

DANIEL ANDREY HERRERA SUSA

**AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DA PRODUÇÃO DO
BIODIESEL DO ÓLEO DE SOJA PELA METODOLOGIA DE
RADIAÇÃO POR MICRO-ONDAS**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

2023

DANIEL ANDREY HERRERA SUSAS

**AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL DO
ÓLEO DE SOJA PELA METODOLOGIA DE RADIAÇÃO POR MICRO-
ONDAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**

Área de concentração: Conversão e conservação de energia

Orientador: Prof. Dr. Enio Pedone Bandarra Filho.

Coorientador: Oscar Saul Hernández M.

UBERLÂNDIA - MG

2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S964
2023 Susa, Daniel Andrey Herrera, 1994-
Avaliação experimental da produção do biodiesel do
óleo de soja pela metodologia de radiação por micro-
ondas [recurso eletrônico] / Daniel Andrey Herrera Susa.
- 2023.

Orientador: Enio Pedone Bandarra Filho.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Mecânica.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.102>
Inclui bibliografia.

1. Engenharia mecânica. I. Bandarra Filho, Enio Pedone
,1970-, (Orient.). II. Universidade Federal de
Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Mecânica. III.
Título.

CDU: 621

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074


UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
 Av. João Naves de Ávila, nº 2121, Bloco 1M, Sala 212 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4282 - www.posmecanicaufu.com.br - secposmec@mecanica.ufu.br


ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Mecânica				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, nº 627, PPGEM				
Data:	06/02/2023	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:30
Matrícula do Discente:	12112EMC006				
Nome do Discente:	Daniel Andrey Herrera Susa				
Título do Trabalho:	Avaliação Experimental da Produção do Biodiesel do Óleo de Soja pela Metodologia de Radiação por Micro-ondas				
Área de concentração:	Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos				
Linha de pesquisa:	Geração e Conservação de Energia				
Projeto de Pesquisa de vinculação:					

Reuniu-se por meio de videoconferência a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, assim composta: Professores Doutores: Daniel Dall'Onder dos Santos - FEMEC/UFU; Daniel Pasquini - IQ/UFU; e Enio Pedone Bandarra Filho - FEMEC/UFU, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Enio Pedone Bandarra Filho, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Enio Pedone Bandarra Filho, Professor(a) do Magistério Superior**, em 06/02/2023, às 16:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior**, em 06/02/2023, às 16:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Dall'Onder dos Santos, Professor(a) do Magistério Superior**, em 06/02/2023, às 16:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4232446** e o código CRC **238DE790**.

Dedico este triunfo primero a Dios, a Aurora Susa y Lola Gonzalez de Susa, mis madres y Motores de mi vida, mi papá Herman y en memoria de mi abuelo Antonio Susa, que desde el cielo siempre ha cuidado de mí.

AGRADECIMENTOS

A mi mamá María Aurora Susa Gonzales y mi abuela Lola González de Susa, principal fuente de motivación y apoyo en este proceso de formación, gracias por la confianza, esto es por ustedes y para ustedes.

A meu pai, Herman Herrera León, pelo apoio e confiança, por ensinar o amor aos estudos, conhecimentos e mais especial, as matemáticas.

Ao Laboratório de Energia, Sistemas Térmicos e nanotecnologia, LEST-nano, pela ajuda técnica e acadêmica, e também pela confiança para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao professor Dr. Enio Pedone Bandarra Filho, pela excelente orientação, pelas dicas para pesquisa, e o mais importante pelas exigências que fortaleceram meu processo de formação.

Ao professor Dr. Oscar Saul Hernandez Mendoza, por ser um enorme apoio no desenvolvimento do trabalho, obrigado porque sempre esteve disponível.

Ao professor Dr. Daniel Pasquini, pela excelente orientação no desenvolvimento do trabalho, por abrir as portas do Laboratório de Reciclagem de Polímeros – LABREPOL, e permitir o trabalho lá.

Aos meus amigos Felipe Silva, Yeyner Carrillo, Erick Nascimento, Alexandra Herrera e Pedro Silva pelo apoio no trabalho, além dos momentos ruins e bons momentos de confraternização.

Ao técnico do laboratório Jonas de engenharia mecânica, pela disposição e apoio na fabricação do elementos do presente trabalho.

À aluna de mestrado Érica Rost, pelo apoio na etapa de testes no Laboratório de Reciclagem de Polímeros – LABREPOL.

Ao meus pais no Brasil Elisio Silva e Roberta Martins, e seus filhos, meus irmãos brasileiros Heitor e Henrique, meu mais sincero agradecimento, pelo apoio, bons momentos de confraternização em família, Deus abençoe sempre vocês.

Ao professor Dr. Anízio Marcio de Faria, pelos testes de cromatografia GC-MS, por abrir as portas do Laboratório de Pesquisas em Materiais de Separação e Cromatografia e Química do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal-UFU, campus Pontal.

À Universidade Federal de Uberlândia, e especialmente ao programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica.

À CAPES pelo apoio financeiro que possibilitou o desenvolvimento da pesquisa.

SUSA, D. A. H. **Avaliação experimental da produção do biodiesel do óleo de soja pela metodologia de radiação por micro-ondas.** 2023. 93 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. Brasil.

Resumo

A produção do biodiesel no mundo precisa de novas metodologias mais eficientes de produção. Os principais produtores do biodiesel no mundo fazem o processo da forma convencional, conquanto, diversos pesquisadores identificaram que as reações orgânicas produzidas pelo aquecimento da irradiação com micro-ondas, apresentam tempos reduzidos e rendimentos similares que do processo convencional. Desta forma, o objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento de uma metodologia de produção de um biocombustível do tipo biodiesel pela irradiação do micro-ondas, usando matéria-prima nacional (álcool metílico). Como catalisador foi implementado o hidróxido de potássio KOH comercial, e o óleo de soja como fluido base. Foi realizado um planejamento experimental com duas variáveis de controle, a razão molar óleo:álcool e o tempo de reação. Os resultados apresentaram todos os rendimentos mássicos acima de 95%. Destacam-se 3 experimentos, o biodiesel 3, com razão molar 1:12 óleo:álcool e tempo de transesterificação 2 minutos, em que se obteve um rendimento de 100,69 %, o biodiesel 4, com razão molar 1:6 e tempo de transesterificação 2 minutos, com um rendimento de 97,90%, e o biodiesel 6, com razão molar 1:12 e tempo de transesterificação 0,34 minutos, no qual se obteve um rendimento de 100,70 %, sendo este último, o resultado mais promissor do trabalho, pois, apresentou uma conversão completa do óleo à ésteres metílicos em pouco tempo. Além disso, para os três biodieseis citados, calculou-se suas propriedades físico-químicas, nos quais apresentaram valores dentro dos limites permitidos pelas diferentes normas de biodiesel nacional e internacional. Ainda se realizou o teste de cromatografia gasosa e massas (GC-MS), no qual apresentou um alto conteúdo de ésteres metílicos, e foi apresentada a análise energética da produção do biodiesel pela tecnologia de irradiação com micro-onda. Desta forma, concluiu-se que através da metodologia desenvolvida neste trabalho conseguiu-se produzir biodiesel com altas porcentagens de conversão a ésteres metílicos, além de cumprir com as normas para seu posterior uso em motores de combustão interna.

Palavras-Chave: Biodiesel. Transesterificação. Irradiação com micro-ondas. Rendimento mássico. Cromatografia.

SUSA, D. A. S. **Experimental evaluation of biodiesel production from soybean oil by microwave radiation methodology**. 2023. 93 f. M. Sc. Dissertation, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brazil.

Abstract

Biodiesel production in the world needs new, more efficient production methodologies. The main producers of biodiesel in the world carry out the process in the conventional way, although several researchers have identified that the organic reactions produced by heating the irradiation with microwaves, present reduced times and higher yields than the conventional process. In this way, the objective of this work consists in the development of a methodology for the production of a biodiesel-type biofuel by microwave irradiation, using national raw material (methyl alcohol). As catalyst, commercial potassium hydroxide KOH was implemented, and soybean oil as base fluid. An experimental design was carried out with two control variables, molar ratio and reaction time. The results showed all yields above 95%. Highlighting 3 experiments, biodiesel 3, with molar ratio 1:12 and transesterification time 2 minutes, in which a yield of 100% was obtained, biodiesel 4, with molar ratio 1:6 and transesterification time 2 minutes, with a yield of 97.9%, and biodiesel 6, with a molar ratio of 1:12 and transesterification time of 0.34 minutes, in which a yield of 100% was obtained, the latter being the most promising result of the work, as it presented a complete conversion of the oil to methyl esters in a short time. In addition, for the three mentioned biodiesels, their physicochemical properties were calculated, in which they presented values within the limits allowed by the different national and international biodiesel standards. The gas and mass chromatography test (GC-MS) was also performed, which showed a high content of methyl esters, and the energy analysis of biodiesel production using microwave irradiation technology was presented. Thus, it was concluded that through the methodology developed in this work it was possible to produce biodiesel with high percentages of conversion to methyl esters, in addition to complying with the standards for its subsequent use in internal combustion engines.

Keywords: Biodiesel. Transesterification. Microwave irradiation. Mass performance. Chromatography.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - a) Equação geral para uma reação de transesterificação. b) equação geral da transesterificação de um triacilglicerídeo. Fonte: (GERIS et al., 2007).....	22
Figura 2.2 - a) Distribuição de temperatura durante o aquecimento convencional. b) aquecimento por micro-ondas. Fonte: Autor.	26
Figura 2.3 - (a) Mecanismo de polarização dipolar. (b) Moléculas dipolares tentam-se alinhar com um campo elétrico oscilante. Mecanismo de condução iônica. Fonte: (KAPPE; STADLER, 2012).	27
Figura 2.4 - Moléculas de água com e sem a influência do campo elétrico. Fonte: (MAGALHÃES NASCIMENTO, 2008).....	28
Figura 2.5 - Aumentos anuais da produção do biodiesel no Brasil. Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.	31
Figura 3.1 - a) picnômetro 10 ml utilizado para o experimento b) balança BK500 utilizada para o experimento. Fonte: Autor.....	38
Figura 3.2 - Viscosímetro Stabinger SVM 3000/G2 utilizado para as medições da viscosidade das amostras do biodiesel, óleo de soja e ácido oleico. Fonte: Autor.	39
Figura 3.3 - Metodologia para a titulação do índice de acidez. Fonte: Autor.	40
Figura 3.4 - Metodologia para a titulação do índice de lodo. Fonte: Autor.....	42
Figura 3.5 - a) Refratômetro tipo abbe, marca: AAKER BE14959 b) Banho térmico M.S. Mistura. Fonte: Autor.	43
Figura 3.6 - turbidímetro portátil marca: PoliCONTROL modelo: AP2000. Fonte: Autor.....	44
Figura 3.7 - Protótipo bancada experimental produção biodiesel desenvolvido no laboratório LESTnano. Fonte: Autor.	46
Figura 3.8 - Diagrama esquemático da bancada experimental produção de biodiesel a partir de micro-ondas. Fonte: Autor.....	47
Figura 3.9 - Fluxograma da metodologia utilizada para a análise da eficiência exergética. Fonte: adaptado de (SILVA; FERREIRA; OLIVEIRA, 2012).....	49
Figura 3.10 - Princípio da conservação de massa. Fonte: Adaptado de (SILVA; FERREIRA; OLIVEIRA, 2012).....	51
Figura 3.11 - Volume de controle do sistema de produção do biodiesel. Fonte: Autor.	56
Figura 4.1 - Superfície de resposta para o rendimento do biodiesel produzida na função das variáveis tempo de reação e razão molar óleo:álcool. Fonte: Autor.	64
Figura 4.2 - Gráfico de contorno obtido para a otimização das variáveis, tempo de transesterificação e de razão molar. Fonte: Autor.....	65

Figura 4.3 - massa específica em função das amostras dos três biodiesel com menor tempo de reação, óleo de soja e o ácido oleico. Fonte: Autor.....	67
Figura 4.4 - Viscosidade dinâmica em função das amostras dos três biodiesel com menor tempo de reação, do óleo de soja e do ácido oleico. Fonte: Autor.	69
Figura 4.5 - Viscosidade cinemática em função das amostras dos três biodiesel com menor tempo de reação, do óleo de soja e do ácido oleico. Fonte: Autor.	69
Figura 4.6 - Cromatogramas da separação das amostras de biodiesel (a) biodiesel-3, (b) biodiesel-4 e (c) biodiesel-6. Fonte: Autor.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Principal informação mais relevante do processo de produção do biodiesel.	34
Tabela 3.2 Planejamento fatorial para as relações da produção do biodiesel.	35
Tabela 3.3. Matriz do Planejamento fatorial para as relações da produção do biodiesel.	35
Tabela 3.4 Massa amostras para o teste cromatografia.	45
Tabela 4.1 Matriz do Planejamento fatorial dos testes com seus rendimentos da transesterificação.	62
Tabela 4.2. trabalhos com produção do biodiesel tecnologia de irradiação com micro-ondas	66
Tabela 4.3. Resultados da densidade e massa específica do biodiesel e as amostras.	67
Tabela 4.4. Resultados da viscosidade dinâmica e cinemática do biodiesel e as amostras.	68
Tabela 4.5. Principais resultados do índice de acidez do biodiesel e as amostras.	70
Tabela 4.6 Principais resultados do índice de lodo do biodiesel e as amostras.	70
Tabela 4.7. Resultados do índice de refração do biodiesel e as amostras.	71
Tabela 4.8 Resultados da turbidez do biodiesel e as amostras.	71
Tabela 4.9 Quantificação do teor de ésteres metílicos de ácidos graxos totais nas amostras de biodiesel, de acordo com a norma EN14103.	73
Tabela 4.10. Composição elementar biodiesel.	74
Tabela 4.11 Valores de PCI e PCS para o biodiesel de soja.	74
Tabela 4.12. Energia dos equipamentos.	74
Tabela 4.13. Energia dos reagentes utilizados.	75
Tabela 4.14. Energia dos produtos obtidos.	75

LISTA DE SÍMBOLOS

Arábicos

m	Metros
s	Segundos
g	Gramas
mL	Mililitros
ρ_d	Massa específica
m_d	Massa do picnômetro cheio da amostra
m_w	Massa do picnômetro cheio com água
m_p	Massa do picnômetro vazio
R_1, R_2, R_3	Constantes da reação transesterificação
Q_{vc}	Transferência de calor no volume de controle
W_{vc}	Trabalho no volume de controle
m	Massa
h	Entalpia específica
h_0	Entalpia específica de referência
s	Entropia específica
s_0	Entropia específica de referência
V	Volume
g	Aceleração da gravidade
z	Altura
$\frac{v^2}{2}$	Energia cinética
c_p	Calor específico
t	Tempo
\dot{m}_e	Vazão mássica na entrada (kg/s)
\dot{m}_s	Vazão mássica na saída (kg/s)
m_e	Massa que entra (kg)
m_s	Massa que sai (kg)
PCI	Poder Calorífico Inferior (kJ/kg)
PCS	Poder Calorífico superior (kJ/kg)
e^{ch}	Energia química específica (kJ/kg)
H	Hidrogênio

C	Carbono
O	Oxigênio
\dot{E}_{qj}	Taxa de transferência de calor
\dot{W}_{vc}	Taxa de trabalho do volume de controle
\dot{E}_{fe}	Taxa de energia do fluxo de entrada
\dot{E}_{fs}	Taxa de energia do fluxo de saída
\dot{m}	Vazão mássica
e_d	Energia específica destruída (kJ/kg)
e_e	Energia específica que entra (kJ/kg)
e_s	Energia específica que sai (kJ/kg)
e_1^{ch}	Energia química específica do fluxo 1
$e_{oleo soja}^{ch}$	Energia química específica do óleo soja
e_2^{ch}	Energia química específica do fluxo 2
e_{KOH}^{ch}	Energia química específica do KOH
$e_{Metanol}^{ch}$	Energia química específica do álcool metílico
e_3^{ch}	Energia química específica do fluxo 3
$x_{oleo soja}$	Fração de óleo de soja
$e_{oleo soja}^{ch}$	Energia química específica do óleo de soja
x_{KOH}	Fração do hidróxido de potássio
e_{KOH}^{ch}	Energia química específica do hidróxido de potássio
$x_{metanol}$	Fração do álcool metílico
$e_{metanol}^{ch}$	Energia química específica do álcool metílico
e_4^{ch}	Energia química específica do fluxo 4
x_{FA}	Fração do biodiesel
x_{FP}	Fração da glicerina
e_{FA}^{ch}	Energia química específica da glicerina
h_1	Entalpia específica do fluxo 1
$h_{oleo soja}$	Entalpia específica do óleo soja
h_2	Entalpia específica do fluxo 2
h_{KOH}	Entalpia específica do KOH
$h_{metanol}$	Entalpia específica do álcool metílico
h_3	Entalpia específica do fluxo 3
$x_{oleo soja}$	Fração de óleo de soja
x_{KOH}	Fração de hidróxido de potássio

$x_{metanol}$	Fração de álcool metílico
$h_{\acute{o}leo\ soja}$	Entalpia específica do óleo soja
h_4	Entalpia específica do fluxo 4
x_{FA}	Fração de biodiesel
x_{FP}	Fração de glicerina
h_{FA}	Entalpia específica do biodiesel
h_{FP}	Entalpia específica da glicerina
e_p	Energia dos subprodutos (glicerina, AGL, metanol recuperado)
e_0	Energia do óleo
e_{in}	Energia de insumos (metanol, KOH)
e_w	Energia do trabalho mecânico

Gregos

σ_0	Taxa de geração de entropia no interior do volume de controle
β	Coefficiente adimensional
μ_{pr}	Eficiência exergética da produção

Siglas

LESTnano	Laboratório de Energia, Sistemas Térmicos e Nanotecnologia
ASTM	American Society for Testing and Materials
EN	European norm
CO	Monóxido de carbono
HC	Hidrocarbonetos
NOx	Óxidos de nitrogênio
PM	Partículas
KOH	Hidróxido de potássio
NaOH	Hidróxido de sódio
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa
GHz	Gigahertz
°C	Grau Celsius
FAMES	Éster Metílico de Ácidos Graxos
DCCR	Delineamento composto central rotacional
Eq.	Equação
GC	Cromatografia gasosa

K_2CO_3	Carbonato de potássio
ChOH	Hidróxido de colina
CaO	Hidróxido de cálcio
CFA	Cenizas Voláteis de carbono

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	16
1.1 Motivação.....	16
1.2 Objetivos	17
1.3 Estrutura da dissertação.....	18
CAPÍTULO II	20
2.1 Biodiesel.....	20
2.2 Produção do biodiesel	21
2.3 Catalisadores na transesterificação do biodiesel.....	23
2.4 Micro-ondas	24
2.5 Planejamento fatorial.....	28
2.6 Análise termo econômico da produção do biodiesel	29
2.7 Produção do biodiesel no Brasil.....	30
CAPÍTULO III	33
3.1 Produção do biodiesel.....	33
3.2 Análise estatística	34
3.3 Medição das propriedades físico-químicas do biodiesel.....	36
3.4 Bancada experimental produção biodiesel.....	45
3.5 Análise da eficiência energética da produção do biodiesel	47
CAPÍTULO IV	61
4.1 Análise Planejamento fatorial das relações da produção do biodiesel.....	61
4.2 Propriedades físico-químicas do biodiesel	66
4.3 Análise da Eficiência Energética da produção do biodiesel.....	74
CAPÍTULO V	77
REFERÊNCIAS	80

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Os combustíveis de origem fóssil são uma das maiores fontes de poluição no mundo. Os principais esforços para mitigar a contaminação pelo produto da queima destes combustíveis não estão entregando resultados desejados, pois o aumento da demanda de energia eleva o consumo, acarretando o incremento do efeito estufa no planeta. Desse modo, algumas alternativas de energia mais limpas e renováveis estão sendo mais discutidas e estudadas. A implementação de energias renováveis apresenta emissões quase zero dos principais gases poluentes, além de terem potencial para atender a demanda energética. Atualmente, as pesquisas focam seus esforços no desenvolvimento de novas tecnologias de produção.

Diferentes trabalhos experimentais encontrados na literatura têm reportado aumentos favoráveis na descontaminação do ar pelo uso de biocombustíveis tipo biodiesel. Os combustíveis de óleos vegetais são muito atrativos, por conta de seus benefícios ambientais, como o baixo teor de enxofre e outros gases poluentes. Além disso, o biodiesel tem a vantagem da fácil aplicação em veículos, pois não necessita de nenhuma modificação no motor. Conquanto, a produção do biodiesel pelo aquecimento convencional tem um maior

gasto de energia. Desta forma, tem-se buscado alternativas para a solução deste problema, como o aquecimento pela irradiação com micro-ondas, em que se consegue reduzir consideravelmente o tempo das reações e das sínteses orgânicas. Este tipo de estudo se faz importante pelo fato que atualmente o Brasil é o maior produtor do biodiesel no mundo, além disso, tem as maiores reservas de matéria-prima, como óleos, álcoois e entre outros, contribuindo na diversificação da produção de combustíveis no Brasil.

O planejamento fatorial é uma estratégia analítica útil e sua principal aplicação reside na triagem das variáveis mais relevantes de um determinado sistema analítico. Após este processo de triagem das variáveis mais significativas, são executados experimentos que permitem refinamento e um melhor conhecimento do sistema em estudo. Dentro deste contexto, no ensino superior e na pós-graduação a análise de dados juntamente com a experimentação é um procedimento essencial para a compreensão das ferramentas quimiométricas e principalmente aquelas voltadas para otimização.

Na proposição de um planejamento experimental é fundamental que o mesmo seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que o analista deseja. Assim, a atividade mais importante não está na análise de dados, e sim no planejamento dos experimentos em que estes dados devem ser obtidos. Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo avaliar experimentalmente a produção do biodiesel a partir do óleo de soja brasileiro, por meio de duas variáveis de controle na produção do biodiesel, o tempo de aquecimento e o conteúdo do óleo no álcool.

1.2 Objetivos

O principal objetivo é avaliar experimentalmente o desempenho da produção do biodiesel por meio da irradiação com micro-ondas no Laboratório de Energia, Sistemas Térmicos e Nanotecnologia (LESTnano), através de uma bancada experimental. Além disso, realizar a análise energética para a avaliação dos impactos do biodiesel em um sistema. Nesse sentido, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos.

- Construção de uma bancada para a produção e análise de biodiesel;
- Produção do biodiesel utilizando a irradiação com micro-ondas;
- Determinar as características físico-químicas do biodiesel produzido e compará-las com os valores padrão nas normas internacionais da “American Society for Testing and Materials” (ASTM) e “European Norm” (EN) (LI et al., 2019);

- Utilizar a técnica de planejamento fatorial com duas variáveis em estudo para o processo de produção do biodiesel a partir do óleo de soja, variando a razão molar do óleo com o álcool metílico (metanol) e o tempo de reação.
- Determinar qual variável exerce maior influência sobre o rendimento mássico do biodiesel e teor de ésteres, e determinar as condições ideais do processo;
- Avaliar energeticamente a produção do biodiesel pela metodologia de irradiação com micro-ondas e compará-la com a metodologia convencional de aquecimento.

1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação está organizada de tal forma que descreve todas as etapas realizadas para alcançar os objetivos mencionados anteriormente. Neste sentido, o presente documento é composto por cinco capítulos, Introdução, Revisão bibliográfica, Metodologia experimental, Análise e discussão de resultados, e Conclusões e recomendações.

No capítulo I foi realizada uma introdução sobre a importância do estudo do biodiesel para aplicações em motores de combustão interna. Além disso, destaca-se a necessidade de novas metodologias para a produção de biodiesel com maior eficiência.

No capítulo II apresenta-se uma detalhada revisão bibliográfica sobre a produção de biodiesel. Inicialmente, são apresentados conceitos e terminologias compreendidos na ciência dos combustíveis. Também é abordada a caracterização das propriedades físico-químicas dos biocombustíveis (densidade, massa específica, acidez, turbidez e viscosidade). Os principais trabalhos relacionados à produção do biodiesel através de irradiação com micro-ondas, foram relacionadas de maneira cronológica.

O capítulo III relata as características referentes a construção da seção de testes, o planejamento da construção da bancada projetada no laboratório LESTnano para a produção do biodiesel pela metodologia da irradiação com micro-ondas. Na sequência, são apresentados os equipamentos e as metodologias utilizadas para a medição das propriedades físico-químicas do biodiesel, posteriormente, apresentou-se a metodologia referente ao planejamento experimental de testes e da análise energética.

No capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados obtidos da produção do biodiesel pela irradiação com micro-ondas. São apresentados os resultados obtidos da caracterização físico-química, o planejamento experimental, e as melhores combinações das principais variáveis modificadas. Por último, é apresentado os resultados da análise

energética da produção do biodiesel usada neste trabalho em comparação a produção convencional usada no Brasil.

O capítulo V, traz as conclusões mais relevantes encontradas no presente trabalho e as recomendações para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biodiesel

O biodiesel é comumente produzido pelo processo de transesterificação de triglicerídeos, como o óleo de soja, o óleo de palma ou qualquer outro óleo vegetal como etanol ou metanol na presença de um catalisador. A transesterificação pode ser realizada em lote ou em fluxo contínuo usando aquecimento convencional. O biodiesel é uma boa alternativa para uso em veículos movidos a motores do ciclo Diesel, pois, sua estrutura molecular apresenta alto índice de cetano (JERMOLOVICIUS et al., 2017; SANTOS; RODRIGUES; FERNANDES, 2009).

O biodiesel de fontes renováveis pode contribuir para a redução da intensidade do aquecimento global, trazendo vantagens ao ambiente, por ser biodegradável, renovável e capaz de promover desenvolvimento econômico sustentável. Todos esses recursos podem reduzir a dependência geral sobre os combustíveis fósseis (NAYAK; PATTANAIK, 2014; NGUYEN; KHOA; TUAN, 2021).

Os principais poluentes atmosféricos nocivos, que são emitidos por veículos movidos com combustíveis fósseis, são CO, HC, NO_x, SO_x e PM. Estes poluentes também podem ter

reações, causando poluição secundária, piorando a qualidade do ar urbano (LEE et al., 2011; SMIT; NTZIACHRISTOS; BOULTER, 2010).

Acredita-se que a poluição do ar afeta de forma mais significativa determinados subgrupos da população. Além disso, pessoas com problemas de saúde pré-existentes, como doenças cardiovasculares e respiratórias, parecem se mais suscetíveis. A temperatura do ar também pode atuar como um modificador de efeito das condições climáticas no mundo. Além disso, algumas abordagens demonstraram que o aquecimento global também mostraram que os efeitos adversos da poluição do ar são mais aparentes na estação quente, embora variações substanciais tenham sido observadas entre os locais de estudo, a relação do aumento na temperatura, das emissões produto da combustão de motores movidos com combustíveis de origem fóssil e o aumento nas doenças respiratórias no mundo (KIM; LIM; KIM, 2015; STAFOGGIA et al., 2008).

2.2 Produção do biodiesel

Os óleos e gorduras de origem vegetal e animal, são formados por triglicerídeos, os quais são triésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa. A transesterificação de óleos e gorduras ocorre pela troca dos grupos alcóxidos, ou seja, quando um triglicerídeo, sob a presença de um catalisador, reage com um álcool, produzindo uma mistura dos alquil ésteres de ácidos graxos e glicerol, devido à troca dos radicais dos ésteres com álcoois. A transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas em que um éster é transformado em outro éster através da troca do resíduo alcóxila, quando o éster original reage com um álcool. Neste caso, o processo de transesterificação é denominado alcoólise (Fig. 2.1a). Esta reação é reversível e prossegue essencialmente misturando os reagentes. Contudo, a presença de um catalisador (ácido ou base) acelera consideravelmente esta conversão da transesterificação, como também contribui para aumentar o rendimento da mesma (DHANAMURUGAN; SUBRAMANIAN, 2014; GERIS et al., 2007; MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006).

Na transesterificação de óleos vegetais, um triacilglicerídeo reage com um álcool na presença de uma base ou ácido forte, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol, conforme esquematizado na Fig. 2.1b. O processo geral é uma sequência de três reações consecutivas, na qual mono e diacilglicerídeos são formados como intermediários. Para uma transesterificação estequiometricamente completa, uma proporção molar 3:1 de álcool por triacilglicerídeo é necessária. Entretanto, devido ao caráter reversível da reação, o agente transesterificante (álcool) é geralmente adicionado em excesso, contribuindo assim,

para aumentar o rendimento do éster, bem como permitir a sua separação do glicerol formado (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006; SANTOS; RODRIGUES; FERNANDES, 2009).

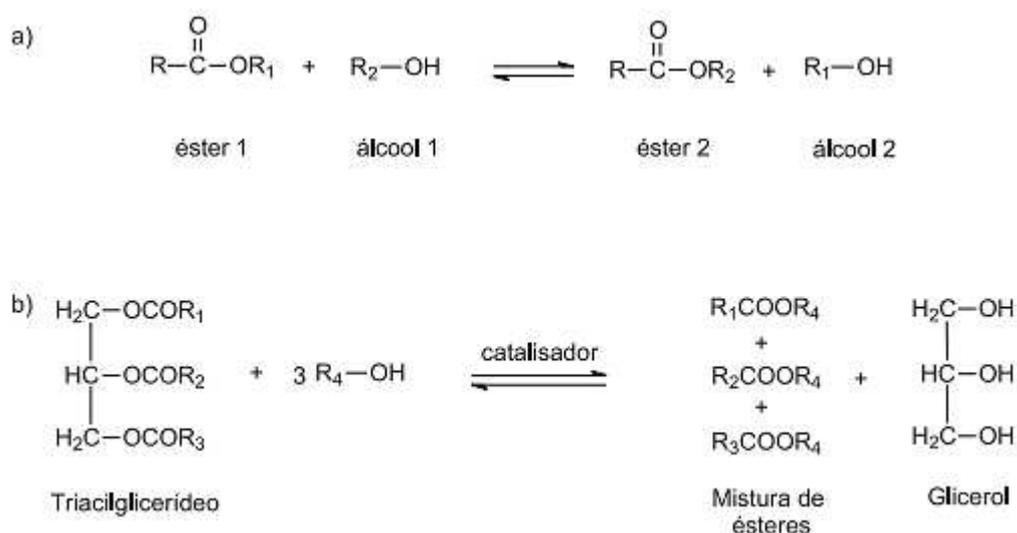


Figura 2.1 - a) Equação geral para uma reação de transesterificação. b) equação geral da transesterificação de um triacilglicerídeo. Fonte: (GERIS et al., 2007).

Uma grande variedade de óleos vegetais pode ser utilizada para preparação do biodiesel. Entre os mais estudados encontram-se os óleos de soja, de girassol, de palma, de amêndoa, de babaçu, de cevada e de coco. A composição diversificada de seus ácidos graxos é um fator que influencia nas propriedades do biodiesel. Óleos vegetais também são considerados uma fonte promissora para obtenção do biocombustível, em função do baixo custo e por envolver reciclagem de resíduos. O produto obtido é comparável com o biodiesel obtido a partir do óleo refinado (PINHO; TEIXEIRA, 2016).

Com relação ao agente transesterificante, o processo reacional ocorre preferencialmente com álcoois de baixa massa molecular, como, por exemplo, metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, em que o metanol e o etanol são os mais frequentemente empregados. O metanol é o mais utilizado devido ao seu baixo custo na maioria dos países e as suas vantagens físicas e químicas, como, polaridade, álcool de cadeia mais curta, reage rapidamente com o triacilglicerídeo e dissolve facilmente o catalisador básico. Além disso, permite a separação simultânea do glicerol. A mesma reação usando etanol é mais complexa, pois requer um álcool anidro, bem como um óleo com baixo teor de água para levar a separação do glicerol (PINHO; TEIXEIRA, 2016).

2.3 Catalisadores na transesterificação do biodiesel

Os principais catalisadores na produção do biodiesel podem ser tanto em meio ácido como em meio básico, ou também utilizando enzimas. Entre os catalisadores básicos estão os hidróxidos de metais alcalinos, carbonatos e alcóxidos de metais alcalinos (metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio). A maioria dos trabalhos descritos na literatura empregam catalisadores básicos, tais como KOH e NaOH, em que foram observados maior rendimento e seletividade. No entanto, outros catalisadores básicos não iônicos podem ser usados na transesterificação dos triacilglicerídeos, evitando a formação de subprodutos indesejáveis como os sabões, entre eles trietilamina, piperidina, guanidinas. Os ácidos sulfúrico, ácidos sulfônicos e ácido clorídrico são geralmente empregados como catalisadores ácidos. A conversão enzimática de óleos vegetais em biodiesel oferece uma opção ambientalmente mais atrativa que os processos convencionais. Enzimas hidrolíticas como as lipases são usadas como biocatalisadores, embora o processo enzimático não tenha sido desenvolvido comercialmente (GERIS et al., 2007; TIEN THANH et al., 2022).

O processo de transesterificação desempenha um papel importante no biodiesel produzido, pois influencia diretamente o rendimento e o custo de produção. As condições operacionais como, tipo de catalisador, temperatura, quantidade de metanol, tempo de reação são significativamente atreladas a produção de biodiesel. Os produtos da reação de transesterificação formam duas fases distintas, o glicerol, o qual é mais denso, decanta e arrasta a maioria das impurezas existentes (como o sabão formado e o álcool em excesso). Junto ao biodiesel ficam as moléculas de triglicerídeos que não reagiram nas duas fases e impurezas restantes. A reação de transesterificação requer um catalisador para obter taxas de conversão admissíveis. Os limites de composição que a matéria-prima deve atender são determinados pelo catalisador. Além disso, as condições da reação e as etapas subsequentes são determinadas pela natureza do catalisador utilizado (MUTHUKUMARAN et al., 2017; SRIKANTH et al., 2014).

A transesterificação por catálise básica é o método mais utilizado pela indústria para a produção de biodiesel, devido às taxas de conversão bastante elevadas. Nesta metodologia, a velocidade de reação é seis vezes mais rápida que a catálise ácida. Uma desvantagem do uso de catalisadores básicos, é a formação de sabão, devido à reação secundária de saponificação, que pode ser minimizada limitando o teor de ácidos graxos livres. A transesterificação utilizando catalisadores ácidos possui a vantagem de evitar a reação paralela de saponificação. Além disso, os ácidos graxos livres reagem por esterificação, transformando-se em biodiesel. A transesterificação por catálise enzimática é outra opção

para a produção de biodiesel, porém, não é economicamente viável em grande escala, pois, apesar de produzir biodiesel de altíssima pureza, e com fácil separação, ela exige operações mais lentas e com alto custo (MAHESHA et al., 2022; NAYAB et al., 2022).

2.4 Micro-ondas

2.4.1 Origem sínteses orgânicas sob irradiação por micro-ondas

A aceleração de reações induzidas por micro-ondas tem contribuição do efeito de superaquecimento, desde que a relação entre perda dielétrica e a constante dielétrica (fator de dissipação das moléculas) aumente em função da temperatura. Este fenômeno, denominado de superaquecimento, pode resultar na elevação do ponto de ebulição de alguns reagentes orgânicos em relação ao ponto de ebulição convencional. Além disso, as reações químicas sob micro-ondas podem ter seu tempo reacional reduzido entre 10 e 15 vezes, sob pressão atmosférica, em comparação a reações com aquecimento convencional (MINGOS; BAGHURST, 1991).

A reação de transesterificação é uma reação bifásica líquido-líquido em que a baixa transferência de massa devido à imiscibilidade dos reagentes limita sua eficiência de conversão. O uso de técnicas de intensificação como, catalisadores, métodos de mistura (mecânica, hidráulica ou aeração), aumento de temperatura e uso de tecnologias mais recentes, como energia ultrassônica ou micro-ondas, reduzem o tempo de reação e aumenta a eficiência da reação. Ao aumentar o contato entre as fases líquidas, a taxa de transferência de massa e de calor durante o processo de transesterificação pode ser aumentada (KHEDRI; MOSTAFAEI; SAFIEDDIN ARDEBILI, 2019; MOSTAFAEI et al., 2015).

A técnica de micro-ondas é um dos métodos de maior destaque devido à sua capacidade de reduzir o tempo de reação e aumentar a produção e a qualidade do biodiesel. Este método foi proposto para atingir maior eficiência na síntese do biodiesel, e aumentar e acelerar o processo. O micro-ondas é uma tecnologia de aquecimento nova e ecológica que pode ser aplicada em muitos processos de base biológica ou mineral (ZAMBERI et al., 2021).

As vantagens de um processo intensificado assistido por micro-ondas são o aquecimento volumétrico e rápido, a operação simples, polarização dipolar, a condução e a polarização da superfície. A polarização dipolar é usada principalmente para aquecimento micro-ondas em sistemas solventes. O efeito das ondas eletromagnéticas aplicadas alternadamente para moléculas líquidas faz com que as moléculas se movam e girem, que cria fricção, que em última análise faz com que a temperatura do líquido suba. O mecanismo

de condução ocorre quando elétrons ou íons oscilam para frente e para trás sob o campo elétrico da irradiação. A polarização da superfície é um fenômeno considerado combinação de condutividade e polarização (LI et al., 2019, 2020).

Nos métodos de aquecimento convencionais, o fluxo de calor se difunde gradualmente de uma região externa quente para uma região interna mais fria. No aquecimento por micro-ondas envolve um fluxo inverso, em que o calor é produzido nas partes internas da matéria (devido à exposição de cargas da radiação eletromagnética), então o gradiente de temperatura está na direção externa do objeto sendo aquecido (KHEDRI et al., 2018). O aquecimento afeta a termodinâmica do sistema, em que a parte instável da reação é controlada cineticamente e a parte de equilíbrio estável é controlada de forma não dinâmica. Isto é referente ao conceito de energia livre de Gibbs, em que quando os valores de entalpia e de entropia são negativos, o processo de transesterificação não é espontâneo e possui natureza endotérmica (GAMA et al., 2015). A transesterificação reduz o movimento molecular, como resultado, há uma redução da aleatoriedade na interface da solução durante a transesterificação por micro-ondas após comparar o produto e estados reagentes em equilíbrio (AZIZ et al., 2020; DEVARAJ NAIK; UDAYAKUMAR, 2021).

2.4.2 Teoria irradiação com micro-ondas

A irradiação por micro-ondas é uma irradiação eletromagnética na faixa de comprimentos de onda de 0,01 a 1 m, e correspondente faixa de frequência de 0,3 a 300 GHz. Geralmente transmissões de radar usam os comprimentos de onda entre 0,01 e 0,25 m, enquanto as telecomunicações usam os comprimentos de onda restantes. Todos os reatores de micro-ondas para síntese química e todos os fornos de micro-ondas domésticos operam na frequência de 2,45 GHz, cujo comprimento de onda corresponde a 12,25 cm. Isso é feito para evitar qualquer interferência com a frequência das telecomunicações e telefones celulares. A região do espectro eletromagnético do micro-ondas é mostrado na Fig. 2.2. Conforme está indicado nesta figura, esta região situa-se entre o infravermelho e radiofrequências (KAPPE; STADLER, 2005).

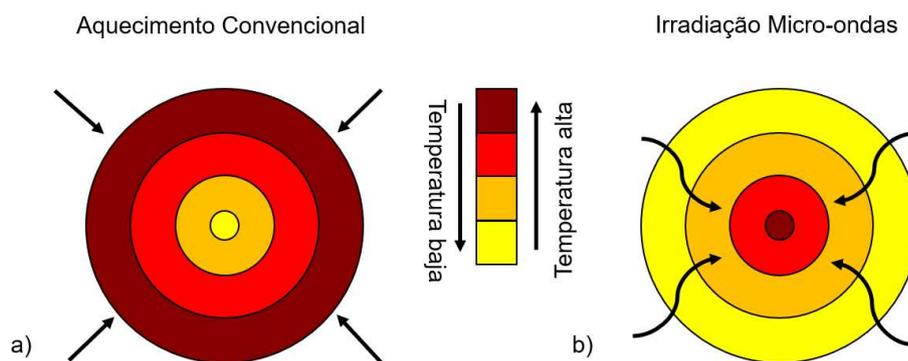


Figura 2.2 - a) Distribuição de temperatura durante o aquecimento convencional. b) aquecimento por micro-ondas. Fonte: Autor.

A irradiação por micro-ondas é um método estabelecido de aceleração das reações químicas, porque fornece a energia diretamente aos reagentes. Portanto, a transferência de calor é mais eficaz do que o aquecimento convencional, assim, a reação pode ser concluída em um tempo mais curto. Desta forma, a irradiação com micro-ondas é um dos melhores métodos de reduzir o tempo de reação, obtendo melhores rendimentos na produção de biodiesel. Além disso, esta abordagem melhora a velocidade da reação e facilita o processo de separação de fases (STAVARACHE et al., 2007).

A produção de biodiesel a partir de óleo de cozinha apresenta uma redução no tempo de reação ao usar irradiação de micro-ondas. (LERTSATHAPORNSUK; RUANGYING; PAIRINTRA, R., KRISNANGKURA, 2003). variaram dois parâmetros importantes na produção de biodiesel, a razão molar de óleo:álcool etílico e o tempo de reação. A razão molar de etanol para óleo variou de 3:1 a 18:1 e o tempo de reação variou de 0 a 100 seg. A condição ótima para esta conversão foi 1 % (peso/v) de hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador com 9:1 razão e um tempo de reação de 10 segundos.

(MAZZOCCHIA et al., 2004) analisou a transesterificação dos triglicerídeos a ácidos graxos ésteres metílicos (FAMES, do inglês, Fatty Acid Methyl EsterS) na presença de catalisador heterogêneo usando a técnica de aquecimento por irradiação de micro-ondas. Identificou-se que a técnica de micro-ondas diminuiu o tempo de reação significativamente. Além disso, a montmorillonita KSF provou ser um catalisador promissor para a produção assistida por micro-ondas de biodiesel, pois, consegue trabalhar a uma temperatura de cerca de 170°C e pode diminuir a proporção molar de álcool para óleo (9:1) em comparação com outros catalisadores heterogêneos.

2.4.3 Condução Iônica e Rotação dipolar do aquecimento pelo micro-ondas

O principal mecanismo de aquecimento é o mecanismo de condução iônica. Durante a condução iônica, as partículas carregadas dissolvidas em uma amostra (geralmente íons) oscilam para frente e para trás (sob a influência do campo gerado pelo micro-ondas), colidindo com suas moléculas ou átomos vizinhos. Estas colisões causam agitação ou movimento, acarretando na produção de calor. Em um caso hipotético, quando duas amostras contendo quantidades iguais de água destilada e água da torneira são aquecidas por irradiação de micro-ondas a uma energia de radiação fixa, um aquecimento mais rápido ocorrerá para a amostra de água da torneira devido a seu conteúdo iônico. Tais efeitos de condução iônica são particularmente importantes quando considerando o comportamento de aquecimento de líquidos iônicos em um campo de micro-ondas. Além disso, sabe-se que o efeito da condução é maior que o da rotação dipolar quando se trata da capacidade de geração de calor. Na Fig. 2.3 está ilustrado o mecanismo de geração de calor (KAPPE; STADLER, 2005).



Figura 2.3 - (a) Mecanismo de polarização dipolar. (b) Moléculas dipolares tentam-se alinhar com um campo elétrico oscilante. Mecanismo de condução iônica. Fonte: (KAPPE; STADLER, 2005).

A rotação dipolar refere-se ao alinhamento das moléculas que têm dipolos permanentes ou induzidos com o campo elétrico aplicado, conforme pode ser observado na Fig. 2.3. Quando o campo é removido, as moléculas voltam a um estado desordenado e a energia absorvida para esta orientação nestes dipolos é dissipada na forma de calor. Como o campo elétrico na frequência de 2,45 GHz oscila (muda de sinal) $4,9 \cdot 10^9$ vezes por segundo, ocorre um pronto aquecimento destas moléculas. Uma representação esquemática é mostrada na Fig. 2.4, em que se utilizou a água como exemplo (MAGALHÃES NASCIMENTO, 2008).

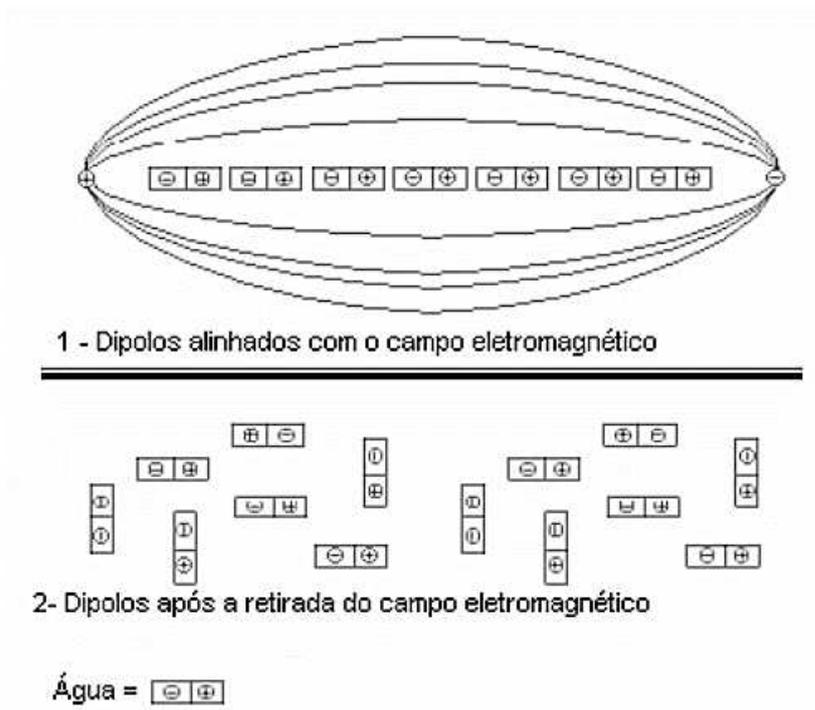


Figura 2.4 - Moléculas de água com e sem a influência do campo elétrico. Fonte: (MAGALHÃES NASCIMENTO, 2008).

2.5 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial pode ser definido como testes conduzidos de forma planejada, em que os fatores (ou variáveis controladas) são alterados de modo a avaliar-se seu impacto sobre uma variável de resposta. Algumas nomenclaturas sobre esta abordagem são elencadas.

- Fatores: São as variáveis independentes controladas no experimento, cujos efeitos se quer testar.
- Níveis: É cada um dos possíveis valores que a variável independente (ou fator) pode assumir no experimento.
- Tratamento: Tratamento é uma combinação de níveis de variáveis controladas (ou fatores).
- (Variável) Resposta: É a variável dependente do experimento, que será empregada para se avaliar a influência dos fatores.

Quando um pesquisador necessita desenvolver ou melhorar um processo, ele pode planejar um procedimento experimental para avaliar os efeitos que suas variáveis independentes têm sobre as respostas (PADOVANI, 2014).

Existem três caminhos para resolução de um problema experimental. Para conduzir experimentos de duas ou três variáveis, por exemplo, as possibilidades são: Análise Univariada, Matriz com todas as combinações e Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). O método de análise univariada é o procedimento experimental mais difundido e usual, em que se avalia uma das variáveis e fixa-se as demais. Este método pode ser usado, mas é bastante ineficiente, pois não seria possível detectar os efeitos de interações entre as variáveis, tornando as condições limitadas a uma região. O estudo da matriz, com a combinação de todos os fatores, explorando todo o espaço experimental, porém, tem a desvantagem de necessitar de um número grande de medidas. Além disso, por não ter nenhum ensaio repetido, não se pode calcular nenhum tipo de erro padrão inerente às manipulações experimentais. A resolução do problema através de um planejamento estatístico conhecido como Planejamento Experimental Fatorial para solução do projeto experimental pode ser feita usando menos medidas e explorando todo o espaço experimental. Nesse método pode-se calcular o erro experimental quando se toma o cuidado de repetir pelo menos três vezes a condição do ponto central, no qual é indispensável para avaliar a reprodutibilidade do processo. É possível, ainda, elaborar um modelo matemático que, se validado estatisticamente, pode ser usado para obtenção da Superfície de Resposta e através desta análise, determinar as condições otimizadas, conhecendo a significância estatística das respostas (HAALAND MARCEL DEKKER, 1992).

2.6 Análise da eficiência energética da produção de biodiesel

A crescente preocupação com o gasto de energia, fomenta o desenvolvimento de técnicas de análise baseadas na segunda lei da termodinâmica e no conceito de energia. O balanço exergético de uma instalação permite localizar e quantificar as irreversibilidades com que se desenvolve o processo produtivo, e identificar quais os equipamentos e os por quais razões são responsáveis pela sua ineficiência. Grande parte dos trabalhos publicados sobre análise exergética limitam-se a determinar a irreversibilidade e o desempenho da planta e seus equipamentos. Esta informação, embora muito útil, não é suficiente. Na prática, ao tentar alcançar uma economia efetiva de energia em uma instalação, três fatores adicionais devem ser considerados:

- Nem toda irreversibilidade é evitável. Assim, a técnica de economia de energia é sempre menor que a economia termodinâmica. A diferença entre as duas depende do nível de decisão que limita o tipo de ações realizadas (operação, manutenção, circuitos, processo etc.).

- As economias locais de energia que podem ser alcançadas nos diferentes equipamentos ou processos de uma instalação não são equivalentes. Uma diminuição na irreversibilidade local de um equipamento geralmente significará uma variação de magnitude diferente no consumo de energia da planta.
- As oportunidades de economia só podem ser realizadas através de um estudo aprofundado dos mecanismos fundamentais de geração de entropia. Além disso, as possibilidades de controle dos referidos mecanismos devem estar relacionadas às variáveis livres de projeto e ao custo de investimento necessário.

A consideração desses fatores deu origem ao surgimento de teorias que, baseadas no Segundo Princípio e agrupadas sob o nome de Termoeconomia, têm como objetivo a alocação de custos e otimização econômica de sistemas térmicos. O objetivo da Termoeconomia é estabelecer os fundamentos teóricos da economia de energia. Para isso, deve formular critérios gerais que permitam avaliar a eficiência dos sistemas energéticos e que expliquem racionalmente o processo de formação do custo de seus produtos (LOZANO, 1997).

2.6 Produção do biodiesel no Brasil.

No Brasil a produção dos biocombustíveis teve origem na década de 1970, para fazer frente a escassez do petróleo, cujo exemplo mais difundido é a criação do Programa Nacional do Alcool. Nesse contexto, o Governo Federal deu início ao Plano de Produção de Óleos Vegetais para fins energéticos, que tinha entre seus subprogramas o Prodiesel (PARDO, 2010). A volta do mercado do petróleo a uma situação de moderação nos preços desestimulou o prosseguimento dos programas, contudo, com a necessidade de mitigar o aquecimento global, foram reestruturadas as políticas de produção do biodiesel no Brasil. Em 1998, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) autorizou os primeiros testes em motores de combustão interna, em um trabalho desenvolvido na Universidade Federal de Rio de Janeiro (ARICETTI, 2010).

Nesse contexto, o mercado de biodiesel no Brasil se desenvolveu consideravelmente ao longo desses anos, como pode ser observado na Fig. 2.5, que mostra a produção total do biocombustível nos últimos anos. Em 2021, a produção atingiu o montante de 6,76 milhões de metros cúbicos, o maior valor de toda a série histórica (MILANEZ et al., 2022).

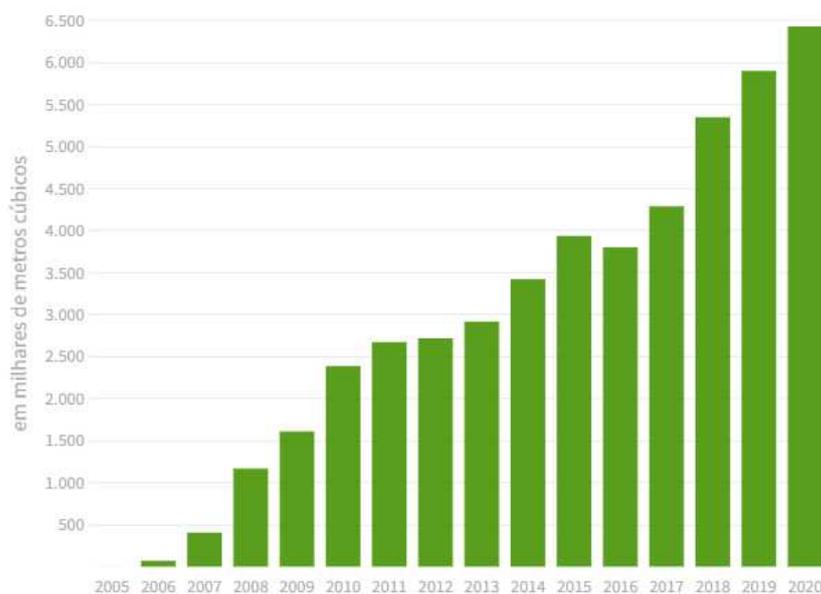


Figura 2.5 - Aumentos anuais da produção do biodiesel no Brasil. Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Não obstante, o setor de biodiesel não tenha saído ileso das turbulências que chacoalharam o mundo durante o ano 2020, as usinas conseguiram colocar um total de 6,43 milhões de m³ de biodiesel no mercado. Este volume é 9% superior ao registrado durante o período anterior. Além disso, esse foi quarto ano consecutivo em que o setor de biodiesel bate o próprio recorde de produção (ADAMES et al., 2021).

Atualmente, quando comparadas as especificações do biodiesel produzido no Brasil, nos EUA, na União Europeia, constatam-se apenas pequenas diferenças. A especificação brasileira (RESOLUÇÃO ANP N° 45/2014) é a mais exigente no que diz respeito ao teor de água. Os 200 mg/kg adotados no Brasil são cerca de metade do que se tolera no resto do mundo, exigência que se faz necessária, por exemplo, devido às particularidades logísticas do extenso território nacional. Vale salientar que a higroscopicidade elevada do biodiesel exigiu investimentos nas fábricas brasileiras, não apenas para a obtenção de biodiesel abaixo desse teor, mas, também, para mantê-lo durante o transporte e armazenagem. Atualmente, vigoram critérios de tolerância distintos para o produtor de biodiesel e distribuidor de combustíveis (SANTOS; RODRIGUES; FERNANDES, 2009).

A norma EN (Norma Europeia) é sensivelmente mais exigente quanto aos resíduos de metais alcalinos, metais alcalinos terrosos e fósforo. A União Europeia possui algumas análises específicas como "teor de éster linolênico" e "teor de ésteres poliinsaturados". Tais análises são mais restritivas quanto à matéria-prima do que quanto ao processo, estando relacionadas à estabilidade oxidativa do biodiesel, parâmetro que se encontra na especificação do biodiesel nacional, inclusive com o mesmo valor que a norma europeia. Cabe

ressaltar que no Brasil não se utilizam matérias-primas que possuem concentrações elevadas de ácidos linolênicos, ou em proporções que poderiam gerar problemas de compatibilidade com o mercado europeu (ANP, 2016).

Existem também algumas especificações diferentes quanto às propriedades relacionadas ao frio, tais como o Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (CFPP, na sigla em inglês), o ponto de fluidez e o ponto de névoa. Esses parâmetros estão relacionados às especificidades dos invernos de cada país. Nos mercados norte-americano e canadense, os parâmetros de fluidez a frio constam como 'anotar', já que a dinâmica deles se baseia em acordo entre produtor e comprador, considerando as aplicações propostas, adição de aditivos na distribuição ou uso de instalações que tenham dispositivos que permitam manter a temperatura do biodiesel acima da temperatura ambiente e em condições adequadas. Uma comparação entre a especificação brasileira e a especificação dos EUA mostra exigência significativamente maior quanto à estabilidade oxidativa e ao teor de água domésticos, havendo grande semelhança nos demais parâmetros. Isso demonstra o nível elevado de qualidade adotado pela especificação de biodiesel no Brasil.

CAPÍTULO III

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Energia, Sistemas Térmicos e Nanotecnologia (LESTNano), da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia. Este capítulo está dividido em cinco partes: 1 - produção do biodiesel, 2 - medição das propriedades físico-químicas, 3 - bancada experimental de produção do biodiesel, 4 - análise estatística, 5 - análise da energia da produção do biodiesel.

3.1 Produção do biodiesel

O objetivo fundamental da produção do biodiesel pela tecnologia de irradiação com micro-ondas é a obtenção de um biocombustível com custos de produção mais baixos em comparação com a metodologia convencional. Com ajuda dos trabalhos da revisão bibliográfica que apresentaram as vantagens da produção pela radiação, foi desenvolvida uma metodologia de produção do biodiesel com matérias-primas próprias do Brasil, que reduza o consumo de energia e o tempo de produção.

3.1.1 Matérias-primas produção do biodiesel

Para o desenvolvimento do projeto foram utilizadas as matérias-primas apresentadas na Tab. 3.1 com as informações mais relevantes dos reagentes e as condições ambientais na produção do biodiesel.

Tabela 3.1 - Principais informações do processo de produção do biodiesel.

	Reagente	Peso molecular (g/mol)	Densidade (g/ml)
Álcool:	Álcool metílico (99,8 %)	46	0,789
Óleo:	Óleo de soja (Comercial)	871	0,93
Catalisador:	Hidróxido de potássio (KOH)	56,11	--
Volume total reação:	300 ml	--	--
Temperatura ambiente	20 °C	--	--
Pressão atmosférica	101325 kPa	--	--

3.2 Análise estatística

(SURYANTO; SUPRAPTO; MAHFUD, 2015) observaram o aumento importante dos rendimentos nas reações de produção de biodiesel e baixos tempos de produção com óleo de coco e metanol como álcool base, na faixa de 96 - 98 % em massa. Outros autores, apresentarem produção do biodiesel pelo aquecimento convencional, um rendimento na faixa de 95% para a produção de biodiesel, levando em consideração o maior tempo de reação, o que leva um consumo elevado de energia na produção (TEJADA et al., 2013).

Para o estudo das condições operacionais da bancada de produção de biodiesel através de irradiação com micro-ondas, foram definidas como variáveis, o tempo de irradiação no micro-ondas (0,3 – 11,35 minutos) e razão molar óleo:álcool (1:4,76 – 1:13,2). A escolha dos valores de cada variável foi feita a partir dos resultados apresentados na revisão bibliográfica. O efeito de cada parâmetro sobre o rendimento em ésteres, bem como de suas interações, foi investigado utilizando-se um planejamento experimental, complementando com os gráficos de superfície de resposta, desenvolvidos pelo software STATISTICA.

A Tab. 3.2, contém o planejamento fatorial para as variáveis da produção do biodiesel com 11 experimentos. Conforme o planejamento, iniciou-se com proporções de 1:4,76 (uma

parte de óleo de soja e 4,76 partes do álcool metílico), com 300 ml de solução total. Posteriormente foram realizados experimentos com proporções 1:6, 1:9, 1:12, 1:13,2, em que se obteve a transesterificação completa com uma relação mássica de 1 % com o catalisador KOH em base ao peso do óleo presente em cada experimento, obtendo-se melhores resultados experimentais nas proporções de óleo:álcool escolhidas. Além disso, a variação do tempo foi o parâmetro de maior importância neste estudo.

Outra das variáveis mais importantes na produção do biodiesel é a temperatura. Foi estabelecida uma potência de reação do forno constante para todos os testes em 60% de sua potência nominal 1400 Watts, então a potência de trabalho foi 840 Watts, que representa uma temperatura constante de 70 °C. Além disso, o óleo quando é carregado no reator tem um aquecimento prévio de 1 minuto com potência máxima subindo a temperatura do óleo de soja até 100 °C.

Tabela 3.2 Planejamento fatorial para as relações da produção do biodiesel.

Variáveis	$-\sqrt{2}$	-1	0	1	$\sqrt{2}$
Razão					
molar	1:4,76	1:6	1:9	1:12	1:13,2
óleo:álcool					
Tempo	0,34	2	6	10	11,65

Na Tab. 3.3. é apresentada a matriz do Planejamento fatorial para as variáveis da produção do biodiesel, realizada para os diferentes experimentos planejados nesse trabalho, com um total de 11 experimentos.

Tabela 3.3. Matriz do Planejamento fatorial para as relações da produção do biodiesel.

Experimento	Tempo (minutos)		Razão óleo:álcool	
	0 (x3)	0	6	0
1	+1	10	+1	1:12
2	+1	10	-1	1:6
3	-1	2	+1	1:12
4	-1	2	-1	1:6
5	+	11,65	0	1:9
6	-	0,34	0	1:9
7	0	6	+	1:13,2
8	0	6	-	1:4,76

Na Tab. 3.4. são apresentadas as medições de volumes e massas para todas as razões do planejamento experimental.

Tabela 3.4. Tabela de volumes e massa para cada razão dos reagentes.

Razão Óleo:álcool	Volume (ml)		Massa (gr)		Teor KOH 1 % em óleo (gr)
	Óleo	Álcool	Óleo	Álcool	
1:4,76	248,8	51,16	231,41	40,52	2,31
1:6	238,2	61,75	221,5	48,90	2,22
1:9	216,02	83,98	200,89	66,51	2,01
1:12	197,58	102,42	183,75	81,11	1,84
1:13,2	191,06	108,94	177,68	86,27	1,78

3.3 Medição das propriedades físico-químicas do biodiesel

A padronização do processo de obtenção de biodiesel por radiação de micro-ondas aplicada pelos autores (BUASRI et al., 2015; XIANG; XIANG; WANG, 2017), apresentam as abordagens da caracterização de antes e depois da reação de transesterificação para a verificação das faixas dos padrões de biocombustíveis atendidas pelas diferentes normas internacionais, comparando com outros trabalhos (LOKMAN; RASHID; TAUFIQ-YAP, 2015; NG; YUNG, 2019). Como a radiação de micro-ondas é utilizada em reações orgânicas, como na de produção de biodiesel, devido à aceleração do aquecimento e maior concentração de energia de reação. Isto acelera a reação química devido à absorção seletiva de energia em nível molecular (KRISHNAN; RAJAN, 2017), o que gera uma redução significativa no tempo de reação de transesterificação e pode apresentar, melhorias nas características físico-químicas do biocombustível.

Continuando com a metodologia utilizada na medição das propriedades do biodiesel, mediu-se as amostras de biodiesel com melhores características da reação de transesterificação, além disso, mediram-se as características de um fluido padrão para ter uma comparação com a literatura, em que se escolheu o ácido oleico. Posteriormente, mediram-se as características físico-químicas do óleo de soja (uma das matérias-primas da produção do biodiesel). Na Tab. 3.5, apresentam-se os resultados obtidos das propriedades

físico-químicas neste trabalho, com os padrões da norma brasileira ANP 45/2014, a norma americana ASTM D6751-15 Grade 1-B e 2-Bd, e a norma europeia EN14214:2012.

Tabela 3.5. Padrões de qualidade do biodiesel.

Parâmetro	Unidade	Brasil Resolução ANP 45/2014	Estados Unidos ASTM D6751- 15 Grade 1-B e 2- Bd	União Europeia EN14214:2012
Massa específica a 15°C, min. - máx.	kg/m ³	850 – 900	--	860 - 900
Viscosidade dinâmica a 40°C, min. - máx.	mm ² /s	3,0 - 6,0	1,9 - 6,0	3,5 - 5,0
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	0,5	0,5
Índice de lodo, máx.	g I ₂ /100 g	--	--	120
Teor de éster, min.	% Massa	96,5	96,5	96,5

3.3.1 Massa específica

A massa específica é analisada para prever uma pulverização correta na injeção de motores de combustão interna. Com baixa a massa específica do combustível e menor velocidade de pulverização, ocorre a redução da aceleração (WANG et al., 2019). A massa específica refere-se a razão entre massa e volume do picnômetro (estandardizado pelas normas; ANP 45/2014, ASTM D6751-15, EN14214:2012). Para o cálculo da massa específica das amostras, utilizou-se a norma ISO 6883, que determina os procedimentos de cálculo da massa específica pela metodologia da pesagem com picnômetros. Os materiais utilizados neste teste foram as amostras do Biodiesel de soja (3, 4 e 6) e óleo de soja e ácido oleico como padrão para verificação. Este procedimento foi repetido 3 vezes para validação dos resultados. O equipamento utilizado são picnômetros certificados com capacidade de 10 ml, conforme pode ser observado na Fig. 3.1 a, além disso, foi utilizada uma balança semianalítica BK500 de resolução 0,001 g, na qual está ilustrada na Fig. 3.1b.

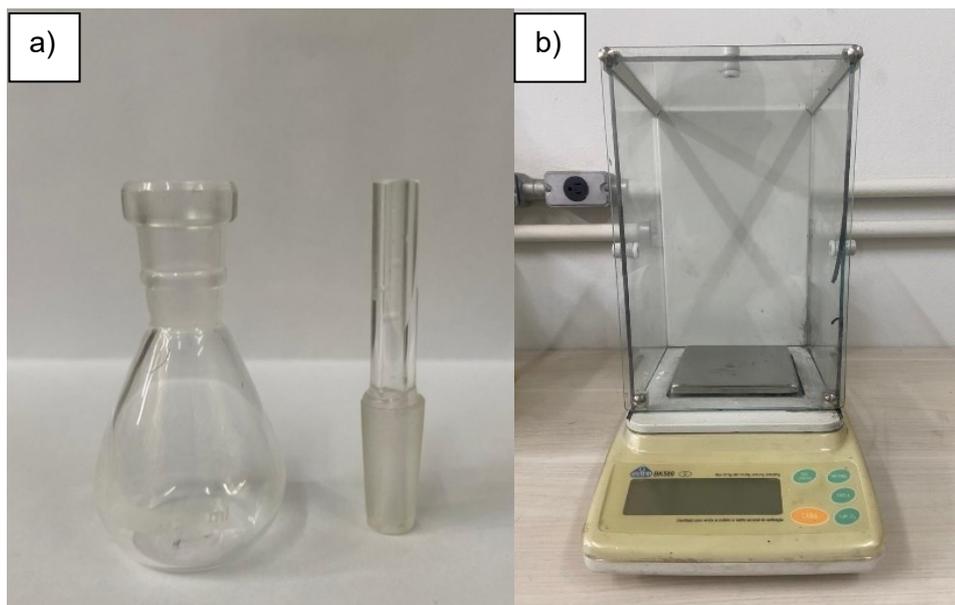


Figura 3.1 - a) picnômetro 10 ml utilizado para o experimento b) balança BK500 utilizada para o experimento. Fonte: Autor.

Primeiramente realizou-se duas pesagens, sendo a primeira com o picnômetro vazio e a segunda com água destilada para calibrar e padronizar o experimento. Em seguida, pesou-se o picnômetro cheio com as respectivas amostras (Biodiesel, Óleo de soja e Ácido Oleico) e ao final utilizou-se a Eq. (3.1), indicada pela norma para o cálculo da massa específica (ρ_d).

$$\rho_d = \frac{m_d - m_p}{m_w - m_p} \quad (3.1)$$

Em que m_d refere-se a massa do picnômetro cheio da amostra (Biodiesel, Óleo de soja, Ácido Oleico) m_p é a massa do picnômetro vazio m_w refere-se a massa do picnômetro cheio com água.

3.3.2 Viscosidade dinâmica e cinemática

As viscosidades foram medidas utilizando um viscosímetro Stabinger SVM 3000/G2, no qual está ilustrado na Fig. 3.2. Este equipamento utiliza o princípio de Coutte modificado para a medição da viscosidade com faixa de medição compreendida entre 0,2 até 20.000 mPa·s e precisão de 0,1% do valor medido. O viscosímetro SVM 3000/G2 utiliza o princípio de oscilação do tubo em U, com escala de 0,65 – 3 g/cm³ e com precisão de até 0,0002 g/cm³. Além disso, possui uma célula Peltier que controla a temperatura da amostra, permitindo realizar medições desde 10 °C até 105 °C com precisão de 0,2 °C e estabilidade de até 0,005 °C.

Com o objetivo de avaliar a viscosidade do biodiesel de óleo de soja com o melhor teor, óleo de soja e ácido oleico como padrão, foram realizadas 4 medições para cada condição, com uma temperatura fixa do 20 °C-. Complementarmente, os modelos e correlações encontrados na literatura para a predição desta propriedade foram comparados com os resultados experimentais encontrados. Para a limpeza do equipamento entre cada medição foi utilizado tolueno P.A.

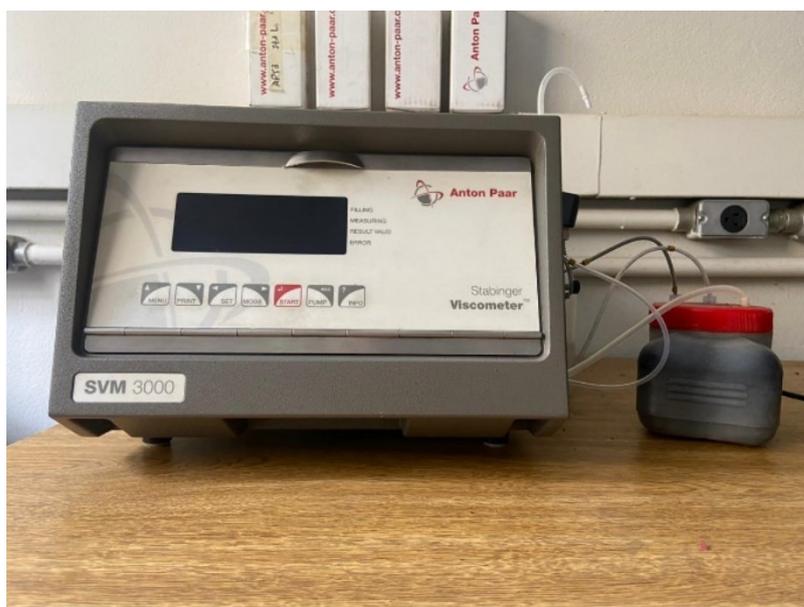


Figura 3.2 – Viscosímetro Stabinger SVM 3000/G2 utilizado para as medições da viscosidade das amostras do biodiesel, óleo de soja e ácido oleico. Fonte: Autor.

3.3.3 Índice de Acidez

A acidez é o teor de ácidos graxos livres encontrados no biodiesel (SURYANTO; SUPRAPTO; MAHFUD, 2015). O índice de acidez é uma análise muito importante para o óleo e o biodiesel, uma vez que a elevada acidez dificulta a reação de produção do biodiesel, além disso, um biodiesel ácido pode provocar corrosão do motor, ou a deterioração do biocombustível (VASCO-LEAL et al., 2018).

Para a determinação do índice de acidez das soluções das amostras do Biodiesel de soja do melhor teor, e do óleo de soja purificado e ácido oleico como padrão, utilizou-se a titulação com KOH, seguida do passo a passo da norma EM 14104, cuja metodologia está apresentada na Fig. 3.3.

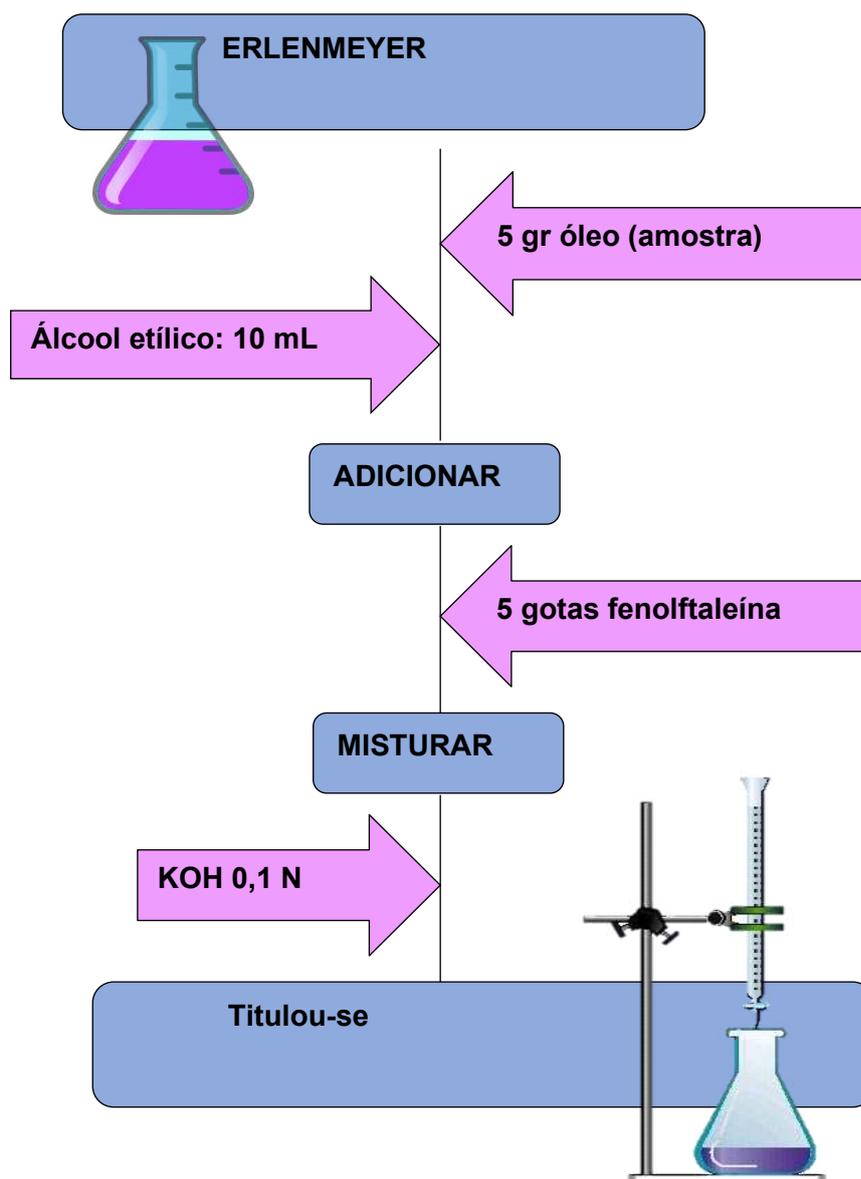


Figura 3.3 - Metodologia para a titulação do índice de acidez. Fonte: Autor.

O processo resume-se na neutralização dos ácidos graxos livres existentes em uma amostra de 5 gramas de biodiesel, dissolvida num solvente neutralizado, constituído de um solução de 10 mL de álcool etílico por intermédio de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH. A titulação é efetuada até o ponto de viragem da solução de fenolftaleína (5 gotas). Na norma EN 14104, tem-se a Eq. (3.2), em que se apresenta os parâmetros presentes no cálculo do índice de acidez das amostras.

$$I_a = \frac{V \cdot N \cdot 56,11}{m} \quad (3.2)$$

Em que V refere-se ao volume da solução padrão de hidróxido de potássio utilizada em mililitros, N é a concentração da solução padrão de hidróxido de potássio utilizada em moles por litro, m é a massa da porção de teste em gramas, e o valor de 56,11 refere-se a massa molecular do hidróxido de potássio.

3.3.4 Índice de Iodo

O valor de iodo é uma medida do grau de insaturação dos componentes de uma gordura, além disso, também uma estimativa do grau de oxidação do biocombustível (HOEKMAN et al., 2012), O valor do iodo também será maior quando as ligações duplas e triplas aumentarem, por 100 gramas de amostra (BARRADAS FILHO et al., 2015; LOBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Determinou-se o índice de iodo pelo método modificado de Friedmann, em que se pesou uma quantidade entre 0,10 e 0,15 g de biodiesel e a dissolveu em 15 mL de álcool etílico P.A. Em seguida, agitou-se fortemente com o agitador magnético durante 2 min, adicionou-se 20 mL de solução etanólica de iodo 0,1M. Levou-se o frasco novamente à agitação magnética moderada por 5 min e adicionou-se 200 mL de água destilada gelada. Reduziu-se a agitação magnética para lenta durante 5 min. Titulou-se a solução com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1M até adquirir cor amarela, e então adicionou-se 3 mL de solução de amido 1% recém-preparada.

Observou-se o aparecimento da cor azul característica, e prosseguiu-se a titulação da solução até o aparecimento da coloração branca com aparência leitosa, ponto final da titulação. Calculou-se o índice de iodo (Ii) pelo método modificado de Friedmann representado pela equação a seguir (ARICETTI, 2010; SILVA et al. 2012). A Eq. (3.3) apresenta as variáveis para a obtenção do índice de iodo. Na Fig 3.4 apresenta-se a metodologia implementada no procedimento do índice de iodo.

$$I_i = \frac{(B - A) \cdot C \cdot 12,69}{m} \quad (3.3)$$

Em que B é o volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação da prova em branco em mL, A é o volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra em mL, C é a concentração da solução tiosulfato de sódio em mol/L, e m é a massa da amostra de biodiesel em gramas. Repetindo-se para as amostras de óleo de soja e do ácido oleico como padrão.

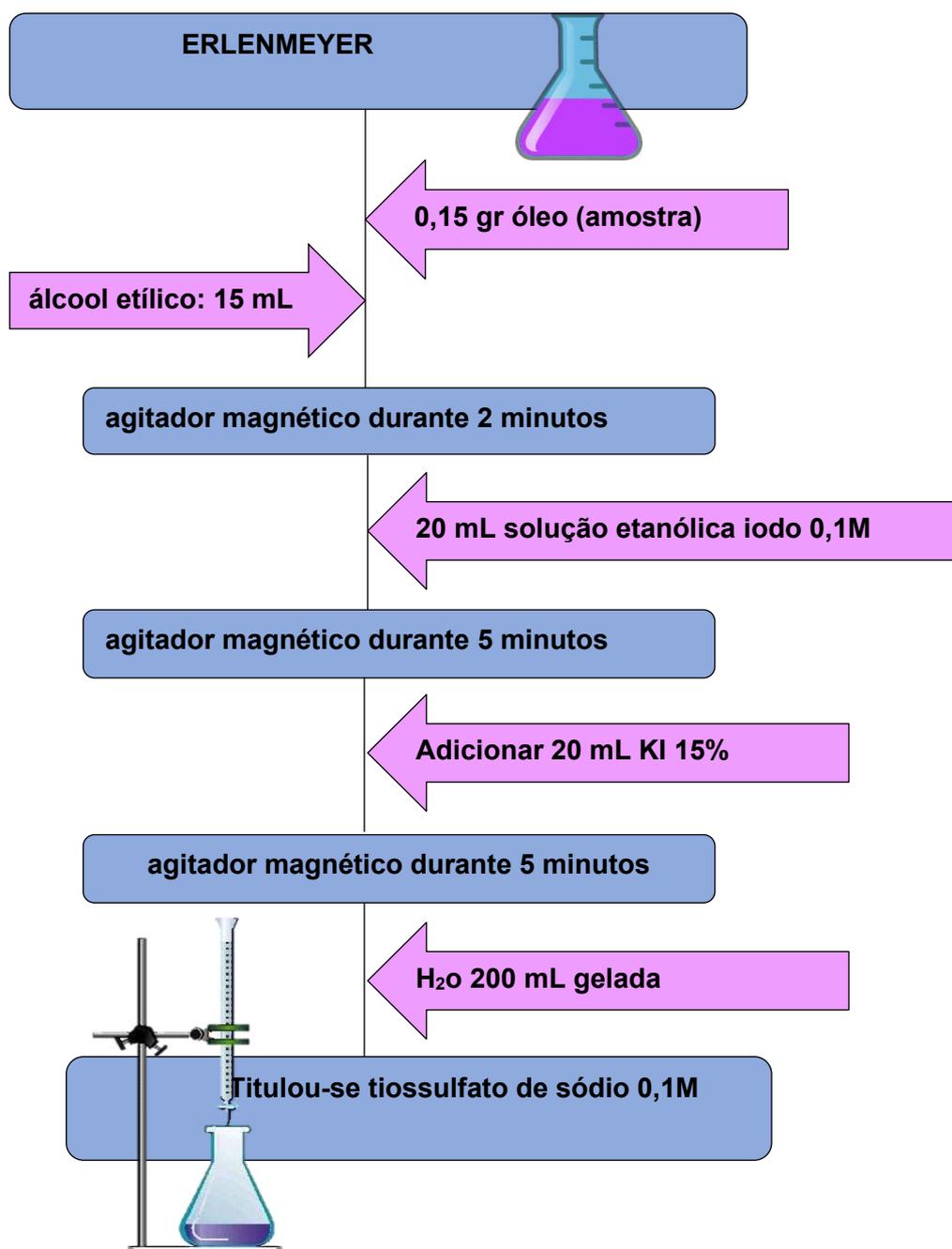


Figura 3.4 - Metodologia para a titulação do índice de Iodo. Fonte: Autor.

3.3.5 Índice de Refração

O índice de refração é definido como o quociente entre o seno do ângulo de incidência e o seno do ângulo de refração da luz monocromática ao passar do ar para um meio opticamente mais denso. O índice de refração depende da composição da amostra, da temperatura e do comprimento de onda da radiação utilizada. Geralmente, este parâmetro é medido a 20, 25 ou 40 graus Celsius, tomando como referência a linha D do sódio (589 nm), e são feitas pelo menos duas medições das quais é feita a média, geralmente com quatro casas decimais em um Refratômetro. A sua utilidade reside em casos como a identificação e

caracterização de líquidos puros, gorduras e óleos, entre outros. Como o índice de refração é sensível a mudanças de temperatura e varia com o comprimento de onda da luz, ambas as variáveis devem ser especificadas ao expressar o índice de refração de uma substância (GUDE; PATIL; DENG, 2012).

Os materiais utilizados neste teste foram as amostras do Biodiesel de soja do melhor teor, óleo de soja purificado e ácido oleico como padrão para verificação. Foi utilizado para os testes um refratômetro tipo abbe, marca: AAKER BE14959 dos laboratórios da química da UFU. Na Fig. 3.5, apresenta-se o refratômetro de medição e o banho térmico, no qual garante uma temperatura de testes de 20 °C.

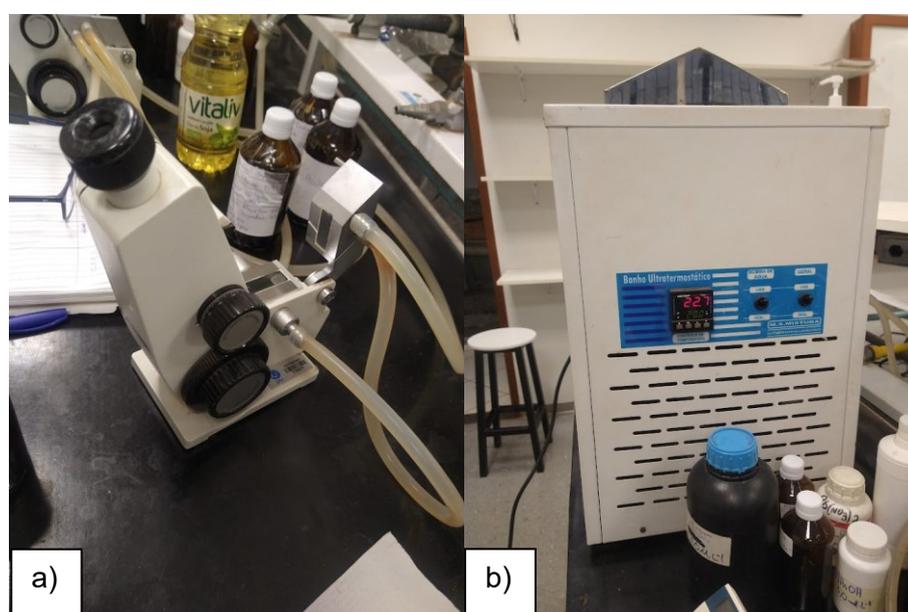


Figura 3.5 - a) Refratômetro tipo abbe, marca: AAKER BE14959 b) Banho térmico M.S. Mistura. Fonte: Autor.

3.3.6 Turbidez

A turbidez é a medida da dificuldade de um feixe de luz atravessar certa quantidade de amostra, conferindo uma aparência turva à mesma. Essa medição é feita com o turbidímetro, que compara o espalhamento de um feixe de luz ao passar pela amostra, com o de um feixe de igual intensidade, ao passar por uma suspensão padrão. Quanto maior o espalhamento, maior será a turbidez (HOEKMAN et al., 2012).

O turbidímetro de mesa pode medir a turbidez na escala de 0 – 1000 NTU's, na escala de 0,01 NTU na faixa mais baixa. As variações na turbidez das alíquotas foram analisadas em um turbidímetro portátil marca: PoliCONTROL modelo: AP2000 apresentado na Fig. 3.6.



Figura 3.6 - Turbidímetro portátil marca: PoliCONTROL modelo: AP2000. Fonte: Autor

3.3.7 Análise de Cromatografia GC-MS

Em cromatografia gasosa, a fase móvel é um gás inerte e a separação ocorre devido às interações das moléculas da amostra com a fase estacionária contida em uma coluna. Os processos físicos envolvidos na separação são de absorção. No caso de um líquido, ocorre a partição. Em GC o retorno dos compostos a fase móvel está relacionado com a sua volatilidade. A grande maioria das análises por GC é realizada em colunas capilares estreitas e compridas, as quais oferecem maior resolução, tempos menores de análise e maior sensibilidade do que as colunas empacotadas, mas têm menor capacidade de amostra. A fase móvel, gás de arraste, é normalmente hélio, nitrogênio, hidrogênio ou argônio; a escolha da mesma depende da disponibilidade, pureza e consumo do gás (PARDO, 2010).

As amostras de biodiesel produzidas no laboratório a partir dos experimentos planejados na produção pela metodologia de irradiação por micro-ondas, individuais e suas misturas foram analisadas em cromatógrafo a gás (GC/MS) e a seguir, apresenta-se as condições da medição.

Equipamento: Cromatógrafo a gás com detecção por ionização em chama (GC-FID), marca Thermo, modelo Focus GC.

Condições de análise: Temperatura do forno de coluna: Isoterma (190 °C por 7 min). Injetor Split: 250 °C. Razão de divisão de fluxo (split ratio): 1:50. Temperatura do detector: 250 °C. Vazão do gás de arraste: 1,0 mL / min.

O gás de arraste (fase móvel) utilizado foi o nitrogênio (99,995% de pureza) e o equipamento possui o detector FID (flame ionization detector) que emprega dois gases para alimentar a chama: hidrogênio e ar sintético.

Preparação da amostra para injeção: De cada amostra foram retirados 10 microlitros e diluídos para 500 microlitros em solução de heptadecanoato de metila a $0,67 \text{ mg mL}^{-1}$. As massas das amostras injetadas foram pesadas em balanças semi-analíticas e estão registradas na Tab. (3.6).

Tabela 3.6 - Massa das amostras para o teste cromatografia.

Amostras	Massa (g)
Biodiesel-1 (Experimento 3.)	0,0091
Biodiesel-2 (Experimento 4.)	0,0082
Biodiesel-3 (Experimento 6.)	0,0093

3.4 Bancada experimental produção biodiesel

A bancada de produção do biodiesel no Laboratório de Energia, Sistemas Térmicos e Nanotecnologia, é uma projeção de um protótipo de produção pela tecnologia de radiação por micro-ondas, com toda a instrumentação necessária para a análise da reação e transesterificação Fig. 3.7. A bancada experimental é composta por um sistema de agitação que por sua vez é controlado para obter maior precisão com as revoluções, que são um fator importante. O agitador é feito de materiais que não geram interferência na radiação de micro-ondas, que são, o Teflon e o vidro, além disso, se tem um sistema de refrigeração composto por um trocador de calor, com o objetivo principal de baixar a temperatura dos gases produzidos pela reação química dentro do reator, por meio de um fluxo de água fria na faixa de temperatura de 10 a 15 graus Celsius, na qual é controlada por um banho térmico. A reação de transesterificação ocorre dentro de um reator previamente carregado com a matéria-prima, sua forma é circular, com fundo plano e capacidade de 2 litros, cujo material é vidro. A fonte de aquecimento do reator é um forno de micro-ondas convencional cuja única exigência é que sua potência máxima de operação seja de 1400 W. Para a união do sistema de refrigeração com o sistema de agitação é necessária uma estrutura de vidro que conecte todos os sistemas. Também é necessária uma estrutura metálica que dê estabilidade a todos os sistemas.



Figura 3.7 - Protótipo bancada experimental produção biodiesel desenvolvido no laboratório LESTnano. Fonte: Autor.

Continuando com a descrição da bancada, apresenta-se o esquema de produção do biodiesel na Fig. 3.8. O protótipo do desenvolvimento experimental, possui dois reatores de matéria-prima, um inicialmente com óleo de soja pré-aquecido a 80°C , o segundo reator possui a mistura de metanol com o catalisador (KOH), previamente misturados. O agitador mecânico foi projetado e construído dentro das especificações desejadas para o protótipo, em que o conjunto apresenta um cabeçote de vidro com três entradas, a primeira destinada ao abastecimento de matéria-prima, a segunda para abrigar o agitador, a terceira conecta o sistema com o condensador, que recupera o álcool evaporado durante processo de aquecimento. Este sistema de refrigeração mantém a temperatura do fluxo de água a 10°C , sendo acionado por uma bomba submersa no interior do banho térmico com reservatório de armazenamento com capacidade de 15 Litros, O forno micro-ondas utilizado foi um modelo BRITANIA BME25, com potência variável no painel de controle, em que dentro dele abriga o reator em que foi realizado os experimentos.

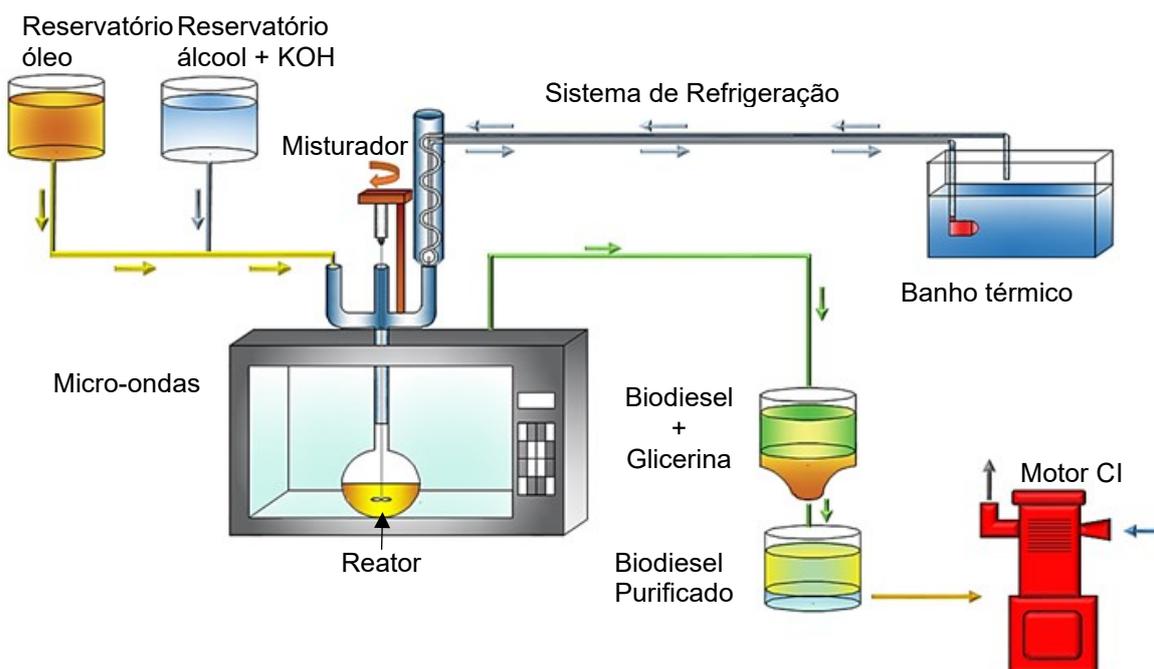


Figura 3.8 - Diagrama esquemático da bancada experimental produção de biodiesel a partir de micro-ondas. Fonte: Autor.

A mistura das matérias-primas e o aquecimento rápido do forno micro-ondas leva a uma rápida transesterificação e mais otimizada. Uma vez finalizada a reação, o biodiesel passa para a primeira fase de decantação em que é extraída a glicerina como subproduto da reação. Este processo leva uma hora, e trata-se de colocar a substância do reator no interior de um funil de capacidade 500 ml. Após a separação, o biodiesel segue para purificação pela metodologia de lavagem com água destilada. Neste procedimento, a água é preaquecida até 90 °C, então, o biodiesel é colocado no funil de separação e depois é colocada a água quente, em proporções 1:2, ou seja, para 300 mL do biodiesel, a lavagem foi feita com 600 mL de água, com 3 repetições ou até perceber que a água não tinha mais rastros de partículas, ou seja, transparente. Isto com o objetivo de retirar impurezas e restos de catalisador presente no biodiesel. Com o biodiesel purificado, determinam-se as propriedades físico-químicas usando normas específicas.

3.5 Análise da eficiência energética da produção do biodiesel

Nesta seção aborda-se a metodologia adotada para a realização da análise da eficiência energética do processo de produção do biodiesel pela tecnologia da irradiação com micro-ondas. Para análise dos processos de produção do biodiesel do óleo de soja pela tecnologia da irradiação com micro-ondas, foi realizado um estudo de caso que enquanto

método de pesquisa tem o propósito de promover tanto a construção, teste e ampliação de teorias, quanto a exploração e melhor compreensão de um fenômeno em seu contexto real tratando-se, portanto, de uma abordagem de pesquisa qualitativa. Dessa forma, os dados utilizados foram cedidos pela revisão bibliográfica, além da bancada construída neste projeto. Uma pesquisa empírica, baseada em evidências qualitativas e quantitativas que investigam um fenômeno contemporâneo inserido no contexto de vida real (DEY et al., 2021).

Com o objetivo de comparar a eficiência energética do processo de produção do biodiesel, na etapa da reação da transesterificação pela irradiação por micro-ondas, os dados referentes aos processos das matérias-base foram obtidos pela literatura. A metodologia da modelagem fornecida por (SILVA, 2017), consiste em realizar uma análise energética dos processos da produção do biodiesel por radiação do micro-ondas, e da produção dos outros elementos necessários para o biodiesel, Fig. 3.9. Com o objetivo de comparar a eficiência energética antes e após o processo de produção do biodiesel. Nas próximas seções, apresentam-se os cálculos utilizados tanto para a análise dos processos reais como dos processos realizados com dados encontrados na literatura.

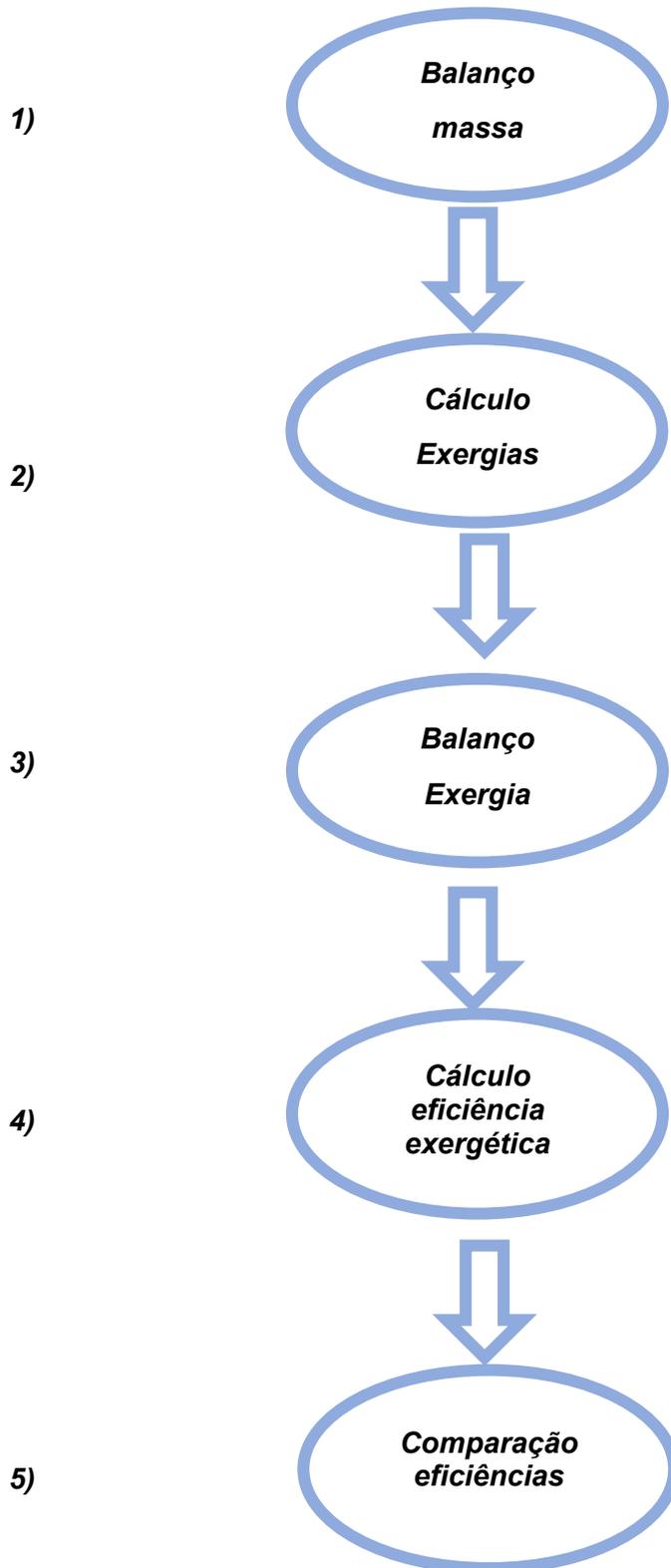


Figura 3.9 - Fluxograma da metodologia utilizada para a análise da eficiência exergética. Fonte: adaptado de (SILVA; FERREIRA; OLIVEIRA, 2012).

3.6.1 Trabalho consumido na produção do biodiesel

O ambiente de referência para energia é definido pela parte maior das vizinhanças, que não sofre variação em suas propriedades intensivas causada por qualquer processo que ocorra no sistema de interesse. A energia associada a uma corrente de matéria é o trabalho máximo que pode ser obtido conforme a corrente alcança o estado morto, enquanto há transferência de calor com o ambiente a T_0 . O trabalho desenvolvido é totalmente disponível para erguer um peso (trabalho mecânico), ou, de forma equivalente, como trabalho elétrico (CRUZ; FERREIRA; RODRIGUES, 2017; SILVA; FERREIRA; OLIVEIRA, 2012).

Para avaliar a energia associada no fluxo no estado dado por h , s , V e z , deve-se analisar um fluxo que alimenta um volume de controle que opera em regime permanente. Na saída do volume de controle, as respectivas propriedades são as correspondentes ao estado morto: h_0 , s_0 , $V_0=0$ e $z_0=0$. Quando ao volume de controle, os balanços de energia e entropia são dados respetivamente pelas Eq. (3.4) e Eq. (3.5):

$$0 = Q_{vc} - W_{vc} + m \left[(h - h_0) - T_0(s - s_0) + \frac{(v^2 - (0)^2)}{2} + g(z - 0) \right] \quad (3.4)$$

$$0 = \frac{Q_{vc}}{T_0} + m(s - s_0) + \sigma_{vc} \quad (3.5)$$

em que Q_{vc} refere-se à transferência de calor no volume de controle, W_{vc} é o trabalho no volume de controle, m é a massa, h é a entalpia específica, h_0 representa a entalpia específica de referência, T_0 é a temperatura de referência, s é a entropia específica, s_0 é a entropia específica de referência, V é o volume, g refere-se a aceleração da gravidade, z é a altura e σ_0 é a taxa de geração de entropia no interior do volume de controle

Eliminando Q_{vc} entre as Eq. (3.4) e (3.5), o trabalho desenvolvido por unidade de massa apresentado na Eq. (3.6):

$$\frac{W_{vc}}{m} = -T_0 \left(\frac{\sigma_{vc}}{m} \right) + \left[(h - h_0) - T_0(s - s_0) + \frac{(v^2 - (0)^2)}{2} + g(z - 0) \right] \quad 3.5 \quad (3.6)$$

$\frac{v^2}{2}$ = se refere à energia cinética

z = se refere à energia potencial

σ_0 = taxa de geração de entropia no interior do volume de controle

O valor do termo entre colchetes [] na Eq. (3.6) é determinado por dois estados, o estado de referência e o estado morto. Da mesma forma, o valor do termo de produção de

entropia, que não pode ser negativo, depende da natureza do escoamento. Portanto, o trabalho máximo teórico que pode ser desenvolvido por unidade de massa, corresponde ao valor zero para produção de entropia, ou seja, quando o fluxo através do volume de controle é internamente reversível. O cálculo do trabalho consumido em cada etapa dos processos químico da produção do biodiesel de óleo de soja foi realizado de acordo com a Eq. (3.7):

$$W = m \cdot c_p \cdot (T_1 - T_0) \quad (3.7)$$

3.5.1 Balanço de energia e massa

O balanço de massa nos volumes de controle apresentado na Fig. 3.10, considera o fluxo de entrada de massa e e de saída s . Quando aplicado a um volume de controle, o princípio de conservação de massa estabelece a seguinte afirmação.

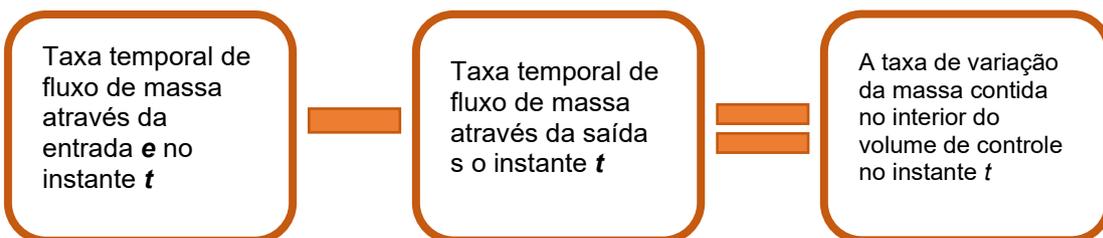


Figura 3.10 - Princípio da conservação de massa. Fonte: Adaptado de (SILVA; FERREIRA; OLIVEIRA, 2012).

Representando a massa contida no volume de controle no instante t pelo enunciado da conservação de massa apresentado na Fig. 3.10, pode ser expresso matematicamente pela Eq. (3.8):

$$\frac{dm_{vc}}{dt} = (\dot{m}_e - \dot{m}_s) \quad (3.8)$$

Onde:

$\frac{dm_{vc}}{dt}$ = taxa temporal da variação de massa do volume de controle

\dot{m}_e = vazão mássica na entrada (kg/s)

\dot{m}_s = vazão mássica na saída (kg/s)

Então:

$$\sum_e m_e = \sum_s m_s \quad (3.9)$$

Onde:

m_e = massa que entra

m_s = massa que sai

Os sistemas de engenharia podem ser considerados como estando em regime permanente, indicando que nenhuma das propriedades se alteram com o tempo. Para um volume de controle em regime permanente, a identidade da matéria no interior do volume de controle varia continuamente, mas a quantidade total de massa presente em qualquer instante permanece constante, assim $\left(\frac{dm_{vc}}{dt} = 0\right)$, ou seja, a vazão mássica nas entradas e saídas são iguais.

3.5.2 Cálculos das energias

A energia química dos compostos biomássicos é calculada pela Eq. (3.10):

$$e^{ch} = \beta \cdot PCI \quad (3.10)$$

Onde:

e^{ch} = Energia química específica (kJ/kg)

β = Coeficiente (adimensional)

PCI = Poder Calorífico Inferior (kJ/kg)

O coeficiente β pode ser calculado por diferentes expressões dependendo da fase e composição química das substâncias. Para substâncias biomássicas líquidas, como o biodiesel, glicerina, AGL e TG é usada a Eq. (3.11):

$$\beta = 1,0374 + 0,0159 \frac{H}{C} + 0,0567 \frac{O}{C} \quad (3.11)$$

Onde:

H = Hidrogênio

C = Carbono

O = Oxigênio

3.5.3 Cálculo da porcentagem mássica do biodiesel, da glicerina e do AGL da composição

Baseando-se na composição molar, a porcentagem mássica do carbono, hidrogênio e oxigênio presentes no biodiesel foi calculado a partir da massa molecular e da fórmula química, cujos dados já são conhecidos na literatura.

Os processos encontrados na natureza têm algum grau de irreversibilidade. Somente no plano ideal são possíveis processos que não geram atrito nem transferência de calor. Nesse sentido, as irreversibilidades para um sistema ou volume de controle podem ser quantificadas através da Eq. (3.12).

$$0 = \sum_j \dot{E}_{qj} - \dot{W}_{vc} + \sum_e \dot{E}_{fe} - \sum_s \dot{E}_{fs} - \dot{E}_d \quad (3.12)$$

Tal que:

$$\dot{E}_{qj} = \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) Q_j \quad (3.13)$$

e sendo:

$$\dot{E}_{fe} = \dot{m}_e e_{fe}$$

$$\dot{E}_{fs} = \dot{m}_s e_{fs}$$

onde:

\dot{E}_{qj} = taxa de transferência de calor

\dot{W}_{vc} = taxa de trabalho do volume de controle

\dot{E}_{fe} = taxa de energia do fluxo de entrada

\dot{E}_{fs} = taxa de energia do fluxo de saída

\dot{m} = vazão mássica

Então

$$0 = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) Q_j - \dot{W}_{vc} + \dot{m} (e_{fs} - e_{fe}) \quad (3.14)$$

Considerando que $\dot{Q}_{vc} = \dot{W}_{vc} = 0$, e que os efeitos de movimento cinético e de gravidade são desprezíveis, a energia destruída específica ou irreversibilidade dos processos analisados foi calculada de acordo com a Eq. (3.15).

$$e_d = \sum e_e - e_s \quad (3.15)$$

Onde:

e_d = Energia específica destruída (kJ/kg)

e_e = Energia específica que entra (kJ/kg)

e_s = Energia específica que sai (kJ/kg)

3.5.4 Cálculo do Poder Calorífico na produção do Biodiesel

O poder calorífico é uma característica importante dos combustíveis, pois, trata-se de um indicativo da quantidade de calor liberada durante o uso nos motores de combustão. Este indicador pode ser obtido experimentalmente ou em forma analítica desde que seja conhecida a composição química elementar da substância (DHANAMURUGAN; SUBRAMANIAN, 2014). O Poder Calorífico Inferior (PCI) e o Poder Calorífico Superior (PCS) de combustíveis líquidos podem ser encontrados, em que se calcula o PCI assumindo que a água formada do hidrogênio que faz parte da composição do combustível encontra-se na fase vapor e usa a seguinte relação conforme a Eq. (3.16).

$$PCI = PCS - 0,0894 \cdot 2242,3H \quad (3.16)$$

Onde:

PCI = Poder Calorífico Inferior (kJ/kg)

PCS = Poder Calorífico superior (kJ/kg)

O valor 2.442,3 kJ/kg corresponde à entalpia de vaporização da água à pressão de 1 bar e o cálculo do PCS é feito de acordo com a Eq. (3.17):

$$PCI = 349,1C + 1178,3H + 100,5S - 103,4O - 15,1N - 21,1A \quad (3.17)$$

Onde:

C = Carbono

H = Hidrogênio

S = Enxofre

O = Oxigênio

N = Nitrogênio

A = Cinzas

O PCS e PCI tem unidades em kJ/kg e os valores para C , H , S , O , N e A são escritos em porcentagem.

3.6.5 Cálculo das Eficiências Exergéticas para produção do Biodiesel

Na Eq. (3.18), apresenta-se a definição de eficiência. Segundo os autores (DHANAMURUGAN; SUBRAMANIAN, 2014): essa equação é utilizada para avaliar a produção do biodiesel (n_{Bi})

$$n_{Bi} = \frac{e_p}{e_0 + e_{in} + \Delta e_{metanol} + e_w + \Delta e_{H_2O}} \quad (3.18)$$

Onde:

e_p = energia dos subprodutos (glicerina, AGL e metanol recuperado)

e_0 = energia do óleo

e_{in} = energia de insumos (metanol, KOH)

e_w = energia do trabalho mecânico

$\Delta e_{metanol}$ = energia do metanol consumido na reação de transesterificação

Δe_{H_2O} = energia da água evaporada na lavagem do biodiesel

3.5.6 Aplicação da metodologia de cálculo na produção do Biodiesel

Para o sistema de produção do biodiesel foram aplicados os volumes de controle em cada etapa, identificando os fluxos de massa e fluxos exergéticos. Na Fig. 3.11 é apresentado o diagrama do volume de controle do sistema de produção do biodiesel.

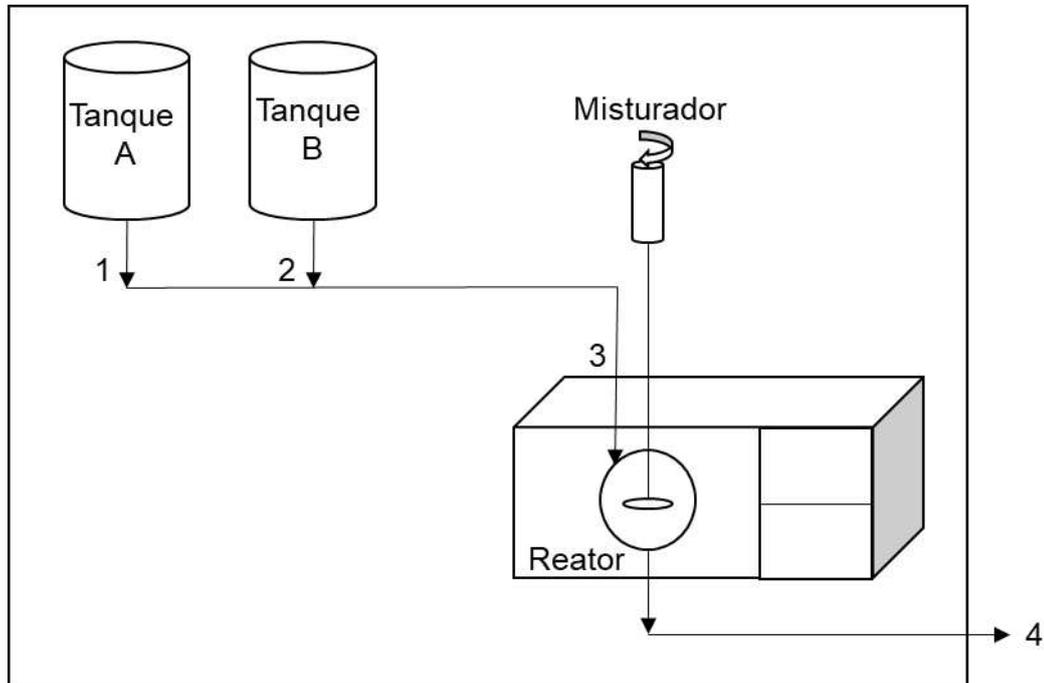


Figura 3.11 - Volume de controle do sistema de produção do biodiesel. Fonte: Autor.

Fluxos de entrada e saída

- 1 – Tanque A. óleo de soja
- 2 – Tanque B. álcool metílico + KOH
- 3 - álcool metílico + KOH + Óleo de soja

a) Energias específicas

Para o fluxo em 1:

A energia química específica do óleo de soja foi encontrada na literatura, então, considerou-se que, Eq. (3.19):

$$e_1^{ch} = e_{\text{óleo soja}}^{ch} \quad (3.19)$$

Onde:

e_1^{ch} = energia química específica do fluxo 1

$e_{oleo soja}^{ch}$ = energia química específica do óleo soja

Para a energia química específica do Hidróxido de potássio, considerou-se a energia química específica do KOH comumente trabalhado como catalisador na reação de transesterificação, além do álcool metílico, no qual também foi encontrado na literatura, assim Eq. (3.20):

$$e_2^{ch} = e_{KOH}^{ch} + e_{Metanol}^{ch} \quad (3.20)$$

Onde:

e_2^{ch} = energia química específica do fluxo 2

e_{KOH}^{ch} = energia química específica do KOH

$e_{Metanol}^{ch}$ = energia química específica do álcool metílico

Para a energia química específica no fluxo 3 considerou-se a proporção da mistura de óleo de soja com o álcool mais o hidróxido de potássio, sendo o óleo de soja na proporção de 60% e o álcool +KOH de 40%, desta forma, tem-se que Eq. (3.21):

$$e_3^{ch} = x_{oleo soja} \cdot e_{oleo soja}^{ch} + (x_{KOH} \cdot e_{KOH}^{ch} + x_{metanol} \cdot e_{metanol}^{ch}) \quad (3.21)$$

Onde:

e_3^{ch} = energia química específica do fluxo 3

$x_{oleo soja}$ = fração do óleo de soja

$e_{oleo soja}^{ch}$ = energia química específica do óleo de soja

x_{KOH} = fração do hidróxido de potássio

e_{KOH}^{ch} = energia química específica do hidróxido de potássio

$x_{metanol}$ = fração do álcool metílico

$e_{metanol}^{ch}$ = energia química específica do álcool metílico

Para o fluxo 4 considerou-se a proporção da Eq. (3.22).

- fase leve (biodiesel): FA
- fase pesada (glicerina): FP

$$e_4^{ch} = x_{FA} \cdot e_{FA}^{ch} + x_{FP} \cdot e_{FP}^{ch} \quad (3.22)$$

Onde:

e_4^{ch} = energia química específica do fluxo 4

x_{FA} = fração do biodiesel

e_{FA}^{ch} = energia química específica do biodiesel

x_{FP} = fração da glicerina

e_{FP}^{ch} = energia química específica da glicerina

b) Entalpias específicas

Para o metanol no fluxo 1:

$$h_1 = h_{metanol}$$

Onde:

h_1 = entalpia específica do fluxo 1

$h_{\acute{o}leo\ soja}$ = entalpia específica do óleo soja

Para o metanol no fluxo 2:

Realizou-se a mesma consideração para a energia específica considerando a entalpia específica do KOH e o álcool metílico, que pode ser consultada na literatura, Eq. (3.23).

$$h_2 = h_{KOH} + h_{metanol} \quad (3.23)$$

Onde:

h_2 = entalpia específica do fluxo 2

h_{KOH} = entalpia específica do KOH

$h_{metanol}$ = entalpia específica do álcool metílico

Para a entalpia específica em 3, Eq. (3.24), considerou-se a fração de óleo de soja, a fração do álcool metílico e KOH:

$$h_3 = x_{\acute{o}leo\ soja} \cdot h_{\acute{o}leo\ soja} + x_{KOH} \cdot h_{KOH} + x_{metanol} \cdot h_{metanol} \quad (3.24)$$

Onde:

h_3 = entalpia específica do fluxo 3

$x_{\acute{o}leo\ soja}$ = fração do óleo de soja

x_{KOH} = fração do hidróxido de potássio

$x_{metanol}$ = fração do álcool metílico

$h_{\acute{o}leo\ soja}$ = entalpia específica do óleo soja

h_{KOH} = entalpia específica do hidróxido de potássio

$h_{metanol}$ = entalpia específica do álcool metílico

Para a entalpia específica em 4 considerou-se a fração da FA e FP conforme Eq. (3.25)

$$h_4 = x_{FA} \cdot h_{FA} + x_{FP} \cdot h_{FP} \quad (3.25)$$

Onde:

h_4 = entalpia específica do fluxo 4

x_{FA} = fração do biodiesel

x_{FP} = fração da glicerina

h_{FA} = entalpia específica do biodiesel

h_{FP} = entalpia específica da glicerina

Os resultados de eficiência foram obtidos a partir da Eq. (3.26), em que se utilizou a energia dos reagentes e a energia do equipamento utilizado como as energias de entrada e

a energia do produto, como as energia de saída. Desta forma, a eficiência exergética foi calculada, de acordo com (AYRES; AYRES; MASINI, 2006):

$\mu_{Pr} = \frac{e_{saída}}{e_{entrada}} \cdot 100$	(3.26)
--	--------

Onde:

$$e_{entrada} = \text{energias entrada } (e_1^{ch} + e_2^{ch} + e_3^{ch})$$

$$e_{saída} = \text{energias entrada } (e_4^{ch})$$

CAPÍTULO IV

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo, serão abordadas a análise e a discussão dos resultados. Os itens são apresentados na mesma ordem em que foram apresentados no capítulo III, referente à metodologia experimental. A primeira parte apresenta a análise estatística dos diferentes testes planejados pela metodologia proposta, posteriormente, faz-se uma seleção dos melhores resultados obtidos das amostras da produção do biodiesel para fazer as respectivas caracterizações. No final, apresenta-se os resultados da eficiência energética para a determinação da viabilidade da produção.

4.1 Análise Planejamento fatorial das relações da produção do biodiesel

Os resultados obtidos nos ensaios que constituíram o Planejamento Composto Central (fatorial) são apresentados na Tab. 4.1. Observa-se que houve pouca variação significativa nas porcentagens em ésteres metílicos nas diferentes condições reacionais utilizadas. Identificou-se ainda que os valores variaram de 93,13 % até 100,69%. Mas, é importante a diferenciação do rendimento da razão mássica no biodiesel em fazer a lavagem (necessário para tirar os sabões dos produtos da reação de transesterificação com o catalisador) e em comparação ao não lavado. Desta forma, foi escolhido o biodiesel lavado para fazer a análise de dados.

Tabela 4.1 - Matriz do Planejamento fatorial dos testes com seus rendimentos da transesterificação.

te	Tempo (minutos)	Razão Molar	Rendimento Bruto (%)	Rendimento Lavado (%)
0	6,00	1:9	106,04	97,47
1	10,00	1:12	108,35	101,32
2	10,00	1:6	97,18	93,13
3	2,00	1:12	111,5	100,69
4	2,00	1:6	102	97,9
5	11,65	1:9	108,36	95,44
6	0,34	1:9	105,7	100,7
7	6,00	1:13,2	110,78	95,09
8	6,00	1:4,76	96,57	94,09
Repetição 0	6,00	1:9	107,85	98,78
Repetição 1	6,00	1:9	104,57	97,73
Repetição 2	6,00	1:9	105,53	97,13

Ao comparar as reações com mais baixo conteúdo do álcool, especificamente os testes 2, 4 e 8, as quais tem uma razão molar 1:6, o tempo é maior para o teste 2, com 10 minutos de reação em comparação com os 2 minutos do teste 4, além disso, apresentou uma diferença nos rendimentos, com 4,77%, o que representa uma influência importante na reação o tempo para o conteúdo proposto. Da mesma forma, analisou-se os testes com maior conteúdo do álcool, em que os rendimentos da reação da transesterificação com álcool metílico e o conteúdo de catalisador, nesse caso o hidróxido de potássio, não representou uma variação grande nas reações. Isto representa uma eficiente produção constante de biodiesel baixo as características apresentadas, mantendo o hidróxido de potássio constante a 1% em peso do óleo de soja. O resultado mais importante no planejamento experimental foi a produção do biodiesel em um baixo tempo, o qual traduz em um baixo custo de produção, além disso, a variação de rendimento não foi significativa, mas, fazendo uma comparação dos testes 1 e 3, os quais têm a mesma razão molar 1:12 com um alto conteúdo do álcool metílico, apresentaram rendimentos da reação de transesterificação similar as duas com 101,32 % e 100,9 % de conversão, mas o tempo apresentou uma notória mudança. O teste 3 fez a reação em 2 minutos e o 1 teste em 10 minutos, da mesma forma, que os testes 2 e 4 apresentaram tempos de reação de 10 e 2 minutos, respectivamente, com as mesmas porcentagens de reação. Estes resultados indicaram que o tempo de residência da reação no forno micro-ondas

com a variável resposta da razão molar convertiam-se nos fatores mais importantes, já que a mistura reacional permanece mais tempo sob as condições reacionais favoráveis, além de aumentar os choques efetivos entre as moléculas reagentes, permitindo alcançar maiores valores de conversão. Estes resultados são consistentes com os obtidos na literatura, onde maiores tempos de residência colaboraram para maiores rendimentos em ésteres (ALLAMI et al., 2019; MINGOS; BAGHURST, 1991).

Para complementar a análise dos resultados, bem como otimização das condições da reação de transesterificação pela tecnologia de aquecimento de irradiação por micro-ondas, faz-se necessário quantificar a influência de cada variável independente na variável resposta, bem como de suas interações e de seus termos quadráticos. Para isto, foi efetuada uma regressão múltipla, utilizando o software *Statística*, obtendo-se uma equação empírica que representa a variação do teor em ésteres (BO) na reação de transesterificação, em função das variáveis independentes estudadas. A equação obtida para os dados agrupados, expressa em variáveis codificadas, é dada pela Eq. (4.1):

$$BO (\%): 97,4357 - 1,4489X + 1,5534 \cdot Y + 0,8061XX + 1,35XY - 0,9443YY \quad (4.1)$$

O resultado da Eq. (4.1) neste trabalho, apresentou o quadrado do coeficiente de correlação múltipla (R²) igual a 0,99, indicando que 99% da variabilidade dos dados obtidos são explicados por ela. Com este valor e sabendo-se que os resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos, observa-se que a equação é estatisticamente consistente.

A equação empírica mostra que as variáveis tempo de reação (X) e razão molar álcool:óleo (Y) são significativas e afetam o rendimento em ésteres, assim como a interação entre o tempo de residência e a razão molar (x*x), além disso, como a interação entre o tempo de reação e a razão molar (X*Y) e a interação entre a temperatura e a razão molar óleo:álcool (y*y). Os valores dos coeficientes obtidos para cada variável comprovam as tendências anteriormente discutidas. Para a variável razão molar óleo:álcool (Y), obteve-se coeficientes positivos, mostrando que elas afetam de modo positivo a resposta do sistema, ao passo que para a tempo de reação (X), obteve-se um coeficiente negativo, indicando que esta variável afeta de modo negativo o teor em ésteres. Através da Eq. (4.1) obtida é possível também afirmar que o tempo de reação é a variável que mais afeta a resposta, uma vez que o valor do coeficiente obtido foi o maior (11,65) e razão molar óleo:álcool (1:9). Na Fig. 4.1, apresenta-se a superfície de resposta para o rendimento do biodiesel produzida na função das variáveis tempo de reação e razão molar óleo:álcool.

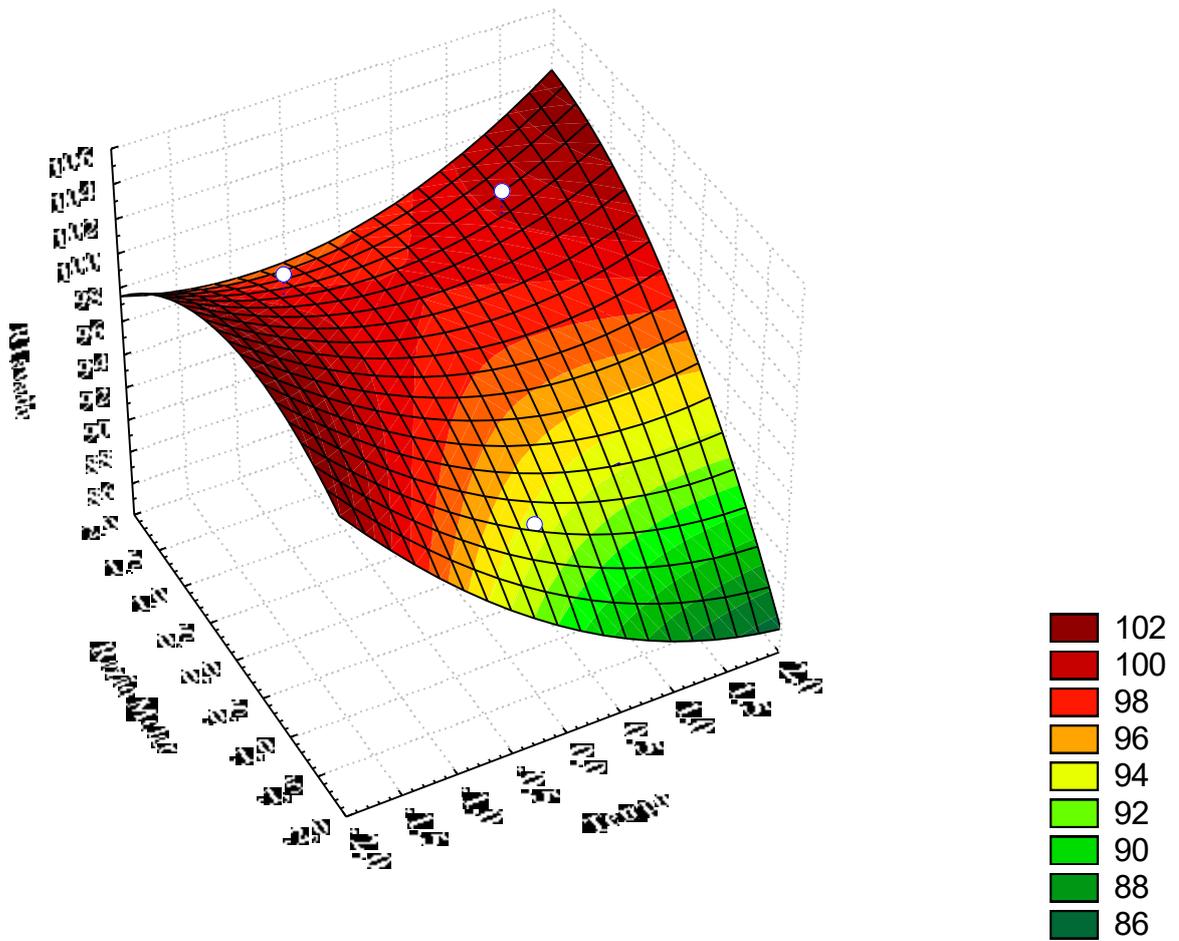


Figura 4.1 - Superfície de resposta para o rendimento do biodiesel produzida na função das variáveis tempo de reação e razão molar óleo:álcool. Fonte: Autor.

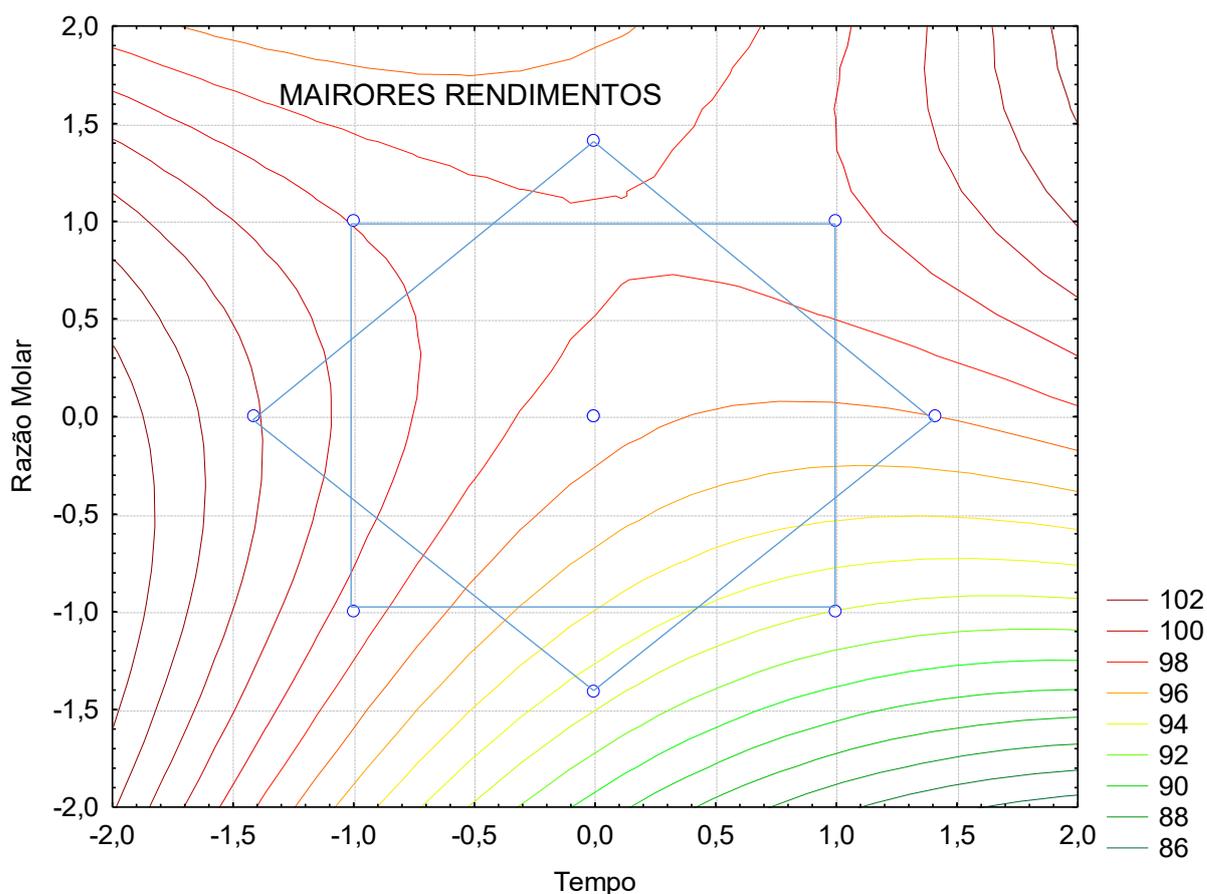


Figura 4.2 - Gráfico de contorno obtido para a otimização das variáveis, tempo de transesterificação e de razão molar. Fonte: Autor.

Com a ajuda da Eq. (4.1), e da Fig. 4.2, foi possível identificar a região do máximo rendimento da reação da transesterificação do biodiesel pela tecnologia de irradiação com micro-ondas, conforme pode ser observado na Fig. 4.2, encontrando como melhores parâmetros os tempos de transesterificação do 2 minutos para os experimentos de razão molar (1:6, 1:9, 1:12) estes experimentos mantem um rendimento superior a 97% de reação na transesterificação, já reportados por alguns autores (GERIS et al., 2007), mas nesse contexto é importante os resultados de baixo tempo de transesterificação, os quais são surpresa e com pouco reportes nas literatura encontrada desse tipo de trabalhos de pesquisa, no caso do tempo de 0,34 minuto.

Na sequência, a Tab. 4.2, apresenta outros trabalhos os quais trabalham com a tecnologia de irradiação com micro-ondas. A verificação dos resultados de outros trabalhos é importante, para a validação dos resultados obtidos nessa pesquisa. Porém, a comparação inicia no uso de matérias-primas com similaridades nas apresentadas por estes autores, como o relatado por (GAMA et al., 2015) que obtiverem rendimentos de 100 % de conversão na transesterificação com metanol e carbonato de potássio, com um subproduto do KOH.

Tabela 4.2. trabalhos com produção do biodiesel tecnologia de irradiação com micro-ondas.

Óleo	Álcool	Concentração Catalizador	Razão Óleo:álcool	Tempo reação (Minutos)	Rendimento (%)	Autor
Coco	Metanol	0,2% NaOH (Hidróxido de sódio)	1:9	2	97,37	(SURYANTO; SUPRAPTO; MAHFUD, 2015)
Girassol	Metanol	0,1% K ₂ CO ₃ (Carbonato de potássio)	1:12	60	100	(GAMA et al., 2015)
Palma	Metanol	6% ChOH (Hidróxido de colina)	1:13,2	5	90	(PHROMPHITHAK et al., 2020)
Jatropha	Metanol	8% CaO (Hidróxido de cálcio)	1:6	7	96	(ANI; BAKHEIT ELHAMEED, 2014)
Cozinha usado	Metanol	3,99% CFA (Cenizas Voláteis de carbono)	1:9,67	8	94,91	(XIANG; XIANG; WANG, 2017)
Palma	Metanol	1% NaOH (Hidróxido de sódio)	1:6	2,5	97,6	(ALLAMI et al., 2019)
Soya	Etanol	0,778% KOH (Hidróxido de Potássio)	1:3,23	8,13	99,28	(JERMOLOVICIUS et al., 2017)
Palma	Etanol	0,5% KOH (Hidróxido de Potássio)	1:6	10	90	(ADEKUNLE et al., 2020)

4.2 Propriedades físico-químicas do biodiesel

Nesta seção se apresenta os resultados da caracterização dos 3 testes com mais baixo tempo de reação, nesse caso os testes 3, 4 e 6, além disso, apresenta-se a caracterização do óleo de soja, principal matéria-prima na produção do biodiesel e um padrão para verificação dos testes, o ácido oleico.

4.2.1 Massa específica

A massa específica encontrada neste trabalho está dentro dos padrões da norma brasileira e internacional EN sobre biocombustíveis, com o valor máximo de 0,9092 g/mL. É de vital importância a verificação desse parâmetro, que influenciam diretamente na combustão do motor, pois, uma massa específica baixa causa atrasos na ignição da combustão e isso a longo prazo, deteriora consideravelmente a integridade do motor (DHANAMURUGAN; SUBRAMANIAN, 2014). Na Tab. 4.3, se apresentam os resultados da massa específica medidos nas amostras.

Tabela 4.3. Resultados da massa específica do biodiesel e as amostras.

Amostras	Biodiesel 3	Biodiesel 4	Biodiesel 6	Óleo de soja	Ácido Oleico
Massa específica (g/mL)	0,8719 ± 0,0004	0,8751 ± 0,0002	0,8742 ± 0,0003	0,9092 ± 0,0004	0,8856 ± 0,0002

Na Fig. 4.3, apresentam-se graficamente os resultados, pode-se observar a estabilidade na medição da massa específica nas mostras do biodiesel, o óleo de soja e o ácido oleico, as quais apresentam uma massa específica com valor esperado, com os dados apresentados na revisão bibliográfica.

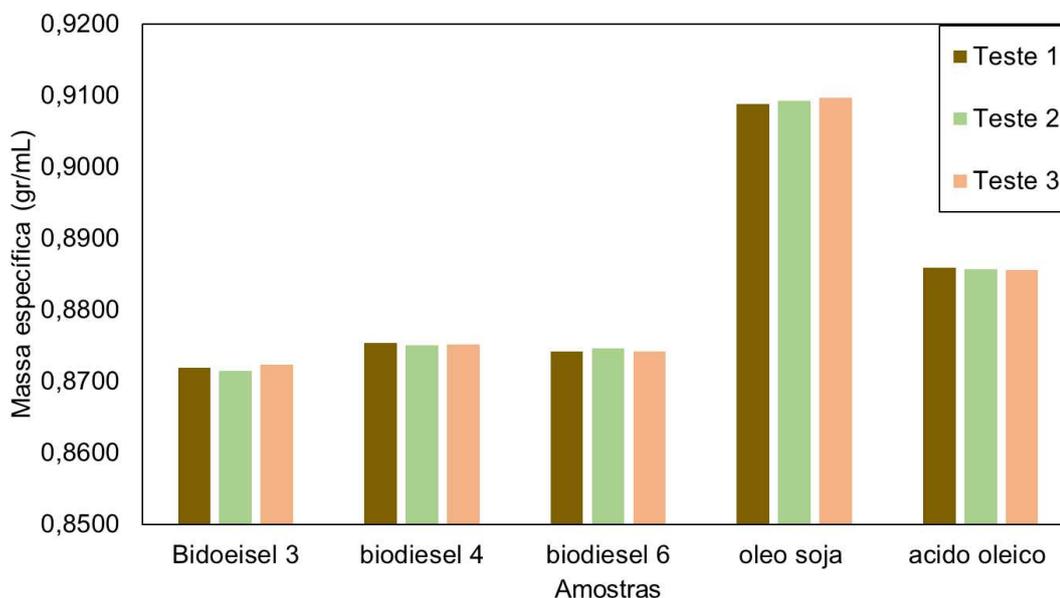


Figura 4.3 - massa específica em função das amostras dos três biodiesel com menor tempo de reação, óleo de soja e o ácido oleico. Fonte: Autor.

4.2.2 Viscosidade cinemática e dinâmica

Deseja-se que os biocombustíveis tenham uma viscosidade baixa, pois caso contrário, poderiam afetar o funcionamento do sistema de injeção de combustível no motor de combustão interna. Além disso, a viscosidade do óleo atua como um parâmetro na determinação do tempo na reação de transesterificação, estabelecendo uma relação entre a viscosidade e a conversão do biodiesel (BATTISTI; JÚNIOR; POZZO, 2017). No trabalho de (ADEKUNLE et al., 2020) é apresentada a importância de sua densidade e viscosidade para o valor B100 (biodiesel puro).

O biodiesel 6 apresentou a viscosidade cinemática um valor de 5,2952 mm²/s, cujo valor está dentro das faixas estabelecidas pela norma ASTM (1,9-6,0 mm²/s) o que é ótimo para o funcionamento no motor, o biodiesel 6 é a amostra com uma razão molar 1:9 então com um tempo no forno de transesterificação de 0,34 segundos.

O biodiesel 3, obteve resultados não tão favoráveis em relação à viscosidade, cujo valor obtido foi de 6,2808 mm²/s, desta forma, identificou-se que este parâmetro ficou fora da faixa estabelecida pela norma. Este experimento corresponde a amostra com uma razão molar 1:12 e 2 minutos de transesterificação no forno. Na Tab. 4.4. apresentam-se os principais resultados das viscosidades calculadas.

Tabela 4.4. Resultados da viscosidade dinâmica e cinemática do biodiesel e as amostras.

Amostras	Biodiesel 3	Biodiesel 4	Biodiesel 6	Óleo de soja	Ácido Oleico
Viscosidade cinemática (mm²/s)	6,2808 ± 0,0401	5,6014 ± 0,0664	5,2952 ± 0,0484	68,4380 ± 0,0185	37,2580 ± 0,0906
Viscosidade dinâmica (mPa·s)	5,5325 ± 0,0515	0,8751 ± 0,0002	0,8742 ± 0,0003	59,7780 ± 0,1609	33,2440 ± 0,0785

Nas Figs. 4.4 e 4.5 apresentam-se graficamente os resultados da viscosidade dinâmica. Pode-se observar estabilidade da medição da viscosidade dinâmica e cinemática nas mostras do biodiesel, do óleo de soja e do ácido oleico.

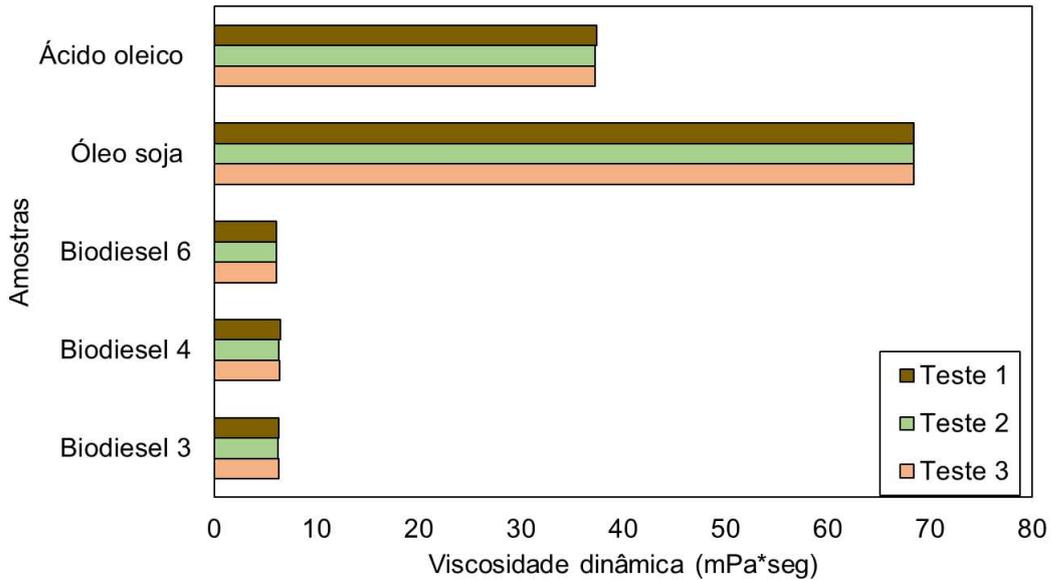


Figura 4.4 - Viscosidade dinâmica em função das amostras dos três biodiesel com menor tempo de reação, do óleo de soja e do ácido oleico. Fonte: Autor.

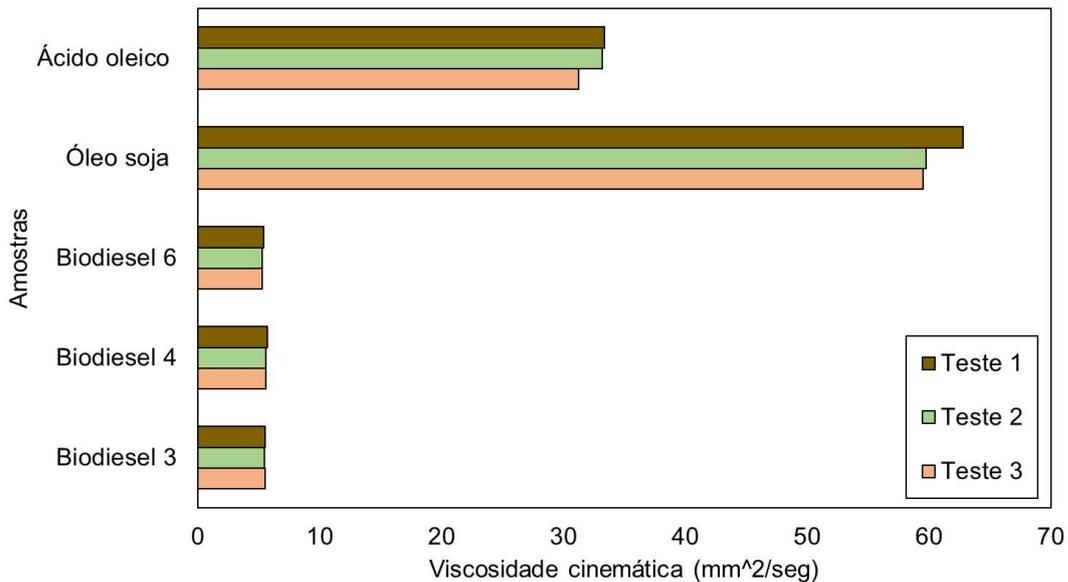


Figura 4.5 - Viscosidade cinemática em função das amostras dos três biodiesel com menor tempo de reação, do óleo de soja e do ácido oleico. Fonte: Autor.

4.2.3 Índice de acidez

As diferentes amostras apresentadas para a medição do índice de acidez, apresentaram dados favoráveis. Os resultados relatados para valores de acidez do óleo de soja utilizados para a produção de biodiesel estão de acordo com os limites de qualidade estabelecidos para uso como matéria-prima na produção de biodiesel {Formatting Citation}. Em todos os

experimentos os valores do índice de acidez estão dentro dos padrões da norma do Brasil (ANP 0,5 mg KOH/g) e da norma internacional (EN, ASTM 0,5 mg KOH/g). Na Tab.4.5 são apresentados os resultados do índice de acidez das amostras escolhidas.

Tabela 4.5. Principais resultados do índice de acidez do biodiesel e as amostras.

Amostras	Óleo de soja	Ácido Oleico	Biodiesel 3	Biodiesel 4	Biodiesel 6
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,2336 ± 0,0009	244,2939 ± 0,6130	0,3379 ± 0,0627	0,2345 ± 0,0017	0,1165 ± 0,0010

4.2.4 Índice Iodo

Segundo a (ANVISA, 2022) os requisitos sanitários para óleos e gorduras vegetais, exige que para poder ser comercializado um óleo no Brasil, ele deve estar de acordo com os parâmetros de segurança para consumo humano, sendo necessário que estejam entre os valores de 120 e 143 g de iodo / 100g. Assim, atribui-se a baixa quantidade de insaturações do óleo de soja a adulterações feitas com gorduras ou aos processos de hidrólise e rancidez oxidativa causada por longos períodos de armazenamento, como demonstra o estudo, no qual identificou-se que após 180 dias de armazenamento, o índice de iodo do óleo de soja virgem caiu de 123 para 115,41 g de iodo / 100g.

No Brasil, não há exigência quanto aos limites de índice de iodo para o biodiesel, de modo que a legislação vigente solicita apenas a averiguação deste parâmetro (Resolução ANP N° 14 de 11.05.2012). Pela Norma Europeia, o índice de iodo deve estar próximo de 120 g I₂ 100 g⁻¹. Desta forma, as amostras obtidas se enquadram dentro desse parâmetro (JULIANE et al., 2018). Os resultados obtidos na medição do índice de iodo, são consideravelmente positivos, as mostras do biodiesel ficaram nos limites estabelecidos pela norma europeia, o óleo de soja o ácido oleico obtiverem resultados de acordo com os autores citados anteriormente. Na Tab. 4.6 são apresentados os resultados do índice de iodo das amostras escolhidas.

Tabela 4.6 Principais resultados do índice de iodo do biodiesel e as amostras.

Amostras	Óleo de soja	Ácido Oleico	Biodiesel 3	Biodiesel 4	Biodiesel 6
Índice de Iodo (g I₂/100 g)	87,84 ± 0,8000	82,2000 ± 0,6500	102,3700 ± 0,8500	112,5180 ± 0,8500	103,2100 ± 0,8500

4.2.5 Índice de refração

O índice de refração foi determinado pela metodologia descrita anteriormente no capítulo III, no qual informa o nível de insaturações da amostra, além da estabilidade à oxidação. Os resultados desta análise são comparados com (LIMA et al., 2010), em que para um biodiesel de óleo de soja encontrou-se o índice de refração de 1,47, cujo resultado apresenta concordância aos obtidos nesse trabalho. Na Tab. 4.5 são apresentados os resultados do índice de refração das amostras escolhidas.

Tabela 4.7. Resultados do índice de refração do biodiesel e as amostras.

Amostras	Óleo de soja	Ácido Oleico	Biodiesel 3	Biodiesel 4	Biodiesel 6
Índice de Refração	1,4755 ± 0,0006	1,4640 ± 0,0021	1,4565 ± 0,0006	1,463 ± 0,0046	1,4658 ± 0,0023

4.2.6 Turbidez

A turbidez é uma propriedade física de soluções líquidas a qual está associada à transparência destes fluidos. A presença de materiais em suspensão interfere na passagem da luz através do fluido, levando a redução do parâmetro de turbidez. No biodiesel, uma maior turbidez se refere à presença de pequenas gotículas de água dissolvidas ou partículas finas de contaminantes em suspensão, em consequência da redução da sua transparência, devido à dispersão da luz e, pode ser expressa como Unidade Nefelométrica de Turbidez (NTU) (MARQUES et al., 2020). Para os resultados obtidos na turbidez, eles permaneceram nos limites encontrados nos diferentes autores (R., MEDEIROS DA SILVA; S., 2019). Na Tab. 4.8 são apresentados os resultados turbidez das amostras escolhidas.

Tabela 4.8 Resultados da turbidez do biodiesel e as amostras.

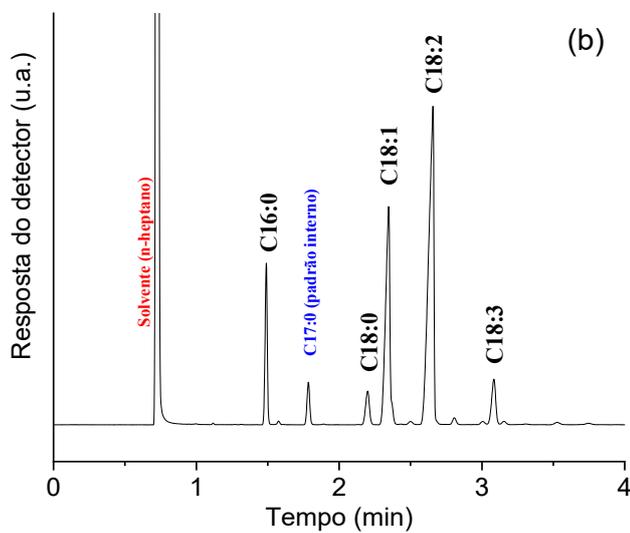
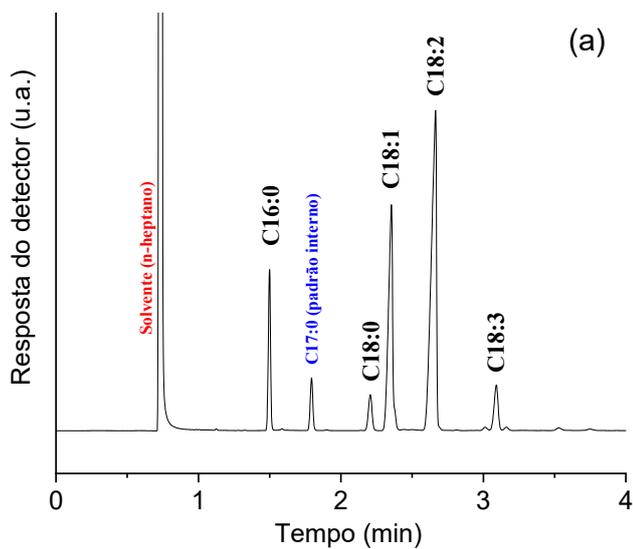
Amostras	Óleo de soja	Ácido Oleico	Biodiesel 3	Biodiesel 4	Biodiesel 6
Turbidez (NTU)	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01

4.2.7 Análise de Cromatografia GC-MS

O biodiesel produzido pela metodologia de irradiação por micro-ondas, com as melhores características físico-químicas apresentadas até agora, são os experimentos de baixo tempo de reação, então para garantir sua conversão do óleo a ésteres metílicos e determinar o conteúdo de impurezas, foi feita a proba de caracterização GC-MS. Nas Figs. 4.6a,b,c, são

apresentadas os cromatogramas para as três amostras do biodiesel escolhidas, nesse caso amostra (a) (biodiesel 3), a amostra (b) (biodiesel 4), a amostra (c) (biodiesel 6).

Na Tab. 4.9, são apresentados a quantificação do teor de ésteres metílicos de ácidos graxos totais nas amostras do biodiesel, de acordo com a norma EN14103, que determina a quantificação de ésteres em biodieseis.



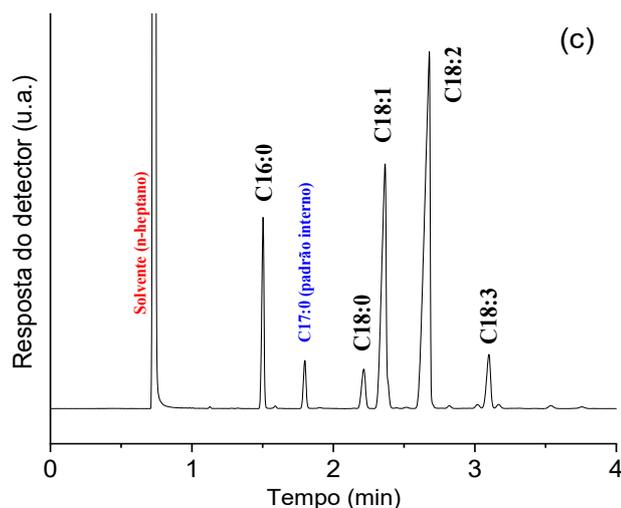


Figura 4.6 - Cromatogramas da separação das amostras de biodiesel (a) biodiesel-3, (b) biodiesel-4 e (c) biodiesel-6. Fonte: Autor.

Tabela 4.9 Quantificação do teor de ésteres metílicos de ácidos graxos totais nas amostras de biodiesel, de acordo com a norma EN14103.

Amostras	% FAME total
Biodiesel-1 (Experimento 3) Razão molar óleo:álcool 1:12	97,68
Biodiesel-2 (Experimento 4) Razão molar óleo:álcool 1:6	84,43
Biodiesel-3 (Experimento 6) Razão molar óleo:álcool 1:9	90,66

Os resultados apresentados na Tab. 4.9, representa um importante indicador da conversão de ésteres metílicos na reação de transesterificação efetuada pela metodologia planejada. As três amostras têm uma conversão ótima. Como resultado, identificou-se que quanto maior razão molar, maior é o conteúdo de ésteres metílicos no biodiesel. Nesse caso, a amostra com menor conteúdo foi a amostra 2 (biodiesel 4), ela apresentava um conteúdo 1:6. Os resultados nas amostras 1 e 3 apresentaram uma razão molar de 1:12 e 1:9, respectivamente, quanto maior a razão molar óleo:álcool, maior a conversão completa. A norma EN 14214 e a norma ANP 07/2008, tem como exigência um teor mínimo de ésteres livres de 96,5 %, para os resultados obtidos. Desta forma, apenas a amostra do biodiesel 3 com razão molar óleo:álcool 1:12 atende com o requisito.

4.3 Análise da Eficiência Energética da produção do biodiesel

Foi realizada uma análise de energia da produção do biodiesel de soja, para posteriormente analisar a produção de biodiesel da forma convencional e verificar a viabilidade.

4.3.1 Poder calorífico superior e inferior

Os dados de percentuais mássicos do biodiesel de soja para o cálculo de PCI foram obtidos na literatura e estão apresentados na Tab. 4.10.

Tabela 4.10. Composição elementar teórica do biodiesel.

Elemento	C (%)	H (%)	O (%)
Biodiesel de soja	75,00	12,00	13,00

Fonte: (AYRES; AYRES; MASINI, 2006; LOKMAN; RASHID; TAUFUQ-YAP, 2015)

A partir dos dados de composição do biodiesel de soja, foi possível calcular os valores de PCI de acordo com a Eq. (3.13), descrita no item 3.5.4. Os dados de PCS foram obtidos também da literatura. Os valores são descritos na Tab. 4.11.

Tabela 4.11 Valores de PCI e PCS para o biodiesel de soja.

Descrição	Biodiesel de soja
PCI (kJ/kg)	37301,90
PCS (kJ/kg)	39965,67

Fonte: (AYRES; AYRES; MASINI, 2006; LOKMAN; RASHID; TAUFUQ-YAP, 2015)

4.3.2 Análise da eficiência energética da produção do biodiesel

Foi realizada uma análise de energia da produção do biodiesel de soja. A Tab. 4.12 apresenta o consumo de energia elétrica, o tempo de utilização e a energia gerada para cada um dos equipamentos utilizados. O coeficiente de energia elétrica é considerado 1, logo, 1 kJ de energia elétrica corresponde a um fluxo de energia de 1 kJ (AYRES et al., 2001).

Tabela 4.12. Energia dos equipamentos.

Equipamento	Consumo (W)	Tempo de uso (s)	Energia (MJ)
Motor elétrico misturador	0,01188	600	0,00019

Forno Micro-ondas	1284,73000	600	1,82000
Total	1284,74188	1200	1,82019

Fonte: Autor.

As Tab. 4.13 e 4.14; apresentam os valores de energia e as quantidades de cada reagente e produto utilizado no processo. Para determinar esses valores de energia, realizou-se o cálculo do produto da Energia Química (MJ/kg) com o valor das massas (kg), com isso obteve-se os valores de energia dos reagentes (MJ). Para determinação das energias do metanol (22,14 MJ/kg), e hidróxido de potássio (KOH) (8,67 MJ/kg), foram utilizados dados de energia padrão encontrados na literatura (ARREDONDO, 2009).

Tabela 4.13. Energia dos reagentes utilizados

Reagentes	Energia Química (MJ/kg)	Quantidade (g)	Energia do reagente (MJ)
Óleo de soja	37,49	200,89	7,531
Metanol	22,14	40,52	0,8971
KOH em relação ao óleo	8,67	2,31	0,020
Total	68,30	243,72	8,44

Fonte: Adaptado (AYRES; AYRES; MASINI, 2006; LOKMAN; RASHID; TAUFUQ-YAP, 2015).

Tabela 4.14. Energia dos produtos obtidos.

Reagentes	Energia Química (MJ/kg)	Quantidade (g)	Energia do reagente (MJ)
Biodiesel Soja	38,38	192,93	7,40
Glicerina	16,26	43,50	0,70
Total	54,64	236,43	8,10

Fonte: Quantidade e energia do reagente elaborado pelo autor. Energia química retirado de (AYRES; AYRES; MASINI, 2006; LOKMAN; RASHID; TAUFUQ-YAP, 2015).

Os valores das quantidades em gramas do biodiesel e glicerina, foram calculados após retirar o reator do forno e deixar no funil de separação, cujos valores serviram para o cálculo dos rendimentos mássicos dos experimentos.

Na modelagem proposta na seção 3.6, com a soma da energia de entrada dos equipamentos e dos reagentes utilizados (energia de entrada; e_1^{ch} , e_2^{ch} , e_3^{ch}) e a soma dos produtos obtidos (energia de saída, e_4^{ch}), nesse caso o biodiesel e glicerina, foi possível

calcular a eficiência energética do processo. Para biodiesel de soja a soma dos valores de energia de entrada foi de 10,216 MJ e a soma das energias de saída foram aproximadamente 7,918 MJ, apresentando uma diferença de 2,298 MJ nas energias de entrada e saída. Tal diferença pode ser atribuída às irreversibilidades como perdas de calor e resíduos não reativos da reação. Assim, a eficiência energética calculada de acordo com a Eq. (3.26) foi de 77,50%. Este resultado apresentou uma melhora na eficiência energética na produção do biodiesel, em comparação a forma convencional, reportado outros autores, como sendo de 44 %. (MAHESHA et al., 2022).

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

Com o objetivo de avaliar experimentalmente o desempenho da produção do biodiesel da forma não convencional, fabricou-se uma bancada experimental de produção de biodiesel por meio da radiação de micro-ondas no Laboratório de Energia, Sistemas Térmicos e Nanotecnologia (LESTnano). Esta tecnologia melhorou consideravelmente as características na produção do biocombustível tipo biodiesel, fabricado com matérias-primas brasileiras de primeira qualidade, além disso, realizaram-se as medições das propriedades físico-químicas do biodiesel produzido, simultaneamente validado a metodologia de produção com a análise energético na primeira fase da produção. Nestas condições, esse trabalho contribuiu para a retribuição nas diferentes pesquisas que tem como objetivo o melhoramento da produção do biodiesel a nível mundial, diminuindo os custos de fabricação, e assim, trazendo vantagens ao meio ambiente, como no baixo consumo de energia elétrica e na redução de uso excessivo de matérias-primas na produção. A seguir, são apresentadas as conclusões finais referentes aos resultados obtidos durante o desenvolvimento da presente pesquisa e, posteriormente, recomendações e sugestões para trabalhos futuros.

- A técnica de Planejamento de Experimentos apresentou-se como ferramenta de grande importância para o estudo da produção do biodiesel pela tecnologia de irradiação com micro-ondas. Nesta abordagem, consideram-se não somente os efeitos das variáveis individualmente, mas também de suas interações. As duas variáveis definidas para o

- planejamento realizado, tempo de reação e razão molar óleo:álcool, mostraram ser significativas sobre o rendimento na produção.
- Aos diferentes testes do planejamento experimental, apresentaram ótimo desempenho na reação de transesterificação, com rendimento acima dos 95%, além disso, todos os testes apresentarem transesterificação, resultando em um desenvolvimento ótimo da bancada de produção do biodiesel. A variável tempo de reação mostrou-se ser a de maior influência para os testes 3, 4 e 6 com tempos de reação de 2 minutos e 0,34 minuto.
- As propriedades físico-químicas do biodiesel apresentarem propriedades dentro dos limites permitidos na norma ABNT e das normas internacionais para todas as características analisadas (densidade, massa específica, as viscosidades dinâmica e cinemática), com isto pode-se garantir uma ótima injeção no motor de combustão interna. Os demais parâmetros químicos calculados, como o índice de iodo, o índice de refração e índice de acidez, apresentaram o desenvolvimento adequado com o uso do catalisador KOH nas proporções indicadas (1 % no peso em óleo), cujo resultado apresenta concordância com (HOEKMAN et al., 2012).
- A produção do biodiesel pela tecnologia de irradiação com micro-ondas, apresentados com diferentes razões molar e tempos de reação, apresentaram ótimos resultados em baixos tempos. Três deles foram escolhidos para a análise de cromatografia, o Biodiesel 3 (razão molar 1:12, tempo 2 minutos e rendimento 100,69 %), em que se observou a melhor quantidade de ésteres metílicos com 97,68%, ou seja, maior quantidade de biodiesel apresentada, o experimento do biodiesel 4 (razão molar 1:6, tempo 2 minutos e rendimento 97,9%) que apresentou uma quantidade de 84,43% de ésteres metílicos, cuja amostra apresentou menor conteúdo, o experimento do biodiesel 6 (razão molar 1:9, tempo 0,34 minuto e rendimento 100,7 %) apresentou uma quantidade de 90,66% de ésteres metílicos. Esta foi a amostra com menor tempo de reação e com excelente quantidade do biodiesel.
- Para o desenvolvimento da análise da eficiência energética do processo de produção do biodiesel de soja pela tecnologia de irradiação com micro-ondas, a soma dos valores de energia de entrada foi de 10,216 MJ e a soma das energias de saída foram aproximadamente 7,918 MJ, apresentando uma diferença de 2,298 MJ nas energias de entrada e saída. Tal diferença pode ser atribuída às irreversibilidades como perdas de calor e resíduos não reativos da reação. Assim, a eficiência energética calculada de acordo com a Eq. (3.26) foi de 77,50%.

Já como recomendações a trabalhos futuros são

- Avaliar o efeito das propriedades físico-químicas e termo físicas do biodiesel da produção de micro-ondas com nanopartículas;
- Avaliar o desempenho do motor de ignição por compressão operando com misturas do nanopartículas e diesel-biodiesel de acordo com as normas internacionais que regem os ensaios de motores a ignição por compressão;
- Com os valores obtidos nos experimentos, do Biodiesel 3,4 e 6, avaliar a técnica de transesterificação utilizando micro-ondas como uma possibilidade para reações em fluxo contínuo;
- Avaliar a possibilidade de aperfeiçoamento do processo de purificação do biodiesel;
- Realizar reações com etanol e comparar os resultados obtidos com os resultados com metanol;
- Realizar uma avaliação econômica de todo o processo para calcular a relação custo-benefício;
- Utilizar outras oleaginosas como matéria-prima e comparar com os resultados obtidos com a soja;
- Avaliar a utilização das micro-ondas para processos de transesterificação com catalisadores heterogêneos;
- Verificar a influência da relação molar álcool/óleo na conversão do biodiesel e avaliar os resultados utilizando relações molares menores;
- Promover mudanças no equipamento de forma a minimizar a perda de solvente, melhorando a condensação do álcool estudado;
- Fazer CG-MS em todas as 11 amostras do planejamento.

REFERÊNCIAS

- ADAMES, L. V.; PIRES, L. O.; ADORNO, M. Â.; MAINTINGUER, S. I. Hydrogen production in anaerobic continuous flow reactor using crude glycerol from biodiesel production. **Revista Materia**, [S. l.], v. 26, n. 2, 2021. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620210002.1268>
- ADEKUNLE, A. S.; OYEKUNLE, J. O.; ODUWALE, A. I.; OWOOTOMO, Y.; OBISESAN, O. R.; ELUGOKE, S. E.; DURODOLA, S. S.; AKINTUNDE, S. B.; OLUWAFEMI, O. S. Biodiesel potential of used vegetable oils transesterified with biological catalysts. **Energy Reports**, [S. l.], v. 6, p. 2861–2871, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.10.019>
- ALLAMI, H. A.; TABASIZADEH, M.; R., Abbas; FARZAD, A.; NAYEBZADEH, H. P. Evaluation the effect of microwave irradiation on the properties of palm kernel oil biodiesel used in a diesel engine. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 241, p. 117777, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117777>
- ANI, F. N.; BAKHEIT ELHAMEED, A. Heterogeneous microwave irradiation biodiesel processing of jatropha oil. **Applied Mechanics and Materials**, [S. l.], v. 554, n. March, p. 500–504, 2014. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.554.500>
- ANP. Agência Nacional do Petróleo Gás natural e Biocombustível. [S. l.], 2016. <http://www.anp.gov.br/> Acesso 06/2016.
- ANVISA. Gerência de Padrões e Regulação de Alimentos. [S. l.], p. 1–51, 2022. <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/centraisdeconteudo/publicacoes/alimentos/perguntas-e-respostas-arquivos/perguntas-e-respostas-sobre-oleos-e-gorduras-vegetais-gepar-120122.pdf>.
- ARICETTI, J. A. Métodos Titulométricos Alternativos Para a Avaliação Da Qualidade Do Biodiesel. **Universidade Estadual de Campinas**, [S. l.], p. 149, 2010.
- AYRES, Robert U.; AYRES, Leslie W.; MASINI, Andrea. **An Application of Exergy Accounting to Five Basic Metal Industries**. [s.l: s.n.]. https://doi.org/10.1007/1-4020-4539-5_6
- AZIZ, N. A. M.; HAMID, H. A.; YUNUS, R.; ABBAS, Z.; OMAR, R.; RASHID, U.; SYAM, A. M. Kinetics and thermodynamics of synthesis of palm oil-based trimethylolpropane triester using microwave irradiation. **Journal of Saudi Chemical Society**, [S. l.], v. 24, n. 8, p. 552–566, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.05.006>
- BARRADAS FILHO, A. O.; BARROS, A. K. D.; LABIDI, S.; VIEGAS, I. M. A.; MARQUES, D. B.; ROMARIZ, A. R. S.; DE SOUSA, R. M.; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P. Application of artificial neural networks to predict viscosity, iodine value and induction period of biodiesel focused on the study of oxidative stability. **Fuel**, [S. l.], v. 145, p. 127–135, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.016>

BATTISTI, G; JÚNIOR, E. S.; POZZO, D. M. D. Comparação Das Características Físico-Químicas Do Biodiesel De Citronela E Eucálio Com Biodiesel De Soja. *[S. l.]*, p. 173–180, 2017. <https://doi.org/10.48075/actaiguaz.v6i5.18492>

BUASRI, A.; RATTANAPAN, T.; BOONRIN, C.; WECHAYAN, C.; LORYUENYONG, V. Oyster and pyramidella shells as heterogeneous catalysts for the microwave-assisted biodiesel production from jatropha curcas oil. **Journal of Chemistry**, *[S. l.]*, v. 2015, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/578625>

CRUZ, R. P.; FERREIRA, F. B.; RODRIGUES, F. Simulação E Análise Econômica Da Produção De Biodiesel a Partir De Óleo De Macaúba. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, *[S. l.]*, v. 3, n. 3, p. 533–560, 2017. <https://doi.org/10.18540/jcecvl3iss3pp533-560>

DEVARAJ NAIK, B.; UDAYAKUMAR, M. Kinetics and thermodynamic analysis of transesterification of waste cooking sunflower oil using bentonite-supported sodium methoxide catalyst. **Biomass Conversion and Biorefinery**, *[S. l.]*, n. 0123456789, 2021. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01836-9>

DEY, S.; REANG, N. M.; DAS, P. K.; DEB, M. A comprehensive study on prospects of economy, environment, and efficiency of palm oil biodiesel as a renewable fuel. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 286, p. 124981, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124981>

DHANAMURUGAN, A.; SUBRAMANIAN, R. Performance and emission characteristics of a diesel engine with various injection pressures using bael biodiesel. *In: APPLIED MECHANICS AND MATERIALS 2014*, **Anais** [...]. [s.l: s.n.] p. 1714–1718. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.592-594.1714>

GAMA, P. E.; LACHTER, E. R.; SAN GIL, R. A. S.; COELHO, A. V.; SIDI, I. A.; POUBEL, R. L.; FARO, A. D. C.; DE SOUZA, A. L. F. Characterization and catalytic activity of K₂CO₃/Al₂O₃ in the transesterification of sunflower oil in conventional and microwave heating. **Quimica Nova**, *[S. l.]*, v. 38, n. 2, p. 185–190, 2015. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140300>

GERIS, R.; DOS SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel from soybean oil - Experimental procedure of transesterification for organic chemistry laboratories. **Quimica Nova**, *[S. l.]*, v. 30, n. 5, p. 1369–1373, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500053>

GUDE, Veera Ganeswar; PATIL, Prafulla; DENG, Shuguang. Microwave energy

potential for large scale biodiesel production. **World Renewable Energy Forum, WREF 2012, Including World Renewable Energy Congress XII and Colorado Renewable Energy Society (CRES) Annual Conferen**, [S. I.], v. 1, n. January, p. 751–759, 2012.

HAALAND MARCEL DEKKER, Perry D. **Experimental design in biotechnology, statistics: Textbooks and monographs**. statistics ed. U.S. v. 26, 1992, <https://doi.org/10.1002/ep.670110307>

HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; R., C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M.. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. I.], v. 16, n. 1, p. 143–169, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143>

JERMOLOVICIUS, L. A.; CANTAGESSO, L. C. M.; DO NASCIMENTO, R. B.; DE CASTRO, E. R.; EDUARDO, E. V.; SENISE, J. T. Microwave fast-tracking biodiesel production. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [S. I.], v. 122, p. 380–388, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.03.010>

SUOTA, J. M.; SIMIONATTO, L., E.; RIVA, D.; MOTTA, V.; MOSER, D.; BASTO, L. Avaliação de características de biodieseis de fontes alternativas submetidos a condições de armazenagem diferenciada. [S. I.], v. 41, n. 6, p. 648–655, 2018. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170222>

KAPPE, O.; STADLER, A. Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry. **Journal of Medicinal Chemistry**, Weinheim, Germany., v. 48, n. 24, p. 7915–7917, 2005.

KHEDRI, B.; MOSTAFAEI, M.; SAFIEDDIN ARDEBILI, S. M. A review on microwave-assisted biodiesel production. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, [S. I.], v. 41, n. 19, p. 2377–2395, 2019. <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1563246>

KIM, S. E.; LIM, Y. H.; KIM, H. Temperature modifies the association between particulate air pollution and mortality: A multi-city study in South Korea. **Science of the Total Environment**, [S. I.], v. 524–525, p. 376–383, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.137>

KRISHNAN, R. Y.; RAJAN, K. S. Influence of microwave irradiation on kinetics and thermodynamics of extraction of flavonoids from *Phyllanthus emblica*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [S. I.], v. 34, n. 3, p. 885–899, 2017. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20170343s20150628>

LEE, Y. J.; LIM, Y. W.; YANG, J. Y.; KIM, C. S.; SHIN, Y. C.; SHIN, D. C. Evaluating the PM damage cost due to urban air pollution and vehicle emissions in Seoul, Korea. **Journal of**

Environmental Management, [S. l.], v. 92, n. 3, p. 603–609, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.028>

LERTSATHAPORNSUK, V.; RUANGYING, P.; PAIRINTRA, R., KRISNANGKURA, K. Continuous Transesterification of Vegetable Oils by Microwave Irradiation. **The First Thailand conference on the Energy**, [S. l.], v. 1, p. 11–14, 2003

LI, K.; CHEN, G.; LI, X.; PENG, J.; RUAN, R.; OMRAN, M.; CHEN, J. High-temperature dielectric properties and pyrolysis reduction characteristics of different biomass-pyrolusite mixtures in microwave field. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 294, n. September, p. 122217, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122217>

LI, K.; CHEN, J.; PENG, J.; OMRAN, M.; CHEN, G.. Efficient improvement for dissociation behavior and thermal decomposition of manganese ore by microwave calcination. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 260, p. 121074, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121074>

LIMA, A. L.; LIMA, A. P.; PORTELA, F. M.; SANTOS, D. Q.; NETO, W. B.; HERNÁNDEZ-TERRONES, M. G.; FABRIS, J. D. Parâmetros da reação de transesterificação etélica com Óleo de milho para produção de biodiesel. **Eclética Química**, [S. l.], v. 35, n. 4, p. 101–106, 2010. <https://doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v35.4.2010.p101-106>

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. D. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, [S. l.], v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044>

LOKMAN, I. M.; RASHID, U.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Production of biodiesel from palm fatty acid distillate using sulfonated-glucose solid acid catalyst: Characterization and optimization. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 23, n. 11, p. 1857–1864, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.07.028>

LOZANO, M. Á. Aplicaciones termoeconómicas del método exergético. [S. l.], n. Abril, p. 100, 1997.

MAGALHÃES NASCIMENTO, U. **Estudo e otimização do processo de produção de biodiesel metílico de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas usando um delineamento composto central rotacional (dccb)**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Maranhão, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-46702009000400004>

MAHESHA, C. R.; RANI, G. J.; DATTU, V. S. N.; RAO, Y. K.; MADHUSUDHANAN, J.; NATRAYAN, L.; SEKHAR, S. C.; SATHYAMURTHY, R.r. Optimization of transesterification production of biodiesel from Pithecellobium dulce seed oil. **Energy Reports**, [S. l.], v. 8, p.

489–497, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.egypr.2022.10.228>

MARQUES, Pedro; Angélica; MAURÍCIO, Boscolo; DANIELA, Lisboa; OLIVEIRA, Correa De. SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA RESIDUAL. **Revista Científica**, [S. l.], v. 1, 2020.

MAZZOCCHIA, C.; MODICA, G.; KADDOURI, A.; NANNICINI, R. Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysts in the presence of microwaves. **Comptes Rendus Chimie**, [S. l.], v. 7, n. 6–7, p. 601–605, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2003.12.004>

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 10, n. 3, p. 248–268, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2003.12.004>

MILANEZ, A. Y.; MAIA, G. B.; GUIMARÃES, D. D.; FERREIRA, C. L. A. Biodiesel e diesel verde no Brasil: panorama recente e perspectivas. **Bndes**, [S. l.], v. 28, n. 56, p. 41–71, 2022.

MINGOS, D. M. P.; BAGHURST, D. R. Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 20, p. 1–47, 1991. <https://doi.org/10.1039/cs9912000001>

MOSTAFAEI, M.; GHOBADIAN, B.; BARZEGAR, M.; BANAKAR, A. Optimization of ultrasonic assisted continuous production of biodiesel using response surface methodology. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 27, p. 54–61, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.04.036>

MUTHUKUMARAN, C.; PRANIESH, R.; NAVAMANI, P.; SWATHI, R.; SHARMILA, G.; MANOJ KUMAR, N. Process optimization and kinetic modeling of biodiesel production using non-edible Madhuca indica oil. **Fuel**, [S. l.], v. 195, p. 217–225, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.060>

NAYAB, R.; IMRAN, M.; RAMZAN, M.; TARIQ, M.; TAJ, M. B.; AKHTAR, M. N.; IQBAL, H. M. N. Sustainable biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification of feedstock materials – A review. **Fuel**, [S. l.], v. 328, n. June, p. 125254, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125254>

NAYAK, S. K.; PATTANAIK, B. P.. Experimental investigation on performance and emission characteristics of a diesel engine fuelled with mahua biodiesel using additive. **Energy Procedia**, [S. l.], v. 54, p. 569–579, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.298>

NG, M. H.; YUNG, C. L.. Nuclear magnetic resonance spectroscopic characterisation of

palm biodiesel and its blends. **Fuel**, [S. l.], v. 257, n. July, p. 116008, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116008>

NGUYEN, T; NGHIA; K.; NGUYEN X.; TUAN, L. A. The correlation of biodiesel blends with the common rail diesel engine's performance and emission characteristics. **Energies**, [S. l.], v. 14, n. 11, p. 1–18, 2021. <https://doi.org/10.3390/en14112986>

PADOVANI, Carlos Roberto. Delineamento de Experimentos. [S. l.], p. 128, 2014. Disponível em: http://www.culturaacademica.com.br/_img/arquivos/Delineamento_experimentos_p_Liv_Virtual.pdf.

PARDO, Viviane de Lemos. **Para Determinação Do Perfil Graxo Do Biodiesel De Tungue E Blendas Com Soja Empregando Gc-Ms.** - Dissertação de Mestrado -Universidade federal do Rio Grande. 2010.

PHROMPHITHAK, S.; MEEPOWPAN, P.; SHIMPALEE, S.; TIPPAYAWONG, N. Transesterification of palm oil into biodiesel using ChOH ionic liquid in a microwave heated continuous flow reactor. **Renewable Energy**, [S. l.], v. 154, p. 925–936, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.03.080>

PINHO, LORENA DE ANDRADE; TEIXEIRA, FRANCISCO LIMA CRUZ. Biodiesel No Brasil: Uma Análise Da Regulação E Seus Reflexos Na Diversificação Das Matérias-Primas Usadas No Processo De Produção. **Revista Brasileira de Administração Política**, [S. l.], v. 8, n. 2, p. 141–161, 2016.

STEVANATO, N.; DE MELLO, B. T. F.; MASSA, T. B.; SILVA, C. da. Potential radish for biodiesel: oil extraction and production of esters. *Uningá Review*, [S. l.], v. 35, p. eRUR2872, 2020. Disponível em: <https://revista.uninga.br/uningareviews/article/view/287>

MEDEIROS DA SILVA, R.; Pedroza da Silva, S; caracterização da água residual de produção de biodiesel para uso na irrigação de cultura de girassol. **CIÊNCIAS AGRARIAS COINTER**, [S. l.], v. 8, n. 5, p. 55, 2019. <https://doi.org/10.31692/2526-7701.IVCOINTERPDVAgro.2019.0007>

SANTOS, F. F. P.; RODRIGUES, S.; FERNANDES, F. A. N. Optimization of the production of biodiesel from soybean oil by ultrasound assisted methanolysis. **Fuel Processing Technology**, [S. l.], v. 90, n. 2, p. 312–316, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.09.010>

SILVA, C. E.; CARRÃO-PANIZZI, M. C.; MANDARINO, J. M. G.; OLIVEIRA, M. A.; LEITE, R. S.; OLIVEIRA, G. B. A.; MOREIRA, A. A.; SANTOS, H. M. C.; MÔNACO, A. P. A. Avaliação de ácidos graxos da soja : grão inteiro , casca , cotilédones e hipocótilo. [S. l.], p.

3–6, 2012.

SILVA, M.; MARQUES, D. **Análise exergética da produção do biodiesel por mistura binária de sebo bovino e óleo de soja**. - Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.

SILVA, S.; FERREIRA, E.; OLIVEIRA, A. Conceitos fundamentais da propriedade termodinâmica energia e exemplos de aplicação para análise de processos reais. **Enciclopédia Biosfera**, [S. l.], v. 8, n. 15, p. 2025–2012, 2012.

SMIT, R.; NTZIACHRISTOS, L.; BOULTER, P. Validation of road vehicle and traffic emission models - A review and meta-analysis. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 44, n. 25, p. 2943–2953, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.05.022>

SRIKANTH, S.; SWATHI, M.; TEJASWINI, M.; SHARMILA, G.; MUTHUKUMARAN, C.; JAGANATHAN, M. K.; TAMILARASAN, K. Statistical optimization of molasses based exopolysaccharide and biomass production by *Aureobasidium pullulans* MTCC 2195. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, [S. l.], v. 3, n. 3, p. 7–12, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2013.11.011>

STAFOGGIA, M.; SCHWARTZ, J.; FORASTIERE, F.; PERUCCI, C. A. Does temperature modify the association between air pollution and mortality? A multicity case-crossover analysis in Italy. **American journal of epidemiology**, [S. l.], v. 167, n. 12, p. 1476–1485, 2008. <https://doi.org/10.1093/aje/kwn074>

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; MAEDA, Y.; BANDOW, H. Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 14, n. 4, p. 413–417, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.09.014>

SURYANTO, A.; SUPRAPTO, S.; MAHFUD, M. The Production of Biofuels from Coconut Oil Using Microwave. **Modern Applied Science**, [S. l.], v. 9, n. 7, p. 93, 2015. <https://doi.org/10.5539/mas.v9n7p93>

TEJADA, C.; TEJADA, L.; VILLABONA, A.; MONRROY, L. Obtención De Biodiesel a Partir De Diferentes Tipos De Grasa Residual De Origen Animal. **Luna Azul**, [S. l.], v. 34, p. 240–256., 2013. <https://doi.org/10.17151/luaz.2015.40.14>

TIEN THANH, N. et al. Fundamental understanding of in-situ transesterification of microalgae biomass to biodiesel: A critical review. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 270, n. August, p. 116212, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116212>

VASCO-LEAL, J. F.; MOSQUERA-ARTAMONOV, J. D.; HERNÁNDEZ-RIOS, I.; MÉNDEZ-GALLEGOS, S. J.; PEREA-FLORES, M. J.; PEÑA-AGUILAR, J. M.; RODRÍGUEZ-

GARCÍA, M. E. Physicochemical characteristics of seeds from wild and cultivated castor bean plants (*Ricinus communis* L .) Características fisicoquímicas de semillas de plantas de higuera. **Ingeniería e Investigación**, [S. l.], v. 38, n. 1, p. 24–30, 2018. <https://doi.org/10.15446/ing.investig.v38n1.63453>

WANG, Y.; LIU, Z.; CAO, L.; BLANPAIN, B.; GUO, M. Simulation of particle migration during viscosity measurement of solid-bearing slag using a spindle rotational type viscometer. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v. 207, p. 172–180, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.06.022>

XIANG, Y.; XIANG, Y.; WANG, L.. Microwave radiation improves biodiesel yields from waste cooking oil in the presence of modified coal fly ash. **Journal of Taibah University for Science**, [S. l.], v. 11, n. 6, p. 1019–1029, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2017.05.006>

ZAMBERI, M. M.; HAMINUDIN, N. F.; ANI, F. N. ; SAID, M. F. M.; BAKRI, H.; ANUAR, F. S. Conversion of Crude Hevea brasiliensis Oil to Biodiesel Utilizing Perna viridis Waste Shells as Solid Catalysts . **Proceedings of the 2nd International Seminar of Science and Applied Technology (ISSAT 2021)**, [S. l.], v. 207, n. January, 2021. <https://doi.org/10.2991/aer.k.211106.078>