



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional - CTDR

Departamento de Tecnologia Sucroalcooleira – DTS

Curso de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira



TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO
PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE
ALGODÃO.**

Rennêr Ribeiro Pinto

Orientador: Prof. Dr. Fábio de Melo Resende.

Junho de 2016

Universidade Federal da Paraíba



Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional - CTDR

Departamento de Tecnologia Sucroalcooleira – DTS

Curso de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira



TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE ALGODÃO.

Rennêr Ribeiro Pinto

Trabalho de Conclusão do *Curso Superior de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira* do Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional da Universidade Federal da Paraíba, apresentado como requisito para obtenção do Grau de Tecnólogo em Produção Sucroalcooleira.

Orientador: Prof. Dr. Fábio de Melo Resende

Junho de 2016

P659d Pinto, Rennêr Ribeiro.

Desenvolvimento de catalisador heterogêneo para produção de biodiesel a partir do óleo de algodão. [recurso eletrônico] / Rennêr Ribeiro Pinto. -- 2016.
36 p. : il. color. + CD.

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Orientador: Dr. Fábio de Melo Resende.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação - Tecnologia em Produção Sucoalcooleira) – CTDR/UFPB.

1. Biocombustível. 2. Óleo vegetal - Combustível. 3. Algodão - Óleo. I. Resende, Fábio de Melo. II. Título.

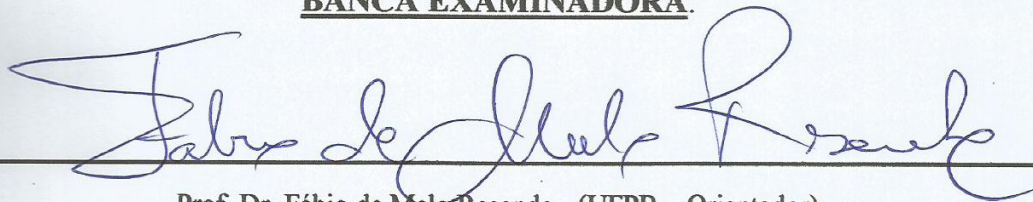
CDU: 662.756.3:542.973

RENNÊR RIBEIRO PINTO

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR HETEROGÊNIO PARA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE ALGODÃO**

TCC aprovado em 15/06/2016 como requisito para a conclusão do curso de Tecnologia em Produção Sucrialcooleira da Universidade Federal da Paraíba.

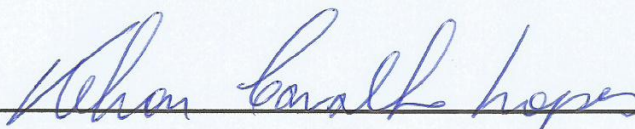
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Fábio de Melo Resende - (UFPB – Orientador)



Prof.ª Dr.ª Márcia Helena Pontieri - (UFPB – Membro interno)



Prof. Dr. Kelson Carvalho Lopes- (UFPB – Membro interno)

João Pessoa-PB

2016

Dedico a Deus, aos meus Pais Rildo Evangelista Pinto e Paula Frassinetti, a minha irmã Priscila Ribeiro Pinto, ao Prof. Dr. Fábio de Melo Resende e a todos que contribuíram direta e indiretamente para realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pois sem ele nenhuma conquista em minha vida seria possível.

Aos meus pais Paula Frassinetti e Rildo Evangelista, pela confiança e motivação.

A minha irmã Priscila Ribeiro pelo apoio.

Aos amigos Ana Caroline, Pablyano Rodrigues, Grace Kelly, Sarah Dantas, Luan Maia, Eriky Apanamaram pela força e pela vibração em relação a esta jornada.

Aos professores Kelson Carvalho Lopes, Marcia Pontieri, Nataly Albuquerque e a todos os professores, pois juntos trilhamos uma etapa importante.

A professora Gicelia Rodrigues pelos ensinamentos e aprendizados em algumas metodologias e análises ainda desconhecidas.

Agradeço aos Laboratórios LACOM/DQ/UFPB e LABTAM/NUPPRAR/UFRN pelo espaço concedido para realização das análises centrais do trabalho.

E em especial ao Prof. Dr. Fábio de Melo Resende, orientador, que desde sua chegada ao departamento se tornou um braço amigo de todas as etapas deste trabalho.

RESUMO

O presente estudo visa desenvolver um catalisador heterogêneo para obtenção de biodiesel a partir do óleo de algodão. A maior parte da energia consumida no mundo vem do petróleo, do carvão e do gás natural. Com o esgotamento das fontes de energia, especificadamente a energia fóssil, sobretudo sua impossibilidade de renovação, tem motivado o desenvolvimento de tecnologias que permitem utilizar fontes renováveis de energia. O biodiesel pode ser tratado como uma das principais alternativas de energias renováveis. Sendo assim, o estudo realizou a caracterização da cinza derivada da queima do bagaço de cana-de-açúcar por Fluorescência de Raio X utilizando sinais de raios-X para excitar uma amostra desconhecida. A fluorescência apontou para um teor de 83,15% de óxido de silício SiO_2 na cinza, isto posto, a cinza foi sintetizada pelo método de impregnação com MgO . A transesterificação é influenciada pelas propriedades do óleo utilizado, portanto o óleo de algodão passou pelos testes do Índice de acidez, Teor de umidade e Índice de saponificação apresentando o índice de acidez um pouco acima dos 2 mg KOH/g de óleo, assim como o teor de umidade acima de 0,5% e apresentou uma viscosidade de 33,37 mm^2/s . As reações de transesterificação ocorreram em um reator parr (trabalhando á temperatura ambiente) e em um sistema adaptado (trabalhando á temperatura de 60°C), ambos com razão molar de óleo:álcool de 1:12, utilizando 25 mL de óleo de algodão comercial, 300 mL de metanol, 1.25g do catalisador sintetizado. Para a reação de transesterificação o catalisador apresentou a maior eficiência pelo método de impregnação por MgO obtendo um rendimento mássico de 64% utilizando o reator parr na reação de transesterificação. As reações conduzidas foram viáveis para a obtenção do biodiesel.

Palavras chaves: Biodiesel, heterogêneo, algodão, biocombustíveis.

ABSTRACT

This study aims to develop a heterogeneous catalyst to obtain biodiesel from cottonseed oil. Most of the energy consumed in the world comes from oil, coal and natural gas. With the depletion of energy sources, specifically fossil energy, especially its inability to renew, it has motivated the development of technologies that allow the use of renewable energy sources. Biodiesel can be treated as one of the main alternatives of renewable energy. Thus, the study carried out to characterize the ash derived from burning of sugarcane bagasse by X-ray fluorescence using the X-ray signals to excite an unknown sample. Fluorescence pointed to a content of 83.15% SiO₂ silicon oxide in the ash, this post, the gray was synthesized by impregnation method with MgO. The transesterification is influenced by the properties of the oil used, so cottonseed oil passed the tests acid value, moisture content and the saponification index showing the acidity value a little above the 2 mg KOH / g of oil, as well as the moisture content above 0.5% and had a viscosity of 33,37mm² / s. The transesterification reactions were performed in a parr reactor (working at room temperature) and a system adapted (working at 60 ° C), both with oil molar ratio: 1:12 ethanol using 25 ml of commercial cotton oil, 300 ml of methanol, 1.25G of the synthesized catalyst. For the transesterification reaction the catalyst showed the highest efficiency for MgO by impregnation method of obtaining a mass in 64% yield using the Parr reactor in the transesterification reaction. The reactions were conducted viable for obtaining biodiesel.

Keywords: *Biodiesel, heterogeneous , cotton, biofuels.*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO ..	12
2. OBJETIVOS.....	14
2.1. OBJETIVO GERAL ..	14
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS ..	14
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA ..	15
3.1. Biodiesel.....	15
3.2. Biodiesel no Brasil .	16
3.3. Matérias-primas .	18
3.4. Algodão ..	20
3.5. Reação de Transesterificação.....	21
3.6. Catálise .	22
4. METODOLOGIA .	24
4.1. Óleo de Algodão .	24
4.1.1. Índice de Acidez..	24
4.1.2. Índice de Saponificação.....	25
4.1.3. Teor de Umidade ..	26
4.1.4. Viscosidade ..	26
4.2. Síntese do Catalisador ..	26
4.3. Produção do Biodiesel .	27
4.3.1. Viscosidade ..	28
4.3.2. Estabilidade Oxidativa.....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .	29
5.1. Caracterização do óleo de algodão ..	29
5.2. Caracterização da Cinza ..	29
5.3. Caracterização do Biodiesel ..	30

<i>5.3.1. Viscosidade Cinemática</i>	31
<i>5.3.2. Estabilidade Oxidativa</i>	31
6. CONCLUSÃO	32
7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.	33
8. REFERÊNCIAS.	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mistura Biodiesel/Diesel.....	16
Figura 2 – Plantas de Biodiesel autorizadas pela ANP	17
Figura 3 – Matérias-Primas utilizadas na produção de biodiesel (Janeiro/2016).....	19
Figura 4 - Produção de biodiesel por matéria-pima	20
Figura 5 – Comparativo de área, produtividade e produção - Algodão em Pluma	21
Figura 6 - Esquema reacional da transesterificação dos triacilglicerídeos com álcool..	22
Figura 7– Esquema da linha reacional	27
Figura 8 - Reator Parr para reação de transesterificação	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização do óleo de algodão	29
Tabela 2 – Analise Qualitativa e Quantitativa da Cinza.....	29
Tabela 3 – Caracterização do Biodiesel produzido	30

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

LACOM – Laboratório de Combustíveis e Materiais

LABTAM – Laboratório de Tecnologia Ambiental

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

APROBIO – Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

XRF – Fluorescência de Raio X

EDX – XRF de Energia Dispersiva

OGR – Óleo Residual

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

AOCS – American Oil Chemists Society

MAPA – Ministéria da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais

1. INTRODUÇÃO

A matriz atual do consumo global de energia é francamente dominada por combustíveis fósseis (petróleo, gás, carvão), fontes não renováveis, cuja queima vem acompanhada das conhecidas consequências ambientais, sobretudo em razão das emissões de gases poluentes para a atmosfera. O petróleo, considerado uma fonte tradicional de energia, foi tão continuamente extraído que suas reservas já começam a se esgotar a pouco menos de 100 anos do início de sua exploração econômica. O carvão, um recurso ainda mais antigo, também é finito. O uso das fontes tradicionais traça sua trajetória de declínio, não só pela sua característica efêmera, mas por que é uma ameaça ao meio ambiente (ANP 2012).

FERRARI, R. A. P.; SILVA, V. SCABIO, A. (2005) destacam que com o esgotamento das fontes de energia, especialmente energia fóssil, sobretudo sua impossibilidade de renovação, há uma motivação o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia.

No Brasil, a preocupação com a utilização de outras fontes de energia se evidenciou na década de 70 com a Crise do Petróleo, o país então passou a investir em pesquisas de biocombustíveis, introduzindo o etanol de cana de açúcar na matriz energética do país com o Proálcool (PETERSON, 2015)

Contudo, embora os estudos sobre biodiesel no Brasil venham de longa data, foi só no século 21 que o país começou a pôr no papel o plano que levaria o combustível a ser fabricado em grande escala e a se tornar uma realidade comercial. O marco mais importante nesse processo foi a criação do Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB) (PETERSON, 2015).

MACEDO (2013) aponta que as pesquisas e o desenvolvimento tecnológico voltado para as diversas fontes alternativas de energia, como solar, eólica e biocombustíveis, que causam impactos consideravelmente menores ao ambiente, vêm sendo amplamente estimulados por governos e pelo setor produtivo empresarial, destacadamente nos últimos anos. Também ressalta que o aumento na demanda mundial por combustíveis líquidos, a preocupação com o aquecimento global, e o interesse político pelo desenvolvimento do setor energético, agrícola e social são pontos que abrem novas áreas de interesse e oportunidades para pesquisas e desenvolvimento na área acadêmica e industrial.

Muitas oleaginosas podem ser usadas para a produção de biodiesel (soja, milho, girassol, pequi, mamona, dendê, pinhão-mansão, entre outros), além do uso de gorduras de origem animal e de óleos e gorduras residuais (OGR). A principal rota de produção do biodiesel é a reação de transesterificação utilizando triglicerídeos presentes nos óleos. Essa reação é feita mediante a utilização de um álcool de cadeia curta (metanol e etanol) e um catalisador. O catalisador pode ser homogêneo, tendo como vantagem a rapidez do processo e desvantagem a dificuldade de separação do catalisador do produto, ou heterogêneo, cuja vantagem é a separação do produto e possível reutilização do catalisador (MACEDO, 2013).

A busca pelo desenvolvimento de novas rotas produtivas, novos catalisadores e matérias-primas de baixo custo, tem como principal objetivo o desenvolvimento de processos mais sustentáveis e menos dispendiosos, a fim de tornar o biodiesel um produto mais competitivo. Ainda há a necessidade de criação de um mercado mundial para o biodiesel, a resolução de questões produtivas internas e de choques tecnológicos, redução de contestações ambientais e a necessidade do convencimento de seu papel social. A busca constante por melhorias irá tornar o cenário do biodiesel consolidado e revelará seu verdadeiro potencial energético, social e econômico (MACEDO, 2013).

Este estudo vem apresentar um novo catalisador e óleo utilizados nas reações de transesterificação para auxiliar na busca das melhores situações de conversão e de processamento do biodiesel, além de ajudar na elaboração de estudos envolvendo a viabilidade econômica do processo.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver um novo catalisador de caráter heterogêneo para obtenção de biodiesel a partir do óleo de algodão comercial.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um novo catalisador;
- Caracterizar a cinza derivada da queima do bagaço da cana-de-açúcar;
- Caracterizar o óleo de algodão;
- Acompanhar a reação de transesterificação;
- Apresentar resultado de viabilidade do catalisador.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Segundo CARNIETTO (2012) a humanidade possui grande parte da matriz energética baseada em combustíveis fósseis, principalmente o petróleo. Tal consumo destes combustíveis resultam na alta do preço do petróleo, no esgotamento das reservas e grandes emissões de poluentes preocupando vários segmentos industriais e econômicos.

Novas pesquisas científicas vem sendo desenvolvidas com o intuito de ampliar os conhecimentos sobre a utilização de fontes alternativas de geração de energia, como os biocombustíveis. Assim surge o biodiesel como uma alternativa aos combustíveis originados do petróleo (CARNIETTO, 2012).

O biodiesel, atualmente, destaca-se como uma alternativa viável frente ao diesel de petróleo. Este biocombustível, proveniente de matérias primas renováveis, se sobressai em relação aos combustíveis fósseis por ser biodegradável, seguro quando transportado, pouco poluente (baixas emissões de enxofre) e por gerar oportunidade econômica para pequenos e médios produtores rurais (SILVA, 2011).

SILVA (2011) destaca o uso do óleo de algodão como fonte lipídica para a produção de biodiesel, representando uma nova oportunidade ao grande, médio e pequeno produtor rural pelo fato desta cultura se adaptar às condições climáticas da região nordeste.

3.1. Biodiesel

De acordo com ANP (2014) biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificações.

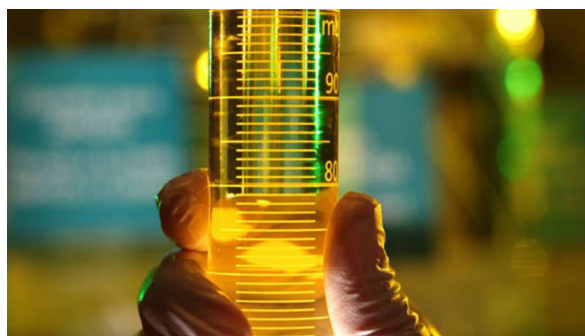
Para a produção do Biodiesel são utilizados óleos de origem vegetal ou animal, e outros materiais como óleos utilizados para a cocção de alimentos (frituras). A obtenção do biodiesel dá-se a partir da reação de transesterificação de uma mistura de várias cadeias de ácidos graxos com um álcool, por exemplo, etanol, na presença de catalisador (RAMOS, 2006).

Segundo a ANP (2014) dezenas de espécies de óleos vegetais estão presentes no Brasil e podem ser usados na produção do biodiesel, entre eles soja, dendê, algodão, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso.

Para a BSBIO (2016) o biodiesel pode substituir totalmente ou em partes o óleo diesel mineral em motores ciclo diesel automotivo (caminhões, tratores, caminhonetes, automóveis, etc) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc) e ao substituir o óleo diesel parcialmente, o biodiesel se torna um combustível complementar, ajudando a reduzir as emissões de gases poluentes.

Ainda de acordo com a BSBIO (2016) a mistura dos dois combustíveis (biodiesel/diesel) é conhecida pela letra B seguida pelo número correspondente ao percentual de biodiesel adicionado. Por exemplo, uma mistura com 7% de biodiesel é chamada de B7, e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100.

Figura 1 – Mistura Biodiesel/Diesel



FONTE: Exame.Abril, 2014.

3.2. Biodiesel no Brasil

ADAMI (2016) destaca que o Brasil é hoje o país que mais se destaca quando se trata de fontes de energia renováveis, devido sua alta capacidade de transformar energia limpa através das fontes alternativas. Ainda afirma que as fontes de energia renováveis no Brasil representam aproximadamente quase 90% de toda energia produzida internamente.

O Brasil explora menos de um terço de sua área agricultável, o que constitui a maior fronteira para expansão agrícola do mundo. O potencial é de cerca de 150 milhões de hectares, sendo 90 milhões referentes à novas fronteiras, e outros 60 referentes a terras de pastagens que podem ser

convertidas em exploração agrícola a curto prazo (REVISTA BIODIESEL BR, 2016).

Atualmente existem 52 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 20.310,11 m³/dia. Há ainda 2 novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e 1 planta de biodiesel autorizada para aumento da capacidade de produção. A figura 02 apresenta as 52 plantas autorizadas pela ANP.

Figura 2 – Plantas de Biodiesel autorizadas pela ANP

Região	UF	Nº Usinas	Capacidade Total Autorizada (m ³ /d)
Norte	RO	1	90,00
	TO	2	581,00
		3	671,00
Nordeste	BA	2	963,42
	CE	1	301,71
		3	1.265,13
Centro-Oeste	GO	6	2.828,00
	MS	2	1.000,00
	MT	15	4.293,25
		23	8.121,25
Sudeste	MG	2	428,73
	RJ	1	166,70
	SP	6	2.054,97
		9	2.650,40
Sul	PR	4	1.259,00
	RS	9	5.833,33
	SC	1	510,00
		14	7.602,33
Total		52	20.310,11

FONTE: ANP, 2016.

Em Julho de 2003 tiveram início os primeiros estudos concretos para a criação de uma política nacional de biodiesel e em setembro de 2004 o governo federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) com o objetivo, na etapa inicial, de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional (APROBIO, 2016).

Ainda de acordo com a APROBIO (2016) em 13 de janeiro de 2005 foi publicada a Lei 11.097, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Assim institucionalizando a base normativa para a produção, comercialização, a definição do modelo tributário para este novo biocombustível e o desenvolvimento de mecanismos para inclusão da agricultura familiar, consubstanciado no Selo Combustível Social.

O Selo Combustível Social é um certificado concedido pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA) aos produtores de biodiesel que adquirem percentuais mínimos de matéria-prima de agricultores familiares.

Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2), com o aumento do mercado brasileiro, esse percentual foi ampliado atingindo 5% (B5) em janeiro de 2010, antecipando em três anos a meta estabelecida. Em 2014 foi introduzidos novos volumes de biodiesel a serem adicionados ao diesel fóssil, 6% a partir de Julho e 7% a partir de Novembro de 2014. Mas em Março deste ano o governo federal sancionou uma nova lei, derivada do PLS 613/2015, aumentando da mistura de biodiesel, hoje em 7% por litro de diesel, para 8% no prazo de doze meses, com a perspectiva que depois do chamado B8 (8% por litro de diesel), a mistura será de 9% em 2018 e chegará a 10% em março de 2019.

3.3. Matérias-primas

Segundo a Revista Biodiesel BR (2016) o biodiesel pode ser produzido a partir de várias matérias-primas diferentes, sendo possível obter o combustível partindo de óleos vegetais, gorduras animais ou produtos residuais, como o óleo de fritura. Existindo a oportunidade da utilização de diferentes oleaginosas para a produção de biodiesel devido à variedade de sementes encontradas nas diversas regiões do país.

A princípio, toda substância que contém triglicerídeos em sua composição pode ser usada para a produção de biodiesel. Os triglicerídeos são encontrados em óleos vegetais e gorduras animais, além de óleos e gorduras residuais. Além dos triglicerídeos, os ácidos graxos também são fontes para a produção de biodiesel. A produção de biodiesel de qualidade a partir de óleo vegetal passa por uma série de processos químicos, o que depende do tipo de matéria-prima. A composição química do óleo afeta os parâmetros do processo, tais como: tipo de catalisador, pureza do produto final e rendimento (MACEDO, 2013)

Ainda de acordo com a Revista Biodiesel BR (2016) o Brasil encontra-se em uma posição privilegiada pois, segundo levantamento do Ministério da Agricultura, é possível contar no país com uma centena de culturas que podem fornecer matéria-prima para este combustível verde. Dessas, pelo menos dez apresentam um bom potencial para cultivo e exploração comercial do óleo com fins energéticos.

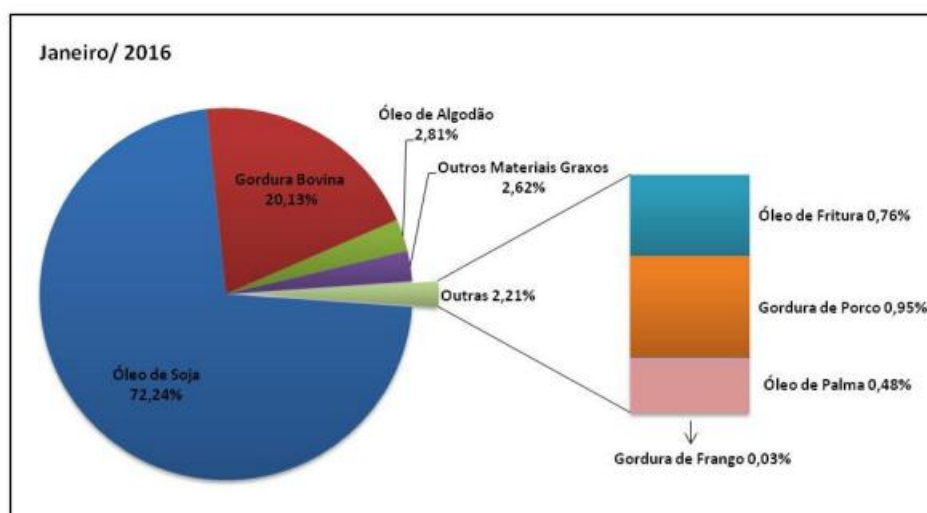
Os óleos vegetais brutos contêm de 90 a 98% de triglicerídeos, além de monoglicerídeos, diglicerídeos, ácidos graxos livres, fosfolípidos,

tocoferóis, água e outras impurezas, que determinam os parâmetros de qualidade importantes do biodiesel (SATYARTHI 2009).

Hoje, a maior parte do biodiesel produzido no Brasil é de notável predominância da soja. A porcentagem de biodiesel derivado da soja vem variando mês a mês, mas em média de 70% do total da produção nacional. Para reduzir essa dependência de um só produto, o governo vem incentivando também o uso de outros materiais.

A figura 03 ilustra as matérias-primas usadas no Brasil para obtenção de biodiesel.

Figura 3 – Matérias-Primas utilizadas na produção de biodiesel (Janeiro/2016)



FONTE: ANP, 2016.

Para a Revista Biodiesel BR (2016) os outros vegetais que estão presentes na produção brasileira ou que são aposta para um futuro próximo são os óleos de algodão e o de dendê. Desses, o algodão é o que já está tendo maior utilização nas usinas. Recentemente, tem sido investigado também o óleo proveniente de algas e fungos.

O segundo lugar entre as matérias-primas de biodiesel no Brasil fica com a gordura bovina. A gordura do bovina chega a responder por 20% da produção nacional como mostra a figura 03, de acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

3.4. Algodão

Para Kilson (2005) o algodoeiro (*Gossypium hirsutum* L.) é uma das mais importantes culturas exploradas no Brasil e no mundo, apresentando-se como ótima fonte de fibra para a indústria têxtil e óleo para a indústria.

A planta de algodoeiro herbáceo possui uma estrutura organográfica singular com dois tipos de ramificação, apresentando ramos frutíferos e vegetativos, dois tipos de macrofilo (frutíferos e vegetativos) flores completas possuindo um terceiro verticilo floral, as brácteas, que faz uma proteção extra e pode possuir, na base interna e externamente, glândulas de secreção, além de apresentar prófilos, folhas sem bainha com duas estípulas, dois tipos de glândulas e pelo menos duas gemas na base de cada folha (BELTRÃO, 1999).

O algodoeiro é uma das plantas mais cultivadas pelo homem tendo sua fibra o principal produto obtido e como subprodutos o óleo, a farinha, a torta, o línter e a casca, que são extraídos da semente ou caroço. A cultura do algodão tem importância sócio-econômica relevante para o região Nordeste, especialmente, para a região semi-árida e, de maneira particular, para o estado da Paraíba (CAVALCANTI MATA *et. al.*, 2004).

O avanço da tecnologia e o aumento da produtividade permitiram ao Brasil passar de maior importador mundial de algodão para o terceiro maior exportador do produto em 12 anos. A produção nacional de algodão é, prioritariamente, destinada à indústria têxtil (MAPA, 2016).

CONAB (2016) destaca no seu sexto levantamento da lavoura brasileira de algodão para uma redução na área plantada de 2,5% na temporada 2015/16, quando comparado com o exercício anterior. A figura 04 traz o histórico da produção de biodiesel no país por matéria-prima de 2008 até Março de 2016.

Figura 4 – Produção de Biodiesel por matéria-prima

Produção de biodiesel por matéria-prima (m³)

Matéria-prima	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Oleo de soja	801.320	1.250.577	1.960.822	2.152.298	2.041.667	2.142.990	2.551.813	3.038.835	674.088
Gorduras animais	206.966	258.035	330.574	367.578	481.231	611.215	731.935	755.075	168.322
Oleo de algodão	18.353	59.631	57.458	84.711	123.247	65.960	81.666	78.786	14.269
Oleo de fritura usado	0	0	4.751	13.044	17.827	30.667	25.949	16.772	5.770
Outras	140.489	40.206	32.835	55.130	53.511	66.664	28.475	41.035	21.903
Total	1.167.128	1.608.448	2.386.438	2.672.760	2.717.483	2.917.495	3.419.838	3.930.503	893.928

Produção de biodiesel por matéria-prima (%)

Matéria-prima	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Oleo de soja	69%	78%	82%	81%	75%	73%	75%	77%	75%
Gorduras animais	18%	16%	14%	14%	18%	21%	21%	19%	19%
Oleo de algodão	2%	4%	2%	3%	5%	2%	2%	2%	2%
Oleo de fritura usado	0%	0%	0%	0%	1%	1%	1%	0%	1%
Outras	12%	2%	1%	2%	2%	2%	1%	1%	4%
Total	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

FONTE: ABIOVE, 2016.

Ainda de acordo com a CONAB (2016) a região nordeste, segunda maior produtora do país, será a responsável pela maior redução percentual na área plantada com algodão para a temporada 2015/16 – 10,9%. Esta redução é motivada principalmente pelos elevados custos da cultura e a irregularidade das precipitações pluviométricas deste ano. A Figura 05 traz um comparativo entre área, produtividade e produção do algodão (safra15/16) no Brasil.

Figura 5 – Comparativo de área, produtividade e produção - Algodão em Pluma

REGIÃO/UF	ÁREA (Em mil ha)			PRODUTIVIDADE (Em kg/ha)			PRODUÇÃO (Em mil t)		
	Safra 14/15	Safra 15/16	VAR. %	Safra 14/15	Safra 15/16	VAR. %	Safra 14/15	Safra 15/16	VAR. %
	(a)	(b)	(b/a)	(c)	(d)	(d/c)	(e)	Lim Inf (f)	(f/e)
NORTE	7,7	7,0	(9,1)	1.532	1.643	7,2	11,8	11,5	(2,5)
TO	7,7	7,0	(9,4)	1.532	1.640	7,0	11,8	11,5	(2,5)
NORDESTE	317,8	283,3	(10,9)	1.540	1.535	(0,3)	489,4	434,9	(11,1)
MA	21,4	24,3	13,6	1.594	1.464	(8,2)	34,1	35,6	4,4
PI	14,2	6,7	(52,8)	1.414	1.386	(2,0)	20,1	9,3	(53,7)
CE	0,4	0,4	-	107	221	106,5	-	0,1	-
RN	0,3	0,3	-	1.710	1.710	-	0,5	0,5	-
PB	0,2	0,1	(50,0)	424	402	(5,2)	0,1	-	(100,0)
PE	0,1	0,1	-	179	179	-	-	-	-
AL	0,1	0,1	-	172	173	0,6	-	-	-
BA	281,1	251,3	(10,6)	1.546	1.550	0,3	434,6	389,4	(10,4)
CENTRO-OESTE	627,6	636,9	1,5	1.640	1.591	(3,0)	1.029,2	1.013,0	(1,6)
MT	562,7	577,9	2,7	1.638	1.580	(3,5)	921,7	913,3	(0,9)
MS	31,1	29,5	(5,1)	1.778	1.778	-	55,3	52,4	(5,2)
GO	33,8	29,5	(12,7)	1.544	1.603	3,8	52,2	47,3	(9,4)
SUDESTE	22,2	24,0	8,1	1.428	1.475	3,3	31,7	35,4	11,7
MG	18,8	19,6	4,3	1.440	1.490	3,5	27,1	29,2	7,7
SP	3,4	4,4	29,4	1.356	1.402	3,4	4,6	6,2	34,8
SUL	0,9	0,9	-	778	778	-	0,7	0,7	-
PR	0,9	0,9	-	828	828	-	0,7	0,7	-
NORTE/NORDESTE	325,5	290,3	(10,8)	1.540	1.538	(0,1)	501,2	446,4	(10,9)
CENTRO-SUL	650,7	661,8	1,7	1.631	1.585	(2,8)	1.061,6	1.049,1	(1,2)
BRASIL	976,2	952,1	(2,5)	1.601	1.571	(1,9)	1.562,8	1.495,5	(4,3)

FONTE: Conab, 2016.

3.5. Reação de Transesterificação

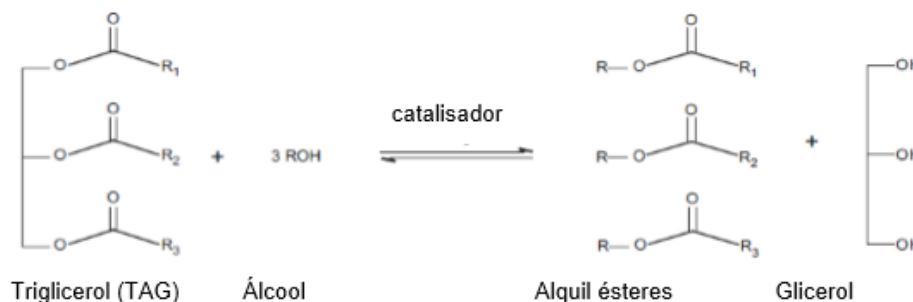
Segundo SUAREZ *et. al.* (2009) a obtenção do biodiesel dá-se mediante a utilização de vários procedimentos reacionais, dentre as quais se destacam a transesterificação, esterificação e hidroesterificação.

A obtenção de biodiesel, por meio das reações supracitadas, é realizada mediante o estudo e aplicação, de maneira consciente, de algumas variáveis, das quais citam-se a temperatura, razão óleo:álcool, tipo e quantidade de catalisador, tempo da reação, qualidade da matéria prima, etc. (FUKUDA *et. al.*, 2001).

A reação de transesterificação é o processo mais utilizado, e este ocorre mediante uma reação de triacilgliceróis contidos nos óleos vegetais ou gorduras, a um

álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de catalisadores homogêneos e heterogêneos. Essa reação também pode ser denominada de alcoólise, e a figura 06 representa essa reação.

Figura 6 - Esquema reacional da transesterificação dos triacilglicerídeos com álcool.



FONTE: Brunschwig *et. al.*, 2012.

Segundo MACEDO (2013) para cada mol de triglicerídeo usado são formados três mols de ésteres e um de glicerol. Sendo o álcool adicionado em excesso a fim de permitir a formação de uma fase separada de glicerol e deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento de biodiesel, devido ao caráter reversível da reação.

Ainda de acordo com MACEDO (2013) os tipos de matéria-prima e de álcool utilizados na reação de transesterificação afetam a qualidade e o custo de produção. Quanto maior a cadeia carbônica do álcool, mais elevada será sua viscosidade, aumentando os custos de produção.

3.6. Catálise

A presença de catalisadores é essencial para aumentar a velocidade da reação de transesterificação, sejam estes homogêneos ou heterogêneos.

Na catálise homogênea o catalisador e os reagentes estão em uma única fase, ou seja, estão presentes como solutos em uma solução. Uma das mais destacadas vantagens na catálise homogênea é a possibilidade de obtenção de elevadas atividade e seletividade em condições brandas de temperatura e pressão, o que facilita o manuseio dos equipamentos e diminui gastos energéticos. Por outro lado, um dos maiores problemas da catálise homogênea é a dificuldade da separação do catalisador que está presente na

mesma fase com os produtos. Normalmente, a separação dos produtos, envolve operações térmicas, como a destilação, que podem levar à decomposição do catalisador e também às transformações indesejadas dos produtos, além do elevado consumo de energia (CHOUHAN 2011).

De acordo com Rutz e Janssen (2008) vários são os catalisadores que podem ser utilizados na reação de transesterificação: materiais alcalinos e ácidos (homogêneos ou heterogêneos), compostos de metais de transição, silicatos, a enzima lipase, etc..

A catálise heterogênea é amplamente aplicada em uma gama de processos industriais devido a importantes vantagens que ela oferece para processos químicos, tais como: a seletividade melhorada e facilidade de separação, reduzindo o número de operações unitárias e resíduos. Além disso, o processo de purificação é mais simples, não há necessidade de lavagem para neutralização do produto, o que reduz a quantidade de efluentes, e possivelmente esses catalisadores podem ser reciclados. Esta é a razão pela qual os catalisadores heterogêneos hoje em dia estão em pleno desenvolvimento para a produção de biodiesel. Vários materiais catalíticos têm sido demonstrados na bibliografia: sólidos de ácidos, sólidos de base e sólidos bifuncionais (caráter ácido-base), sendo que esses últimos mostram capacidade de simultaneamente catalisar a esterificação e transesterificação (BORGES e DÍAZ 2012).

A catálise heterogênea tem como característica a presença do catalisador em uma fase diferente dos reagentes por serem sólidos, possibilitando o seu reuso e facilitando a separação do produto, provendo ao processo baixo custo e baixo impacto ambiental, assim simplificando os processos de produção e purificação do biodiesel (TREMILIOSI, 2009).

Em comparação com os catalisadores homogêneos, as condições de reação são mais severas com maiores temperaturas e pressão. Isto é devido ao fato do meio reacional ser composto por mais de uma fase, influenciando na transferência de massa (FERNANDO e SINGH, 2008).

Ainda de acordo com FERNANDO E SINGH (2008) o uso destes catalisadores não produzem sabões através da neutralização de ácidos graxos livres ou da saponificação de triacilgliceróis. Porém sua performance é ainda desfavorável quando comparada com catalisadores homogêneos alcalinos.

4. METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira, situado no Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional-CTDR da Universidade Federal da Paraíba.

A etapa de produção de biodiesel, desde a síntese do catalisador heterogêneo, foram realizadas no Laboratório de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira. Os estudos de caracterização do biodiesel por técnicas de Viscosidade Cinemática foi realizado na Universidade Federal da Paraíba (UFPB), no Laboratório De Combustíveis E Materiais (LACOM). O estudo de caracterização da cinza por Fluorescência de Raio X, foi realizado na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LABTAM/NUPPRAR).

4.1. Óleo de Algodão

O óleo vegetal refinado utilizado na reação de transesterificação foi o óleo de algodão comercial, adquirido no comércio local, na cidade de João Pessoa-PB. O óleo de algodão foi analisado quanto ao índice de acidez, ao índice de saponificação e ao teor de umidade, que serão descritos na seção seguinte.

4.1.1. Índice de Acidez

O índice de acidez foi determinado segundo método descrito por LUTZ (1985). Em um Erlenmeyer de 125 mL foram adicionados 2g de amostra (OGR ou biodiesel) com 25 mL de solução neutra de éter etílico-álcool etílico (2:1) em volume. Após a adição de 2 gotas de solução etanólica de fenolftaleína, titulou-se a amostra com solução padrão de hidróxido de potássio 0,1N até coloração rósea persistente. O procedimento foi realizado em triplicata. O volume da base utilizada foi anotado e utilizado para o cálculo de acidez, como determinado pela equação 01.

$$IA = V * f * 5,61 / P \quad \text{Equação 01}$$

Onde:

IA = índice de acidez, em mg KOH/gramas de amostra

V = volume em mL de solução utilizada para titular a amostra

f = fator de correção da solução de NaOH

P = massa, em gramas, da amostra de óleo.

4.1.2. Índice de Saponificação

O índice de saponificação é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra. É importante, para demonstrar a presença de óleos ou gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular, em mistura com outros óleos e gorduras. Na determinação do índice de saponificação, pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 %. Em seguida, adaptou-se o erlenmeyer a um condensador de refluxo e aqueceu-se até ebulição branda, durante 30 minutos. Logo após adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e logo após titulado a quente com ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da cor rosa, conforme metodologia descrita por AOCS Cd3-52, (2010) e determinada pela equação 02.

$$IS = 28,06 \times f \times (B - A) / P \qquad \text{Equação 02}$$

Onde:

IS=índice de saponificação

A = volume gasto na titulação da amostra, em mL

B = volume gasto na titulação do branco, em mL

f = fator de correção da solução de HCl 0,5 M

P = massa da amostra, em gramas

4.1.3. Teor de Umidade

A determinação de umidade foi efetuada com base no método de perdas por dessecação em estufa de acordo com método descrito por LUTZ (2008). 2 gramas do óleo de algodão foi pesado em um cadinho de porcelana e aquecido a 105 °C durante uma hora em estufa. Após o aquecimento, as amostras foram tampadas e resfriadas em dessecador até atingirem temperatura ambiente. Foram então pesados novamente e o teor de umidade foi determinado pela diferença nas massas do conjunto cadinho/óleo.

4.1.4. Viscosidade

As medidas de viscosidade foram realizadas em um viscosímetro, marca Brookfield, modelo LV-DVII, na temperatura de 25° C.

4.2. Síntese do Catalisador

A cinza derivada da queima do bagaço da cana-de-açúcar, foi calcinada em uma Mufla á 700°C para retirada da matéria orgânica presente e assim foi otimizada para a reação de transesterificação, tendo como suporte o método de Impregnação. Nesse método o sal do metal é posto em contato com o suporte podendo estar sob forma de pó ou filme. Assim, filtra-se a suspensão e, em seguida, ocorre a secagem. O presente trabalho desenvolveu o catalisador com impregnação por Óxido de Magnésio (MgO).

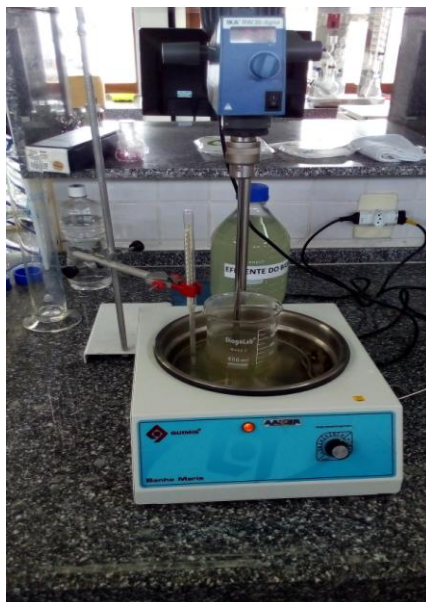
No processo de impregnação por óxido magnésio, 2g da cinza calcinada foram solubilizadas em 0,2g de MgO sob agitação por 1hora. Finalizada, a solução é levada à estufa de secagem com circulação e renovação de ar (Solab) , por 1 hora à 110°C para evaporação do excedente.

A cinza foi caracterizada pelo método de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva pelo Laboratório de Tecnologia Ambiental (LABTAM/NUPPRAR/UFRN). A fluorescência de raios-X (XRF) utiliza sinais de raios-X para excitar uma amostra desconhecida. Os elementos individuais presentes na amostra emitem seus raios-X característicos (fluorescentes). O EDX (sistema XRF de energia dispersiva) detecta estes raios-X e, qualitativamente, determina quais elementos estão presentes no material.

4.3. Produção do Biodiesel

A produção do biodiesel pela reação de transesterificação, foi realizada em um sistema adaptado, a metodologia descrita por SOUZA (2010), sendo este equipado com béquer, suporte universal, garra, termômetro, agitador e um banho maria, utilizando-se uma razão molar 1:12 (álcool:óleo), sob agitação por 1 hora à 300 rpm, á 60°C de temperatura ; utilizando as proporções de 25 ml de óleo de algodão, 300 ml de metanol e 1,25g do catalisador (impregnado com MgO), conforme ilustra a figura 07.

Figura 7 – Esquema da linha reacional



FONTE: Autor, 2016.

Também foi utilizado um reator parr (sem controle de temperatura) para a reação de transesterificação, como ilustra a figura 08, afim de encontrar qual melhor método de obtenção do biodiesel.

Figura 8 – Reator Parr para reação de transesterificação



FONTE: Autor, 2016.

O biodiesel produzido foi caracterizado com base nos resultados apontados na análise de índice de Viscosidade Cinemática e Estabilidade Oxidativa, sendo descrito na próxima seção.

4.3.1. Viscosidade

As medidas de viscosidade foram realizadas em um viscosímetro, marca Brookfield, modelo LV-DVII, na temperatura de 25° C.

4.3.2. Estabilidade Oxidativa

O biodiesel de óleo de algodão foi submetido à análise através do PetroOXY, com a finalidade de avaliar o período de indução e conseqüentemente sua estabilidade oxidativa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do Óleo de Algodão

A reação de transesterificação é influenciada pelas propriedades do catalisador e da matéria-prima (óleo) utilizada. Conforme os resultados apresentados na Tabela 1, o índice de acidez está um pouco acima dos 2 mg KOH/g de óleo, assim como o teor de umidade que está acima dos 0,5% (% m/m), ambos valores determinados pela ANP. Os valores do índice de acidez e ácido graxos livres influenciam na hidrólise do biodiesel e oxidação.

Tabela 1 – Caracterização do óleo de algodão

PARÂMETROS	RESULTADOS
Índice de Acidez (mg KOH/g)	2,26
Teor de Umidade (% m/m)	0,85
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	165,2
Viscosidade (mm ² /s)	33,37

FONTE: Autor, 2016

5.2. Caracterização da Cinza

Na tabela 2 encontra-se o resultado da análise por Fluorescência de Raio X da cinza proposto neste trabalho. Conforme os resultados apresentados, a cinza derivada da queima do bagaço de cana-de-açúcar possui em sua composição mais de 80% de SiO₂ (óxido de silício) e de aproximadamente 5% de Al₂O₃ (óxido de alumínio).

Tabela 2 – Análise Qualitativa e Quantitativa da cinza

COMPOSIÇÃO	RESULTADO
SiO ₂	83,14%
Al ₂ O ₃	4,84%
K ₂ O	4,54%
CaO	2,11%
P ₂ O ₅	2%

SO ₃	1,75%
Fe ₂ O ₃	1,29%
TiO ₂	0,14%
MnO	0,08%
ZnO	0,018%
CuO	0,011%
GeO ₂	0,0066%

FONTE: Autor, 2016.

Importante destacar a presença do Fe₂O₃ (óxido de ferro) que de acordo com OLIVEIRA *et.al.*,2015 o óxido de ferro, além de conferir propriedades magnéticas a catalisadores, também influencia de forma positiva na atividade catalítica do mesmo.

5.3. Caracterização do Biodiesel

5.3.1. Viscosidade Cinemática

Os valores de viscosidade apresentados na Tabela 3 das caracterizações físico-químicas dos biodieseis nos apresenta que o biodiesel produzido via reator parr encontra-se fora das condições permitidas pela Resolução 45 da ANP, já o biodiesel produzido via sistema adaptado não foi possível obter resultado de viscosidade devido á alta viscosidade. Os valores de viscosidade influenciam na hidrólise do biodiesel e oxidação.

Tabela 3 – Viscosidade dos biodieseis produzidos

Biodiesel	Biodiesel
Reator Parr	Sistema Adaptado
39,94 mm ² s	—

FONTE: Autor, 2016.

Percebe-se que houve um aumento de aproximadamente 20% da viscosidade do biodiesel via reator parr em relação ao óleo de algodão. Sendo este um aumento

indesejável, pois na reação de transesterificação, os triglicéridos presentes nos óleos vegetais (ou gorduras animais) são convertidos em ésteres de ácidos gordos, levando então a uma redução da viscosidade.

De acordo com a resolução 45 da ANP o valor limite da Viscosidade Cinemática a 40°C é entre 3,0 e 6,0 mm²/s, com o valor obtido pode-se associar este aumento de viscosidade á fatores como reação incompleta (quando não ocorre a conversão dos ésteres), presença de monoacetato de glicerol, diacetato de glicerol e triglicéridos, que promovem mudanças na viscosidade e densidade.

5.3.2. Estabilidade Oxidativa

A análise para determinação do período de indução foi executada usando um equipamento modelo PetroOXY, obtendo os seguintes valores como mostra a tabela 04.

Tabela 4 – Estabilidade Oxidativa dos biodieseis produzidos

Biodiesel	Biodiesel
Reator Parr	Sistema Adaptado
3,69 h	9 minutos

FONTE: Autor, 2016.

O tempo de indução oxidativa por este método é determinado pelo consumo de oxigênio sob pressão. Quanto mais estável o composto, maior o tempo de indução oxidativa, porém, iniciado o processo oxidativo com a formação de radicais livres, o consumo de oxigênio se dá mais rapidamente levando formação de peróxidos. A aceleração se dá em virtude do processo oxidativo atingir a fase de propagação, que é a etapa mais importante do processo oxidativo. Isto ocorre porque os radicais livres formados atuam como propagadores da reação (autoxidação) favorecendo a dimerização, polimerização, formação de outros compostos oxigenados, produtos da cisão e rearranjo dos peróxidos como epóxidos, compostos voláteis e não voláteis. Comparando o tempo de indução do biodiesel via reator parr com o via sistema adaptado, observou-se que o biodiesel via reator parr é bem mais estável, o que provavelmente não inviabilizaria seu consumo como combustível.

6. CONCLUSÃO

Através deste trabalho foi possível preparar catalisador heterogêneo (fonte de sílica) impregnado com óxido de magnésio utilizando o método adaptado à metodologia descrita por SOUZA (2010) e utilizando o reator parr.

O biodiesel obtido via reator parr apresentou o índice de viscosidade acima do limite recomendado pela ANP entre 3,0 e 6,0 mm²/s, ou seja, incompatível com a Resolução 45 da Agência Nacional de Petróleo Gás e Biocombustíveis (ANP). Além do aumento de 20% em relação a viscosidade da matéria-prima, o óleo de algodão. No estudo da estabilidade oxidativa, com os resultados apresentados foi possível observar uma boa estabilidade do biodiesel via reator parr comparado ao de via sistema adaptado.

Assim pode-se afirmar que o melhor método para obtenção de biodiesel é adotando via reator parr e que o catalisador desenvolvido não apresentou viabilidade catalítica para obtenção de biodiesel, mesmo obtendo bom resultado na análise de estabilidade oxidativa. Pode-se dizer que para a determinada reação de transesterificação pode haver melhores situações. Para isto, deve-se ser feito novos estudos variando as condições de temperatura, agitação, razão álcool: óleo e razão catalisador:óleo.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer um estudo mais detalhado do catalisador com as análises : Estudo Térmico (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Calorimetria.
- Conhecer com melhor detalhamento as propriedades do óleo em estudo.
- Fazer um estudo mais detalhado do biodiesel produzido pela análise de Cromatografia.
- Fazer um estudo com diferentes óxidos para utilização no método de impregnação.

8. REFERÊNCIAS

ADAMI, ANNA. *Fortes de energia renováveis no Brasil*. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/energia/fontes-de-energia-renovaveis-no-brasil/>>. Acesso em 10 de Maio de 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E O BIOCOMBUSTÍVEIS-ANP. *Anuário Estatístico Brasileiro Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis – 2012*. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=472>> . Acesso em: 10 de Maio de 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E O BIOCOMBUSTÍVEIS-ANP. *Anuário Estatístico Brasileiro Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis – 2014*. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=472>> . Acesso em: 10 de Maio de 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E O BIOCOMBUSTÍVEIS-ANP. *Boletins ANP - Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis*. Disponível em:<www.anp.gov.br>. Acesso em 09 de Maio de 2016.

A.O.C.S; AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY; Official and Tentative, 3ª edição, Chicago, 2010.

APROBIO. Associação do Produtores de Biodiesel do Brasil. Disponível em : <<http://aprobio.com.br/2016/03/23/sancionada-nova-lei-do-biodiesel/>>. Acesso em 08 de Maio de 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS–ABIOVE. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=>>>. Acesso em 12 de Maio de 2016.

BELTRÃO, N. E. M.; *O Agronegócio do Algodão no Brasil*. 1ª edição, EMBRAPA, Campina Grande –PB, 1999, V. 1.

BORGES, M. E. DIAS, L.. *Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 2012, 2839-2849.

BRUNSCHWIG, C.; MOUSSAVOU, W.; BLIN, J. *Use of bioethanol for biodiesel production*. Progress in energy and combustion science, v.38, p. 283-301, Abril 2012. Disponível em: <<http://www.2ie-edu.org/publication/use-of-bioethanol-for-biodiesel-production-progress-in-energy-and-combustion-science/>>. Acesso em 10 de Março de 2016.

BSBIOS. *O que é o Biodiesel ?*. Disponível em: <<http://www.bsbios.com/pages/biodiesel/>>. Acesso em 10 de Maio de 2016.

CARNIETTO, A. *Estudo de catalisadores utilizados em reações de transesterificação para a produção de biodiesel* 48 páginas. Monografia – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2012/MIQ12004.pdf>>. Acesso em 10 de Março de 2016.

CAVALCANTI MATA, M. E. R. M.; ROCHA, M. S.; DUARTE, M. E. M. *Teor de água limite para criopreservação de sementes de algodão arbóreo variedade 6M*. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, vol. 6, n. 2, p. 179-189, 2004.

CHOUHAN, A. P. S.. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 2011, 4358-4399.

COMPANIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2016. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/>>. Acesso em: 10 de Maio de 2016.

FERNANDO, S. D.; SINGH, A. K. *Transesterification of soybean oil using heterogeneous catalysts*. *Energy & Fuel*, v. 22, p. 2067-2069, 2008.

FERRARI, R. A. P.; SILVA, V. SCABIO, A. *Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters*. Scientia Agricola, vol. 62, n. 3, p. 291-295, 2005.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. *Biodiesel Production by Transesterification of oils*. Journal of Biocience and Bioengineering, Kobe, Japão, v. 92, p. 405-416, Agosto 2001.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, Normas Analíticas. *Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos*, v.1, 3ª ed., São Paulo, 1985.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, Normas Analíticas. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea, 4a edição, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

KILSON, L. P. *Criopreservação de germoplasma de oleaginosas de importância econômica para o nordeste brasileiro*. Areia, PB: UFPB, p. 131, 2005, Tese de Doutorado, Centro de Ciências Agrárias.

MACEDO, A. L. *Produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais utilizando ácido sulfúrico imobilizado em sílica como catalisador e aplicação do glicerol na produção de cetil*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Faculdade de Ciências Biológicas e da Saúde. Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2016. Disponível em : <<http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso em 09 de Maio de 2016.

OLIVEIRA, Wanessa L.; MACEDO, Alice L.; MACEDO, Ednéia L.; COELHO, Rafael M.; SANTOS, Ricardo S. dos; FABRIS, José D. *Influência da presença de óxido de ferro na síntese de catalisadores heterogêneos a base de sílica e iodeto de potássio para aplicação em reações de produção de biodiesel*. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri- UFVJM, Instituto de Ciência e Tecnologia -UFVJM, Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis. Disponível em: <https://proceedings.galoa.com.br/sinaferm/sinaferm-2015/trabalhos/influencia_da_presenca_de_oxido_de_ferro_na_sintese_de_catalisadores_heterogeneos_a_base_de_silica_e>. Acesso em : 18 de Março de 2016.

PETERSON SOLUTIONS. *Biodiesel – A (R)Evolução nas mãos do Brasil*. Disponível em:<http://aprobio.com.br/wpcontent/uploads/2015/08/PetersonSolution_vs_C3%A3o-portugu%C3%AAs.pdf>. Acesso em 10 de Março de 2016.

RAMOS, L. P. *Manual de Biodiesel*. 1ª Edição. Curitiba, PR: Edgard Blücher, 2006.

REVISTA Biodiesel BR. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm>>. Acesso em: 15 de Março de 2016.

REVISTA EXAME. Disponível em: < <http://exame.abril.com.br/brasil/noticias/governo-sanciona-aumento-das-misturas-de-biodiesel-e-etanol>>. Acesso em: 13 de Março de 2016.

RUTZ, D.; JANSSEN, R. *Biofuel technology handbook*. 2^a ed., München, Alemanha:WIP, 2008, 152p.

SATYARTHI, J. K.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P..*Estimation of free fatty acid content in oils, fats, and biodiesel by 1H NMR Spectroscopy. Energy Fuels* 23, 2009, 2273-2277.

SILVA, ADRIANO SANT'ANA. *Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MVM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão*. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia Campina Grande, 2011. 142 f.: il. col.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUESE, J. P.; ALVES, M. B. *Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los*. Química Nova, vol. 32, n. 32, p. 768-775, 2009.

SOUZA, L. F. S. *Preparação e caracterização d catalisadores heterogêneos do tipo óxido de magnésio obtido pelo método de moagem mecânica de alta energia para a produção de biodiesel etílico*. Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 7 de dezembro de 2010.

TREMILIOSI, G. C. *Estudo comparativo de catalisadores ácidos para produção de Biodiesel*. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

