divulga mensalmente em seu site informações sobre a produção do biodiesel no Brasil. Na figura 5 está apresentado o gráfico do perfil das matérias-primas consumidas no Brasil para a produção do biodiesel em abril de 2020, segundo última atualização do Sistema de Movimentação de Produtos da ANP em 19 de maio de 2020 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2020).



**Figura 5 - Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel no Brasil em abril de 2020**

**Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2020).**

A predominância da utilização do óleo de soja em relação as outras matérias-primas é nitidamente percebida no gráfico, correspondendo a 75,20 % do total de matéria-prima processada para a produção de biodiesel (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2020).

#### 2.1.4.2 Álcoois

Álcoois são compostos orgânicos alifáticos que possuem o grupo hidroxila (-OH) ligado a carbono saturado. Na produção do biodiesel esse composto tem a função de substituir o glicerol na nova molécula de éster formada durante a reação, e assim reduzir a viscosidade do biodiesel em relação ao óleo vegetal (BORGES, 2014; RODRIGUES, 2007).

Qualquer álcool de cadeia curta pode ser utilizado na reação de transesterificação, porém os melhores são os de baixo peso molecular, pois quanto menor a cadeia carbônica do álcool, maior a sua capacidade de reação. A utilização de álcoois com cadeias longas exige que as reações tenham temperaturas elevadas ou maior quantidade de álcool e/ou catalisador para que o equilíbrio seja deslocado no sentido dos produtos (BORGES, 2014; RODRIGUES, 2014).

Reações de transesterificação de boa qualidade e com altos teores de alquil ésteres são obtidas utilizando metanol ou etanol na presença de catalisadores. A principal diferença com relação ao uso destes álcoois durante o processo são as temperaturas mais altas empregadas com o etanol. Além disso, o metanol possui apenas 1 átomo de carbono, tendo uma polaridade menor do que o etanol, o que leva a uma melhor separação de fases entre os ésteres metílicos e o glicerol após a transesterificação. O etanol geralmente forma emulsões mais estáveis amparadas pelos compostos mono- e di-glicerídeos, o que dificulta a decantação do glicerol (BORGES, 2014; RODRIGUES, 2014).

O metanol é oriundo principalmente de fontes fósseis não renováveis, mas também pode ser obtido por destilação seca da madeira, porém essa rota alternativa gera menores quantidades do álcool. A produção de biodiesel utilizando o metanol ainda é dominante, mesmo com a desvantagem deste álcool ser extremamente tóxico, podendo causar cegueira e morte (SANTIN, 2013).

O etanol é um combustível limpo, renovável, autossustentável e produzido em larga escala no Brasil a preços competitivos, o que gera grande interesse no seu uso para a produção do biodiesel (RODRIGUES, 2014). Apesar da transesterificação utilizando etanol ser mais trabalhosa, a dificuldade de separação das fases pode ser contornada por meio de ajustes nas condições da reação. Assim o uso do etanol pode ainda ser vantajoso e resultar em maiores ganhos no mercado de carbono (SANTIN, 2013).

#### 2.1.5 Cossolvente

Cossolvente é um solvente que em conjunto com outro pode dissolver um soluto. Assim, para aumentar a miscibilidade entre as fases e reduzir a resistência à transferência de massa durante a transesterificação é sugerida a utilização de um cossolvente. Dessa forma, haverá um aumento na dissolução do álcool no óleo e vice-versa, formando um sistema de reação parcialmente homogêneo (PARIDA; SAHU; MISRA, 2017).

Jiang e Tan (2012) analisaram o efeito do cossolvente na produção do biodiesel a partir da transesterificação do óleo de coco em metanol supercrítico. Neste estudo foram utilizados vários cossolventes, como CO<sub>2</sub>, propano, n-hexano, heptano, ciclohexano, DME, éter e tolueno. Os autores concluíram que a utilização do cossolvente foi benéfica para a transesterificação, independente da substância utilizada. Entretanto, com a adição de um cossolvente na reação são necessárias etapas adicionais de purificação e lavagem para sua retirada, o que gera gastos extras tanto energéticos quanto financeiros.

#### 2.1.6 Qualidade do biodiesel

A qualidade do biodiesel pode variar de acordo com as estruturas dos ésteres que o constituem, bem como por contaminação proveniente da matéria-prima, do processo produtivo ou do armazenamento do biocombustível. Além disso,

dependendo da eficiência do processo de obtenção do biodiesel, podem ser encontradas concentrações variadas de glicerina livre, glicerídeos que não reagiram, sabões, álcool residual, resíduo de catalisador e água presentes no biodiesel (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

O controle de qualidade do biodiesel no Brasil deve ser realizado de acordo com os padrões estabelecidos na Resolução nº 45/2014 da ANP, conforme Tabela 1 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2014).

**Tabela 1 - Especificação do biodiesel**

<b>Característica</b>	<b>Unidade</b>	<b>Limite</b>
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0
Teor de éster, mín	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1
Número Cetano	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Índice de Iodo	g/100g	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	Hora	12

**Fonte: Adaptado de Resolução nº 45 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2014).**



Essas especificações definem limites de contaminantes que permitem garantir a qualidade das emissões da queima, além do desempenho, integridade do motor e segurança no transporte e manuseio (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

### 3 METODOLOGIA

No presente estudo, biodiesel foi produzido por transesterificação em banho ultrassônico utilizando biodiesel como cossolvente. Inicialmente foram sintetizados biodieseis sem a presença de cossolvente, os quais foram avaliados quanto à conversão e índice de acidez para posterior seleção e aplicação como cossolvente. Com isso, foi sintetizado o biodiesel com o cossolvente selecionado e caracterizado quanto à conversão, aspecto, índice de acidez e densidade. Durante o processo de síntese dos biodieseis sem e com cossolvente foi avaliada a influência do tempo de reação na qualidade dos biodieseis produzidos. Na Figura 6 está apresentado o fluxograma da metodologia deste trabalho.

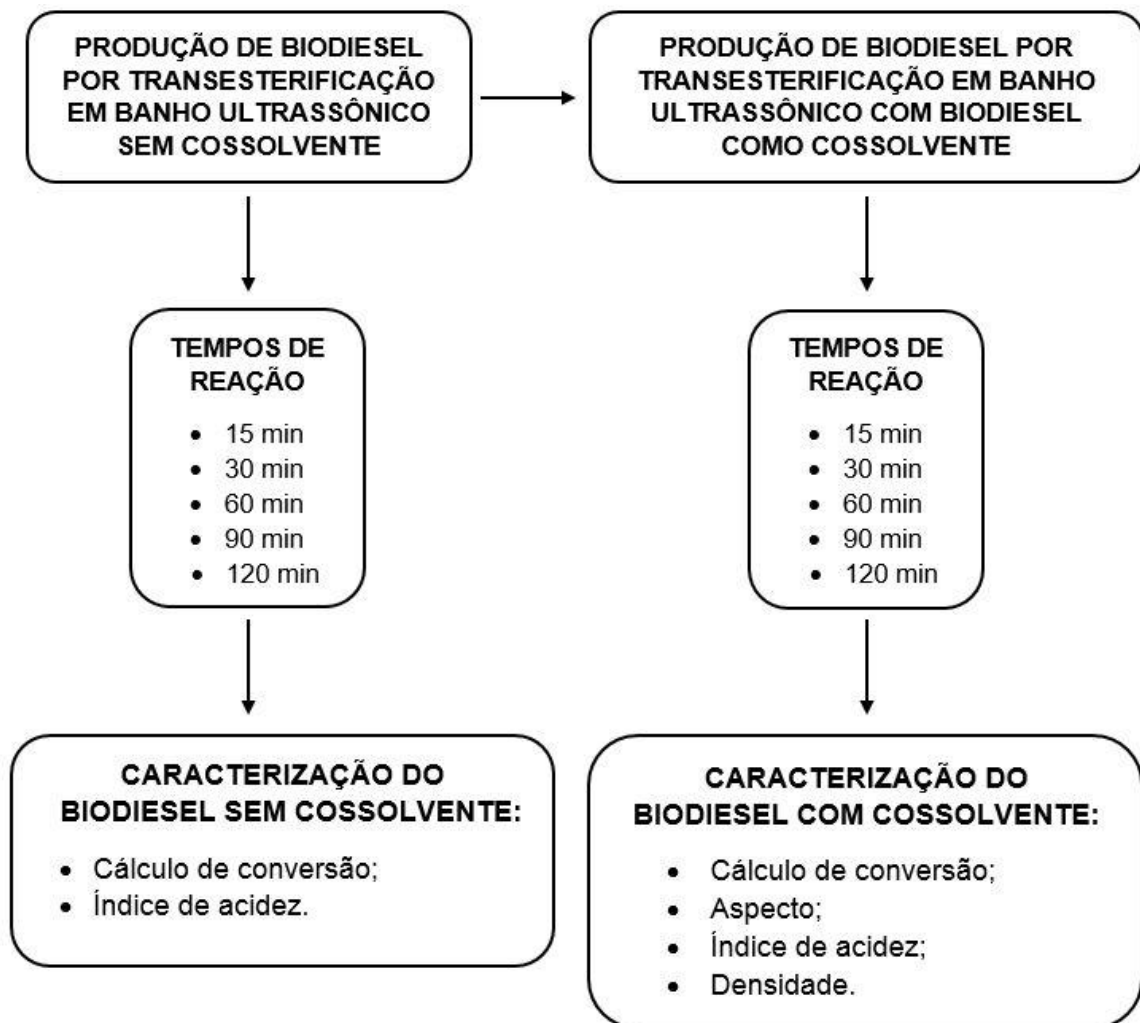


Figura 6 - Fluxograma da metodologia deste trabalho  
Fonte: Autoria própria.

### 3.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Para a produção de biodiesel foram utilizados etanol e óleo de soja (razão molar 10:1) como matérias-primas e hidróxido de potássio (KOH) como catalisador básico homogêneo.

#### 3.1.1 Produção de biodiesel sem cossolvente

O biodiesel foi produzido pela reação de transesterificação em banho ultrassônico conforme metodologia adaptada de Silva (2011). Em um erlenmeyer vedado, o catalisador KOH foi solubilizado em etanol sob aquecimento ( $60 \pm 5$  °C). Após completa solubilização do catalisador, o óleo de soja foi adicionado. Esta solução foi sonicada em banho ultrassônico (Tecnal) com frequência de 25 Hz e aquecimento de  $40 \pm 5$  °C (Figura 7). Foram produzidas 5 amostras que permaneceram no banho ultrassônico por 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. A síntese foi realizada com razão molar 10:1 de etanol em relação ao óleo e 1 % de catalisador em relação ao óleo (m/m).



Figura 7 – Amostra em banho ultrassônico  
Fonte: Autoria própria.

Finalizada a reação, a amostra obtida foi deixada em repouso no funil de separação por aproximadamente 48 horas para separação de fases: fase inferior rica em glicerina e fase superior rica em ésteres etílicos. A fase inferior foi descartada e a fase superior foi colocada em rotaevaporador para a eliminação do etanol excedente (Figura 8).



**Figura 8 – Amostra em rotaevaporador**  
**Fonte: Autoria própria.**

Posteriormente foi realizada a lavagem da amostra com água destilada aquecida ( $70 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) em funil de separação, a fim de remover resíduos de glicerina e sabão (Figura 9). Para remoção do resíduo de água, foi feita a secagem da amostra com sulfato de sódio anidro e posterior filtração com filtro de papel.



Figura 9 – Amostra em etapa de lavagem  
Fonte: Autoria própria.

### 3.1.2 Produção de biodiesel com cossolvente

A produção do biodiesel com cossolvente foi realizada conforme metodologia descrita no item 3.1.1. No entanto, nesta síntese foi utilizado o biodiesel produzido anteriormente como cossolvente. Esse cossolvente foi adicionado juntamente com o óleo de soja na solução alcóolica com catalisador. A concentração de cossolvente foi de 25 % em relação à massa do óleo de soja (m/m).

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DO BODIESEL

As amostras de biodiesel produzido sem cossolvente foram avaliadas quanto à conversão e índice de acidez para seleção do melhor produto a ser utilizado como

cossolvente. Enquanto as amostras de biodiesel produzido com cossolvente foram caracterizadas quanto à conversão, aspecto, índice de acidez e densidade.

### 3.2.1 Cálculo de conversão

O cálculo de conversão do óleo em biodiesel foi realizado com os dados de massa inicial de óleo de soja e massa final de biodiesel para cada amostra. Nas amostras produzidas utilizando cossolvente foi subtraída a massa de cossolvente da massa final de biodiesel. Os dados de massa foram transformados em mols, adequados à estequiometria da reação. Assim, o mol de óleo reagido foi dividido pelo mol de óleo que deveria reagir e o resultado multiplicado por 100, conforme equação (1).

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{Mol reagido}}{\text{Mol que deveria reagir}} \times 100 \quad (1)$$

### 3.2.2 Aspecto

O aspecto dos biodieseis produzidos foi avaliado visualmente considerando coloração, turbidez e presença de sólidos residuais a  $30 \pm 5$  °C.

### 3.2.3 Índice de Acidez

O índice de acidez foi determinado pelo método titulométrico proposto por Adolfo Lutz no livro Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Em um Erlenmeyer foi pesado 2 g de amostra, adicionados 25 mL de solução neutra de éter-álcool (2:1) e 3 gotas de fenolftaleína. Essa solução foi titulada com solução padronizada de NaOH 0,1 mol/L até alteração de cor para

levemente rosa persistente por ao menos 15 segundos. As amostras foram analisadas em triplicata. O índice de acidez ( $I_{ac}$ ) foi calculado conforme equação (2):

$$I_{ac} = \frac{V \times F \times 5,61}{m_{amostra}} \quad (2)$$

onde,  $V$  é o volume da solução de NaOH consumido na titulação,  $F$  é o fator da solução de NaOH e  $m$  é a massa de biodiesel utilizada.

### 3.2.4 Densidade

A densidade foi calculada por picnometria de acordo com o método ASTM D-4052 sugerido pela AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS (apud SILVA, 2011). Inicialmente foi calculado o volume real do picnômetro, para isso foi calculada a diferença de massa entre o picnômetro (com tampa) vazio e preenchido com água destilada. Esse valor foi multiplicado pela densidade da água (valor conhecido) na temperatura verificada no dia e assim obtido o volume do picnômetro.

O picnômetro limpo e seco foi pesado com a tampa. Em seguida, foi colocado em uma superfície plana, preenchido até a borda com as amostras de biodiesel e tampado de modo a transbordar a amostra. Após limpar e secar o excesso que transbordou, o picnômetro contendo a amostra foi pesado. A diferença entre as massas do picnômetro contendo a amostra e a massa do picnômetro vazio resulta na massa da amostra. A densidade ( $d$ ) foi calculada conforme equação (3):

$$d = \frac{m}{V} \quad (3)$$

onde  $m$  é a massa da amostra e  $V$  é o volume real do picnômetro.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Biodieseis foram produzidos por transesterificação com catálise homogênea em banho ultrassônico a partir de óleo de soja e etanol com diferentes tempos de reação (15, 30, 60, 90 e 120 minutos).

### 4.1 BIODIESEL SEM COSSOLVENTE

No intuito de selecionar o melhor produto para ser utilizado como cossolvente, 5 amostras de biodiesel foram produzidas sem cossolvente e avaliadas quanto à conversão e índice de acidez.

A conversão da reação representa a quantidade de óleo de soja que reagiu e formou o biodiesel. Na Tabela 2 são apresentados os resultados de conversão obtidos em função do tempo de reação das amostras de biodiesel sem cossolvente.

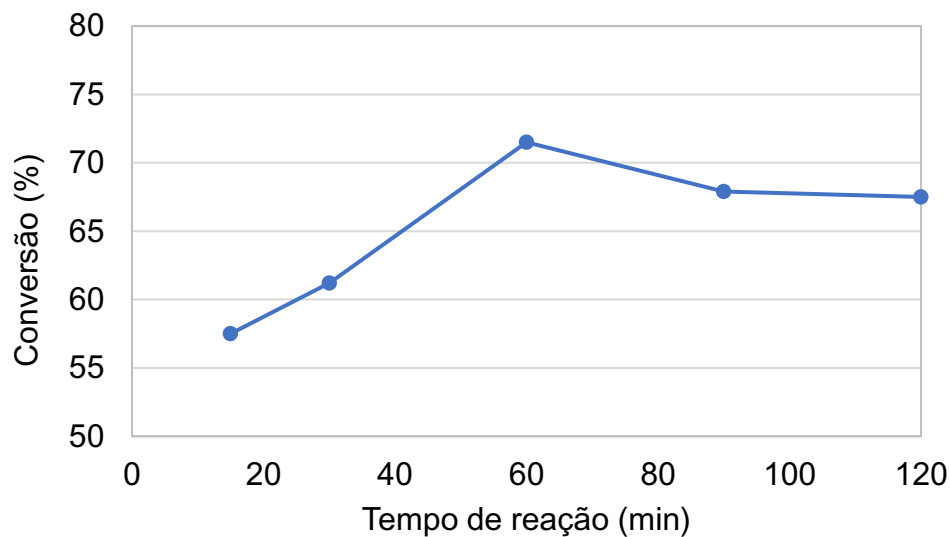
**Tabela 2 – Conversão do biodiesel sem cossolvente**

<u>Tempo de reação (min)</u>	<u>Conversão (%)</u>
15	57,5
30	61,2
60	71,5
90	67,9
120	67,5

**Fonte: Autoria própria.**

Todas as amostras tiveram conversão acima de 57 %, sendo a maior conversão obtida após 60 minutos de reação. Nessa amostra 71,5 % do óleo de soja inicial reagiu e formou o biodiesel. Com estes resultados foi plotado o Gráfico 1, que representa a curva cinética da produção do biodiesel sem cossolvente.





**Gráfico 1 – Curva cinética da produção do biodiesel sem cossolvente**  
**Fonte: Autoria própria.**

O gráfico da curva cinética da produção do biodiesel sem cossolvente mostra um aumento da conversão diretamente relacionado ao tempo de reação até 60 minutos. Após esse tempo a conversão reduz e torna-se constante, o que demonstra que 60 minutos é o tempo adequado para essa reação.

Dados de diversas pesquisas acerca da síntese de biodiesel sem cossolvente por transesterificação foram compilados por Ho et al. (2016). A maioria dos estudos com metodologia em banho ultrassônico utilizou metanol como reagente. O uso do metanol torna o processo mais fácil e econômico, uma vez que facilita a separação espontânea do glicerol e promove maior rendimento. Apesar disso, no Brasil o etanol representa uma melhor escolha, visto que é produzido em larga escala, provém de fontes renováveis e apresenta menor toxicidade que o metanol (GARCIA, 2006; SANTIN, 2013).

O índice de acidez representa a quantidade de KOH (em mg) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 g de amostra (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Na Tabela 3 estão descritos os índices de acidez das amostras de biodiesel sem cossolvente.

**Tabela 3 – Índice de acidez do biodiesel sem cossolvente**

Amostra (min)	Índice de acidez médio $\pm$ DP (mg KOH/g)
15	0,4 $\pm$ 0,083
30	0,5 $\pm$ 0,154
60	0,5 $\pm$ 0,001
90	0,5 $\pm$ 0,079
120	0,5 $\pm$ 0,075

Fonte: Autoria própria.

Os índices de acidez de todas as amostras estão de acordo com a Resolução nº 45/2014 da ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2014), a qual determina que o índice de acidez do biodiesel deve ser no máximo 0,5 mg KOH/g.

Deste modo, como a amostra com 60 minutos de tempo de reação teve a maior conversão e o índice de acidez dentro do limite permitido, foi selecionada para ser utilizada como cossolvente na produção de biodiesel.

#### 4.2 BIODIESEL COM COSSOLVENTE

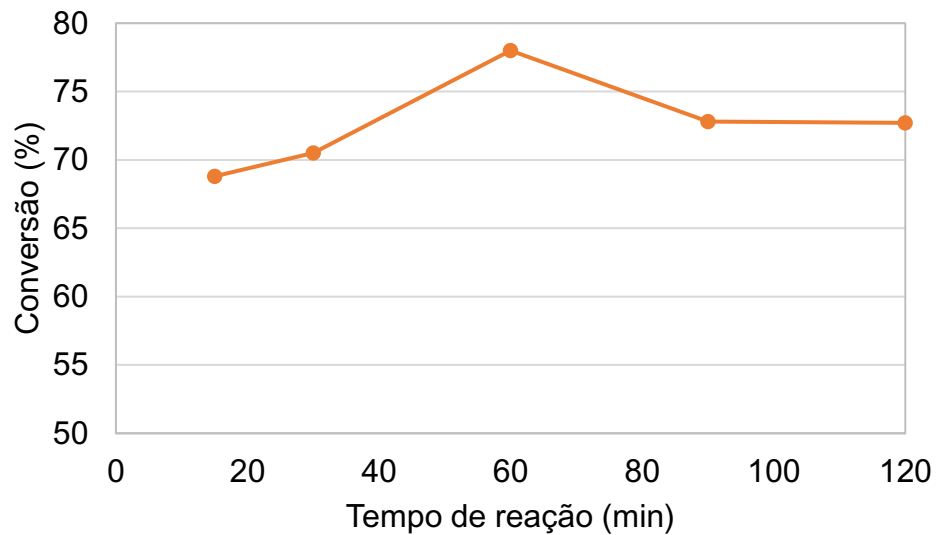
Com o biodiesel previamente selecionado foram realizadas novas sínteses de biodiesel utilizando-o como cossolvente. Foram produzidas 5 amostras com a mesma concentração de cossolvente em relação ao óleo (25 % m/m). Essas amostras foram caracterizadas quanto à conversão, aspecto, índice de acidez e densidade. Na tabela 4 são apresentados os resultados de conversão obtidos em função do tempo de reação das amostras.

**Tabela 4 – Conversão do biodiesel com cossolvente**

Tempo de reação(min)	Conversão (%)
15	68,8
30	70,5
60	78,0
90	72,8
120	72,7

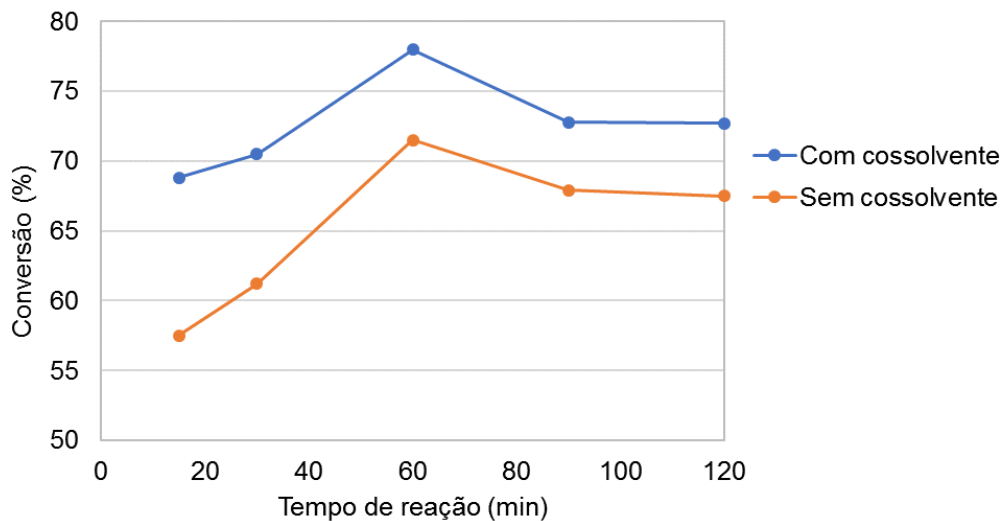
Fonte: Autoria própria.

Todas as amostras tiveram conversão acima de 68 % e assim como para o biodiesel produzido sem cossolvente, a maior conversão foi obtida após 60 minutos de reação, sendo de 78,0 %. Os dados foram plotados no Gráfico 2, que representa a curva cinética da produção do biodiesel com cossolvente.



**Gráfico 2 – Curva cinética da produção do biodiesel com cossolvente**  
**Fonte: Autoria própria.**

O gráfico da curva cinética da produção do biodiesel com cossolvente também mostra um aumento da conversão diretamente relacionado ao tempo de reação até 60 minutos. Após esse tempo a conversão reduz e torna-se constante. No Gráfico 3 podem ser comparadas as curvas cinéticas da produção do biodiesel com e sem cossolvente.



**Gráfico 3 – Curvas cinéticas da produção do biodiesel com e sem cossolvente**  
**Fonte: Autoria própria.**

Os perfis gráficos das curvas cinéticas da produção de biodiesel com e sem cossolvente foram semelhantes, o que demonstra que 60 minutos é o tempo ideal de reação nas condições propostas. Entretanto, a produção do biodiesel utilizando o cossolvente resultou em valores de conversão maiores que sem o cossolvente, o que comprova a efetividade da sua utilização na produção do biodiesel.

Todorovic et al. (2019) também avaliaram a utilização de biodiesel como cossolvente na produção de biodiesel, porém pela metodologia de metanólise. As matérias-primas utilizadas foram óleo de girassol e metanol (razão molar 1:6) e como catalisador óxido de cálcio (0,642 mol/L). Na presença do cossolvente (10 % m/m em relação ao óleo), a conversão avaliada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência atingiu 90 % em cerca de 70 minutos. Enquanto que sem o cossolvente foram necessárias 2 horas de reação para tal.

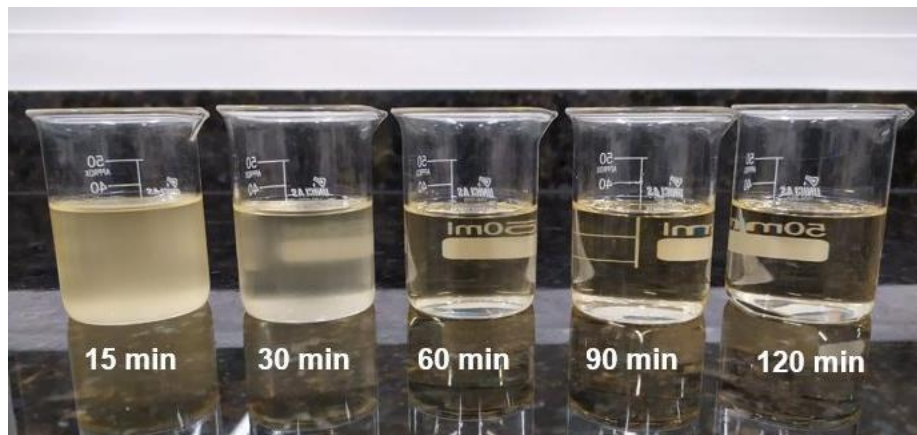
Com metodologia semelhante à descrita neste trabalho, a influência do óleo diesel como cossolvente na produção de biodiesel por transesterificação utilizando a energia do ultrassom foi avaliada por Parida, Sahu e Misra (2017). Como matérias-primas utilizaram óleo de soja e metanol (razão molar 1:3), e hidróxido de sódio como catalisador (1 % m/m em relação ao óleo). Por meio de Cromatografia Gasosa foi obtida a conversão da reação, que foi de 46 % sem cossolvente a 92 % com adição de cossolvente (30 % m/m em relação ao óleo) nas mesmas condições em 30 minutos de reação.

Li et al. (2012) também utilizaram óleo de soja e metanol (razão molar 1:5) como matérias-primas em metodologia semelhante, porém sem o emprego de

ultrassom. Nas sínteses foram utilizados hidróxido de potássio como catalisador (1 % m/m em relação ao óleo) e diclorometano como cossolvente (4 % m/m). Os resultados mostraram um aumento da conversão com a adição de cossolvente, a qual foi de 80,95 % a 94,59 %. O estudo também avaliou a influência da concentração de catalisador na conversão e concluiu que 1 % é a quantidade ideal de KOH para obter uma alta conversão, assim como foi utilizado no presente trabalho.

Mesmo com diferentes matérias-primas, cossolventes e técnicas de avaliação, todos os estudos apresentados acima tiveram melhores resultados de conversão ao utilizar cossolvente. Estes resultados corroboram com os obtidos neste trabalho, os quais demonstram que a utilização do cossolvente é eficiente para aumentar a conversão na produção do biodiesel. Isso ocorre porque o cossolvente melhora a solubilidade dos óleos vegetais nos álcoois, o que faz com que aumente a interação entre eles. Com isso, resulta em uma maior taxa de reação e um aumento na conversão do produto final (BIANCHESSI, 2019).

Na Figura 10 são apresentadas na ordem crescente de tempo de reação as amostras do biodiesel com cossolvente.



**Figura 10 – Biodieseis em ordem crescente de tempo de reação**  
Fonte: Autoria própria.

As amostras apresentaram coloração semelhante, no entanto diferiram quanto a opacidade e transparência. A amostra de 15 minutos é opaca, enquanto as amostras de 60, 90 e 120 minutos são transparentes. A amostra de 30 minutos apresenta uma turbidez intermediária, permitindo a passagem parcial de luz. Nenhuma das amostras apresentou sólidos residuais nas condições de análise.

Como a Resolução nº 45 da ANP (2014) determina que o aspecto do biodiesel deve ser límpido e isento de impurezas, as amostras de 15 e 30 minutos não estão

adequadas devido a turvação. Essa condição pode ser decorrente da presença de água, catalisador, glicérides não reagidos, entre outros contaminantes (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Os índices de acidez das amostras do biodiesel com cossolvente são descritos na Tabela 5.

**Tabela 5 – Índice de acidez do biodiesel com cossolvente**

Amostra (min)	Índice de acidez médio $\pm$ DP (mg KOH/g)
15	0,8 $\pm$ 0,274
30	0,5 $\pm$ 0,001
60	0,8 $\pm$ 0,077
90	0,4 $\pm$ 0,143
120	0,4 $\pm$ 0,136

**Fonte: Autoria própria.**

As amostras com tempo de reação de 30, 90 e 120 minutos tiveram índice de acidez de acordo com a Resolução nº 45 da ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2014), que deve ser inferior a 0,5 mg KOH/g. No entanto, para as amostras de 15 e 60 minutos o índice de acidez foi superior ao definido na norma. Um valor elevado de acidez do biodiesel pode catalisar reações intermoleculares, afetar a estabilidade térmica na câmara de combustão e se for empregado como carburante pode ter ação corrosiva no motor (MEDEIROS, 2011). Deste modo, apesar de 60 minutos ter sido o tempo de reação ideal para promover maiores conversões, na presença de cossolvente na reação o biodiesel produzido apresentou elevado índice de acidez.

As amostras de biodiesel com cossolvente também foram avaliadas quanto a densidade (Tabela 6).

**Tabela 6 – Densidade do biodiesel com cossolvente**

Amostra (min)	Densidade (Kg/m <sup>3</sup> )
15	870,72
30	870,39
60	872,79
90	871,71
120	873,41

**Fonte: Autoria própria.**

De acordo com a Resolução nº 45/2014 da ANP (2014), a massa específica (densidade) do biodiesel deve ser de 850 a 900 Kg/m<sup>3</sup>, a 20°C. Nota-se os valores de densidade de todas as amostras ficaram dentro da especificação e apresentaram pouca variação entre eles.

Assim, a metodologia proposta neste trabalho de transesterificação em banho ultrassônico para produção de biodiesel se mostrou adequada, uma vez que produziu biodieseis com parâmetros condizentes com a norma da ANP. Porém, mesmo que o equipamento promova um aumento na transferência de massa, a reação não é tão simples, visto que ocorre na interface entre as duas fases dos reagentes. Dessa forma, o cossolvente se mostrou uma alternativa interessante ao aumentar a miscibilidade da reação e assim atingir maiores conversões. Aliado a isso, a utilização do biodiesel como cossolvente exclui etapas adicionais de purificação e lavagem, sendo mais um ponto positivo na busca por processos de produção econômicos (PARIDA; SAHU; MISRA, 2017; ROOSTA, 2016).

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram produzidos biodieseis sem e com cossolvente pelo método de transesterificação com catálise básica homogênea em banho ultrassônico a partir de óleo de soja e etanol em tempos de reação variados. Todos os biodieseis produzidos sem cossolvente apresentaram índices de acidez adequados e a amostra que apresentou maior conversão (71,5 %) foi no tempo de 60 minutos.

Essa amostra com maior conversão foi utilizada como cossolvente (25 % m/m em relação ao óleo) na produção de biodiesel. Dentre os biodieseis produzidos com cossolvente, a maior conversão também foi obtida em 60 minutos de reação, sendo de 78,0 %. Com relação ao aspecto, apenas os biodieseis com tempo de reação de 60, 90 e 120 minutos apresentaram aspecto límpido e isento de impurezas. Quanto ao índice de acidez, as amostras de 15 e 60 minutos tiveram valores acima do permitido, estando as demais de acordo com o preconizado em norma. Todos os biodieseis com cossolvente tiveram valores de densidade conforme especificação.

As curvas cinéticas da produção de biodiesel sem e com cossolvente apresentaram perfis gráficos muito semelhantes. No entanto, os valores de conversão foram maiores na produção do biodiesel com cossolvente em todos os tempos de reação. Deste modo, mostrou-se que a utilização do banho ultrassônico no processo de produção do biodiesel é uma alternativa eficiente para contornar o problema da miscibilidade dos reagentes, visto que atingiu conversões consideráveis. Porém, foi possível otimizar esse processo ao utilizar o biodiesel como cossolvente. Além de aumentar a transferência de massa entre o óleo e o álcool, a adição desse cossolvente tem como vantagem a ausência de etapas adicionais para sua remoção, o que reduz custos e tempo de produção.



## 6 TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, propõe-se para trabalhos futuros:

- Produzir biodiesel com diferentes concentrações de biodiesel como cossolvente;
- Produzir biodiesel com cossolvente utilizando uma menor quantidade de etanol (menor razão molar);
- Realizar análise de conversão por Cromatografia Gasosa.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 20 maio 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014. **Diário Oficial da União**. 25 ago. 2014.

AZEVÊDO, Saulo Henrique G. de. **Produção de biodiesel em reator de fluxo contínuo a partir do óleo de algodão em condições supercríticas**. 2017. 123 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

BIANCHESSI, Luís F. **Estudos relativos à síntese de biodiesel e avaliação de blendas diesel-biodiesel**. 2019. 78 f. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.

BORGES, Larissa B. B. **Aplicação de catalisador químico heterogêneo na transesterificação de misturas etanólicas de óleo de soja**. 2014. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Soja**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1>>. Acesso em: 19 maio 2019.

ENCARNAÇÃO, Ana Paula G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. 2008. 144 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ENCINAR, José M.; PARDAL, Ana; SÁNCHEZ, Nuria. An improvement to the transesterification process by the use of co-solvents to produce biodiesel. **Fuel**, v. 166, p. 51-58, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236115011242?via%3Dihub>>. Acesso em: 12 março 2020.

FREITAS, Vitória O. de et al. Ultrasound-assisted transesterification of soybean oil using combi-lipase biocatalysts. **Braz. J. Chem. Eng.**, São Paulo, v. 36, n. 2, p. 995-1005, 2019. Disponível em:

<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-66322019000200995&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322019000200995&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 13 Maio 2020.

GARCIA, Camila M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

HAAS, Michael J. et al. A process model to estimate biodiesel production costs. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 4, p. 671-678, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852405001938>>. Acesso em: 01 junho 2019.

HO, Wilson W. S. et al. Advances in ultrasound-assisted transesterification for biodiesel production. **Applied Thermal Engineering**, v. 100, p. 553-563, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431116302010>>. Acesso em: 10 maio 2019.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos** /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea - São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

JIANG, Jian-Jhong; TAN, Chung-Sung. Biodiesel production from coconut oil in supercritical methanol in the presence of cosolvent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 1, p. 102-107, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107011001039>>. Acesso em: 01 maio 2019.

LI, Yihuai et al. Transesterification of soybean oil and analysis of bioproduct. **Food and Bioproducts Processing**, v.90, p. 135-140, Abril 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960308511000113?via%3Dihub>>. Acesso em: 18 julho 2020.

LÔBO, Ivon P.; FERREIRA, Sérgio L. C.; CRUZ, Rosenira S. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422009000600044](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000600044)>. Acesso em: 02 maio 2019.

MASON, Timothy J.; LORIMER, John P. **Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing**. Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.

MEDEIROS, Petruccio Tenório. **Viabilidade técnica do biodiesel metílico do óleo de duas variedades de *Carthamus tinctorius* L. como substituto do diesel de petróleo.** 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

MENEGHETTI, Simoni M. P.; MENEGHETTI, Mário Roberto; BRITO, Yariadner C. A. Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013. Disponível em: <<http://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/389>>. Acesso em: 20 maio 2019.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. **A ONU e o meio ambiente.** Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/acao/meio-ambiente/>>. Acesso em: 05 junho 2019.

PARIDA, Soumya; SAHU, Debendra K.; MISRA, Pramila K. Optimization of transesterification process by the application of ultrasound energy coupled with diesel as cosolvent. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, n. 4, p. 556-562, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1743967115301719>>. Acesso em: 03 junho 2019.

RAMACHANDRAN, Kasirajan et al. Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 22, p. 410-418, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113001056#!>>. Acesso em: 01 junho 2019.

RAMOS, Luiz P. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011. Disponível em: <<http://rvq.s bq.org.br/default.asp?ed=42>>. Acesso em: 21 maio 2020.

RAMOS, Luiz P. et al. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017. Disponível em: <<http://rvq.s bq.org.br/imagebank/pdf/v9n1a20.pdf>>. Acesso em: 01 maio 2019.

RODRIGUES, Hugo de S. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira latino americana macaúba - *Acrocomia aculeata*.** 2007. 241 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2007.

RODRIGUES, Glicélia. **Otimização da síntese do A1SBA-15 para produção de biodiesel por transesterificação do óleo de coco**. 2014. 130 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

ROOSTA, Aliakbar; SABZPOOSHAN, Iman. Modeling the effects of cosolvents on biodiesel production. **Fuel**, v.186, p. 779-786, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236116308948?via%3Dihub>>. Acesso em: 10 abril 2020.

SAAVEDRA, Thony A. **Transesterificação alcalina convencional e assistida por ultrassom de misturas binárias dos óleos de pinhão manso (*Jatropha curcas*) e palma (*Elaeis guineensis*)**. 2018. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2018. doi: 10.11606/T.11.2018.tde-2082018-094508. Acesso em: 07 julho 2020.

SANTIN, Claudia Mara T. **Síntese de biodiesel pela transesterificação e esterificação enzimática em sistema livre de solvente em banho de ultrassom**. 2013. 213 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2013.

SARVE, Antaram N.; VARMA, Mahesh N.; SONAWANE, Shriram S. Ultrasound assisted two-stage biodiesel synthesis from non-edible *Schleichera triguga* oil using heterogeneous catalyst: Kinetics and thermodynamic analysis. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 288-298, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417715300389>>. Acesso em: 03 junho 2019.

SILVA, Tatiana A. R. da. **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais**. 2011. 151 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa Multinacional de Doutorado em Química da UFG/UFMSQUFU, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

TEBAS, Saulo de O. G. et al. Obtenção de Biodiesel. In: SEMANA DA ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO, V, 2017, Alegre. **Anais V SEQUFES**. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br/s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/vsequfes2016/023.pdf>>. Acesso em: 10 maio 2019.

TODOROVIC, Zoran B. et al. Optimization of CaO-catalyzed sunflower oil methanolysis with crude biodiesel as a cosolvente. **Fuel**, v. 237, p. 903-910, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236118317691?via%3Dihub>>. Acesso em: 07 junho 2020.