

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**ANA PAULA DE OLIVEIRA GONÇALVES**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO EM  
BANHO ULTRASSÔNICO UTILIZANDO COSSOLVENTE**

**PONTA GROSSA  
2022**

**ANA PAULA DE OLIVEIRA GONÇALVES**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO EM  
BANHO ULTRASSÔNICO UTILIZANDO COSSOLVENTE**

**Evaluation of the ethyl biodiesel production process in ultrasonic bath using  
co-solvent**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Profa. Dra. Priscilla dos Santos Gaschi Leite

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

**PONTA GROSSA**

**2022**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**ANA PAULA DE OLIVEIRA GONÇALVES**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO EM  
BANHO ULTRASSÔNICO UTILIZANDO COSSOLVENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título  
de Bacharel em Engenharia Química da  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
(UTFPR).

Data de aprovação: 17 de novembro de 2022

---

Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Priscilla dos Santos Gaschi Leite  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Simone Delezuk Inglez  
Pós-Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**PONTA GROSSA**

**2022**

À minha madrinha Edimara Machado  
Gonçalves Retkva (*in memoriam*), meu  
grande exemplo de vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me concedido saúde e perseverança para trilhar essa trajetória.

Aos meus pais, pelo apoio, incentivo e compreensão sempre que necessário. Ao meu irmão, Alex e à minha irmã, Andressa, pela amizade, cuidado e paciência, vocês foram essenciais nesse percurso. Aos meus irmãos, Bryan, Gustavo e Otávio, por toda torcida. Obrigada por fazerem dos meus sonhos os seus.

Às minhas amigas, Bruna, Camilla e Marcela e ao meu amigo, Richard, por deixarem a caminhada mais leve, levarei comigo por toda vida suas virtudes. Ao Italo, pelo companheirismo e incentivo. A vocês o meu agradecimento pelos inúmeros momentos de felicidade.

Às minhas orientadoras, por todo aprendizado, auxílio, confiança e principalmente, por serem inspiração e exemplo profissional durante toda a graduação.

Por fim, a todos os colegas que tive a oportunidade de trabalhar e que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

## RESUMO

Com o incentivo à produção de combustíveis oriundos de fontes renováveis, o biodiesel apresenta um grande potencial de crescimento no mercado. Atualmente, o processo mais utilizado para sua obtenção é a transesterificação, que consiste na reação entre um triglicerídeo e um álcool, na presença de catalisador. Porém, devido à falta de miscibilidade entre os reagentes, são utilizados recursos extras para a condução do processo, com a finalidade de obter-se conversões satisfatórias e a redução de recursos energéticos. O ultrassom é empregado para diminuir essa barreira, pois pode aumentar a taxa de reação, assim como os cossolventes. Desta forma, realizou-se o estudo da produção de biodiesel através da transesterificação etílica catalisada por hidróxido de potássio, aplicando-se óleo de soja, variando a porcentagem de biodiesel disposto como cossolvente e o tempo de reação, utilizando-se um banho ultrassônico, visando-se obter os parâmetros para otimização da conversão final. Primeiramente, foi realizada a produção de biodiesel sem cossolvente, empregado como cossolvente na etapa seguinte, onde foram realizados onze ensaios seguindo planejamento experimental estrela, tendo como variáveis independentes a porcentagem de cossolvente e o tempo de reação, obtendo-se como variável resposta a conversão. Além disso, todas as amostras produzidas foram caracterizadas e avaliadas quanto ao seu aspecto visual, massa específica e índice de acidez. Pode-se observar que a aplicação do cossolvente alcançou conversões similares às aquelas amostras produzidas sem cossolvente com um tempo de reação inferior, já estatisticamente, não há uma relação significativa das variáveis na resposta dentro do intervalo estudado. Porém, analisando-se os dados separadamente, é notável que a aplicação de biodiesel como cossolvente pode auxiliar na otimização do processo, favorecendo a redução do tempo de reação, que pode gerar um aumento de produtividade e também diminuir gastos de energia.

Palavras-chave: biodiesel; cossolvente; transesterificação; ultrassom.

## ABSTRACT

By encouraging the production of fuels from renewable sources, biodiesel has a great potential for growth in the market. Currently, the most used process to obtain it is transesterification, which consists of the reaction between a triglyceride and an alcohol, in the presence of a catalyst. However, due to the lack of miscibility between the reagents, extra resources are used to conduct the process, in order to obtain satisfactory conversions and the reduction of energy resources. Ultrasound is used to lower this barrier, as it can increase the reaction rate, just like the co-solvents. In this way, the study of biodiesel production was carried out through ethyl transesterification catalyzed by potassium hydroxide, applying soybean oil, varying the percentage of biodiesel disposed as a co-solvent and the reaction time, using an ultrasonic bath, in order to obtain the parameters for optimizing the final conversion. First, the production of biodiesel without co-solvent was carried out, used as a co-solvent in the next step, where eleven tests were carried out following the star experimental design, having as independent variables the percentage of co-solvent and the reaction time, obtaining as a variable response the conversion. In addition, all samples produced were characterized and evaluated regarding their visual appearance, specific mass and acidity index. It can be observed that the application of the co-solvent achieved conversions similar to those samples produced without co-solvent with a lower reaction time, since statistically, there is no significant connection of the variables in the response within the studied interval. However, when the data is analyzing separately, it is notable that the application of biodiesel as a co-solvent can help in the optimization of the process, favoring the reduction of the reaction time, which can generate an increase in productivity and also reduce energy costs.

Keywords: biodiesel; co-solvent; transesterification; ultrasound.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Linha do tempo do teor de mistura de biodiesel no óleo diesel .....	15
Figura 2 - Instalações produtoras de biodiesel no Brasil .....	16
Figura 3 - Reação de transesterificação .....	18
Figura 4 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel sem cossolvente .....	25
Figura 5 - Representação esquemática de um banho ultrassônico .....	26
Figura 6 - Amostra posicionada para rotaevaporação .....	26
Figura 7 - Fases da amostra no funil de decantação. (A) Distinção de fases após a rotaevaporação. (B) Fases após a primeira porção de água de lavagem. (C) Fases após a última porção de água utilizada .....	27
Figura 8 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel com cossolvente .....	28
Figura 9 - Comportamento da conversão com a proporção de cossolvente fixa e variação do tempo de reação .....	32
Figura 10 - Comportamento da conversão com o tempo de reação fixo e variação da proporção de cossolvente .....	33
Figura 11 - Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis independentes em relação à conversão .....	34
Figura 12 - Amostra final de biodiesel .....	36



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações do biodiesel .....	22
Tabela 2 - Níveis do planejamento experimental.....	23
Tabela 3 - Planejamento Experimental .....	24
Tabela 4 - Conversão obtida segundo planejamento experimental.....	31
Tabela 5 - Efeitos das variáveis no processo de sintetização de biodiesel .....	34
Tabela 6 - Massa específica e índice de acidez de cada amostra .....	35

## **LISTA DE SIGLAS**

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CONDRAF	Conselho Nacional de Desenvolvimento Rural Sustentável
MME	Ministério de Minas e Energia
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>1.1 Objetivos</b> .....	<b>12</b>
1.1.1 Objetivo Geral.....	12
1.1.2 Objetivos Específicos.....	12
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1 Biodiesel</b> .....	<b>14</b>
<b>2.2 Legislação</b> .....	<b>14</b>
<b>2.3 Produção no Brasil</b> .....	<b>16</b>
<b>2.4 Matérias-Primas</b> .....	<b>17</b>
<b>2.5 Métodos de Obtenção</b> .....	<b>17</b>
2.5.1 Transesterificação.....	18
2.5.2 Banho Ultrassônico.....	20
2.5.3 Cossolvente .....	20
<b>2.6 Especificações</b> .....	<b>21</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>23</b>
<b>3.1 Planejamento Experimental</b> .....	<b>23</b>
<b>3.2 Materiais</b> .....	<b>24</b>
<b>3.3 Produção de Biodiesel Sem Cossolvente</b> .....	<b>24</b>
<b>3.4 Produção de Biodiesel Com Cossolvente</b> .....	<b>27</b>
<b>3.5 Caracterização</b> .....	<b>29</b>
3.5.1 Aspecto Visual .....	29
3.5.2 Conversão .....	29
3.5.3 Massa Específica.....	29
3.5.4 Índice de Acidez.....	30
<b>4 RESULTADOS</b> .....	<b>31</b>
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>37</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>38</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial é predominantemente composta por combustíveis de origem fóssil, como petróleo, gás natural e carvão mineral. Porém, os impactos ambientais e o esgotamento destes recursos, visto que são oriundos de fontes não renováveis, vêm intensificando a busca por alternativas energéticas para sua substituição. No Brasil, a oferta interna de energia é grandemente representada por fontes renováveis, aproximadamente 45%, com destaque para o setor de transportes, que apresenta uma grande presença de bioenergia líquida (etanol e biodiesel) (BRASIL, 2022). O biodiesel foi inserido obrigatoriamente na matriz energética brasileira em 2008, por meio da inserção de teores mínimos deste biocombustível como mistura no óleo diesel mineral (BRASIL, 2005).

O biodiesel é um combustível obtido a partir de matérias-primas renováveis, sendo a transesterificação em meio alcalino a metodologia mais utilizada no Brasil para sua produção, possuindo o óleo de soja como principal matéria-prima empregada no país, sendo este componente um importante fator econômico do processo produtivo (RAMOS *et al.*, 2016). Atualmente, o preço do biodiesel é um dos principais obstáculos para o seu crescimento e competitividade no mercado, representando uma parcela de cerca de 9,3% do valor do diesel comercializado nas revendedoras e apresentando um valor 50% maior no litro quando comparado ao do diesel nas refinarias (PETROBRAS, 2022).

Além disso, uma condição importante do processo de obtenção do biodiesel é a dificuldade de miscibilidade dos componentes iniciais da reação de transesterificação (triglicerídeos e álcoois), que formam mais de uma fase no meio reacional, resultando em uma baixa taxa de reação e, conseqüentemente, maiores gastos de tempo e energia. Logo, o estudo de tecnologias para melhorar as condições de reação para obtenção desse biocombustível gera uma grande atividade de pesquisa.

A utilização de ondas ultrassônicas para geração de cavitação e conseqüente aumento da área superficial de contato pode diminuir a limitação da transferência de massa causada pela imiscibilidade entre os reagentes, sendo estudada atualmente para aplicação em reações de transesterificação (CARMONA-CABELLO *et al.*, 2019; PARIDA; SAHU; MISRA, 2017).

Outro recurso utilizado para contornar essa problemática é a aplicação de cossolventes, com o objetivo de acelerar a taxa de reação através do aumento da homogeneidade do sistema. Porém, a adição de componentes extras ao processo exige mais etapas de purificação, logo, o uso do próprio biodiesel como cossolvente não resultaria em processos adicionais, mostrando-se uma alternativa economicamente viável (LAM; LEE, 2010; PARIDA; SAHU; MISRA, 2017).

Desta forma, a avaliação do processo de produção de biodiesel etílico empregando banho ultrassônico com diferentes tempos de reação e utilizando o biodiesel como cossolvente em diferentes proporções, para potencializar a conversão da reação e diminuir o uso de recursos energéticos é objeto de estudo desse trabalho.

## **1.1 Objetivos**

Os objetivos do presente trabalho são apresentados a seguir.

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Avaliar a processo de produção de biodiesel etílico por transesterificação empregando banho ultrassônico com tempos de reação distintos e diferentes proporções de biodiesel como cossolvente.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

- Produzir biodiesel por meio do processo de transesterificação em banho ultrassônico sem cossolvente;
- Caracterizar o biodiesel produzido com análises físico-químicas e analisar a conversão obtida;
- Avaliar as variáveis do processo de sintetização de biodiesel com cossolvente, porcentagem de cossolvente e tempo de reação, na produção do biocombustível pelo processo de transesterificação em banho ultrassônico seguindo planejamento experimental estrela;
- Qualificar o biodiesel com cossolvente produzido por meio de análises físico-químicas e analisar a conversão obtida;

- Analisar e comparar os resultados obtidos das conversões e caracterizações.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Biodiesel

A lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, definiu o biodiesel como um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou para geração de outro tipo de energia, podendo substituir de maneira parcial ou total combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005). Esta definição permite a possibilidade de aplicação de uma variedade de matérias-primas em sua produção, o que é favorável para o Brasil, visto sua extensão territorial, condições climáticas e hidrográficas (MANZONI; BARROS, 2021).

Quimicamente, o biodiesel é composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, sendo um combustível biodegradável, impactando diretamente na redução da emissão de gases do efeito estufa e materiais particulados na atmosfera, desde a sua produção até a utilização, em motores a combustão ou para geração de energia (ANP, 2004; RAMOS et al., 2016).

A denominação deste biocombustível é realizada mundialmente através da sigla "BX", para indicar a concentração de biodiesel na mistura, onde "X" representa o percentual de mistura do biodiesel em volume no óleo diesel. Atualmente a comercialização do biodiesel não é realizada de maneira pura (B100), sendo utilizado com um teor de 10% de mistura (B10) (MANZONI; BARROS, 2021).

### 2.2 Legislação

Historicamente o biodiesel ganhou destaque pela primeira vez no âmbito nacional nos anos 1970 com o Plano de Produção de Óleos Vegetais Para Fins Energéticos (Pró-Óleo), que possuía a finalidade de gerar um excedente em óleo vegetal para aumentar a sua competitividade com o óleo diesel. Porém, a queda do preço do diesel na década de 80 e o sucesso de outros programas, como o Pró-Álcool, deixaram o biodiesel em segundo plano (MANZONI; BARROS, 2021).

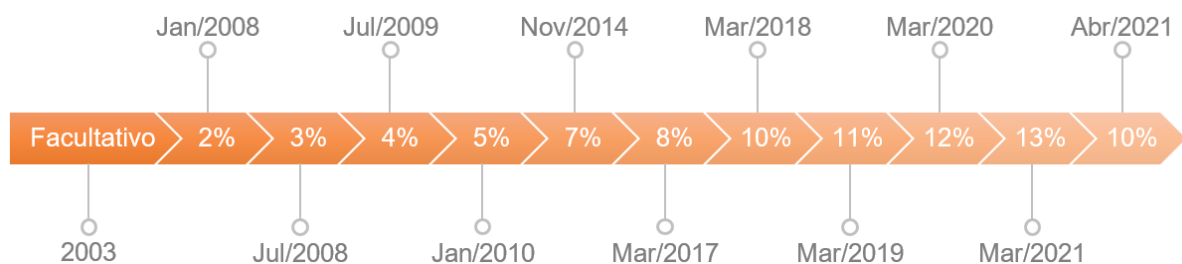
Em 2004, foi implementado pelo governo federal o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) no país, visando introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira, com enfoque na inclusão produtiva e no desenvolvimento rural sustentável (CONDRAF, 2004).

No ano de 2005, foi sancionada a Lei n. 11.097, introduzindo a obrigatoriedade de mistura de uma porcentagem de biodiesel ao óleo diesel comercializado, de maneira gradual, tendo como meta atingir o percentual de 15% em 2023, por meio de calendário regulamentado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) (BRASIL, 2005).

Atualmente, a alta na produção e uso de biocombustíveis é fortemente influenciada por programas governamentais de incentivo devido questões ambientais, como as metas de redução da emissão de gases causadores do efeito estufa, implementadas mundialmente. No Brasil, a Política Nacional de Biocombustíveis, RenovaBio, instituída pela Lei n. 13.576, de 26 de dezembro de 2017, é responsável por estabelecer metas para o cumprimento dos compromissos do país no Acordo de Paris e promover a expansão adequada do mercado dos biocombustíveis na matriz energética (BRASIL, 2017, 2021).

A Figura 1 ilustra a linha do tempo desta obrigatoriedade, incluindo a redução realizada no ano de 2021, justificada por meses de alta no valor do biocombustível devido o crescente custo da soja, visto que o preço do biodiesel é altamente dependente da matéria-prima, tornando-se um fator economicamente sensível (SAPP, 2021). Ainda em 2021, a Resolução n. 25 do CNPE, de 22 de novembro de 2021, fixou o teor de mistura de biodiesel no diesel fóssil em 10% (dez por cento) para o ano de 2022 (CNPE, 2021).

**Figura 1 - Linha do tempo do teor de mistura de biodiesel no óleo diesel**



Fonte: Adaptado de MME (2022)



### 2.3 Produção no Brasil

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a produção de biodiesel no Brasil no ano de 2021 foi de 6,76 milhões de metros cúbicos (m<sup>3</sup>). A região sul foi responsável pela produção de 3,18 milhões m<sup>3</sup>, 47% do valor total, seguida pela região centro-oeste, que abrange 40% da produção do país. Entre os estados, o Paraná foi responsável pela produção de mais de 1,2 milhões m<sup>3</sup> do biocombustível em 2021, ocupando a terceira posição do país, ficando atrás apenas do Rio Grande do Sul (1,85 milhões m<sup>3</sup>) e Mato Grosso (1,32 milhões m<sup>3</sup>) (ANP, 2022).

O Brasil apresenta um aumento contínuo na produção do biodiesel devido à obrigatoriedade de mistura ao diesel fóssil, que tende a aumentar nos próximos anos devido à legislação vigente, até atingir a meta de 15% em 2023. No ano de 2021, o país foi o segundo maior produtor desse biocombustível no mundo, sendo ultrapassado apenas pela Indonésia, que emprega altos índices de mistura de biodiesel (REN21, 2022).

Em 2022 o país, que possuía 50 produtores até 2021, atingiu o número de 57 instalações produtoras de biodiesel, abrangendo todas as regiões do Brasil, conforme ilustrado pela Figura 2.

**Figura 2 - Instalações produtoras de biodiesel no Brasil**



Fonte: ANP (2022)

## 2.4 Matérias-Primas

A extensão territorial do Brasil possibilita a diversidade nas matérias-primas para produção do biocombustível, possuindo cada uma delas parâmetros específicos para obtenção do produto desejado, devido às suas composições, tanto para a fonte de triglicerídeos utilizada como para o álcool (RAMOS *et al.*, 2016).

No país, no ano de 2021, o óleo de soja representou mais de 72% da matéria-prima utilizada para produção de biodiesel, seguido pela gordura bovina, responsável por um percentual de 7,7% do mercado. Entre as demais matérias utilizadas estão o óleo de palma/dendê, a gordura de porco e óleos residuais, oriundos do reprocessamento de subprodutos da própria produção de biodiesel e também o óleo de fritura, sendo observado um crescimento no percentual dessa categoria (ANP, 2022).

O álcool mais utilizado para produção comercial do biodiesel é o metanol, devido o seu custo e vantagens no processo, visto que possui ponto de ebulição relativamente baixo (64,7 °C), facilitando o seu processo de recuperação, e também possui menor impedimento estérico quando comparado ao etanol. Porém, possui origem fóssil, logo, é um combustível oriundo de fontes não renováveis e apresenta um nível de toxicidade considerável (RAMOS *et al.*, 2016).

No Brasil, o etanol possui grande vantagem comercial, pois é produzido em larga escala, podendo ser inserido na cadeia de produção do biodiesel de maneira vantajosa, e possui origem renovável. As desvantagens da sua aplicação estão correlacionadas à dificuldade da separação de fases e à necessidade de maiores tempos de reação para atingir-se rendimentos desejáveis, fatores que podem ser melhores trabalhados com a otimização de parâmetros do processo (RAMOS *et al.*, 2016; VERMA; SHARMA, 2016).

## 2.5 Métodos de Obtenção

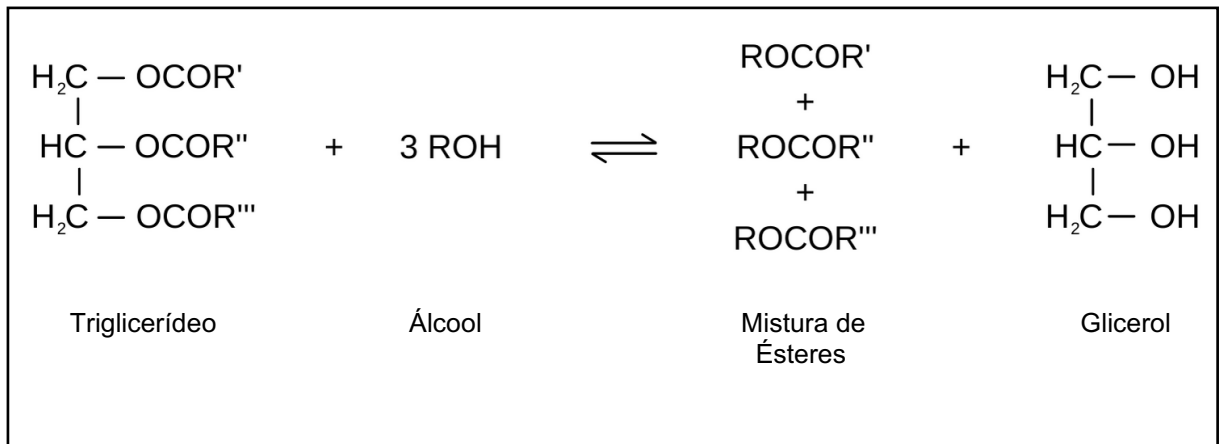
No Brasil, a metodologia mais utilizada para obtenção do biodiesel é a transesterificação, onde através da reação entre triglicerídeos e alcoóis, na presença de um catalisador, há a geração de ésteres e glicerol, porém, o biocombustível também pode ser obtido por meio de processos químicos como a esterificação, que

difere da transesterificação pelo uso de ácidos graxos no lugar de triglicerídeos, transesterificação em meio supercrítico, que possibilita melhores conversões e tempo de processo reduzido ao utilizar-se pressões e temperaturas críticas do álcool aplicado no processo, e craqueamento térmico ou catalítico, que consiste na quebra de moléculas de óleo ou gordura através do aquecimento (ENCARNAÇÃO, 2008; RAMOS *et al.* 2016).

### 2.5.1 Transesterificação

A reação de transesterificação possui como reagentes triglicerídeos e alcoóis, que formam ésteres e glicerol, como apresentado na Figura 3. Logo, para obtenção do biodiesel, óleo ou gordura animal deve ser misturada com álcool, metanol ou etanol, formando assim o biodiesel, que deve ser devidamente tratado para comercialização, e glicerol (ENCARNAÇÃO, 2008).

**Figura 3 - Reação de transesterificação**



**Fonte: Adaptado de Encarnação (2008)**

Como pode ser observado na Figura 3, a reação de transesterificação possui uma razão molar álcool: triglicerídeo de 3:1, porém, devido o seu caráter reversível o álcool é aplicado em excesso no processo. O metanol é amplamente aplicado na produção comercial do biodiesel devido a sua disponibilidade e o seu baixo custo frente a outros alcoóis, porém, possui origem fóssil e é tóxico. No Brasil, o etanol é uma alternativa viável, visto o seu potencial de produção no país, entretanto, processos utilizando esse álcool exigem maior tempo de reação para atingir melhores

rendimentos devido a sua baixa taxa de reação (ENCARNAÇÃO, 2008; MENEGHETTI *et al.*, 2006; VERMA; SHARMA, 2016).

De maneira geral, também são empregados catalisadores nas reações de transesterificação, com o objetivo de acelerar a taxa de conversão, apresentando caráter básico, ácido ou enzimático, podendo os dois primeiros serem homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores homogêneos oferecem altas taxas de reação e um tempo de processo reduzido, formando uma mistura de fase única quando inseridos no meio reacional, logo, exigem etapas de purificação adicionais para ser realizada a sua retirada, portanto, há uma maior geração de resíduos. Já os catalisadores heterogêneos formam mais de uma fase, podendo ser separados mecanicamente do produto final e reutilizados, porém, necessitam de um maior tempo de reação para se atingir um resultado de conversão satisfatório (MARDHIAH *et al.*, 2017; MOHIDDIN *et al.*, 2021).

Comercialmente os catalisadores alcalinos são amplamente aplicados, como o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), pois possuem uma alta taxa de reação, porém, podem gerar saponificação devido à interação com ácidos graxos livres no meio reacional, dificultando a separação dos produtos da reação e, conseqüentemente, podem afetar o rendimento. Os catalisadores ácidos necessitam de um maior tempo de reação para atingir altas taxas de conversão e também possuem potencial de corrosão de equipamentos (MARDHIAH *et al.*, 2017; MOHIDDIN *et al.*, 2021).

Os catalisadores enzimáticos, ou biocatalisadores, propõem soluções para os problemas decorrentes do uso dos catalisadores descritos anteriormente, apresentando a obtenção de bons rendimentos e a possibilidade de reutilização em mais de um processo, porém, possuem custos de produção mais elevados e necessitam de condições específicas e controladas de operação à atividade catalítica (MARDHIAH *et al.*, 2017; MOHIDDIN *et al.*, 2021).

Os reagentes, triglicerídeos e alcoóis, apresentam uma dificuldade de miscibilidade, resultando em uma baixa taxa de reação no processo devido à dificuldade de transferência de massa entre as fases que se formam. Além da modificação da razão molar entre o álcool e o óleo utilizado, temperatura e concentração de catalisador aplicada, muitas tecnologias vêm sendo estudadas para contornar essa problemática, como a aplicação de ondas ultrassônicas e micro-ondas

para desenvolvimento da reação e até mesmo o emprego de cossolventes no meio reacional (BIANCHIN, 2020; COBUS; PRADO, 2019; LERTSATHAPORNSUK *et al.*, 2008).

### 2.5.2 Banho Ultrassônico

O ultrassom possui frequências acima de 20 kHz, ou seja, acima da faixa audível humana, e pode ser classificado em baixa frequência, quando em uma faixa de 20 kHz a 100 kHz, ou alta frequência, entre 2 MHz e 10 MHz. O banho ultrassônico consiste em um equipamento que possui geradores de sinais que são enviados a um transdutor, onde são convertidos em movimentos, transferindo vibrações através do ultrassom a um meio líquido, que preenche um reservatório, gerando cavitação (CARMONA-CABELLO *et al.*, 2019; VELJKOVIĆ; AVRAMOVIĆ; STAMENKOVIĆ, 2012).

A formação de bolhas de cavitação e seu consequente colapso no meio gera emulsificação, aumentando a área de contato entre os reagentes e acelerando a taxa de reação, consequentemente, atingem-se maiores conversões em menores períodos. Logo, a aplicação de ultrassom na síntese de biodiesel apresenta ser uma opção para vencer a limitação presente no meio reacional (PARIDA; SAHU; MISRA, 2017; VELJKOVIĆ; AVRAMOVIĆ; STAMENKOVIĆ, 2012).

Carmona-Cabello *et al.* (2019), compararam o tempo para atingir-se o rendimento desejado no processo aplicando ultrassom e a metodologia convencional, com aquecimento e agitação. O processo usual exigiu cerca de 40 minutos a mais para atingir a conversão ideal, triplicando o tempo gasto no processo, demonstrando vantagens significativas na economia de tempo e energia com o emprego de ultrassom.

### 2.5.3 Cossolvente

Os cossolventes têm como função o aumento da solubilidade entre as fases de um meio, portanto, a sua aplicação em processos de transesterificação possibilita a redução da barreira da reação devido à falta de miscibilidade das fases, aumentando a homogeneização da mistura e, consequentemente, gerando melhores taxas de

reação e a redução de gastos energéticos (LAM; LEE, 2010; PARIDA; SAHU; MISRA, 2017).

Guan, Sakurai e Kusakabe (2009), estudaram a influência de diversos cossolventes no processo de sintetização de biodiesel a partir de óleo de girassol, como o éter dimetílico, éter dietílico, éter terc-butimetílico e tetraidrofurano, encontrando os valores ótimos de adição através das conversões obtidas, assim como Muppaneni *et al.* (2012), que aplicaram o hexano como cossolvente na obtenção de biodiesel a partir de etanol e óleo de palma, concluindo que a sua adição desempenhou um papel positivo no processo.

Porém, a adição de componentes ao processo exige a sua retirada para obtenção do biodiesel com as especificações adequadas, logo, há a necessidade de etapas adicionais de purificação do produto, além do potencial tóxico de alguns solventes. Bianchin (2020) aplicou uma porcentagem de 25% de biodiesel como cossolvente em relação à massa de óleo e comparou as conversões obtidas com amostras produzidas sem adição de cossolvente, com diferentes tempos de reação, obtendo conversões superiores em todos os ensaios utilizando cossolvente. Visto isso, o biodiesel como cossolvente demonstra um potencial de aplicação, não necessitando de processos extras para obtenção do produto desejado (LAM; LEE, 2010).

## **2.6 Especificações**

O biodiesel produzido no Brasil possui especificações desenvolvidas desde a sua implementação na matriz energética do país, para o atendimento de padrões para o seu uso no mercado nacional. A ANP é responsável por essas diretrizes, apresentando pela Resolução n. 45, de 25 de agosto de 2014, as especificações e obrigações referentes à sua produção (ANP, 2014).

Tabela 1 - Especificações do biodiesel

Característica	Unidade	Limite
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 <sup>-1</sup>	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg·kg <sup>-1</sup>	200,0
Contaminação Total, máx.	mg·kg <sup>-1</sup>	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 <sup>-1</sup>	10
Sódio + Potássio, máx.	mg·kg <sup>-1</sup>	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg·kg <sup>-1</sup>	5
Fósforo, máx.	mg·kg <sup>-1</sup>	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1
Número Cetano	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	Dependente do estado e mês
Índice de acidez, máx.	mg KOH·g <sup>-1</sup>	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 <sup>-1</sup>	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín	Hora	12

Fonte: Adaptado da Resolução ANP n°45 (2014)

A matéria-prima utilizada na produção do biodiesel afeta as suas propriedades, influenciando na sua utilização. O número de cetano, por exemplo, sensibiliza a qualidade de ignição e o desempenho do motor, portanto, o controle das especificações propostas pela ANP é de extrema importância para o crescimento da aplicação do biodiesel (PETER *et al.*, 2021).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A produção de biodiesel foi realizada através da reação de transesterificação em meio alcalino homogêneo utilizando um banho ultrassônico, primeiramente, sem a adição de cossolvente e, posteriormente, o biocombustível preparado foi empregado como cossolvente, aplicando-se planejamento experimental estrela para determinação dos ensaios. Por fim, o produto final foi avaliado quanto à sua conversão, aspecto visual, massa específica e índice de acidez.

#### 3.1 Planejamento Experimental

O planejamento experimental estrela foi utilizado com a finalidade de identificar a variável com maior influência sobre a conversão obtida, consistindo em onze ensaios, possuindo três pontos centrais para estimativa do erro experimental e quatro pontos axiais.

Os níveis inferiores e superiores correspondem aos valores mínimos e máximos, respectivamente, das variáveis independentes (porcentagem de cossolvente e tempo de reação). A Tabela 2 apresenta os níveis codificados, usualmente utilizados, e os valores reais aplicados.

**Tabela 2 - Níveis do planejamento experimental**

Níveis Codificados	Cossolvente (%)	Tempo de Reação (minutos)
-1,4142	5,00	30,00
-1	7,20	38,79
0	12,50	60,00
1	17,80	81,21
1,4142	20,00	90,00

**Fonte: Aatoria própria (2022)**

Os valores da porcentagem de cossolvente utilizados em relação à massa de óleo, 5% e 20%, foram baseados nos estudos de Simonelli, Pires e Santos (2018) e Gonçalves (2020), e os níveis inferior e superior de tempo, 30 minutos e 90 minutos, basearam-se nos resultados obtidos por Bianchin (2020). A Tabela 3 apresenta a matriz experimental com os onze níveis codificados e suas respectivas variáveis reais.



Tabela 3 - Planejamento Experimental

Ensaio	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais	
	$x_1$	$x_2$	Cossolvente (%)	Tempo de Reação (minutos)
1	-1,41	0,00	5,00	60,00
2	-1,00	1,00	7,20	81,21
3	-1,00	-1,00	7,20	38,79
4	0,00	1,41	12,50	90,00
5	0,00	0,00	12,50	60,00
6	0,00	0,00	12,50	60,00
7	0,00	0,00	12,50	60,00
8	0,00	-1,41	12,50	30,00
9	1,00	1,00	17,80	81,21
10	1,00	-1,00	17,80	38,79
11	1,41	0,00	20,0	60,00

Fonte: Autoria própria (2022)

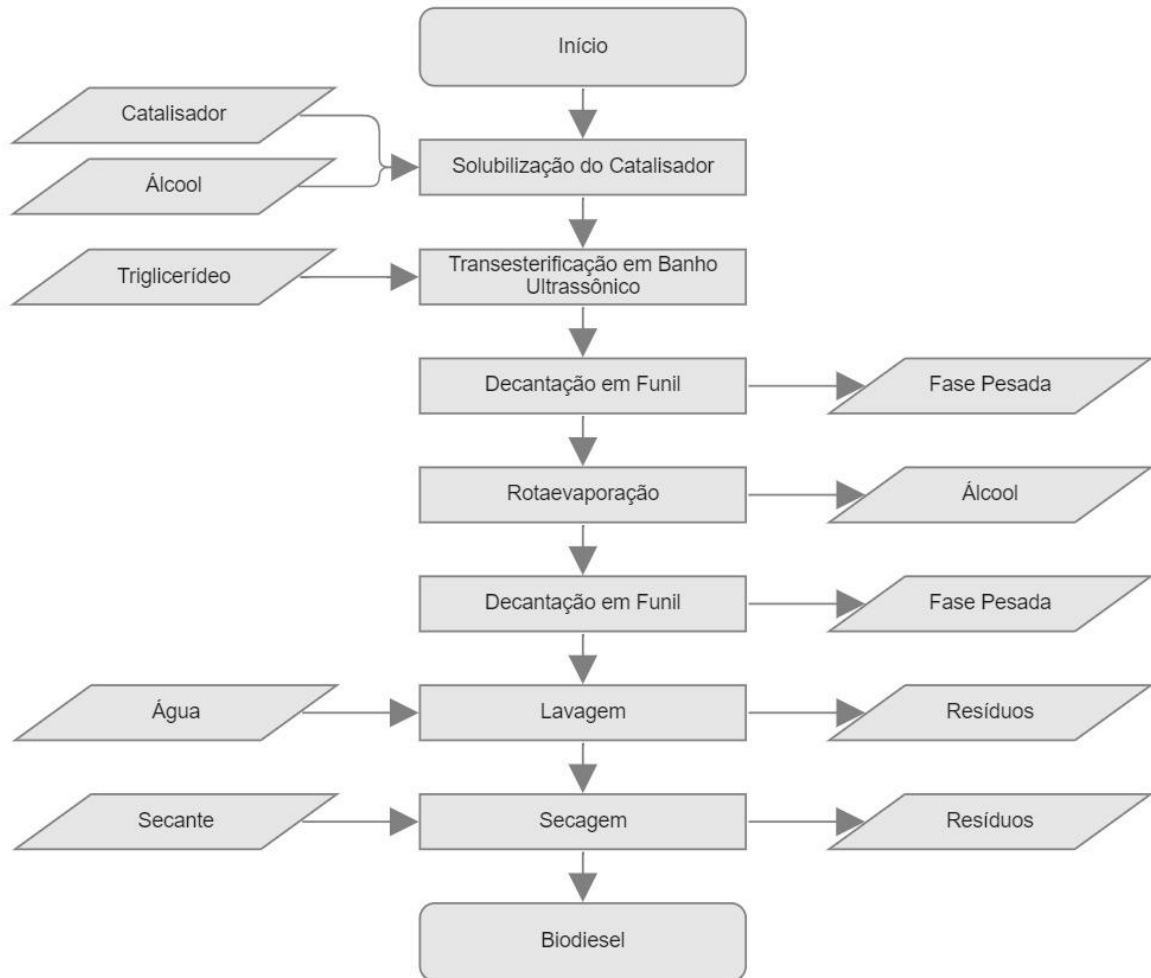
### 3.2 Materiais

O biodiesel foi sintetizado em todas as etapas a partir de óleo de soja comercial, marca Liza, e Etanol 99,9%, marca PanReac AppliChem ( $M = 46,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa. Foi utilizada uma razão molar de 10,2 mols de álcool para 1 mol de óleo, empregando como catalisador Hidróxido de Potássio 85% em lentilhas, marca PanReac AppliChem ( $M = 56,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), na proporção de 1% em relação à massa de óleo. No processo de secagem foi aplicado Sulfato de Sódio Anidro, marca Neon ( $M = 142,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (RODRIGUES *et al.*, 2009; SIMONELLI; PIRES; SANTOS, 2018).

### 3.3 Produção de Biodiesel Sem Cossolvente

Primeiramente, foi realizada a produção de biodiesel para empregá-lo como cossolvente na próxima etapa e também para a comparação dos resultados obtidos. A Figura 4 apresenta um fluxograma com os principais processos para obtenção do biocombustível, sendo cada um deles descritos a seguir.

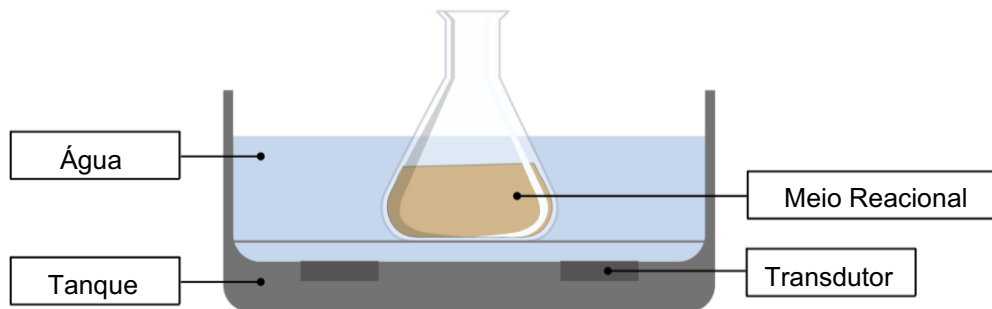
**Figura 4 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel sem cossolvente**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

Foram adicionados o etanol e o catalisador em um erlenmeyer, ambos em temperatura ambiente e previamente pesados, utilizando-se filme plástico para tampá-lo. Para dissolver o KOH o recipiente foi posicionado próximo a uma chapa de aquecimento e agitado manualmente até observar-se a presença de uma única fase. Após essa etapa o óleo de soja foi adicionado ao meio, em temperatura ambiente e previamente pesado, sendo o recipiente novamente tampado com filme e inserido em um banho ultrassônico com frequência de 40 kHz, preenchido com água e mantido em aquecimento de 40 °C por 60 minutos para ocorrência da reação, conforme ilustrado pela Figura 5.

**Figura 5 - Representação esquemática de um banho ultrassônico**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

Decorrido o tempo determinado, a amostra foi transferida para um funil de decantação, onde foi mantida por cerca de vinte e quatro horas, para que ocorresse a separação de fases dos produtos resultantes da reação de transesterificação. Após a distinção das fases presentes no funil, a fase pesada, composta por glicerina, foi removida e a fase leve transferida para um balão volumétrico para realização da rotaevaporação, com a finalidade de retirar o etanol em excesso presente no meio, conforme apresentado na Figura 6.

**Figura 6 - Amostra posicionada para rotaevaporação**

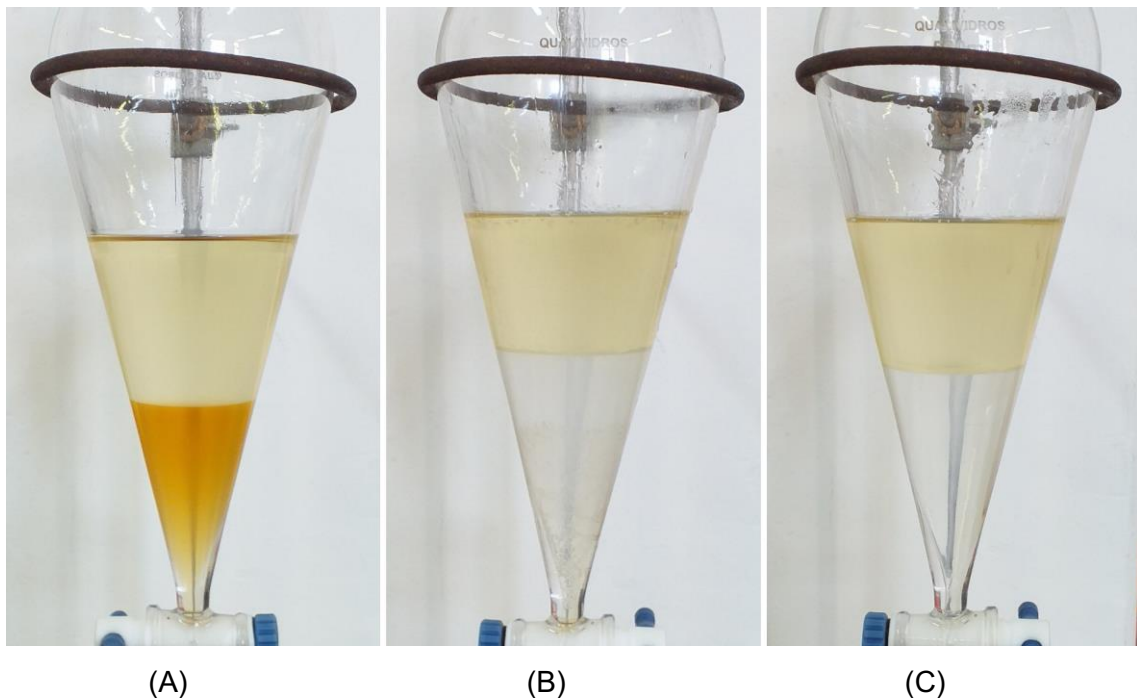


**Fonte: Autoria própria (2022)**

A solução resultante dessa etapa foi inserida novamente em um funil de decantação, ficando em repouso, conforme demonstrado na Figura 7 (A). Para ser

realizada a lavagem, a fase pesada foi retirada e porções de água destilada aquecida (cerca de 40 °C) foram inseridas no funil, realizando-se a homogeneização e aguardando-se a separação de fases, até visualização da obtenção de água incolor para finalizar o processo. A Figura 7 apresenta a água após o primeiro processo de lavagem (B) e na última porção de água utilizada (C).

**Figura 7 - Fases da amostra no funil de decantação. (A) Distinção de fases após a rotaevaporação. (B) Fases após a primeira porção de água de lavagem. (C) Fases após a última porção de água utilizada**



Fonte: Autoria própria (2022)

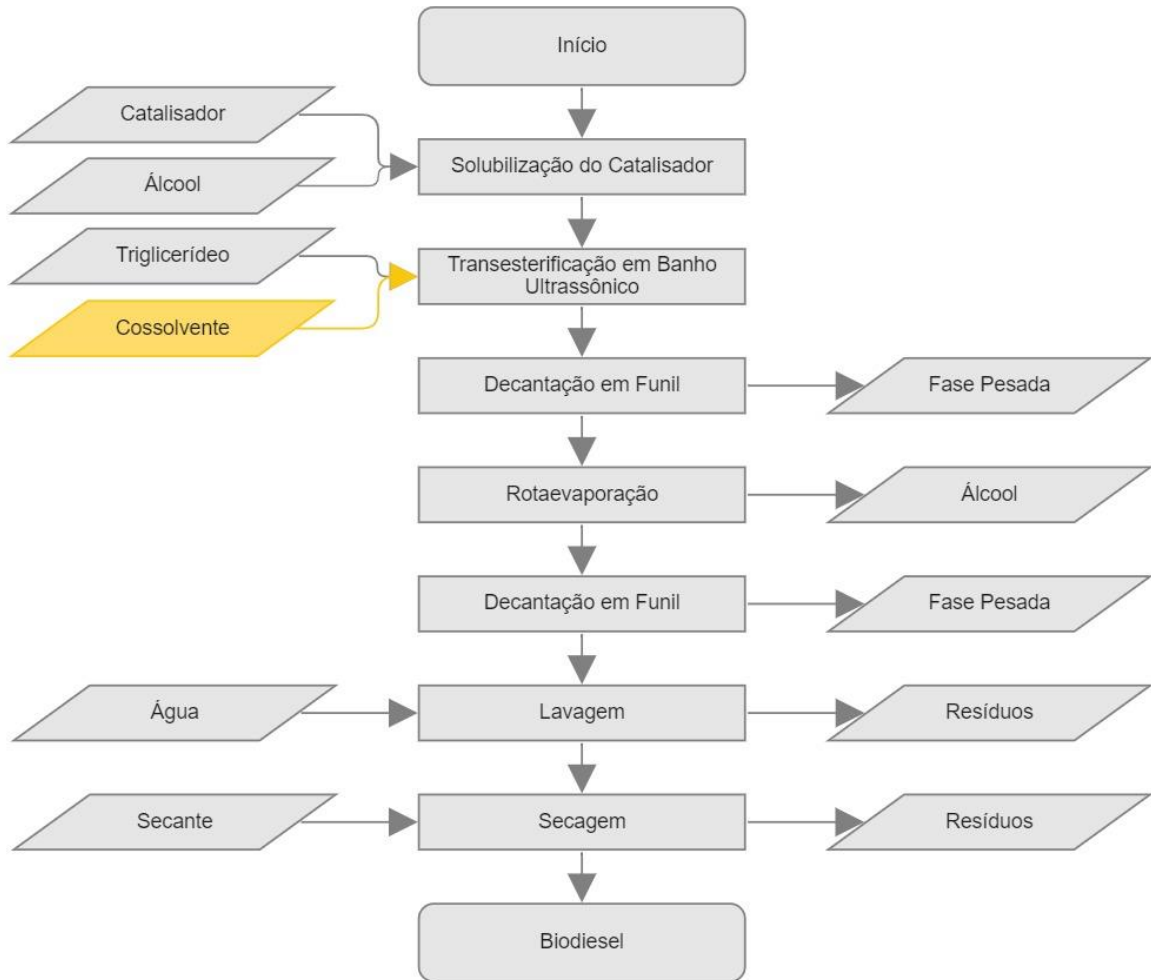
Por fim, foi realizada a etapa de secagem para obtenção da amostra final, utilizando-se sulfato de sódio anidro. Primeiramente, uma camada de sal foi inserida em um béquer e a solução transferida cuidadosamente para o meio, mantendo-a em repouso. Posteriormente, com o auxílio de um funil e filtro de papel, o conteúdo do béquer foi filtrado em uma nova porção de secante, obtendo-se o biodiesel.

### 3.4 Produção de Biodiesel Com Cossolvente

A produção de biodiesel com cossolvente foi realizada conforme os parâmetros do biocombustível sintetizado sem cossolvente, com uma razão molar de etanol para óleo de 10,2:1 e 1% de catalisador (KOH) em relação à massa de óleo. A

Figura 8 apresenta um fluxograma com os processos da produção de biodiesel com cossolvente, podendo-se observar que difere do processo anterior, pois há a adição de cossolvente, realizada na etapa da reação de transesterificação no banho ultrassônico, destacada em amarelo.

**Figura 8 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel com cossolvente**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

O cossolvente foi adicionado ao meio reacional após a inserção do óleo, em proporção conforme a especificação da amostra produzida, sendo mantido no banho ultrassônico pelo tempo determinado, como apresentado na Tabela 3, sendo as demais etapas para produção de biodiesel análogas às descritas na seção 3.3.

### 3.5 Caracterização

Todas as amostras produzidas foram caracterizadas quanto ao seu aspecto visual, conversão final obtida, massa específica e índice de acidez, para verificação dos padrões de qualidade requeridos, sendo o biodiesel produzido sem cossolvente analisado previamente à sua aplicação como cossolvente.

#### 3.5.1 Aspecto Visual

As amostras obtidas foram analisadas em ambiente com iluminação adequada para visualização de possíveis impurezas no meio, cor do biodiesel e turbidez, analisando a sua concordância com os parâmetros da ANP (2014), que determinam que o biodiesel deve estar visualmente límpido e livre de impurezas.

#### 3.5.2 Conversão

A conversão obtida foi calculada através da relação estequiométrica da reação de transesterificação, transformando-se a massa inicial de óleo no processo e a massa de biodiesel resultante em mols, através das suas respectivas massas moleculares, obtendo-se o valor requerido através da Equação (1). Nas amostras produzidas com cossolvente o valor adicionado ao meio reacional é descontado do valor final do biodiesel obtido para efeito dos cálculos.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{Mols reagidos}}{\text{Mols que deveriam reagir}} \cdot 100 \quad (1)$$

#### 3.5.3 Massa Específica

A determinação da massa específica do biodiesel foi realizada pelo método do picnômetro. Primeiramente, calculou-se o volume real do picnômetro, pesando-o tampado e vazio e, posteriormente, preenchido com água destilada, encontrando-se a massa contida nele. Conhecendo-se o valor da massa específica da água foi possível encontrar o seu volume, através da Equação (2).

$$\text{Massa Específica} = \frac{\text{Massa}}{\text{Volume}} \quad (2)$$

Realizada essa etapa, o picnômetro foi limpo e seco para o cálculo da massa específica do biocombustível obtido. O procedimento descrito anteriormente foi repetido, porém, com cada amostra de biodiesel, calculando-se, por fim, a massa específica para análise dos parâmetros requeridos.

#### 3.5.4 Índice de Acidez

O índice de acidez do biodiesel foi determinado pela metodologia proposta pelo Instituto Adolf Lutz (2008), indicada para óleos brutos e refinados, sendo calculado através da titulometria. Primeiramente, foram pesadas duas gramas da amostra em um erlenmeyer, onde também foi adicionada uma solução neutra de éter-álcool (2:1) e 2 gotas de indicador fenolftaleína. Realizada essa etapa, a solução foi titulada com hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , até o ponto de aparecimento de coloração rosada persistente por 30 segundos. O cálculo foi realizado através da Equação (3), onde  $v$  é o volume gasto na titulação, em mL,  $f$  é o fator da solução de hidróxido de sódio e  $P$  é o valor da massa da amostra pesada em gramas.

$$\text{Índice de Acidez (mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{v \cdot f \cdot 5,61}{P} \quad (3)$$

## 4 RESULTADOS

Com o intuito de utilizar o biodiesel como cossolvente, o biocombustível foi produzido com o tempo fixo de 60 minutos de reação e sem adição de cossolvente. As amostras obtidas foram analisadas quanto ao seu aspecto visual, ao índice de acidez, resultando em  $0,03 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ , valor inferior ao limite máximo especificado ( $0,5 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ ), e massa específica, obtendo-se uma média de  $873,24 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , conforme a faixa determinada (de  $850 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $900 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), seguindo a Resolução n. 45 da ANP (2014), com uma conversão média de 80,51%.

As amostras com cossolvente foram produzidas também por meio da transesterificação em meio alcalino homogêneo utilizando ultrassom para reação, seguindo planejamento experimental tipo estrela a fim de observar a influência das variáveis estudadas (porcentagem de cossolvente e tempo de reação). Neste tipo de planejamento têm-se nove níveis diferentes com três pontos centrais, utilizados para estimar o erro experimental. A Tabela 4 apresenta os valores da combinação estatística das variáveis independentes estudadas, com os valores codificados e os valores de conversão obtidos em cada ensaio.

**Tabela 4 - Conversão obtida segundo planejamento experimental**

Ensaio	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais		Variáveis Resposta
	$x_1$	$x_2$	Cossolvente (%)	Tempo de Reação (minutos)	Conversão (%)
1	-1,41	0,00	5,00	60,00	79,09
2	-1,00	1,00	7,20	81,21	75,60
3	-1,00	-1,00	7,20	38,79	80,61
4	0,00	1,41	12,50	90,00	82,78
5	0,00	0,00	12,50	60,00	78,92
6	0,00	0,00	12,50	60,00	80,16
7	0,00	0,00	12,50	60,00	77,29
8	0,00	-1,41	12,50	30,00	76,63
9	1,00	1,00	17,80	81,21	80,52
10	1,00	-1,00	17,80	38,79	82,52
11	1,41	0,00	20,00	60,00	80,06

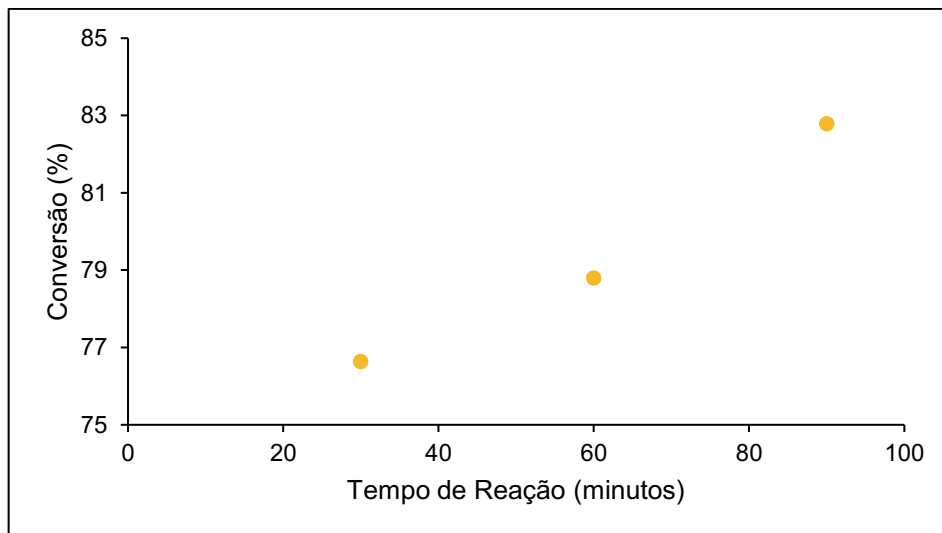
Fonte: Autoria própria (2022)



Observando-se as variáveis resposta obtidas, nota-se que a maior conversão apresentada (82,78%) é resultante da aplicação de 12,5% de cossolvente com 90 minutos de reação, porém, o valor obtido é próximo também do uso de 17,8% de cossolvente com 38,79 minutos de reação (82,52% de conversão). Ressalta-se ainda que os ensaios 3 e 10, onde foi aplicado 7,2% e 17,8% de cossolvente, respectivamente, com tempo de reação de 38,79 minutos, obtiveram conversões maiores que a média obtida sem cossolvente (80,51%) com 60 minutos de reação.

Ao comparar-se as variáveis respostas obtidas para uma mesma proporção de cossolvente (12,5%) pode-se notar que há uma relação linear positiva entre o tempo de reação e a conversão, ou seja, ao aumentar-se o tempo de reação há um acréscimo na conversão final, como demonstrado na Figura 9.

**Figura 9 - Comportamento da conversão com a proporção de cossolvente fixa e variação do tempo de reação**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

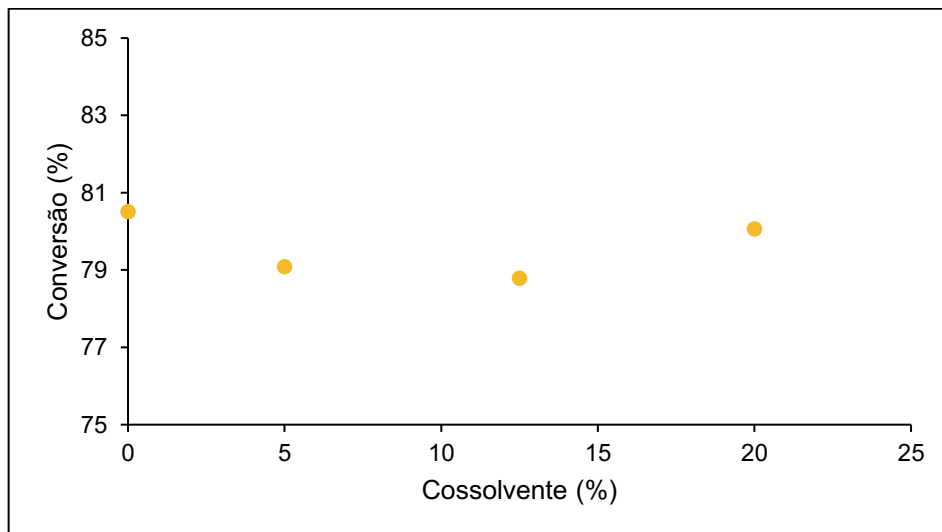
O resultado apresentado pela Figura 9 é descrito por alguns autores, como Lam e Lee (2010), que observaram este comportamento ao realizar o estudo da aplicação de biodiesel como cossolvente em um reator batelada. Já Bianchin (2020), obteve um pico de conversão (78,0%) com 60 minutos de reação ao aplicar uma porcentagem de 25% de biodiesel como cossolvente em um processo similar ao utilizado, com um ultrassom de 25 kHz, estando este valor próximo ao valor obtido com o mesmo tempo, de 78,79% de conversão, porém, neste caso há uma menor

proporção de cossolvente aplicada (12,5%). Este valor ainda se encontra abaixo do valor máximo obtido, de 82,78% com 90 minutos de reação.

Ressalta-se ainda que Bianchin (2020) obteve um aumento de cerca de 10% nas conversões do biodiesel produzido com cossolvente em relação às amostras produzidas normalmente. Assim, pode-se evidenciar a influência da utilização do ultrassom na reação, visto que ao aplicar-se uma menor frequência houve um impacto maior da utilização do cossolvente sobre a conversão final, diferentemente de quando se utilizou uma frequência de 40 kHz.

Porém, ao relacionar-se a proporção de biodiesel como cossolvente com a conversão, mantendo-se o tempo fixo (60 minutos), não é possível observar uma relação linear como a anterior, conforme apresentado pela Figura 10. Os valores da variável resposta obtidos apresentaram uma amplitude de 1,72% (de 78,79% a 80,51%), logo, o aumento da proporção de cossolvente dentro da faixa aplicada não demonstrou grandes impactos na conversão, podendo-se utilizar menores porcentagens para atingir resultados semelhantes.

**Figura 10 - Comportamento da conversão com o tempo de reação fixo e variação da proporção de cossolvente**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

A Tabela 5 mostra os valores dos efeitos das variáveis independentes, proporção de cossolvente e tempo de reação, sobre a conversão de biodiesel obtida. O erro puro está relacionado à dispersão dos dados em um determinado nível, neste caso, calculado através dos três pontos centrais.

Os valores da coluna “p” referem-se ao “p-valor”, que indica a probabilidade de significância das variáveis independentes sobre a variável resposta estudada. Em um intervalo de confiança de 95%, para que o resultado seja significativo, o teste p exige valores máximos de 0,05 (5%), logo é possível observar que dentro do intervalo aplicado para as variáveis independentes, estas não afetam a conversão.

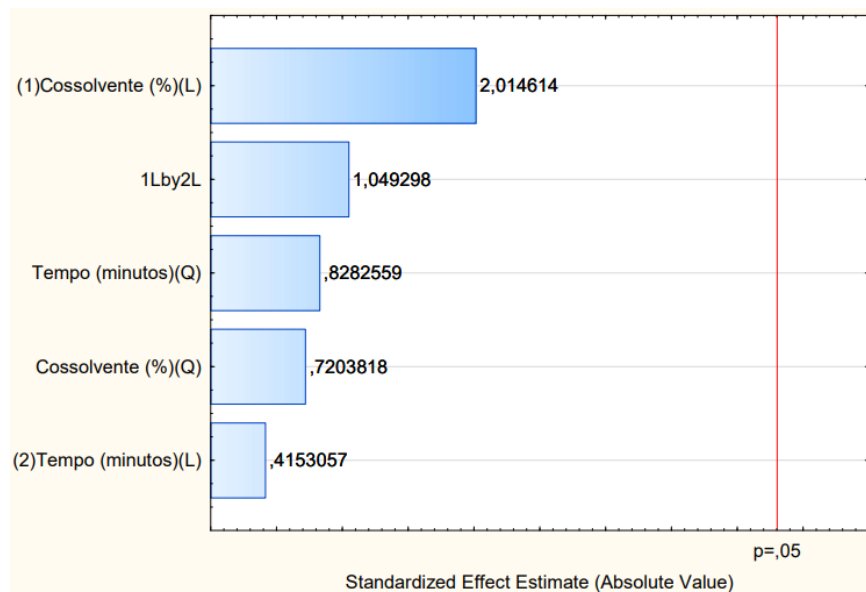
**Tabela 5 - Efeitos das variáveis no processo de sintetização de biodiesel**

Fator	Efeitos	Erro Puro	p
Cossolvente (L)	2,04855	1,969376	0,345907
Cossolvente (Q)	0,87188	2,344045	0,725170
Tempo (L)	0,42230	1,969376	0,838679
Tempo (Q)	1,00244	2,344045	0,686697
1L by 2L	1,50892	2,785105	0,611229

Fonte: Autoria própria (2022)

Por meio da Figura 11, no gráfico de Pareto, é possível observar a relação das variáveis independentes estudadas com a variável resposta, a conversão, onde as barras indicam o valor do “teste t” (valor do efeito dividido pelo respectivo erro puro) e a linha vertical, em vermelho, indica o limite de significância, neste caso de 5%. Valores à direita deste traço indicam que a variável independente influencia significativamente na variável resposta.

**Figura 11 - Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis independentes em relação à conversão**



Fonte: Autoria própria (2022)

Como demonstrado pela Tabela 5 e confirmado na Figura 11, tanto os efeitos lineares, quanto os efeitos quadráticos da porcentagem de cossolvente e do tempo de reação não influenciaram significativamente a conversão, para o intervalo das variáveis estudadas, uma vez que ficaram à esquerda da linha de significância no Gráfico de Pareto. Desta forma, para o intervalo estudado, poderia-se trabalhar com planejamento univariado, já que não há interação significativa das variáveis na resposta.

Além disso, todas as amostras com cossolvente foram analisadas também quanto à massa específica e índice de acidez, conforme apresentados na Tabela 6 os valores obtidos.

**Tabela 6 - Massa específica e índice de acidez de cada amostra**

<b>Ensaio</b>	<b>Massa Específica (kg·m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Índice de Acidez (mgKOH·g<sup>-1</sup>)</b>
1	871,92	0,0279
2	870,86	0,0279
3	871,22	0,0278
4	870,71	0,0279
5	871,42	0,0279
6	872,68	0,0277
7	870,89	0,0279
8	871,55	0,0280
9	873,37	0,0279
10	873,18	0,0279
11	871,96	0,0278

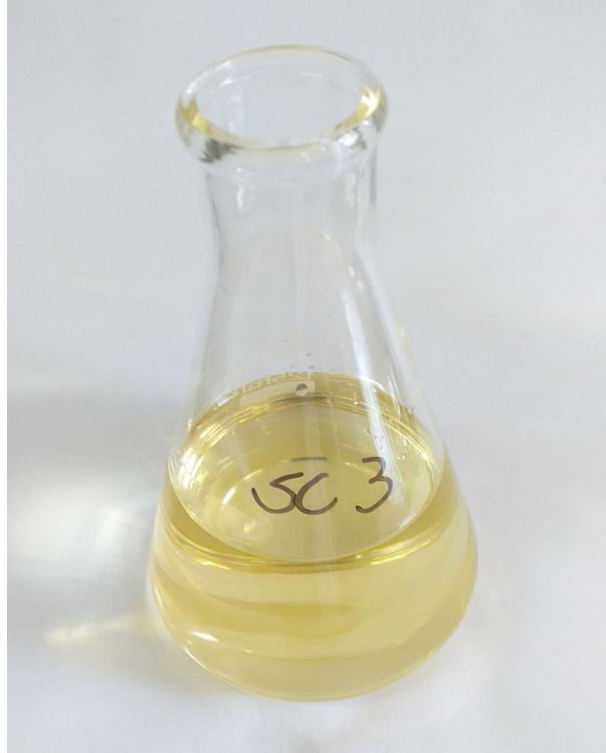
**Fonte: Autoria própria (2022)**

Conforme a ANP (2014), a massa específica do biodiesel deve estar entre o limite mínimo de 850 kg·m<sup>-3</sup> e o limite máximo de 900 kg·m<sup>-3</sup>, logo, é possível observar que todas as amostras obtidas estão dentro da faixa especificada. O índice de acidez possui um valor máximo aceitável de 0,5 mgKOH·g<sup>-1</sup>, sendo também possível observar que todos os ensaios obtiveram resultados satisfatórios neste parâmetro.

Em relação ao aspecto visual, determina-se pela Resolução n. 45, da ANP (2014) que o biodiesel esteja límpido e livre de impurezas. Todas as amostras foram

analisadas e apresentaram características conforme os parâmetros, como demonstrado pela Figura 12.

**Figura 12 - Amostra final de biodiesel**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

## 5 CONCLUSÃO

As amostras produzidas sem adição de cossolvente apresentaram conversões satisfatórias para o processo e características físico-químicas, aspecto visual, densidade e índice de acidez, dentro das especificações nacionais, mostrando-se adequadas para a aplicação como cossolvente das etapas seguintes.

Por meio da produção com diferentes tempos de reação, fixando-se a proporção de cossolvente aplicada, foi possível observar uma relação proporcional entre o tempo de reação e a conversão obtida, onde se aumentando o tempo de reação visualizou-se também o aumento da variável resposta. Porém, ao fixar-se o tempo, variando-se a porcentagem de cossolvente aplicado, não foi possível observar-se uma relação linear, apresentando pequenas variações na conversão final, logo, menores proporções podem resultar em dados oportunos.

Ao aplicar a análise estatística sobre as variáveis independentes e variáveis respostas obtidas, não foi possível observar uma relação significativa dentro do intervalo estudado. Porém, ressalta-se que através da aplicação do cossolvente foram obtidas conversões pertinentes, maiores que daquelas amostras produzidas sem cossolvente, com tempos inferiores. Destaca-se ainda que todas as amostras produzidas apresentaram valores de densidade e índice de acidez compatíveis com as normas, além do aspecto visual conforme.

Logo, fica evidente que a aplicação de biodiesel como cossolvente na produção através da reação de transesterificação em banho ultrassônico pode auxiliar na otimização da produção deste biocombustível, pois pode favorecer a redução do tempo do processo e, conseqüentemente, o gasto de energia, aumentando-se a produtividade.

## REFERÊNCIAS

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). **Resolução ANP n. 42, de 24 de novembro de 2004**. Disponível em: <https://www.diariodasleis.com.br/busca/exibmlink.php?numlink=1-6-34-2004-11-24-42>. Acesso em: 24 out. 2022.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). **Resolução ANP n. 45, de 25 de agosto de 2014**. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-45-2014?origin=instituicao>. Acesso em: 22 out. 2022.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). **Painel Dinâmico: Produtores de Biodiesel**. 2022. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrljoiOTlkODYyODctMGJjNS00MGlyLWJmMWItNGJlNDg0ZTg5NjBliwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTl0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzIxMyJ9&pageName=ReportSection8aa0cee5b2b8a941e5e0%22>. Acesso em: 24 out. 2022.

BIANCHIN, E. D. **Produção de biodiesel por transesterificação em banho ultrassônico utilizando biodiesel como solvente**. 2020. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2020.

BRASIL. **Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis n.ºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2004-2006/2005/lei/l11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/lei/l11097.htm). Acesso em: 24 out 2022.

BRASIL. **Lei n. 13.576, de 26 de dezembro de 2017**. Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2015-2018/2017/lei/l13576.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2017/lei/l13576.htm). Acesso em: 25 out. 2022.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2030**. Brasília: MME/EPE, 2021.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético. **Resenha Energética Brasileira: ano base 2021**. Brasília, 2022.

CARMONA-CABELLO, M.; *et al.* Optimization of solid food waste oil biodiesel by ultrasound-assisted transesterification. **Fuel**, v. 255, jul. 2019.

CNPE (Conselho Nacional de Política Energética). **Resolução n. 25, de 22 de novembro de 2021**. Estabelece como de interesse da Política Energética Nacional a fixação do teor de mistura obrigatória do biodiesel no óleo diesel fóssil em 10% (dez

por cento), para o ano de 2022. Disponível em: [https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/resolucoes-2021/copy2\\_of\\_ResoluesCNPE252021.pdf](https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/resolucoes-2021/copy2_of_ResoluesCNPE252021.pdf). Acesso em: 22 out. 2022.

COBUS, D.; PRADO, G. G. do. **Produção de biodiesel por transesterificação utilizando banho ultrassônico**. 2019. 36 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

CONDRAF (Conselho Nacional de Desenvolvimento Rural Sustentável). Resolução n. 49, de 26 de novembro de 2004. Disponível em: [https://www.normasbrasil.com.br/norma/resolucao-49-2004\\_100564.html](https://www.normasbrasil.com.br/norma/resolucao-49-2004_100564.html) . Acesso em: 24 out. 2022.

ENCARNAÇÃO, A. P. 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) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

GONÇALVES, A. P. O. Avaliação do processo de produção de biodiesel etílico utilizando co-solvente. In: XXV SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR. 2020, Toledo. Disponível em: <https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/index/search/results>. Acesso em: 20 out. 2022.

GUAN, G.; SAKURAI, N.; KUSAKABE, K. Synthesis of biodiesel from sunflower oil at room temperature in the presence of various cosolvents. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, n. 2, p. 302-306, fev. 2009.

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.

LAM, M. K.; LEE, K. T. Accelerating transesterification reaction with biodiesel as co-solvent: A case study for solid acid sulfated tin oxide catalyst. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3866-3870, jul. 2010.

LERTSATHAPORNUSUK, V.; *et al.* Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 1330-1336, dez. 2008.

MANZONI, L. P; BARROS, T. D. Biodiesel. **Agroenergia**. 8 dez. 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/agroenergia/socioeconomia/biodiesel>. Acesso em: 24 out. 2022.

MARDHIAH, H. H.; *et al.* A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 1225-1236, jan. 2017.



MENEGHETTI, S. M. P.; *et al.* Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 2262-2265, jul. 2006.

MME (Ministério de Minas e Energia). **Especificação do Biodiesel**. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/especificacao-do-biodiesel>. Acesso em: 24 out. 2022.

MOHIDDIN, M. N. B.; *et al.* Evaluation on feedstock, technologies, catalyst and reactor for sustainable biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 98, p. 60-81, jun. 2021.

MUPPANENI, T.; *et al.* Ethanolysis of camelina oil under supercritical condition with hexane as a co-solvent. **Applied Energy**, v. 94, p. 84-88, jun. 2012.

PARIDA, S; SAHU, D. K.; MISRA, P. K. Optimization of transesterification process by the application of ultrasound energy coupled with diesel as cosolvent. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, p. 556-562, maio 2017.

PETER, A. S.; *et al.* Optimization of biodiesel production by transesterification of palm oil and evaluation of biodiesel quality. **Materials Today: Proceedings**, v. 42, p. 1002-1007, 2021.

PETROBRAS. Como são formados os preços. **Diesel**. 2022. Disponível em: <https://precos.petrobras.com.br/sele%C3%A7%C3%A3o-de-estados-diesel>. Acesso em: 25 out. 2022.

RAMOS, L. P.; *et al.* Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317-369, dez. 2016.

REN21. **Renewables 2022 Global Status Report**. Paris, 2022. Disponível em: <https://www.ren21.net/gsr-2022/>. Acesso em: 22 out. 2022.

RODRIGUES, S.; *et al.* Optimization of the production of ethyl esters by ultrasound assisted reaction of soybean oil and ethanol. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 2, p. 361-366, jun. 2009.

SAPP, M. Brazil's CNPE cuts biodiesel blending mandate to 10% again. **Biofuels Digest**. 7 set. 2021. Disponível em: <https://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2021/09/07/brazils-cnpe-cuts-biodiesel-blending-mandate-to-10-again>. Acesso em: 22 out. 2022.

SIMONELLI, G; PIRES, C. A. M; SANTOS, L. C. L. Adição de substância tensoativa e cosolvente na transesterificação de óleo de soja. In: XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. 2018, São Paulo. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**. São Paulo: Blucher, 2018. p. 132-135.

VELJKOVIĆ, V. B.; AVRAMOVIĆ, J. M.; STAMENKOVIĆ, O. S. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n.2, p. 1193-1209, fev. 2012.

VERMA, P; SHARMA, M. P. Comparative analysis of effect of methanol and ethanol on Karanja biodiesel production and its optimisation. **Fuel**, v. 180, p. 164-174, abr. 2016.