

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA**

**LUDIELE SIUCH DA SILVA DOMINGUES**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE  
ÓLEO DE SOJA (*Glycine max*) VIA TRANSESTERIFICAÇÃO *IN SITU***

**Bagé  
2017**

**LUDIELE SIUCH DA SILVA DOMINGUES**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE  
ÓLEO DE SOJA (*Glycine max*) VIA TRANSESTERIFICAÇÃO *IN SITU***

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso de Engenharia de  
Energia da Universidade Federal do  
Pampa, como requisito parcial para  
obtenção do Título de Bacharel em  
Engenharia de Energia

Orientador: Luciano Vieceli Taveira

**Bagé  
2017**

**LUDIELE SIUCH DA SILVA DOMINGUES**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE  
ÓLEO DE SOJA (*Glycine max*) VIA TRANSESTERIFICAÇÃO *IN SITU***

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso de Engenharia de  
Energia da Universidade Federal do  
Pampa, como requisito parcial para  
obtenção do Título de Bacharel em  
Engenharia de Energia

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 15 de dezembro de 2017

Banca examinadora:

---

Dr. Luciano Vieceli Taveira  
Orientador  
UNIPAMPA

---

Dra. Tânia Regina de Souza  
UNIPAMPA

---

Dr. Alexandre Ferreira Galio  
UNIPAMPA

## AGRADECIMENTO

Agradeço aos meus pais, Claudio Dias Domingues e Lusete Siuch da Silva Domingues, pela dedicação e paciência, por investirem e acreditarem em mim até mesmo nos momentos em que eu duvidei de tudo. Por terem feito de tudo para que tudo sempre desse certo. Por me fazerem o que sou hoje, apontando meus erros e celebrando minhas vitórias, não me deixando desviar dos meus objetivos e sempre apoiando meus sonhos. Por serem o que são, fonte da minha força e inspiração.

À minha família, pelos momentos de alegria que compartilhamos. Por serem meu suporte e por trilharem comigo esta jornada.

A esta Universidade, lugar que me proporcionou as mais diversas experiências e que me permitiu conhecer e aprender a conviver com as pessoas e com as diferenças. Que me fez crescer não só como profissional, mas como ser humano.

Agradeço ao corpo docente do curso de Engenharia de Energia da Universidade Federal do Pampa, inclusive àqueles que hoje exercem sua profissão em outra universidade, pelo conhecimento compartilhado, pela preocupação e pelo tempo dedicado aos alunos. Um agradecimento especial ao meu orientador, Luciano Taveira, pelo incentivo e dedicação.

Aos meus colegas, aos que me presentearam com sua amizade, com momentos de descontração, com aquela “prova do semestre passado”... Àqueles que estiveram comigo desde o início, que conviveram de perto, que viram meu choro e riram comigo e que se tornaram verdadeiros companheiros. Edson Antônio Souza Bordin, te agradeço por cada “aventura” em que me acompanhaste.

Taiane Ferreira Chibiaque, obrigada por me ouvir e me ajudar a ser uma melhor versão de mim mesma.

Pablo Ricardo Fernandes Vidal, eu não poderia deixar de te agradecer por “apareceres” no meu caminho, me proporcionando ver a vida de uma outra perspectiva, me permitindo viver coisas novas e por estares ao meu lado nesta etapa. Por me trazeres a calma, pelos momentos de sossego, por simplesmente estares comigo neste momento e nos que virão.

Enfim, agradeço à vida que, com todo seu mistério, me concedeu a existência. Por cada oportunidade, cada passo dado e cada decisão tomada que me permitiram concluir esta etapa.

“O céu nos chama. Se não nos autodestruirmos, um dia vamos nos aventurar pelas estrelas.”

Carl Sagan

## RESUMO

O biodiesel é um combustível obtido através da transesterificação de óleos e gorduras na presença de um álcool e um catalisador. Tal processo pode ser feito com o óleo extraído da oleaginosa ou ainda através do contato direto da semente com o álcool, o qual é chamado de transesterificação *in situ*. Nesse contexto, o presente trabalho apresenta uma revisão dos principais métodos e materiais utilizados na produção de biodiesel, enfocando na transesterificação *in situ*, a qual é considerada uma técnica de segunda geração. No procedimento experimental, utilizou-se uma relação molar óleo:metanol:catalisador de 1:226:1,6 para catálise com hidróxido de sódio; para catálise com hidróxido de potássio, utilizou-se 5% em relação à massa de soja. Observou-se, no entanto, dificuldade na separação dos produtos após a reação. Foi feita a cromatografia de camada delgada, a fim de caracterizar a formação de biodiesel, obtendo-se resultado positivo para a formação de ésteres, apesar de que em pequena quantidade. Conclui-se que devem ser ampliadas as pesquisas sobre esse procedimento na obtenção de biodiesel, mas com a utilização de outras opções de oleaginosas, as quais podem ser exploradas devido à vasta gama destas encontradas no Brasil.

Palavras-chave: biocombustíveis; biodiesel; soja; transesterificação *in situ*.

## ABSTRACT

Biodiesel is a fuel obtained by transesterifying oils and fats in the presence of an alcohol and a catalyst. Such a process can be carried out with the oil extracted from the oilseed or by direct contact of the seed with alcohol, which is called *in situ* transesterification. In this context, the present work consists of a review of the main methods and materials used in the biodiesel production, focusing on *in situ* transesterification, which is considered a second-generation technique. In the experimental procedure, an oil:methanol:catalyst molar ratio of 1:226:1.6 was used for catalysis with sodium hydroxide; for catalysis with potassium hydroxide, 5% was used in relation to the mass of soybean. It was observed, however, difficulties on the separation of the products after the reaction. Thin layer chromatography was performed to characterize the formation of biodiesel, indicating a positive result for the formation of esters, although in a small amount. It is concluded that researches on this procedure to obtain biodiesel, but with the use of other options of oilseeds, that can be exploited due to the wide range of these found in Brazil, should be expanded.

Keywords: biofuels; biodiesel; soybeans; *in situ* transesterification.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de transesterificação de triglicerídeos.....	14
Figura 2 – Produção global de biodiesel e preços nominais do petróleo bruto, 2000-2016 .....	15
Figura 3 – Etapas da reação de transesterificação .....	18
Figura 4 – Processo de produção do biodiesel .....	20
Figura 5 – Preparação do metóxido de sódio.....	33
Figura 6 – Etapa reacional (experimento 1) .....	33
Figura 7 – Produto da reação (experimento 1) .....	34
Figura 8 – Etapa reacional (experimento 2) .....	35
Figura 9 – Produtos das reações dos experimentos 2 e 1 .....	35
Figura 10 – Produtos das reações dos experimentos 1 e 2 .....	36
Figura 11 – Resultados da CCD (da esquerda para a direita: óleo de soja; biodiesel padrão; biodiesel experimento 1 e biodiesel experimento 2) .....	37

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificação do biodiesel .....	26
Tabela 2 – Pesagem das sementes de soja.....	32
Tabela 3 – Rf's calculados a partir da CCD .....	37

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	11
2.	OBJETIVOS .....	13
2.1.	Objetivo Geral .....	13
2.2.	Objetivos Específicos.....	13
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	14
3.1.	O Biodiesel .....	14
3.1.1.	Vantagens e Desvantagens .....	16
3.2.	Transesterificação .....	17
3.3.	Transesterificação <i>in situ</i> .....	19
3.4.	Tipos de catálise.....	22
3.5.	Propriedades do Biodiesel.....	23
3.5.1.	Padrão de Qualidade do Biodiesel.....	25
4.	METODOLOGIA.....	28
4.1.	Preparação das Sementes de Soja .....	28
4.2.	Determinação dos Reagentes.....	28
4.3.	Experimento 1 .....	29
4.3.1.	Preparação do Metóxido de Sódio .....	29
4.3.2.	Reação de Transesterificação .....	30
4.4.	Experimento 2 .....	30
4.4.1.	Preparação do Metóxido de Potássio .....	30
4.4.2.	Reação de Transesterificação .....	30
4.5.	Cromatografia em Camada Delgada .....	30
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	32
5.1.	Preparação das Sementes de Soja .....	32
5.2.	Experimento 1 .....	32
5.2.1.	Preparação do Metóxido de Sódio .....	32

<b>5.2.2. Reação de Transesterificação .....</b>	<b>33</b>
<b>5.3. Experimento 2 .....</b>	<b>34</b>
<b>5.3.1. Reação de Transesterificação .....</b>	<b>34</b>
<b>5.4. Cromatografia em Camada Delgada .....</b>	<b>36</b>
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>39</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>40</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O aquecimento global tem origem no aumento progressivo das concentrações de gases do efeito estufa e suas consequências são as piores possíveis. A crescente demanda de energia, a contínua elevação do preço do barril de petróleo e as questões ambientais associadas a queima de combustíveis fósseis também têm contribuído para colocar a humanidade frente à necessidade de novas fontes energéticas. Diante dessas problemáticas, o biodiesel tem sido amplamente considerado para atender a esta diligência como um combustível sustentável, renovável e limpo, que tem potencial para substituir os combustíveis fósseis (MITTELBACH; REMSCHMIDT, 2004).

O biodiesel é um combustível não tóxico cujas emissões durante a combustão são significativamente menores quando comparadas com a combustão do diesel derivado de petróleo. Embora forneça uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel de petróleo, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque (CORRÊA; ARBILLA, 2006).

Sendo o Brasil um país de grande extensão territorial, este possui diversos tipos de oleaginosas que podem ser utilizadas para extração de óleo e produção de biodiesel. A soja (*Glycine max*) é considerada um alimento rico em proteínas e lipídios. Ela apresenta significativos teores de ácidos graxos insaturados, como o ácido linoleico (55,3%), o ácido oleico (23,6%) e o ácido linolênico (4,5%), além de ter um baixo teor de cinzas. Sua composição, juntamente com o fato de ocupar grande parte do território agrícola do Brasil, a torna uma das principais oleaginosas utilizadas para a produção de biodiesel (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2008). A competitividade com o mercado alimentício, entretanto, é uma das principais variáveis que impede o aumento de sua utilização para tal fim.

Dentre os métodos de transesterificação, tem-se destacado aquele em que o biodiesel é produzido diretamente da semente do vegetal, não sendo necessária a etapa de extração do óleo, como nos métodos convencionais. Tal método é denominado de transesterificação *in situ*, sendo este vantajoso porque reduz etapas de produção, consequentemente reduzindo custos, além de ser mais seguro, pois não são utilizados solventes orgânicos tóxicos e explosivos na extração de óleo.

Em suma, a utilização de combustíveis de fontes renováveis é uma solução sustentável para os problemas ambientais atuais, bem como para a demanda de

energia, além de ser uma alternativa rentável para os produtores das matérias primas utilizadas na produção de biocombustíveis.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a viabilidade da produção de biodiesel através da transesterificação *in situ* de sementes de soja (*Glycine max*) utilizando o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) como catalisador.

### **2.2. Objetivos Específicos**

Dentre os objetivos específicos deste trabalho, podem ser destacados os seguintes:

- I. Determinar os parâmetros e condições para a obtenção do biodiesel a partir dos resultados da literatura;
- II. Obter biodiesel a partir de sementes de soja via transesterificação *in situ*;
- III. Caracterizar a obtenção de biodiesel através de análise por cromatografia de camada delgada;
- IV. Determinar a viabilidade do processo de acordo com os resultados obtidos.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica a seguir é apresentado, estudado e discutido o atual estado da arte sobre o tópico, facilitando, dessa forma, o entendimento dos procedimentos experimentais e dos resultados obtidos.

#### 3.1. O Biodiesel

O biodiesel é uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, obtida da transesterificação de triglicerídeos (óleos e gorduras) com álcoois de cadeia curta (Figura 1), tendo como coproduto o glicerol (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Tendo como fontes os óleos vegetais, gorduras animais e óleos e gorduras residuais, o biodiesel é obtido através dos processos de transesterificação, formação de microemulsões ou pirólise, sendo o primeiro o mais utilizado.

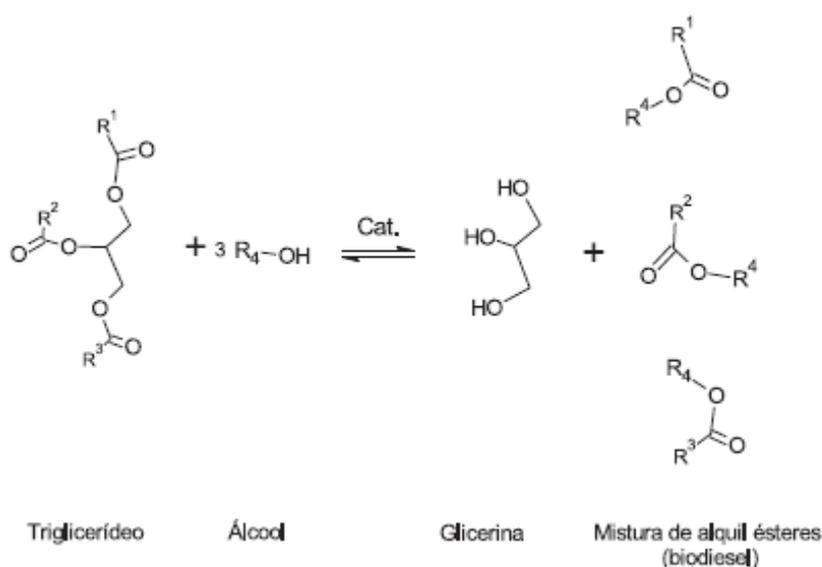


Figura 1 – Reação de transesterificação de triglicerídeos  
Fonte: LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009.

A produção global de biodiesel cresceu a uma taxa anual de aproximadamente 23% entre os anos de 2005 e 2015. A elevação do preço do petróleo aumentou a competitividade da indústria de biodiesel no mercado e vários países criaram e implementaram políticas apoiando o uso do biocombustível. Apesar de as tendências do mercado virem sofrendo reversão desde 2014, causando queda no preço do

petróleo, a produção global de biodiesel continua a aumentar, como pode ser observado na Figura 2.

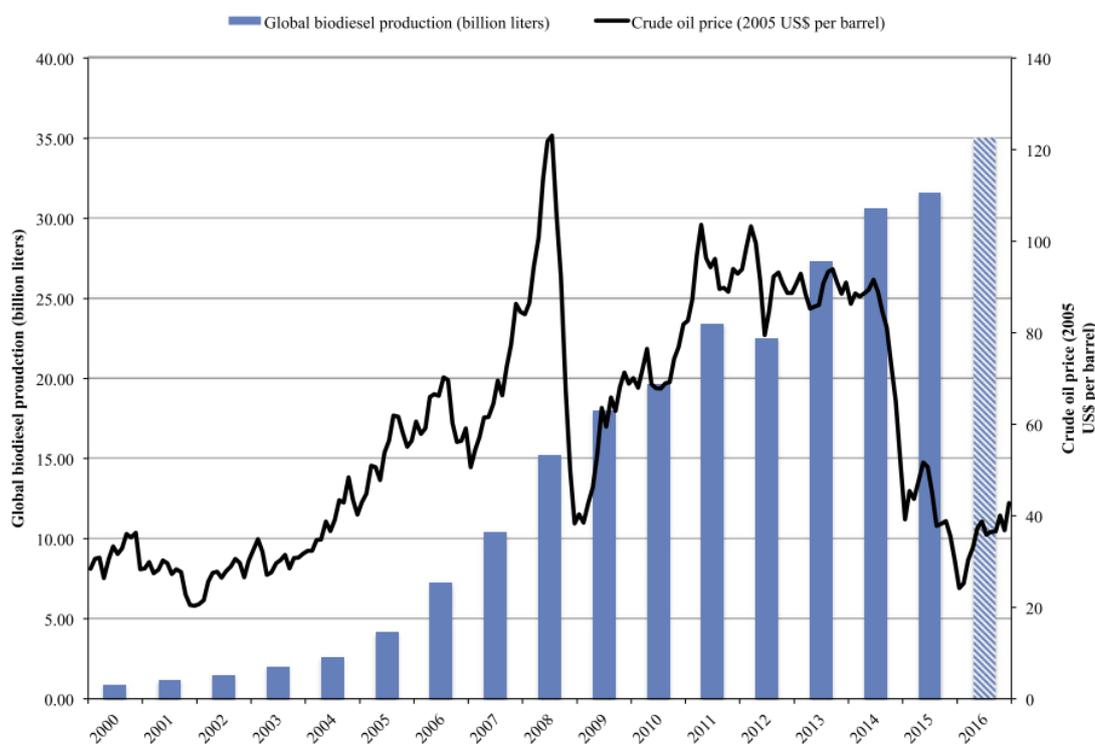


FIGURA 2 – Produção global de biodiesel e preços nominais do petróleo bruto, 2000-2016.

(Nota: produção estimada de biodiesel em 2016)

Fonte: NAYLOR e HIGGINS, 2017.

O Brasil produziu 4 bilhões de litros de biodiesel em 2015, representando 13% da produção mundial e perdendo apenas para os Estados Unidos, que produziu 15% do total (NAYLOR; HIGGINS, 2017).

Em 2004, o governo brasileiro implantou o Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB), incentivando a substituição parcial ou total do diesel mineral pelo biodiesel em veículos leves, caminhões, tratores e geradores. Tal substituição é legalmente estabelecida no país desde 2008, quando a mistura obrigatória era de 2% (KOHLHEPP, 2010). No início de 2017, o percentual obrigatório passou para 8%, abrindo espaço para a redução das importações de óleo diesel, favorecendo a agricultura familiar e o agronegócio (PORTAL BRASIL, 2017).

Ainda segundo Naylor e Higgins (2017), em 2015, o óleo de soja foi a principal matéria-prima utilizada na produção de biodiesel, representando 30% do total. Em seguida, tem-se o óleo de colza (*Brassica napus*) (25%) e o óleo de palma (*Elaeis*

*guineensis*) (18%), seguidos dos óleos vegetais reciclados (10%), gorduras animais (6%) e outros óleos vegetais/desconhecidos (11%).

### **3.1.1. Vantagens e Desvantagens**

Em comparação com o óleo diesel de petróleo, o biodiesel possui várias vantagens como maior ponto de inflamação, maior biodegradabilidade, menor toxicidade, sendo, portanto, mais benéfico ao meio ambiente. Uma das vantagens mais importantes é a capacidade de reduzir as emissões de CO<sub>2</sub>, já que este é reabsorvido no crescimento das plantas que fornecerão a matéria-prima (TEIXEIRA; TAOUIL, 2010). Além disso, reduz também as emissões de material particulado, SO<sub>x</sub>, hidrocarbonetos não queimados e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (KNOTHE, 2008).

O biodiesel proporciona maior lubricidade que o diesel mineral, devido à sua maior viscosidade, o que proporciona uma redução no desgaste das partes móveis do motor. Por outro lado, apresenta maior eficiência de queima, reduzindo significativamente a deposição de resíduos no interior do motor (LEUNG; KOO; GUO, 2006).

No entanto, o biodiesel também apresenta desvantagens, pois, apesar de ser um combustível renovável, tem sua capacidade de produção limitada, visto que as áreas agrícolas destinadas à produção das oleaginosas também têm de ser usadas para o setor alimentício. Além disso, o uso dos grãos para a produção do biodiesel pode acarretar em um aumento de preço nos produtos derivados destes (TEIXEIRA; TAOUIL, 2010). Ainda como desvantagens, pode-se citar o maior ponto de turvação, menor conteúdo energético (10% inferior ao diesel), e maiores emissões de NO<sub>x</sub> (KNOTHE, 2008).

Segundo Haas e Foglia (apud KNOTHE et al., 2005), o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais comestíveis não é economicamente competitivo com o combustível derivado de petróleo, visto que a matéria-prima lipídica possui um custo relativamente alto, constituindo até 85% do custo total de produção, superando o preço do combustível de petróleo, ainda que se utilize o óleo vegetal mais barato. Em busca da melhora da economia do biodiesel, têm-se buscado alternativas que

barateiem o custo total da produção, como matérias-primas alternativas e diferentes tipos de catálise e processos de transesterificação.

### 3.2. Transesterificação

A transesterificação consiste numa reação química dos óleos ou gorduras com o álcool comum (etanol) ou o metanol, estimulada por um catalisador, que pode ser ácido ou básico, homogêneo ou heterogêneo (TEIXEIRA; TAOUIL, 2010). Desse processo, obtêm-se ésteres etílicos ou ésteres metílicos de ácidos graxos, dependendo do álcool utilizado, constituindo a molécula de biodiesel. Pode-se dizer que as duas reações químicas são equivalentes, pois os dois ésteres resultantes possuem as mesmas propriedades como combustíveis. (PARENTE, 2003 apud TEIXEIRA; TAOUIL, 2010).

Dependendo da eficiência do processo de produção, podem surgir coprodutos como glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores de água. (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Entretanto, no Brasil, o biocombustível produzido só pode ser comercializado caso suas características finais atendam às especificações técnicas exigidas pela norma brasileira (Resolução ANP Nº 07/2008). Além da utilização em automóveis, o biodiesel também pode substituir combustíveis fósseis na geração de energia, sendo utilizado em caldeiras ou na geração de calor em processos industriais, por exemplo (MDA, 2007).

Mais detalhadamente, o processo consiste em uma sequência de três passos consecutivos, os quais são reações reversíveis. Primeiramente, diglicerídeo é obtido a partir dos triglicerídios; monoglicerídeo é produzido a partir do diglicerídeo e, finalmente, a glicerina é obtida a partir dos monoglicerídios. Ésteres são produzidos em todas as etapas. Apesar de a relação estequiométrica entre álcool e óleo ser de 3:1, tem-se observado ser mais apropriado utilizar um excesso de álcool de modo a induzir a reação na direção do produto desejado (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007). A Figura 3 apresenta o detalhamento da reação de transesterificação.

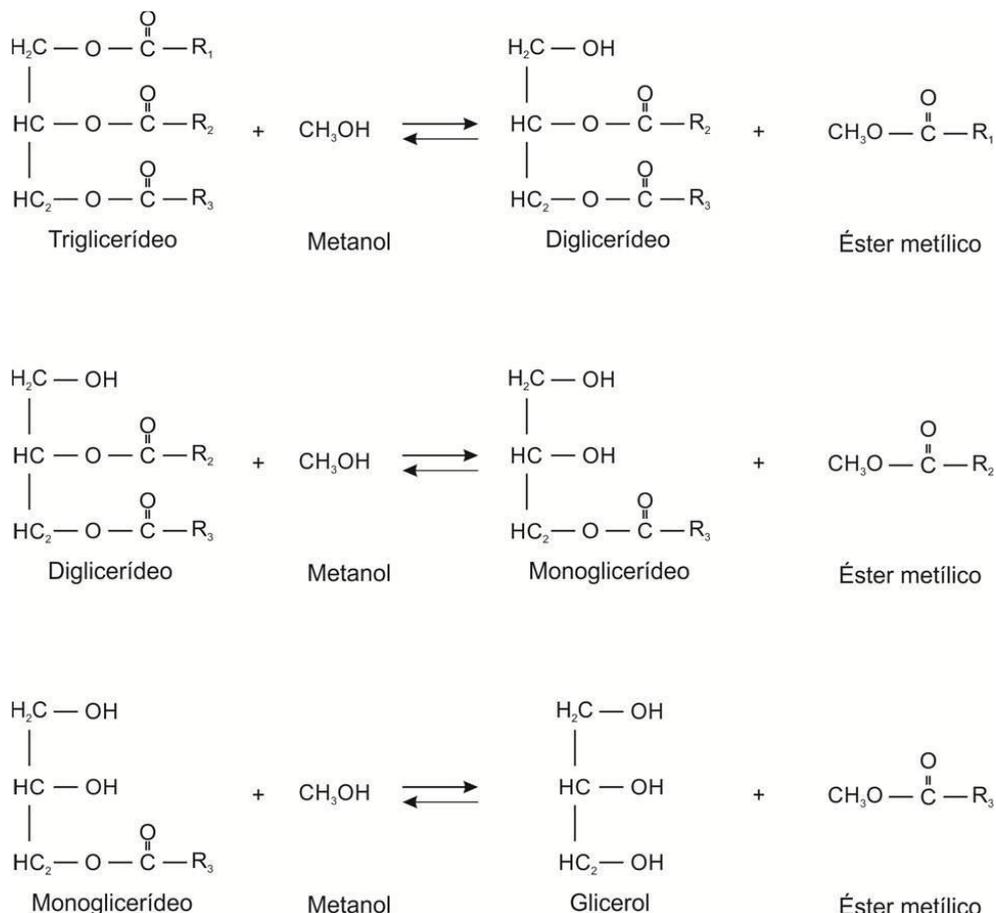


Figura 3 – Etapas da reação de transesterificação

Fonte: ALMEIDA, 2016.

Dentre os álcoois empregados na transesterificação de óleos e gorduras, a reação ocorre preferencialmente com álcoois de baixa massa molecular, como propanol, butanol, álcool amílico, metanol e etanol, sendo os dois últimos os mais utilizados. O metanol é amplamente aplicado na produção em escala comercial, além de ser mais reativo, reduzindo o tempo de reação e podendo reagir em temperaturas menores. Além disso, possui vantagens físicas e químicas, como sua polaridade, o fato de ser um álcool de cadeia mais curta, reagir rapidamente com o triacilglicerídeo, dissolver facilmente o catalisador básico e permitir a separação simultânea do glicerol (MA; HANNA, 1999). O etanol tem produção consolidada no Brasil, é menos tóxico e renovável, além de produzir biodiesel com maior número de cetano e lubricidade. Por outro lado, o etanol promove uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando sua separação (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Apesar de outros álcoois de cadeia curta como o propanol, butanol e o isopropanol também serem boas opções, seu custo mais elevado os tornam menos

utilizados. O metanol é geralmente preferido devido às suas características físicas e químicas, que fazem a reação com triglicerídeos ser mais rápida e também o tornam facilmente dissolúvel em NaOH (MUSA, 2016). A renovabilidade do etanol tem sugerido vantagens, devido a este ser menos tóxico, apesar de ser mais caro e menos reativo que o metanol (HAMEED; LAI; CHIN, 2009). Além disso, a remoção de álcoois como o etanol ou isopropanol, quando utilizados na produção de biodiesel, é mais difícil, pois os álcoois formam um azeótropo com água (VAN GERPEN, 2005). A presença de álcool afeta a qualidade do biodiesel, pois diminui a sua viscosidade, densidade e também seu ponto de chama.

Várias condições da reação de transesterificação afetam a produção de biodiesel. Borges et al. (2014) conduziram as rotas etílica e metílica, utilizando dois diferentes protocolos, avaliando como as variáveis tempo, velocidade de agitação, relação molar álcool/óleo, tipo e porcentagem de catálise e temperatura afetaram o processo de produção de biodiesel a partir do óleo de soja. O maior rendimento de biodiesel obtido utilizando o etanol como solvente foi de 60 minutos de reação, com agitação a 100 rpm, utilizando uma relação molar etanol/óleo de 12:1, utilizando etóxido de potássio como catalisador (0,2%) a uma temperatura de 35°C. Utilizando o metanol, o melhor rendimento foi obtido em 30 minutos de reação, com uma relação molar de metanol/óleo de 6:1, na mesma velocidade de agitação e com o mesmo tipo e porcentagem de catalisador utilizado na rota etílica, a uma temperatura de 55°C.

### **3.3. Transesterificação *in situ***

A Figura 4 apresenta o diagrama do processo de produção do biodiesel. Pode-se observar que o processo convencional só difere da transesterificação *in situ* em relação à preparação da matéria prima. Enquanto no método convencional o óleo é extraído através de prensagem ou por solvente, para a transesterificação *in situ* é necessária apenas a moagem dos grãos. Além disso, em ambos os processos é possível fazer a recuperação do álcool através da desidratação e também o tratamento da glicerina através da destilação. A purificação dos ésteres é uma etapa importante no processo e deve ser realizada, a fim de se obter um biodiesel da melhor qualidade possível.

A transesterificação *in situ* difere da reação convencional pelo fato de que o material oleaginoso entra em contato direto com o álcool acidificado ou alcalinizado,

ao invés da reação ser feita com o álcool e o óleo previamente extraído. Ou seja, a extração e a transesterificação ocorrem simultaneamente, o álcool atua como um solvente na extração e um reagente de esterificação. Este processo pode eliminar o custo associado à extração do solvente e limpeza do óleo, simplificando os passos na produção do éster e resultando numa diminuição do custo do produto (HINCAPIÉ; MONDRAGÓN; LÓPEZ, 2011).

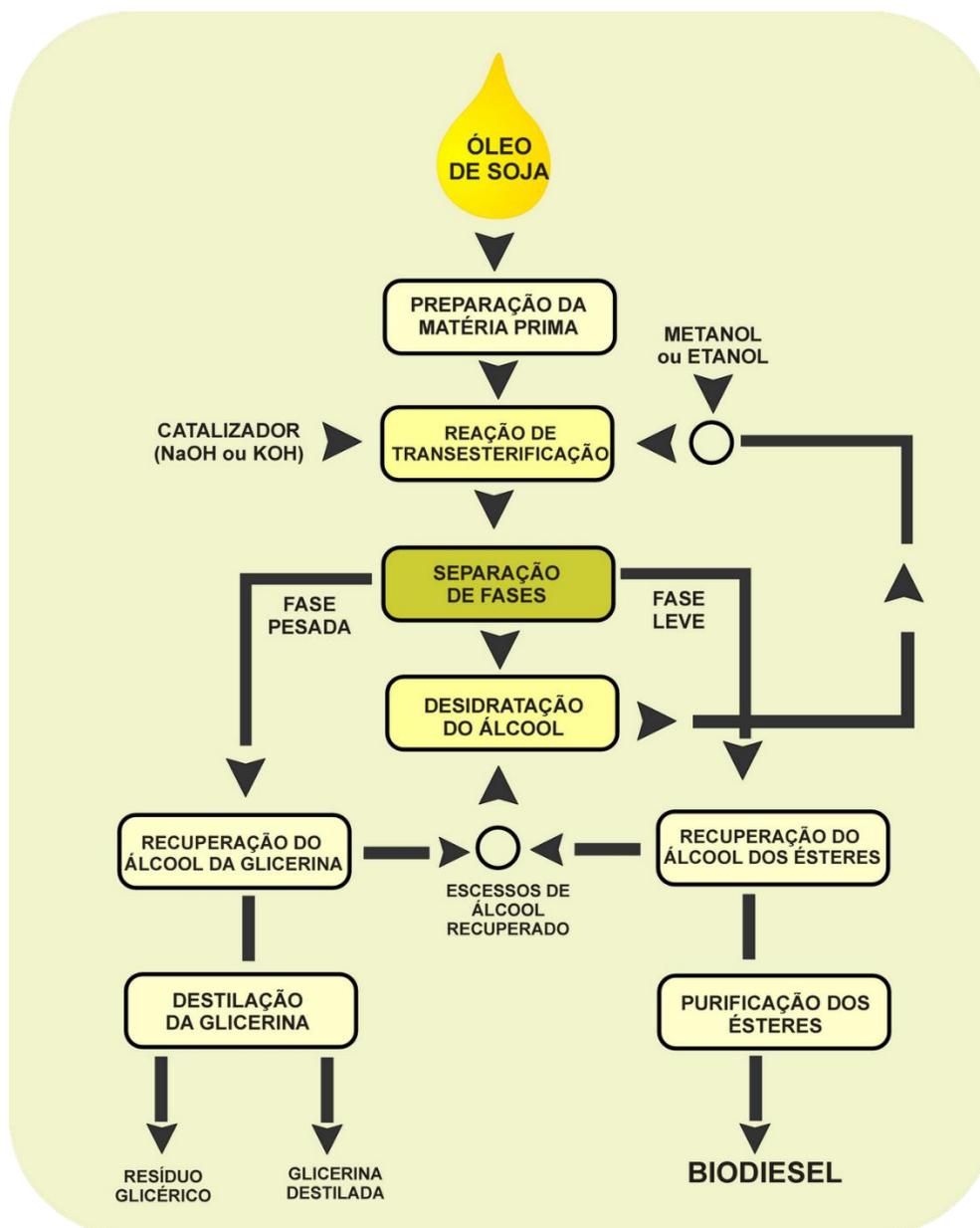


Figura 4 – Processo de produção de biodiesel

Fonte: Caldas (2010)

Segundo Harrington e D'Arcy-Evans (1985), a transesterificação *in situ* pode ser vantajosa por vários motivos. Dentre eles, destaca-se o fato de ser possível aproveitar o conteúdo lipídico da casca das sementes para a produção de ésteres. Em seu experimento, obtiveram-se rendimentos de ésteres melhores do que aqueles obtidos do tratamento do óleo pré-extraído, tanto qualitativamente quanto quantitativamente. Os autores atribuíram o resultado à maior acessibilidade do óleo na semente, consequência do meio ácido da reação.

Hincapié, Mondragón e López (2011) observaram que, apesar de ser possível a produção do biodiesel a partir de sementes de mamona via transesterificação *in situ*, os resultados obtidos através do processo convencional foram melhores. Kildiran, Yücel e Turkey (1996) concluíram em seu experimento que um aumento da temperatura e do tempo de reação, a diminuição do tamanho da partícula de grão de soja e do conteúdo de água do etanol são fatores que aumentam a pureza dos produtos. Infere-se que as características da amostra devem ser consideradas para decidir qual é o melhor solvente, se é necessária a utilização de um processo para retirar água das amostras e o melhor tipo de catálise (CARRAPISO; GARCÍA, 2000).

Os efeitos dos parâmetros do processo no rendimento e nas taxas de conversão e reação para a transesterificação *in situ* diferem substancialmente da transesterificação convencional devido à dependência simultânea da extração e da reação. Parâmetros como a concentração de catalisador, temperatura e tamanho de partícula interferem na taxa de formação de ésteres, enquanto o rendimento de equilíbrio é afetado principalmente pela razão molar de solvente/óleo (ZAKARIA; HARVEY, 2012).

Haas et al. (2004) utilizaram soja em flocos em seu experimento, alegando que, como a casca da soja não contém óleo, sua retirada aumenta o conteúdo de óleo da amostra. Em seu experimento, concluiu-se que, a 60°C, as condições que levaram a uma maior produção de ésteres metílicos de ácidos graxos com baixa contaminação por ácidos graxos livres e triacilgliceróis para 5g de soja em flocos foram: de 12 a 25mL de metanol, uma concentração de NaOH entre 0,1 e 0,2 N e um tempo de reação de aproximadamente 6h.

Haas e Scott (2006) reportaram que a secagem do substrato anterior à transesterificação causou uma redução de 60% do metanol e 56% do NaOH requeridos para atingir a máxima produção de ésteres. Os flocos de soja foram secos

em uma estufa de convecção por gravidade a 77°C, temperatura escolhida a fim de evitar danos aos flocos ou ao seu conteúdo lipídico. Os flocos, inicialmente com um teor de umidade de 7,4%, após a secagem atingiram uma média de 0,8% de umidade.

Zakaria e Harvey (2012) estudaram o efeito da umidade da semente de colza (*Brassica napus*) na reação de transesterificação *in situ*, secando a amostra em um forno a 104°C até que atingissem um peso constante. Concluiu-se que, caso o teor de umidade da oleaginosa seja menor que 6,7%, o processo não é adversamente afetado e a etapa de secagem pode ser excluída, gerando economia no processo.

### 3.4. Tipos de catálise

A reação de transesterificação pode ser realizada na presença de catalisadores ácidos, básicos ou ainda enzimáticos. Os mais empregados são os catalisadores homogêneos alcalinos como KOH e NaOH, visto que promovem rendimentos superiores a 98% e um processo menos corrosivo do que o de catálise ácida, apesar de serem mais sensíveis à presença de água. Algumas pesquisas têm mostrado rendimentos satisfatórios na utilização de hidróxidos de sódio e de potássio, o que tem aumentado sua utilização (LOTERO et al., 2005). Dentre os catalisadores ácidos, os mais utilizados são o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico e os ácidos sulfônicos. Os catalisadores homogêneos básicos como o hidróxido de potássio têm sido muito utilizados na indústria principalmente pelo seu baixo custo e alta atividade catalítica obtendo máxima conversão em tempo mínimo, dentre outras razões (BORGES et al., 2014). Quanto à razão molar, 6:1 para o metanol e 9:1 para o etanol é recomendada para o processo convencional de obtenção de biodiesel (MUSA, 2016).

Segundo Canakci e Van Gerpen (1999), a produção de biodiesel usando óleos residuais, como, por exemplo, óleo de fritura, não é viável por catálise alcalina, visto que estes contêm quantidades significativas de ácidos graxos livres que, ao reagir com o catalisador, produzem sabões, que dificultam a separação do éster e da glicerina. Anteriormente, Nye et al. (1983 apud CANAKCI; GERPEN, 1999) demonstraram que é possível produzir ésteres metílicos de óleo de fritura utilizando um catalisador ácido.

Vicente, Martínez e Aracil (2004) compararam a produção de biodiesel utilizando quatro diferentes catalisadores homogêneos: hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio e metóxido de potássio. O rendimento do biodiesel

obtido foi maior que 98% com os catalisadores metóxidos, contra 85,9 e 91,67% de rendimento com os hidróxidos de sódio e potássio, respectivamente, sendo que o hidróxido de sódio reagiu mais rapidamente. No entanto, os catalisadores metóxidos são mais caros e mais difíceis de manipular devido a sua higroscopicidade.

Apesar de a catálise homogênea ser mais utilizada, estudos recentes têm desenvolvido vários catalisadores heterogêneos para a produção de éster metílico de ácido graxo como óxidos de metais alcalino-terrosos, vários compostos de metal alcalino suportados em alumina ou zeólita (CANTRELL et al., 2005; SUPPES et al., 2004; TSUJI et al., 1994; XIE; PENG; CHEN, 2006). Sua utilização simplifica e economiza o pós-tratamento dos produtos (separação e purificação). Além disso, verificou-se que o uso de catálise heterogênea não produz sabões na neutralização dos ácidos graxos livres e na saponificação de triglicerídeos (VICENTE et al., 1998 apud VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2004), apresentando altas conversões e cinéticas semelhantes aos homogêneos (KIM et al., 2004).

Em seu experimento, Gama, San Gil e Lachter (2010) compararam a produção de biodiesel de sementes de girassol (*Helianthus annuus*) através da transesterificação *in situ* via catálise homogênea e heterogênea. Foram utilizados os catalisadores  $K_2CO_3$  e KOH em meio homogêneo e  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$  em meio heterogêneo, obtendo conversão total de triacilgliceróis em ésteres metílicos em ambos os casos.

### 3.5. Propriedades do Biodiesel

Dentre as propriedades físicas e químicas do biodiesel, pode-se destacar:

- I. número de cetano e calor de combustão do biodiesel;
- II. viscosidade do biodiesel;
- III. propriedades a baixas temperaturas e desempenho do biodiesel;
- IV. estabilidade à oxidação do biodiesel;
- V. lubricidade do biodiesel e biodegradabilidade;
- VI. demandas químicas e biológicas de oxidação;
- VII. toxicidade do biodiesel.

O índice de cetano descreve a qualidade de ignição do combustível. Quanto maior esse índice, maior a facilidade com que o combustível inflama quando injetado dentro do motor e mais eficiente é a combustão, reduzindo o consumo e as emissões indesejadas.

A viscosidade é a medida da resistência ao escoamento dos combustíveis. Segundo Knothe et al. (2005), a redução na viscosidade é a principal razão pela qual os ésteres alquílicos dos óleos são utilizados como combustível e não os óleos puros. Apesar de a viscosidade do biodiesel (2,5 a 5,5 mm<sup>2</sup>/s) ser levemente maior que a do diesel mineral (2,0 a 5,0 mm<sup>2</sup>/s), ela é consideravelmente menor do que a dos seus óleos e gorduras originais, a exemplo do óleo de soja, que apresenta viscosidade de aproximadamente 63,5 mm<sup>2</sup>/s (ANP, 2012). A baixas temperaturas, ocorre um aumento da viscosidade, afetando a fluidez do combustível.

O desempenho do biodiesel a baixas temperaturas pode afetar sua viabilidade comercial. O resultado de testes de campo sobre o desempenho do combustível a baixas temperaturas, entre 0 e 2°C, evidenciou que o emprego de ésteres metílicos de óleo de soja como biodiesel aumenta a ocorrência de problemas de desempenho (DUNN, 2006 apud ALMEIDA, 2016), visto que os ésteres metílicos saturados sofrem nucleação e formam cristais, causando entupimentos e falhas no motor. O ponto de fluidez é a variável que determina a temperatura em que tal aglomeração de cristais está disseminada o suficiente para permitir o livre escoamento de fluido.

A estabilidade do biodiesel está também relacionada com a posição e grau das insaturações da cadeia carbônica dos alquilésteres, o que varia de acordo com a origem da matéria-prima. Durante longos períodos de armazenamento, fatores como a presença de ar, calor, traços de metais e peróxidos alteram a estabilidade do biodiesel à oxidação. Aditivos antioxidantes são soluções que podem aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel (ALMEIDA, 2016).

Segundo Schumacher (2006 apud ALMEIDA, 2016), “A lubricidade é a habilidade de reduzir a fricção entre superfícies sólidas em movimento relativo”. Ao contrário do que se pensava, pesquisas sugeriram que a lubricidade do combustível não é consequência de sua viscosidade, e sim de teores de componentes como substâncias policíclicas aromáticas que contêm enxofre, oxigênio e nitrogênio. À medida que o refino do combustível reduz o teor de enxofre deste, a lubricidade é também reduzida. Tendo o biodiesel uma lubricidade superior à do diesel de petróleo, passou-se, então, a adotá-lo como aditivo lubrificante.

A biodegradabilidade é um processo que reduz o volume dos contaminantes, transformando-os em produtos não tóxicos, minimizando os riscos à saúde pública e ao meio ambiente. O biodiesel é mais facilmente degradado do que os derivados de petróleo, pois consiste de cadeias de hidrocarbonetos na forma de éster com dois átomos de oxigênio ligados a dois radicais orgânicos, tornando-o biologicamente ativo. Sua toxicidade, portanto, é consideravelmente mais baixa do que a do diesel de petróleo, por ser praticamente livre de enxofre e aromáticos, além de vir de uma fonte biodegradável (PETERSON; MÜLLER, 2006).

### **3.5.1. Padrão de Qualidade do Biodiesel**

Para que um combustível possa ser comercializado, deve-se garantir a sua qualidade. As suas características físicas e químicas influem em aspectos como: a possibilidade de corrosão nos tanques de armazenamento, a segurança no seu manuseio, a toxicidade, o possível desgaste de componentes do motor (o que influencia no seu desempenho e consumo) e as emissões de poluentes (DE QUADROS et al., 2011). Sendo assim, são estabelecidas normas e protocolos que especificam rigorosamente a qualidade do combustível, controlando desde a qualidade da matéria prima, até o produto final e suas condições de estocagem. Para o biodiesel, no Brasil, essas especificações são feitas através do regulamento técnico estabelecido pela Resolução ANP N°7 de 19/03/2008.

Os limites estabelecidos pela ANP para a caracterização do biodiesel são apresentados na tabela 1, a seguir:

Tabela 1 – Especificação do biodiesel

Característica	Unidade	Limite
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
Contaminação total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100
Teor de éster, mín	% massa	96,5
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,05
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02
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 de Cetano	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	5 <sup>(1)</sup>
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,8
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,2
Triacilglicerol	% massa	0,2
Metanol e/ou Etanol, máx.	g/100g	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	H	6

(1) Limite máximo para os meses de maio a setembro na região sul.

Fonte: Adaptado de ANP (2012).

Alguns parâmetros específicos, como a densidade, o número de cetano e o enxofre total, dependem principalmente da origem do óleo e não são influenciados pelos métodos empregados na produção e purificação do biodiesel. O ponto de fulgor

e a viscosidade, no entanto, dependem do conteúdo de metanol e de triglicerídeos não reagidos, respectivamente (MITTELBAACH, 1996).

Os compostos inorgânicos como Fósforo, Enxofre, Cálcio, Potássio, etc. estão presentes nos catalisadores utilizados na produção do biodiesel, bem como em outras etapas do processo como lavagem do produto para purificação e podem até mesmo ser provenientes das sementes oleaginosas. Esses compostos podem propiciar a formação de sabões insolúveis que se depositam nos filtros dos veículos, além de reduzirem a eficiência dos catalisadores veiculares. A presença de compostos orgânicos (glicerol livre e total, mono-, di- e triacilgliceróis) no biodiesel pode gerar emissões indesejadas, além de formar depósitos e causar entupimento nos bicos injetores (DE QUADROS et al., 2011).

Os ensaios laboratoriais feitos para determinar as características e a qualidade do biodiesel devem ser regidos pelos procedimentos e técnicas estabelecidas pela ABNT e também pelas normas internacionais da ASTM, ISO e CEN, conforme indicado pela resolução da ANP (ANP, 2008).

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Preparação das Sementes de Soja

Foi obtida, através de doação, uma quantidade de aproximadamente de 1kg de sementes de soja *in natura*, a partir da qual foram separadas as sementes quebradas e/ou manchadas, bem como pedras e outras impurezas indesejadas.

Primeiramente, foi pesada uma amostra de 100,41g de sementes de soja, a qual foi colocada em estufa a 70°C durante 6h para retirada de umidade e estocada em dessecador até o dia seguinte. Um procedimento semelhante foi realizado por Haas e Scott (2006), conforme citado anteriormente na revisão bibliográfica. As sementes foram utilizadas com casca, já que a retirada desta sem um equipamento específico se torna difícil. A temperatura da estufa foi escolhida de modo a evitar a deterioração da amostra ou alteração das suas propriedades.

No primeiro experimento, utilizou-se 50,14g de soja não triturada. Triturou-se a soja restante para utilização no segundo experimento.

### 4.2. Determinação dos Reagentes

Analisando a bibliografia pesquisada, escolheu-se, para os experimentos de transesterificação *in situ* de sementes de soja, uma relação molar de óleo:metanol de 1:226, conforme as condições ótimas determinadas por Haas et al. (2004). Foram testadas catálises distintas nos experimentos: relação molar entre o teor de óleo contido na amostra e o hidróxido de sódio de 1:1,6 e hidróxido de potássio a 5% m/m em relação à massa de soja.

Segundo Haas et al. (2004), a soja possui um teor de óleo de aproximadamente 19%. A partir desse dado, infere-se que, em uma amostra de 50g de soja, tem-se 9,5g de óleo. Assim, a massa de KOH a ser utilizada corresponde a 5% desse valor, ou 0,475g.

Segundo Froehner e Leithold (2007), a massa molar do óleo de soja ( $MM_{\text{óleo-soja}}$ ) é aproximadamente 874,8 g/mol. Sendo assim, pode-se calcular o volume de metanol a ser utilizado, conforme a razão molar escolhida, a partir das equações 1 a 3:

$$n_{\text{óleo\_soja}} = \frac{m_{\text{óleo\_soja}}}{MM_{\text{óleo\_soja}}} \quad (1)$$

$$n_{\text{MetOH}} = 226 \cdot n_{\text{óleo\_soja}} \quad (2)$$

$$V_{\text{MetOH}} = \frac{MM_{\text{MetOH}} \cdot n_{\text{MetOH}}}{\rho_{\text{MetOH}}} \quad (3)$$

Onde:

$m_{\text{óleo\_soja}}$  = massa de óleo de soja em 50g de sementes (9,5g);

$n_{\text{óleo\_soja}}$  = número de mols de óleo de soja (calculado: 0,01086 mol);

$n_{\text{MetOH}}$  = número de mols de metanol (calculado: 2,4543 mol);

$MM_{\text{MetOH}}$  = massa molar do metanol (32,04 g/mol);

$\rho_{\text{MetOH}}$  = massa específica do metanol (0,79 g/cm<sup>3</sup>);

Assim, o volume de metanol calculado foi de 99,5389 mL.

A massa de NaOH ( $m_{\text{NaOH}}$ ) foi calculada através das equações 4 e 5:

$$n_{\text{NaOH}} = 1,6 \cdot n_{\text{óleo\_soja}} \quad (4)$$

$$m_{\text{NaOH}} = MM_{\text{NaOH}} \cdot n_{\text{NaOH}} \quad (5)$$

Onde:

$n_{\text{NaOH}}$  = número de mols de NaOH (calculado: 0,01737 mol);

$MM_{\text{NaOH}}$  = massa molar do NaOH (39,997 g/mol).

Assim, a massa de hidróxido de sódio calculada foi de 0,6947g.

## 4.3. Experimento 1

### 4.3.1. Preparação do Metóxido de Sódio

A preparação do metóxido de sódio foi realizada segundo o procedimento descrito por Geris et al. (2007). Primeiramente, ligou-se a chapa de aquecimento a uma temperatura de 45°C, aguardando até que a temperatura fosse atingida. Em um béquer, colocou-se 100mL de metanol e 0,7g de hidróxido de sódio, valores

aproximados a partir do calculado. A solução foi posta para aquecimento com agitação constante, até que a completa dissolução do NaOH fosse observada.

#### **4.3.2. Reação de Transesterificação**

Após a preparação do metóxido, transferiu-se este e a primeira amostra de soja a um balão de fundo redondo de 250mL conectado a um condensador. Aqueceu-se o conteúdo em uma manta de aquecimento a 60°C durante aproximadamente 4 horas.

Ao final da reação, foi realizada uma filtragem a vácuo para separar as sementes do produto da reação, o qual foi transferido a um funil de decantação, onde permaneceu até o dia seguinte.

### **4.4. Experimento 2**

#### **4.4.1. Preparação do Metóxido de Potássio**

A preparação do metóxido de potássio foi realizada através do mesmo procedimento realizado para preparação do metóxido no primeiro experimento, utilizando-se 100mL de metanol e 0,5g de hidróxido de potássio, valores aproximados a partir do calculado. A solução foi posta para aquecimento com agitação constante, até que a completa dissolução do KOH fosse observada.

#### **4.4.2. Reação de Transesterificação**

Após a preparação do metóxido, transferiu-se este e a segunda amostra de soja a um balão de fundo redondo de 250mL conectado a um condensador. Aqueceu-se o conteúdo em banho-maria a 60°C durante aproximadamente 4 horas. Ao final da reação, filtrou-se o produto a fim de separar a fase sólida (soja triturada) da fase contendo o biodiesel.

### **4.5. Cromatografia em Camada Delgada**

Para caracterizar a formação (ou não) de biodiesel, optou-se por realizar um processo de cromatografia em camada delgada, que consiste na separação dos

constituintes de uma mistura de acordo com as interações intermoleculares de cada um deles com o eluente e o adsorvente utilizado (COLLINS; BRAGA; BONATO, 1997).

Foram preparadas quatro placas cromatográficas de sílica, identificando-se cada uma com a mistura correspondente a ser eluída (óleo, biodiesel padrão, biodiesel experimento 1 e biodiesel experimento 2). Com a ajuda de um capilar, semeou-se uma gota de cada amostra em sua placa correspondente. Como eluente, foi utilizada uma mistura de éter de petróleo, éter etílico e ácido acético, em proporção 80:20:1, conforme Froehner e Leithold (2007), a qual foi colocada em um béquer tampado com vidro de relógio, servindo como cuba cromatográfica. Colocou-se, então, cada uma das placas na cuba e aguardou-se a eluição, retirando-as ao final e revelando as manchas em uma câmara de lodo, para melhor visualização. Por fim, calculou-se o  $R_f$  de cada uma das manchas observadas.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Preparação das Sementes de Soja

A Tabela 2 apresenta o resultado das pesagens realizadas durante a preparação das sementes de soja.

Tabela 2 – Pesagem das sementes de soja

Massa inicial de sementes de soja	100,637 g
Massa de soja após 2h de estufa	99,324 g
Massa de soja após 4,5h de estufa	97,978 g
Massa de soja após 6h de estufa	97,521 g

Nota-se que houve uma considerável diminuição da umidade das sementes (aproximadamente 3g). Nas últimas horas de estufa a perda de umidade começou a diminuir, portanto o tempo de estufa escolhido foi satisfatório.

### 5.2. Experimento 1

#### 5.2.1. Preparação do Metóxido de Sódio

Durante a preparação do metóxido, observou-se uma demora na dissolução do NaOH. Mesmo com agitação vigorosa, após transcorridos vários minutos, ainda restavam pequenos flocos de NaOH. A Figura 5 mostra a reação em andamento.



Figura 5 – Preparação do metóxido de sódio  
Fonte: Autor (2017)

### 5.2.2. Reação de Transesterificação

Após transcorridos alguns minutos, observou-se a mudança na coloração da solução para um amarelado claro, evidenciando a ocorrência da reação. Durante o processo, controlou-se a temperatura da chapa através de um termômetro, porém não foi possível mantê-la completamente constante. A Figura 6 mostra a etapa de reação em andamento.



Figura 6 – Etapa reacional (experimento 1)  
Fonte: Autor (2017)

Durante a decantação, não foi observada uma separação de fases, como pode ser observado na Figura 7. Recolheu-se o produto, armazenando-o em um recipiente de vidro para posterior análise em cromatografia.



Figura 7 – Produto da reação (experimento 1)  
Fonte: Autor (2017)

### 5.3. Experimento 2

#### 5.3.1. Reação de Transesterificação

A preparação do metóxido de potássio ocorreu sem problemas. Para o segundo experimento, a transesterificação foi feita utilizando um balão em banho-maria, de forma que pudesse ser utilizado o agitador magnético e também um condensador.

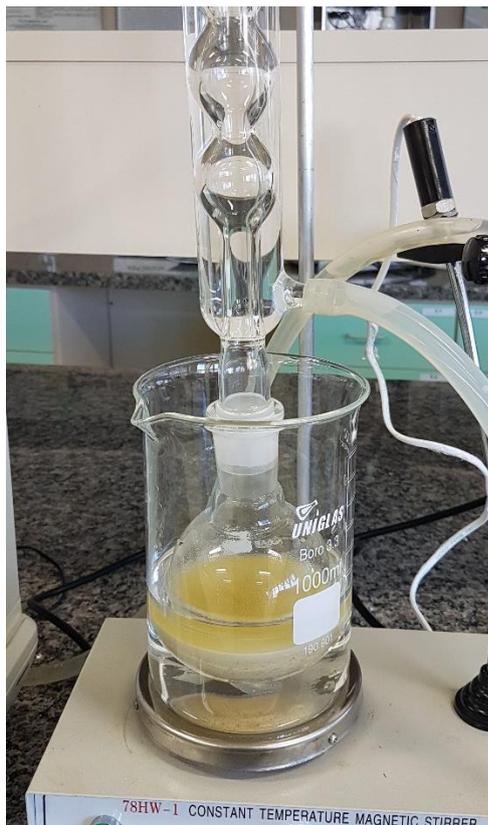


Figura 8 – Etapa reacional (experimento 2)  
Fonte: Autor (2017)

Durante o experimento, notou-se que a soja, por ser mais pesada, depositava-se no fundo do balão mesmo com agitação. Aumentando-se a velocidade, a soja se incorporava aos reagentes, mas em seguida voltava a se depositar no fundo do balão. Novamente, não houve separação de fases. O produto do segundo experimento apresentou coloração mais escura e turva do que o do primeiro, como pode-se ver na Figura 9. Tal fato pode indicar a separação do glicerol, ainda que em pouca quantidade, não tendo se depositado de maneira visível.



Figura 9 – Produtos das reações dos experimentos 2 e 1  
Fonte: Autor (2017)

Ambos os produtos foram armazenados durante vários dias antes de ser realizada a cromatografia. No entanto, observou-se uma grande perda de volume e aumento de turbidez no produto do experimento 2 (Figura 10), tendo este ficado armazenado durante 17 dias ao abrigo de luz.



Figura 10 – Produtos das reações dos experimentos 1 e 2  
Fonte: Autor (2017)

O volume final dos produtos foi medido, sendo 56,25 mL o do experimento 1 e 25 mL o do experimento 2. O volume inicial não foi medido; no entanto, pode-se estimar uma perda de volume de aproximadamente 45%, a qual pode ser atribuída à evaporação do metanol que não reagira no experimento.

Também foram utilizadas fitas de medição de pH, obtendo-se pH 11 para o experimento 1 e pH 7 para o experimento 2.

#### **5.4. Cromatografia em Camada Delgada**

A Figura 11 apresenta os resultados da eluição; na tabela 3, os R<sub>f</sub>'s calculados para cada mancha revelada, de acordo com a numeração contida na Figura 10.

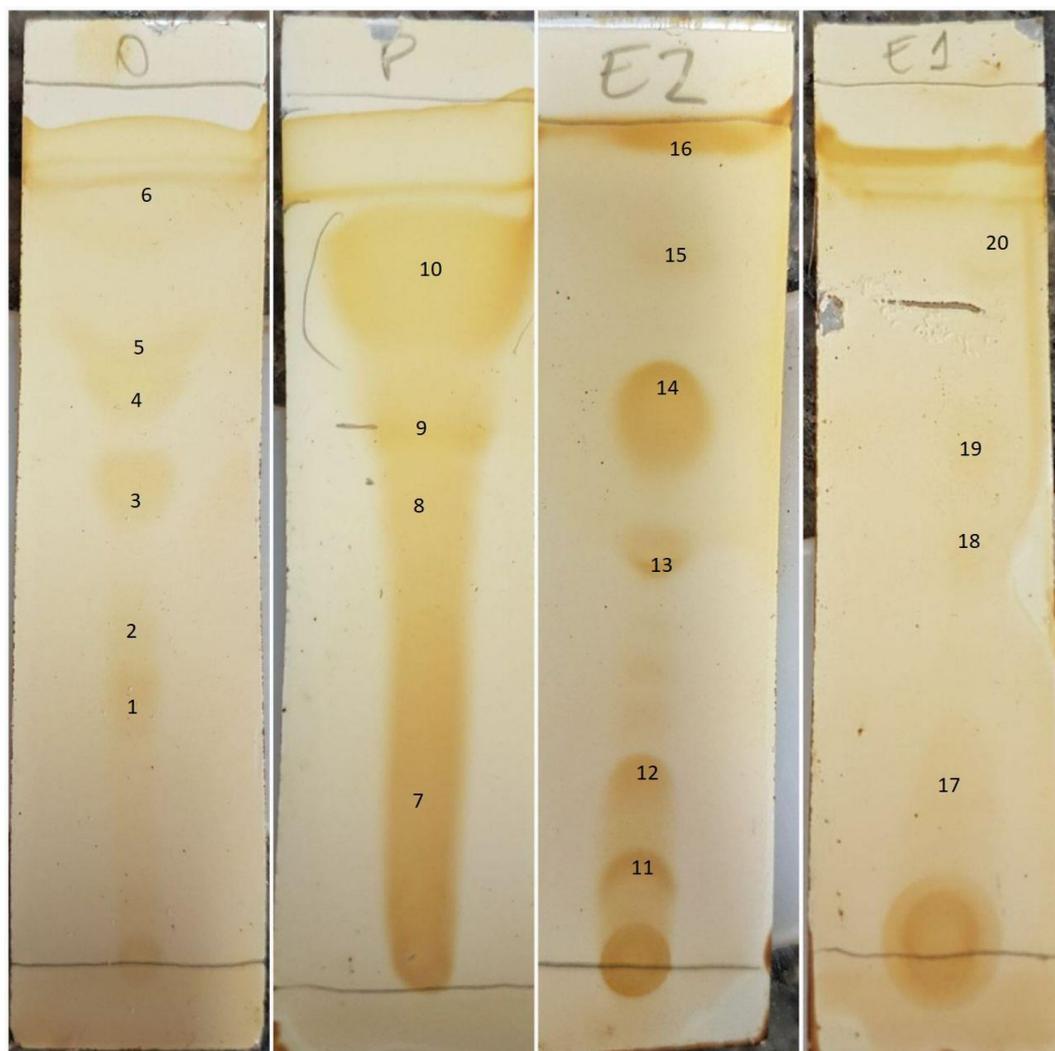


Figura 11 – Resultados da CCD (da esquerda para a direita: óleo de soja (O); biodiesel padrão(P); biodiesel experimento 1 (E1) e biodiesel experimento 2 (E2))  
Fonte: Autor (2017)

Tabela 3 – Rf's calculados a partir da CCD

O	Rf	P	Rf	E2	Rf	E1	Rf
1	0,29	7	0,25	11	0,13	17	0,24
2	0,39	8	0,52	12	0,24	18	0,52
3	0,54	9	0,64	13	0,45	19	0,63
4	0,67	10	0,80	14	0,69	20	0,81
5	0,72			15	0,84		
6	0,87			16	0,96		

De acordo com o observado na literatura, o Rf dos ésteres de ácidos graxos fica em torno de 0,82. Conforme os valores obtidos, há a caracterização de biodiesel formado em ambos os experimentos (valores marcados em vermelho na tabela), apesar de aparentemente a conversão não ter sido em grandes quantidades. O Rf dos triglicerídeos fica em torno de 0,53. Foi encontrado valor de Rf próximo a este

apenas no biodiesel do experimento 1 (marcado em verde na tabela). Aparentemente há traços de ácidos graxos no biodiesel do experimento 2 (marcado em azul na tabela), o qual, segundo a literatura, apresenta  $R_f$  de aproximadamente 0,4 (FROEHNER; LEITHOLD, 2007).

O biodiesel utilizado como padrão revelou uma mancha de difícil leitura, no entanto, pode-se afirmar que haja traços de óleo que não reagiu, excesso de metanol/ catalisador, etc. e que o mesmo não se trata de biodiesel puro. O mesmo pode ter ocorrido com o produto dos experimentos.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Segundo o exposto no presente trabalho, verificou-se que a obtenção de biodiesel através da transesterificação *in situ* de sementes de soja é uma possibilidade. Apesar das dificuldades encontradas durante a realização do processo, bem como na interpretação dos resultados, houve a formação de biodiesel, comprovada pela cromatografia, ainda que não tenha sido possível a quantificação do produto.

Foram avaliadas diferentes formas de produção de biodiesel, sendo estas utilizando equipamentos alternativos ou diferentes formas de catálise, as quais foram escolhidas e adaptadas de acordo com as dificuldades encontradas durante os experimentos preliminares feitos durante o Trabalho de Conclusão de Curso I, no semestre anterior. Ainda com as adaptações feitas, o produto obtido da transesterificação não apresentou separação de fases, podendo ser justificada pelo método utilizado, o qual não utiliza o óleo previamente extraído.

Existe uma vasta gama de experimentos de transesterificação *in situ* na literatura; conforme o que foi apresentado na revisão bibliográfica deste trabalho. No entanto, poucos utilizam a soja como matéria prima, visto que este é um produto muito utilizado na indústria alimentícia e já tem seu processo de extração de óleo consolidada. Apesar de terem sido relatados altos rendimentos na produção de biodiesel utilizando este procedimento, não há registros qualitativos dos resultados obtidos nesses trabalhos, diferentemente do encontrado em trabalhos em que se utilizou diferentes matérias-primas como sementes de girassol (*Helianthus annuus*).

Ao que tudo indica, a transesterificação do óleo de soja *in situ* é uma técnica que foi estudada durante algum tempo, na década de 90, e que não foi amplamente difundida, provavelmente devido às dificuldades de se obter biodiesel de qualidade, conforme pode ser comprovado através deste trabalho.

Em suma, apesar de ser uma técnica que tem o potencial de facilitar a produção de biodiesel, reduzindo custos de processo, esta não se mostrou suficientemente eficiente quando utilizada a soja como matéria-prima, podendo ser exploradas outras alternativas para sua utilização. Sabendo-se da gama de oleaginosas que podem ser encontradas no Brasil, há uma grande oportunidade de pesquisa nesta área, podendo ser obtidos melhores resultados empregando a transesterificação *in situ* de outras oleaginosas.

## 7. REFERÊNCIAS

Agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP). **Dados Estatísticos**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>> Acesso em: 23 nov. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Resolução ANP n. 14, de 11/05/2012**. Diário Oficial da União - DOU, 18 maio 2012.

ALMEIDA, T. DOS S. DE. **Estudo da Reação de Transesterificação de Óleo de Soja e Pinhão-manso Por Metanólise e Etanólise**. 2016.

ANP. **Resolução ANP No7, de 19.3.2008** - DOU 20.3.2008. p. 9, 2008.

BELTRÃO, N. E. DE M.; OLIVEIRA, M. I. P. DE. **Oleaginosas e seus óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel**. Embrapa Algodão. Documentos, n. 201, p. 28, 2008.

BORGES, K. A., SQUISSATO, A. L., SANTOS, D. Q., NETO, W. B., BATISTA, A. C.F., SILVA, T. A., VIEIRA, A. T., OLIVEIRA, M. F., HERNÁNDES-TERRONES, M. F. **Homogeneous catalysis of soybean oil transesterification via methylic and ethylic routes: Multivariate comparison**. Energy, v. 67, p. 569–574, 2014.

CALDAS, G. S. **Processo de produção de biodiesel**. Agosto de 2010. Disponível em: <<http://biodiesel3b.blogspot.com.br/2010/08/processo-de-producao-de-biodiesel-por.html>> Acesso em: 16 set. 2016.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. VAN. **Biodiesel Production Via Acid Catalysis**. Transactions of the ASAE (American Society of Agricultural Engineers), v. 42, n. 1984, p. 1203–1210, 1999.

CANTRELL, D. G. et al. **Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis.** Applied Catalysis A: General, v. 287, n. 2, p. 183–190, 2005.

CARRAPISO, A I.; GARCÍA, C. **Development in lipid analysis:** some new extraction techniques and in situ transesterification. Lipids, v. 35, n. 11, p. 1167–1177, 2000.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a Métodos Cromatográficos.** 7a ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1997, 279 p.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. **Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust.** Atmospheric Environment, v. 40, n. 35, p. 6821–6826, 2006.

DE QUADROS, D. P. C., CHAVES, E. S., SILVA, J. S. A., TEIXEIRA, L. S. G., CURTIUS, A. J., PEREIRA, P. A. P. **Biodiesel:** Contaminantes e Controle de Qualidade. Revista Virtual de Química, v. 3, n. 5, p. 376, 2011.

DUNN, R. O. **Propriedades a baixas temperaturas e desempenho do biodiesel.** In: KNOTHE, G. et al. Manual de biodiesel. São Paulo: Blucher, 2006.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J. **Transesterificação de Óleos Vegetais:** Caracterização por Cromatografia em Camada Delgada e Densidade. Química Nova, v. 30, n. 8, p. 2016–2019, 2007.

HAAS, M. J.; FOGLIA, T. A. **Alternative Feedstocks and Technologies for Biodiesel Production,** In: KNOTHE, G. et al. The Biodiesel Handbook. [s.l: s.n.]. v. 2, 2005.

GAMA, P. E.; DA SILVA SAN GIL, R. A.; LACHTER, E. R. **Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea.** Química Nova, v. 33, n. 9, p. 1859–1862, 2010.

GERIS, R. et al. **Biodiesel de Soja - Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica.** v. 30, n. 5, p. 1369–1373, 2007.

HAAS, M. J. et al. **In situ alkaline transesterification**: An effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 81, n. 1, p. 83–89, 2004.

HAAS, M. J.; SCOTT, K. M. **Moisture removal substantially improves the efficiency of in situ biodiesel production from soybeans**. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 84, n. 2, p. 197–204, 2006.

HAMEED, B. H.; LAI, L. F.; CHIN, L. H. **Production of biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) using heterogeneous catalyst**: An optimized process. *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 4, p. 606–610, 2009.

HARRINGTON, K. J.; D'ARCY-EVANS, C. **Transesterification in Situ of Sunflower Seed Oil**. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 24, n. iv, p. 314–318, 1985.

HINCAPIÉ, G.; MONDRAGÓN, F.; LÓPEZ, D. **Conventional and in situ transesterification of castor seed oil for biodiesel production**. *Fuel*, v. 90, n. 4, p. 1618–1623, 2011.

KILDIRAN, G.; YÜCEL, S. Ö.; TÜRKAY, S. **In-situ alcoholysis of soybean oil**. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 73, n. 2, p. 225–228, 1996.

KIM, H. J. et al. **Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst**. *Catalysis Today*, v. 93–95, p. 315–320, 2004.

KNOTHE, G. et al. **The Biodiesel Handbook**. [s.l: s.n.]. v. 2, 2005.

KNOTHE, G. **“Designer” Biodiesel**: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties. *Energy and Fuels*, n. 22, p. 1358–1364, 2008.

KOHLHEPP, G. **Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil**. *Estudos Avançados*, v. 24, n. 68, p. 223–253, 2010.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. **Degradation of biodiesel under different storage conditions**. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 2, p. 250–256, 2006.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. DA. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.

LOTERO, E. et al. **Synthesis of biodiesel via acid catalysis**. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 14, p. 5353–5363, 2005.

MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review**. *Bioresource Technology*, v. 70, n. October 1999, p. 1–15, 1999.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. **Possible methods for biodiesel production**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 6, p. 1300–1311, 2007.

Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA). **Biodiesel no Brasil: resultados sócio-econômicos e expectativa futura**. Março de 2007. Disponível em: <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/BIODIESEL+NO+BRASIL\\_00fquqwevg02wx5eo0a2ndxybab98an.doc](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/BIODIESEL+NO+BRASIL_00fquqwevg02wx5eo0a2ndxybab98an.doc)>. Acesso em 10 nov. 2016.

MITTELBACH, M. **Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel**. *Bioresource Technology*, v. 56, n. 1, p. 7–11, 1996.

MITTELBACH, M.; REMSCHMIDT, C. **Biodiesel: The Comprehensive Handbook**, 2004.

MUSA, I. A. **The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process**. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 25, n. 1, p. 21–31, 2016.

NAYLOR, R.; HIGGINS, M. **The Political Economy of Biodiesel in an Era of Low Oil Prices**. *Renewable and Sustainable Energy Review*, v. 77, n. April 2016, p. 695–705, 2017.

NYE, M. J., WILLIAMSON, T. W., DESHPANDE, J. H. SCHRADER, W. H. SNIVELY, T. P. YURKEWICH, AND C. L. FRENCH. 1983. Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: Preliminary tests. JAOCS 60(8): 1598-1601.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel**: uma aventura tecnológica num país engraçado. 2003. Disponível em: <<http://www.tecbio.com.br/artigos/Livro-Biodiesel.pdf>>. Acesso em 15 ago. 2017.

PETERSON, C. L.; MÜLLER, G. **Biodiesel**: biodegradabilidade, demandas químicas e biológicas de oxigênio e toxicidade. In: KNOTHE, G. et al. Manual de biodiesel. São Paulo: Blucher, 2006.

PORTAL BRASIL. **Percentual obrigatório de biodiesel no óleo diesel passa para 8%**. Março de 2017. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2017/03/percentual-obrigatorio-de-biodiesel-no-oleo-diesel-passa-para-8>> Acesso em: 15 mai. 2017.

SCHUMACHER, L. **Lubricidade do biodiesel**. In: KNOTHE, G. et al. Manual de biodiesel. São Paulo: Blucher, 2006.

SUPPES, G. J. et al. **Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts**. Applied Catalysis A: General, v. 257, n. 2, p. 213–223, 2004.

TEIXEIRA, M. C.; TAOUIL, D. S. G. **Biodiesel**: uma energia alternativa e verde. Vértices, v. 12, n. 3, p. 17–40, 2010.

TSUJI, H. et al. **Self-Condensation of n-Butyraldehyde over Solid Base Catalysts**. Journal of Catalysis, v. 148, n. 2, p. 759–770, 1994.

VAN GERPEN, J. **Biodiesel processing and production**. Fuel Processing Technology, v. 86, n. 10, p. 1097–1107, 2005.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. **Integrated biodiesel production: A comparison of different homogeneous catalysts systems.** Bioresource Technology, v. 92, n. 3, p. 297–305, 2004.

WILCOX, J.R. **Breeding soybeans for improved oil quantity and quality.** In: WORLD SOYBEAN RESEARCH CONFERENCE, 3., Boulder, 1985. Proceedings. Boulder, Westview Press, p.380-386, 1985.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. **Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst.** Applied Catalysis A: General, v. 300, n. 1, p. 67–74, 2006.

ZAKARIA, R.; HARVEY, A. P. **Direct production of biodiesel from rapeseed by reactive extraction/ in situ transesterification.** Fuel Processing Technology, v. 102, p. 53–60, 2012.