

JOÃO PAULO REGLISKI VIEIRA

**Uso do DDGS obtido da produção de etanol de milho
na síntese de biodiesel metílico por catálise básica**

São Paulo

2022

JOÃO PAULO REGLISKI VIEIRA

**Uso do DDGS obtido da produção de etanol de milho
na síntese de biodiesel metílico por catálise básica**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Área de concentração: Engenharia
Química

Orientador: Prof.^a Dr.^a. Marcela dos Passos
Galluzzi Baltazar

Coorientador: Dr^o Carlos Gonzalo Alvarez
Rosario

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 28 de Março de 2022

Assinatura do autor: João Paulo R. Vieira

Assinatura do orientador: Wagner

Catálogo-na-publicação

Vieira, João Paulo Regliski

Uso do DDGS obtido da produção de etanol de milho na síntese de biodiesel metílico por catálise básica / J. P. R. Vieira -- versão corr. -- São Paulo, 2022.

119 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.FAME 2.Óleo de milho 3.Índice de acidez 4.UniSim Design
5.Biocombustíveis I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a minha família, Nelson Luis Vieira e João Pedro Tobias Regliski Vieira, base para mim. Ao “Universo”, por me dar a oportunidade da vida, e a cada dia, poder recomeçar.

À minha orientadora, Dr^a Marcela dos Passos Galluzzi Baltazar, por ter acreditado nesse projeto e ter disponibilizado o evaporador rotativo, tão importante para o sucesso dessa pesquisa. Ao Dr^o Carlos Gonzalo Alvares Rosario, pelas conversas, ensinamentos e visão de vida. Ao prof. Dr^o Jorge Alberto Soares Tenório, pelo ensinamento proporcionado, ao prof Antonio, por ter disponibilizado o DDGS e ao pesquisador Paulo Firmino Moreira Júnior, pela ajuda ao longo do mestrado.

Às minhas colegas de bioprocessos, Mariana Rezende Alvim e Nathália Dias Silva, pelas incontáveis conversas, debates e pelo suporte ao longo dessa caminhada. Frizo aqui também o apoio do Dennys Abreu de Oliveira, Gabriel Valério Pereira Manfredi, Lívia Salles Martins, Lucas Fonseca Guimarães, Bárbara Penna Firme e Pedro Godoy Zanuelo, amigos que me deram suporte em momentos tempestuosos. Sem menção específica, reconheço a ajuda de todo o pessoal do laboratório, pessoas muito boas para trabalhar e conviver, sendo que foram ao longo desses 2 anos, sem nenhuma dúvida, um refúgio nesse momento adverso que foi e está sendo a pandemia.

Ao longo do mestrado, perdi alguns amigos, em especial Matheus Vilanova, Mateus Albino Pereira e Marcelo Rodrigues, além de meu avô, Alcinde Regliski, pessoa que sempre acreditou em mim e me apoiou em momentos importantes. A ti, dedico essa dissertação.

ΕΠΙΓΡΑΦΕ

“Intelligence is the ability to adapt to change”

-Stephen Hawking

RESUMO

Da produção de etanol de milho via moagem seca é gerado um coproduto chamado Grãos Secos de Destilaria com Solúveis, DDGS. Esse coproduto é destinado à ração animal, devido ao elevado teor proteico e fibroso. Contudo, o DDGS possui teor de lipídios entre 7-12%, admissível para a extração com solvente do óleo de milho seguida da produção de biodiesel. O objetivo deste trabalho é produzir biodiesel de milho através da extração do óleo de DDGS. Além disso, visando aumentar a eficiência do processo e torná-lo escalonável, estudou-se os parâmetros de extração do óleo e foi feita uma simulação do processo no software *UniSim® Design*. Da simulação, obteve-se uma corrente final em *FAME* de 94,84%. O grão de DDGS foi caracterizado através do teor de umidade, cinzas, lipídios, fibra em detergente neutro e ácido, proteína total, além do ensaio granulométrico. As análises de extração foram feitas variando o solvente, a razão soluto/solvente, tempo e temperatura de extração. Os ensaios de extração foram realizadas em uma incubadora shaker. O óleo foi caracterizado através do índice de acidez, densidade, índice de iodo, índice desaponificação, viscosidade e umidade. O biodiesel produzido foi identificado e quantificado através do GC-MS, FTIR e de análise termogravimétrica, e sua qualidade, quantificada pelo índice de acidez, densidade e viscosidade. Foram estudadas diferentes rotas econômicas de destino para o DDGS, visando aumentar o valor agregado do processo. Ademais, foi examinada a possibilidade de quantificar o *FAME* por diferentes metodologias, sem o uso do GC-MS. Obteve-se um grão com baixo teor de lipídios (7,2%) e com D_s de 709 microns. Devido ao baixo teor de lipídios, fez-se as extrações a frio que proporcionaram maior rendimento ao processo. Foi visto que o hexano como solvente proporcionou maior teor de lipídios quando comparado ao etanol. Nas condições ótimas estudadas (tamanho do grão de 375 microns, razão soluto/solvente de 1/6, tempo de extração de 4 horas e temperatura de 60 °C, o hexano proporcionou um teor de óleo bruto de 7,2%, 56,5% maior quando comparado ao etanol. Foi obtido biodiesel metílico por transesterificação alcalina após duas reações de esterificação em sequência, para reduzir o índice de acidez do óleo vegetal abaixo de 1mg_{KOH}/g. Os principais ésteres metílicos encontrados no *FAME* foram ácido palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1) e linolêico (C18:2). O *FAME* produzido atendeu aos requisitos para ser comercializado segundo a ANP quanto a viscosidade, densidade, *I.A.* e teor de ésteres. Quanto a análise econômica, foi visto que dentre as rotas empregadas no trabalho, o uso do DDGS para ração animal continua sendo o melhor destino para o grão. Por fim, foram desenvolvidas duas metodologias para quantificação do *FAME* utilizando curvas de calibração no FTIR e na TG. Após ajuste linear, foi obtido um coeficiente de correlação de 0,999 e 0,992, respectivamente.

Palavras-chave: *FAME*. Óleo de milho. índice de acidez. *UniSim® Design*. Biocombustíveis.

ABSTRACT

From the production of ethanol by corn dry milling, a coproduct called Dried Distillers Grains with Solubles, DDGS is generated. This coproduct is destined for animal feed, due to its high content and fiber content. However, DDGS has a lipid content between 7-12%, admissible for solvent extraction of corn oil followed by biodiesel production. The objective of this work is to produce corn biodiesel through the extraction of DDGS oil. Furthermore, to increase the efficiency of the process and make it scalable, the oil extraction parameters were studied and the process was simulated in *UniSim® Designer* software. From the simulation, a final current in *FAME* of 94.84% was obtained. The DDGS grain was characterized through the moisture content, ash, lipids, neutral and acid detergent fiber, total protein, in addition to the granulometric assay. Extraction analyzes were performed varying the solvent, solute/solvent ratio, extraction time and temperature. Extraction analyzes were performed in a shaker incubator. The oil was characterized through acid value, density, iodine value, saponification value, viscosity and moisture content. The biodiesel produced was identified and quantified through GC-MS, FTIR and thermogravimetric analysis, and its quality was quantified by the acid value, density and viscosity. Different economic routes of destination for the DDGS were studied, aiming to increase the added value of the process. Furthermore, the possibility of quantifying *FAME* using different methods without using the GC-MS was examined. A grain with low lipid content (7.2%) and with Ds of 709 microns was obtained. Due to the low lipid content, cold extractions were carried out, which provided more productivity to the process. It was seen that hexane as a solvent provided higher lipid content when compared to ethanol. Under the optimal conditions studied (grain size of 375 microns, solute/solvent ratio of 1/6, extraction time of 4 hours and temperature of 60 °C, hexane provided a crude oil content of 7.2%, 56,5% higher than ethanol. Methyl biodiesel was obtained by alkaline transesterification after two successive esterification reactions in sequence to reduce the acid value of vegetable oil below 1mg_{KOH}/g. The methyl esters found in *FAME* were palmitic acid (C16: 0), stearic acid (C18: 0), oleic acid (C18: 1) and linoleic acid (C18: 2). The *FAME* produced meet the requirements to be marketed according to ANP regarding viscosity, density, acid value and ester content. It was seen that among the routes used in the work, the use of DDGS for animal feed remains the best destination for the grain. Finally, two methodologies were developed to quantify *FAME* using calibration curves in FTIR and TG. After linear adjustment, a correlation coefficient of 0.999 and 0.992, respectively, was obtained.

Keywords: *FAME*. Corn oil. Acid Value. *UniSim® Design*. Biofuels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matriz energética mundial.....	3
Figura 2 - Matriz energética nacional.....	4
Figura 3 - Produção mundial de biocombustíveis de 2000 a 2019	7
Figura 4 - Produção de etanol nas regiões do país entre 2011 e 2020.....	7
Figura 5 - Produção de etanol no Brasil através de diferentes matérias-primas.....	8
Figura 6 - Produção regional de biodiesel entre os anos de 2011 à 2020	9
Figura 7 - Produção de biodiesel no Brasil através de diferentes matérias-primas.....	9
Figura 8 - Anatomia do milho	10
Figura 9 - Operações empregadas e produtos obtidos na moagem via úmida do milho	13
Figura 10 - Fluxograma da produção de etanol via seca e obtenção do DDGS	16
Figura 11 - Variação da coloração do DDGS.....	19
Figura 12 - Fluxograma do processo de hidroesterificação	28
Figura 13 - Reação de esterificação ácida.....	30
Figura 14 - Reações intermediárias até a obtenção do biodiesel.....	31
Figura 15 - Formação de reações indesejáveis à transesterificação devido a presença de ácidos graxos livres e água.....	33
Figura 16 - Fluxograma das atividades realizadas no presente trabalho	40
Figura 17 - Bloco digestor (esquerda) e destilador (direita) utilizados para determinação de proteínas.....	42
Figura 18 - Mufla utilizada no ensaio para determinação de cinzas.....	43
Figura 19 - Extração de lipídios utilizando o extrator soxhlet.....	44
Figura 20 - Parâmetros estudados na extração do óleo de milho.....	45
Figura 21 - Curva granulométrica do DDGS de acordo com o tamanho da partícula	58
Figura 22 - Variação da extração do óleo bruto de milho com a granulometria do DDGS.....	63
Figura 23 - Variação de lipídios com a razão DDGS/solvente	64
Figura 24 - Curva de eficiência de extração que relaciona o aumento do teor de lipídios com o incremento de solvente.....	65
Figura 25 - Variação de lipídios com o tempo de extração	66
Figura 26 - Variação de lipídios com a temperatura	67

Figura 27 - Produtos obtidos nas etapas de refino do óleo de milho	69
Figura 28 - Cromatograma referente ao biodiesel produzido nesse trabalho	74
Figura 29 - Variação da densidade com a temperatura	77
Figura 30 - Variação da viscosidade cinemática com a temperatura.....	78
Figura 31 - Termogramas das amostras do óleo de milho, do óleo esterificado e do biodiesel metílico.....	79
Figura 32 - Termogramas de <i>FAME</i> 's nos tempos de 2, 4 e 8h.....	81
Figura 33 - DTG das amostras de biodiesel variando o tempo de ensaio.....	82
Figura 34 - Espectro no FTIR para o óleo de milho, óleo esterificado uma e duas vezes e biodiesel metílico.....	83
Figura 35 - Região de impressão digital no FTIR - ATR para ácidos graxos	84
Figura 36 - Espectro no IV para amostras de <i>FAME</i> no tempo de 2, 4, 6 e 8h	85
Figura 37 - Amostras do óleo de milho, óleo esterificado e do biodiesel metílico	86
Figura 38 - Fluxograma empregado para a obtenção do biodiesel metílico.....	87
Figura 39 - Simulação do processo no software <i>UniSim® Design</i>	91
Figura 40 - Espectro no IV das blendas de biodiesel/óleo de milho.....	96
Figura 41 - Estiramento característico de éster de ácido graxo utilizado para a quantificação das blendas por integral de área	97
Figura 42 - Termogramas das blendas de biodiesel/óleo de milho.....	98
Figura 43 - DTG das blendas de biodiesel/óleo de milho.....	98
Figura 44 - Validação de metodologia no FTIR para quantificação de biodiesel metílico de milho.....	99
Figura 45 - Validação de metodologia na TG para quantificação de biodiesel metílico de milho.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição estrutural do grão de milho	11
Tabela 2 - Composição nutricional do DDGS.....	18
Tabela 3 - Especificações do biodiesel para comercialização segundo a ANP	35
Tabela 4 - Condições do processo experimental inseridas no simulador <i>UniSim</i> [®] <i>Design</i>	54
Tabela 5 - Caracterização bromatológica do DDGS	59
Tabela 6 - Valores de acidez encontrados na extração a quente e a frio	62
Tabela 7 - Condições operacionais de extração do óleo de milho do grão de DDGS	68
Tabela 8 - Caracterização do óleo de milho extraído do DDGS	69
Tabela 9 - Composição de ácido graxo do <i>FAME</i>	74
Tabela 10 - Preço dos produtos gerados no processo de produção do B100.....	88
Tabela 11 - Composição das correntes no processo de esterificação do óleo de milho	94
Tabela 12 - Composição das correntes no processo de neutralização do óleo de milho, produção de biodiesel e glicerina, e separação do biodiesel-glicerina.....	94
Tabela 13 - Composição das correntes nas etapas de lavagem e obtenção de <i>FAME</i> purificado.....	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AOAC	Association of Official Agricultural Chemists
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	American Society for Testing and Materials
CDS	Condensed Distillers Solubles
CO ₂	Dióxido de Carbono
DDGS	Distiller's Dried Grains with Solubles
D _s	Diâmetro de Sauter
DTG	Derivative Thermogravimetry
DWG	Distillers Wet Grains
EIA	United States Energy Information Administration
ELL	Extração Líquido-Líquido
ESL	Extração Sólido-Líquido
EtOH	Álcool etílico
FAME	Fatty Acid Methyl Esters
FTIR-ATR	Fourier Transform Infrared - Refletância Total Atenuada
FDA	Fibra em Detergente Ácido
FDN	Fibra em Detergenet Neutro
GC/MS	Gás Chromatography/ Mass spectroscopy
HCl	Ácido Clorídrico
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
KOH	Hidróxido de Potássio
MeOH	Álcool Metílico
NaOH	Hidróxido de Sódio
Na ₂ S ₂ O ₃	Tiosulfato de Sódio
TG	Thermogravimetry
UNEM	União Nacional do Etanol de Milho

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Variável	Dimensão
<i>I.A.</i>	Índice de Acidez	$[M_{\text{KOH}} \cdot M^{-1}]$
<i>I.P.</i>	Índice de Peróxido	$[M_{\text{P}} \cdot M^{-1}]$
<i>I.I.</i>	Índice de Iodo	$[M_{\text{I}_2} \cdot M^{-1}]$
<i>I.S.</i>	Índice de saponificação	$[M_{\text{KOH}} \cdot M^{-1}]$
<i>V</i>	Volume	$[L^3]$
<i>m</i>	Massa	$[M]$
<i>M</i>	Concentração molar	$[M \cdot L^{-3}]$
<i>Q_m</i>	Vazão mássica	$[M \cdot T^{-1}]$

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 DEMANDA POR ENERGIA E MATRIZ ENERGÉTICA GLOBAL.....	3
2.2 BIOCOMBUSTÍVEIS.....	5
2.3 ESTRUTURA DO GRÃO DE MILHO.....	10
2.3.1 Óleo de milho.....	11
2.4 ETANOL.....	11
2.4.1 Produção de etanol de milho	12
2.5 DDGS.....	17
2.6 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS.....	20
2.6.1 Extração a quente.....	20
2.6.2 Extração a frio	23
2.6.2.1 Extração líquido-líquido.....	23
2.6.2.2 Prensagem mecânica.....	24
2.7 BIODIESEL	24
2.7.1 Síntese do biodiesel.....	26
2.7.1.1 Microemulsificação	26
2.7.1.2 Pirólise	26
2.7.1.3 Hidroesterificação	27
2.7.1.4 Esterificação	29
2.7.2 Transesterificação.....	30
2.7.2.1 Escolha do agente transesterificante.....	31
2.7.2.2 Catálise.....	32
2.7.2.3 Catálise enzimática e heterogênea	32
2.7.2.4 Catálise homogênea.....	32
2.7.2.5 Catálise homogênea alcalina.....	33
2.7.2.6 Catálise ácida.....	34
2.8 ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL	35
2.9 TERMOGRAVIMETRIA (TG/DTG).....	36
2.10 UNISIM® DESIGN	37
3. OBJETIVOS.....	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO DDGS	40
4.1.1 Granulometria.....	41

4.1.2 Umidade	41
4.1.3 Determinação de Proteínas	41
4.1.4 Determinação de fibras	42
4.1.5 Cinzas.....	42
4.1.6. Teor de lipídios (Extração a quente)	43
4.2 Extração do óleo de milho	44
4.2.1 Extração a frio.....	45
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MILHO.....	46
4.3.1 Índice de acidez (<i>I. A.</i>).....	46
4.3.2 índice de iodo (<i>I. I.</i>).....	47
4.3.3 Índice de saponificação (<i>I. S.</i>)	48
4.3.4 Umidade (estufa a 105 °C)	48
4.3.5 Densidade	49
4.3.6 Viscosidade cinemática	49
4.3.7 Análise Térmica.....	49
4.3.8 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	50
4.4 REFINO DO ÓLEO	50
4.5 TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA.....	51
4.6 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	51
4.6.1 Cromatografia Gasosa.....	52
4.6.2 Índice de acidez.....	52
4.6.3 Densidade	52
4.6.4 Viscosidade cinemática.....	52
4.6.5 Análise Térmica.....	53
4.6.6 Infravermelho por Transformada de Fourier.....	53
4. 7 Viabilidade da produção de biodiesel metanólico de milho	53
4.8 <i>UniSim® Design</i>	53
4.9 Desenvolvimento de Método para quantificação do <i>FAME</i> por análise termogravimétrica e no FTIR.....	53
4.9.1 Criação das curvas padrões.....	53
4.9.1.1 Curva no FTIR	53
4.9.1.2 Curva na TG/DTG.....	53
4.9.2 Validação dos métodos	53
5 RESULTADOS.....	58
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	58

5.1.1 Granulometria.....	58
5.1.2 Caracterização bromatológica do DDGS.....	59
5.1.2.1 Cinzas.....	60
5.1.2.2 Umidade	60
5.1.2.3 Proteínas	60
5.1.2.4 Teor de lipídios – soxhlet	61
5.1.2.5 Teor de fibra em detergente neutro e ácido	61
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO	61
5.2.1 Ensaio de extração do óleo de milho em shaker	62
5.2.1.1 Variação do teor de lipídios com a granulometria.....	62
5.2.1.2 Variação do teor de lipídios com a razão soluto/solvente	64
5.2.1.3 Variação de lipídios com o tempo de extração.....	66
5.2.1.4 Variação de lipídios com a temperatura	67
5.3 Caracterização do óleo de milho extraído com hexano	70
5.3.1 Índice de acidez (<i>I. A.</i>).....	70
5.3.2 Índice de iodo (<i>I. I.</i>).....	71
5.3.3 Índice de saponificação (<i>I. S.</i>).....	72
5.3.4 Umidade	72
5.3.5 Densidade	73
5.3.6 Viscosidade cinemática.....	73
5.4 BIODIESEL	74
5.4.1 Identificação e quantificação dos ésteres (GC-MS)	74
5.4.2 índice de acidez (<i>I.A.</i>).....	75
5.4.3 Densidade	76
5.4.4 Viscosidade cinemática	77
5.4.5 Análise termogravimétrica	79
5.4.6 Análise FTIR.....	83
5.5 VIABILIDADE ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	86
5.6 SIMULAÇÃO DO PROCESSO	90
5.7 DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE <i>FAME</i> NO FTIR E NA TG	96
5.7.1 FTIR	96
5.7.2 TG	97
5.4.6 Validação da metodologia	99
6 CONCLUSÕES	101

REFERÊNCIAS.....	103
-------------------------	------------

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento de questões ambientais, principalmente devido ao aquecimento global cada vez mais em pauta, e com políticas públicas visando a diminuição desses efeitos, são necessárias mudanças nos mais diversos setores, visando um desenvolvimento sustentável. No setor de combustíveis, tem se buscado a substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis, como o biodiesel, etanol e biogás. As vantagens são inúmeras, desde as reduções na emissão de dióxido de carbono, no efeito estufa e aquecimento global, além da utilização de matérias-primas sustentáveis para a produção de biocombustíveis. (TEIXEIRA et al., 2012).

No Brasil, o mercado de biocombustíveis vem crescendo nos últimos anos. Com o RenovaBio (2016), a tendência é de que esse setor continue aquecido. Devido a um excedente na produção de milho na região centro-oeste do Brasil (SANCHES; ALVES; BARROS, 2018), a produção de etanol através desse grão vem crescendo de forma acentuada, quando comparada à cana-de-açúcar, principal matéria prima para a produção de etanol (BARROS, 2019). Do processo de produção de etanol via seca, são gerados além do combustível, um resíduo chamado DDGS, resíduo esse que tem como principal destino a utilização como ração para ruminantes, por conter elevado valor proteico e fibroso (SALIM; KRUK; LEE, 2010). Visto de forma composicional, o DDGS, seguindo a norma AOAC 945.16 (2005) tem teor de lipídios variando entre 7-12% em base seca (CHEN; LU; LII, 1999), possibilitando processos de extração desse óleo para diferentes finalidades. Uma possível utilização desse óleo extraído teria como destino a produção de biodiesel, aumentando o seu valor agregado e possibilitando outra aplicação para o resíduo além da utilização para ração animal.

Contudo, o biodiesel precisa satisfazer alguns parâmetros de qualidade como densidade, viscosidade, índice de acidez e de iodo, tendo como objetivo sua comercialização (ANP, 2014). Existem diferentes processos químicos para a produção de biodiesel, como a transesterificação, hidroesterificação, emulsificação e craqueamento térmico, cuja escolha varia de acordo com a matéria-prima (SHENAVAEI; KHOSHISIMA; ZARENEZHAD, 2020), custo de investimentos da planta, tempo operacional, dentre outros parâmetros de processo. A transesterificação

homogênea alcalina é o processo mais empregado nas indústrias, pelo menor custo do catalisador, taxas elevadas de conversão e menor tempo de reação, quando comparada aos outros processos (RAMOS et al., 2003) (PETERSOM et al., 1996). Entretanto, para que a reação ocorra de forma eficiente na catálise alcalina, a matéria prima deve passar por um pré-tratamento, cujo objetivo é limitá-la a um índice de acidez abaixo de $1 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$, e evitar a saponificação (JINCHENG; ZHENG; JIE, 2012). Geralmente, em óleos com elevada acidez, faz-se um tratamento ácido, que possibilita a conversão dos ácidos graxos livres em ésteres de ácido graxo.

A proposta do presente trabalho é produzir biodiesel metílico de milho por catálise básica alcalina utilizando um coproduto da produção de etanol de milho como matéria-prima. Para entender melhor o processo de extração do óleo de milho e aumentar o teor em massa de óleo extraído, foram feitos ensaios de extração com solvente variando parâmetros como granulometria, razão soluto/solvente, tempo, temperatura e solvente. Por fim, fez-se a simulação do processo, desde a extração do óleo de milho até a obtenção de biodiesel metílico comercializável, no *UniSim® Design*.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura está estruturada da seguinte forma: (2.1) Demanda por energia e matriz energética global; (2.2) Biocombustíveis; (2.3) Estrutura do grão de milho; (2.4) Etanol; (2.5) DDGS; (2.6) Extração de óleos; (2.7) Biodiesel; (2.8) Especificações do biodiesel; (2.9) Termogravimetria e (2.10) *UniSim® Designer*.

2.1 DEMANDA POR ENERGIA E MATRIZ ENERGÉTICA GLOBAL

O crescimento populacional e econômico, principalmente em países emergentes tem sido um fator preponderante para o crescimento da demanda de energia no mundo nas últimas décadas (ENERGY, 2011). Fatores como a mudança comportamental dos indivíduos e o desenvolvimento tecnológico também contribuíram para isto (RUIJVEN; De CIAN; WING, 2019). A energia primária, que pode ser utilizada diretamente como é encontrada na natureza e que é transformada em fontes secundárias para a geração de energia elétrica, química, dentre outros teve uma taxa de crescimento médio de 1,6% no mundo, entre (2009-2018) (BP, 2020). Em 2019, essa taxa foi menor, de 1,3%, sustentada por uma desaceleração da economia mundial (IEA, 2020). Dentre os tipos de fontes primária de energia estão o gás natural, de petróleo, carvão, hidroelétrica, nuclear e outras renováveis, como biomassa, solar, eólica e geotérmica. Na Figura 1, pode ser observado o consumo decada parcela de energia primária na matriz energética mundial no ano de 2019, em que o consumo total foi de 583,9 exajoule (EJ). Vale frisar que a BP não considera energia hidroelétrica e nuclear como renovável.

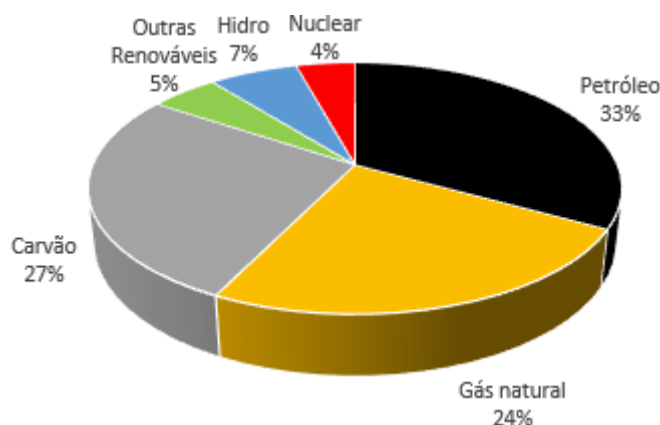


Figura 1 - Matriz energética mundial [adaptado de BP, 2020]

Na Figura 1, pode ser observado que fontes não-renováveis como carvão e derivados de petróleo representam as maiores parcelas da matriz energética. Contudo, segundo projeções da United States Energy Information Administration (EIA), até 2050, as energias advindas de fontes renováveis serão a maior fonte de consumo de energia, superando as não-renováveis (EIA, 2020). Dentre todas essas fontes de energia, a que tem o maior crescimento são as renováveis, em virtude da implementação de políticas públicas e incentivos fiscais, visando uma descarbonização energética mundial (EUROPEAN COMMISSION, 2020), uma vez que fontes fósseis emitem mais poluentes, agravando o efeito estufa (TEIXEIRA et al., 2012).

No Brasil, a matriz energética é diferente da mundial, tendo um balanceamento entre fontes renováveis e não-renováveis. Na Figura 2, é representado os diferentes setores de fornecimento de energia brasileiro no ano de 2020, cuja quantidade de energia foi equivalente a 287,6 milhões de toneladas de petróleo (Mtoe), ou 12,0412 EJ.

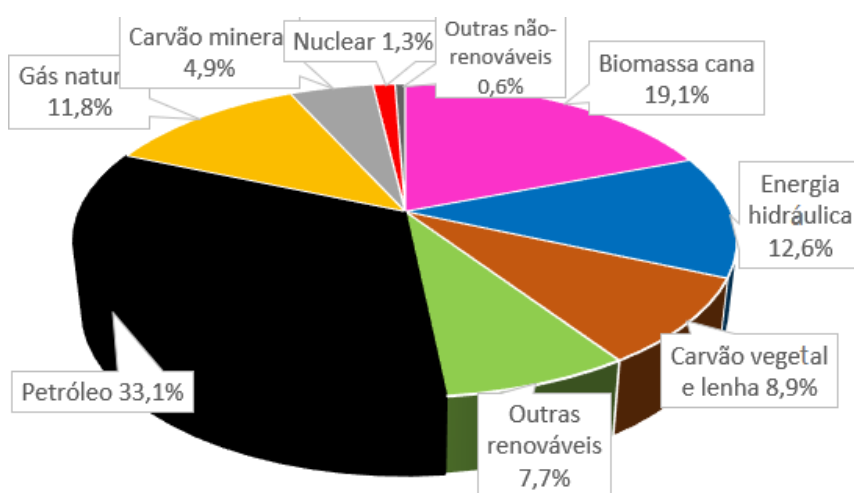


Figura 2 - Matriz energética nacional [Adaptado de EPE, 2021]

Da Figura 2, é visto que o petróleo assim como na matriz global é o principal constituinte energético. Entretanto, outras fontes não renováveis como gás natural e carvão mineral não tem tanto *market share*, devido a inserção de energia hidráulica e de cana-de-açúcar (biomassa) na matriz brasileira, que proporcionam que as renováveis respondam por cerca de 48,5% da energia fornecida (EPE, 2021) valor bem acima dos 12% da matriz global (BP, 2020).

Dentro das fontes renováveis de energia estão os biocombustíveis, que em 2020 corresponderam por cerca de 20% do consumo de combustível no Brasil (GOVERNO DO BRASIL, 2021). Com a inserção da Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), a tendência é de aumento desse mercado, objetivando uma descarbonização do setor de transportes (GOVERNO DO BRASIL, 2021). Isso foi reafirmado na Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas de 2021 (COP-26): nela, o Brasil assume como meta a redução de até 50% das emissões de gases do efeito estufa até 2030, quando comparado ao ano de 2005. Para que seja cumprido, é necessário maior inserção de biocombustíveis no setor de transporte, que no momento correspondem por cerca de 10% das emissões nacionais.

2.2 BIOCOMBUSTÍVEIS

Biocombustíveis são derivados de biomassa vegetal/renovável e podem substituir parcial ou totalmente, combustíveis fósseis em motores de combustão ou em outro tipo de geração de energia (EIA, 2020). Em contraste aos combustíveis fósseis, eles emitem menos CO₂, principal gás do efeito estufa, em concordância com uma economia baseada na baixa emissão de carbono, ocasionando uma procura por eles mediante políticas públicas em detrimento de combustíveis fósseis. Os biocombustíveis são classificados de acordo com gerações, sendo que cada uma delas tem diferenças em relação a outra. Existem quatro gerações de biocombustíveis, sendo que industrialmente, a produção de biocombustíveis de primeira geração é quase que exclusiva, ainda que haja uma inserção da segunda geração (SIMS et al., 2009).

A primeira geração, obtida do cultivo de alimentos, como milho, trigo, beterraba, cana-de-açúcar, batata, mandioca, sorgo, ou de oleaginosas, como óleo de palma, dendê, soja, dentre outros, teve seu crescimento acelerado nas últimas décadas, devido ao aumento do preço do petróleo. Isto fez com que esta geração de biocombustíveis recebesse grande atenção na área de pesquisa e desenvolvimento (NAIK et al., 2010), tornando industrialmente os processos bem desenvolvidos tecnologicamente. A maior limitação desta geração está no fato das matérias primas utilizadas, como milho e batata-doce serem destinadas a produção de alimentos, causando uma dualidade biocombustíveis contra alimentos, e conseqüentemente, aumentando seus preços (DATTA; HOSSAIN; ROY, 2019). Outro aspecto negativo

está na elevada área de plantio necessária para o cultivo destas matérias-primas. Biodiesel e bioetanol são os principais biocombustíveis de 1ª geração, empregados industrialmente. O biodiesel é um substituto do diesel mineral, enquanto que bioetanol e biogás são substitutos da gasolina (NAIK et al., 2010).

Em contrapartida, os materiais de 2ª geração são resíduos celulósicos e amiláceos, como a palha e sabugo do milho, o bagaço da cana-de açúcar, resíduos industriais, florestais, e de cultivos não alimentares, que são utilizados como matéria-prima. Essa geração está começando a ser inserida industrialmente, principalmente em países como Brasil, U.S.A. e China, onde se tem técnicas de primeira geração difundidas, com grandes áreas plantadas e necessitam aumentar a produtividade, uma vez que materiais lignocelulósicos não competem com alimentos e conseguem aumentar a produtividade por área plantada.

A terceira geração de biocombustíveis são produzidas através de algas. Essa geração ainda não está implementada industrialmente, uma vez que tem um processo mais caro quando comparado as gerações anteriores, carecendo de mais estudos na área, porém, tem como vantagem o fato de que as algas podem crescer em lugares inacessíveis para cultivos de 1ª e 2ª geração, como esgoto, águas residuais e águas salgadas. Através da engenharia metabólica, obtêm-se os combustíveis da quarta geração. Ela se baseia na modificação de microrganismos visando um maior rendimento e produtividade. Ainda assim, na literatura está começando a ser abordada e pelo menos na indústria, está longe de ser instalada.

No mercado de biocombustíveis, entre 2000 a 2018, houve um crescimento na produção de biocombustíveis no mundo de 884,8%, como mostrado na Figura 3. Este crescimento está relacionado com a inserção do mercado de renováveis através principalmente, de políticas públicas. Da Figura, também é possível notar a predominância de dois tipos de biocombustíveis no mercado global, o etanol e o biodiesel.

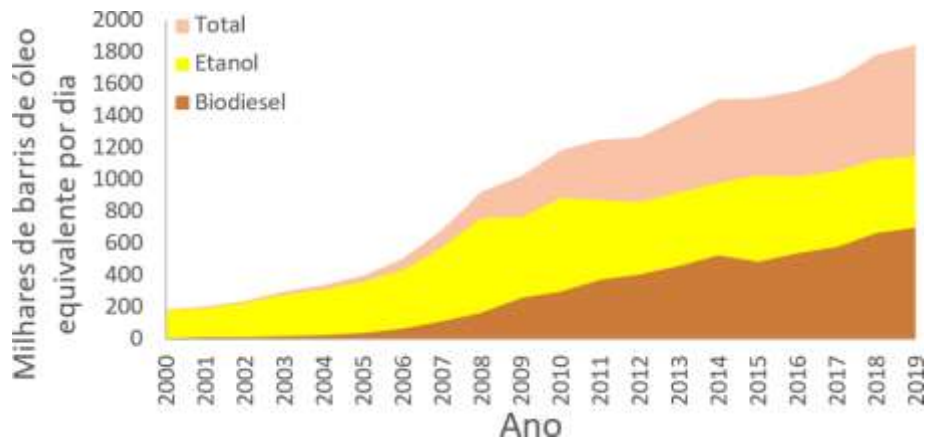


Figura 3 - Produção mundial de biocombustíveis de 2000 a 2019 [Adaptado de BP (2020) e IEA (2019)]

O Brasil, segundo e terceiro maior produtor de etanol e biodiesel no mundo, respectivamente, ainda tem espaço para a expansão do mercado de biocombustíveis (TISEO, 2020) (GARSIDE, 2020). Através da implantação do programa do Governo Federal lançado em 2016 (RenovaBio), as expectativas são de crescimento na área de energias renováveis, em virtude das metas do programa, que são a redução em 43% da emissão de gases do efeito estufa até 2030, além de contar com o mínimo de 45% da matriz energética brasileira advinda de energias renováveis (MME, 2016). Tanto etanol quanto biodiesel estão com suas máximas históricas de produção, o que pode ser visto nas Figuras 4, 5, 6 e 7. Na Figura 4 é mostrado a produção de etanol em um período entre 2011 e 2020 nas diferentes regiões do país.

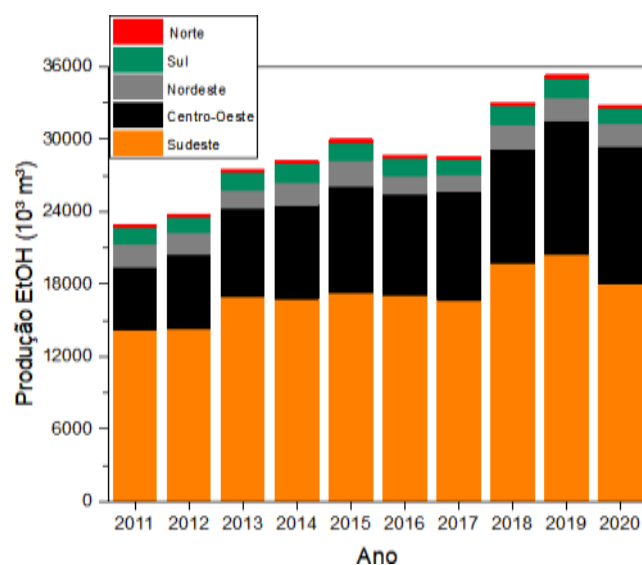


Figura 4 - Produção de etanol nas regiões do país entre 2011 e 2020 [Adaptado de Anuário ANP (2021)]

Da Figura, é visto que a região Sudeste é a maior produtora de etanol, cuja principal matéria-prima na região é a cana-de-açúcar. Em seguida, tem-se a região Centro-Oeste como grande produtora, preconizando pelo milho como matéria-prima, devido a disponibilidade do grão na região, suprimento mais barato e operações de aves na região que consomem o DDGS produzido no processo, como coproduto (SANCHES; ALVEZ; BARROS, 2018) (BARROS, 2021).

Em uma ótica de produção nacional, como apresentado na Figura 5, que exhibe as diferentes matérias-primas utilizadas para a produção de etanol na última década, é visto uma predominância da cana de açúcar como matéria-prima. Esta predominância existe desde a implementação do ProÁlcool em 1970. Contudo, também pode ser visto que desde 2015, quando começou a produção e comercialização de etanol de milho no país, o milho vem ganhando espaço no cenário nacional, principalmente na região centro-oeste, como já mencionado.

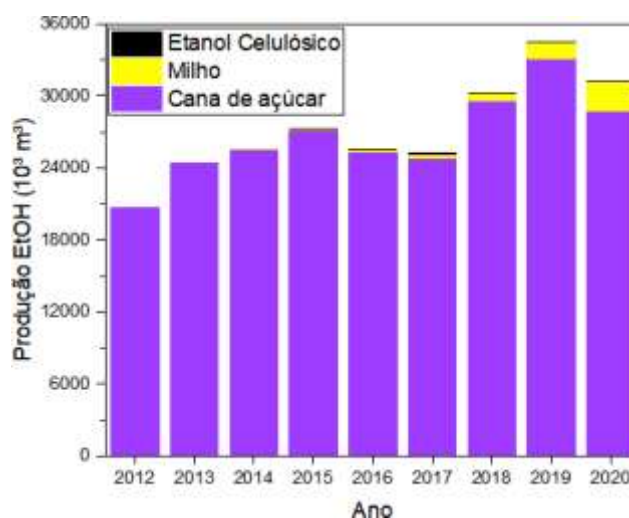


Figura 5 - Produção de etanol no Brasil através de diferentes matérias-primas [Adaptado de Anuário ANP (2021)]

Além disso, a produção de etanol utilizando milho como matéria prima, que no ano de 2020 acarretou em 2,43 bilhões de litros em 2020, tem estimativas de produzir em 2021 cerca de 3,39 bilhões de litros e em 2028, entorno de 8 bilhões de litros, segundo dados da União Nacional de Milho (BARROS, 2021), indicando um crescimento médio anualizado de aproximadamente 29% para esse grão no período.

Em relação ao biodiesel, as principais regiões produtoras do grão são a Sul e a Centro-Oeste, em virtude da plantação de oleaginosas como soja e algodão, nessas regiões. O perfil regional da produção nacional de biodiesel é mostrado na Figura 6.

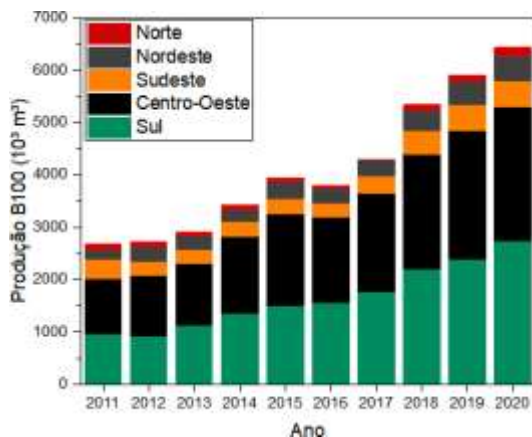


Figura 6 - Produção regional de biodiesel entre os anos de 2011 à 2020 [Adaptado de Anuário ANP (2021)]

No que diz respeito aos principais insumos empregados para a produção do B100 no país, o óleo de soja é disparado a principal matéria-prima utilizada. Em 2020, ele representou 71,4% das matérias-primas utilizadas, seguido de gordura animal (11,3%), óleo de algodão (1,7%) e outras matérias-graxas (15,6%) em que estão compreendidos óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de girassol, óleo de milho, óleo residual – fritura, e óleo de nabo-forrageiro (ANUÁRIO ANP, 2021). A Figura 7 ilustra a produção de biodiesel por diferentes matérias-graxas no decorrer dos últimos anos.

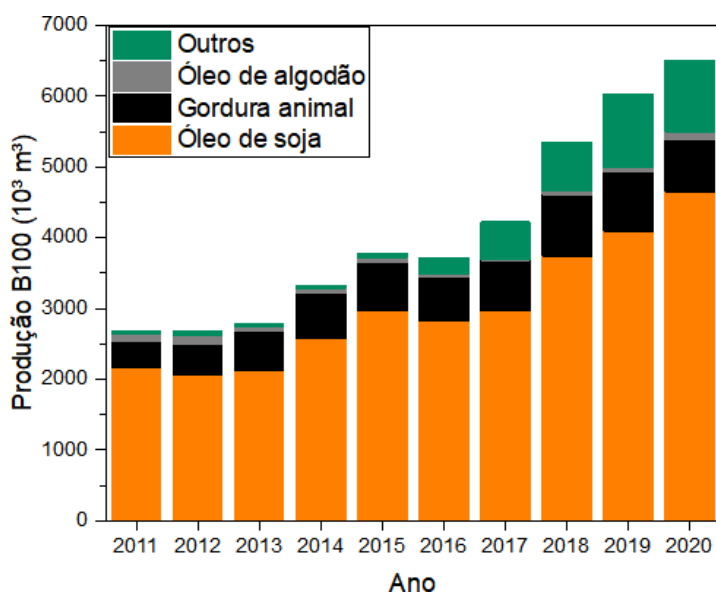


Figura 7 - Produção de biodiesel no Brasil através de diferentes matérias-primas [Adaptado de Anuário ANP (2021)]

Quando comparada a produção de etanol, a de biodiesel vem tendo um crescimento notável no país, com um crescimento médio anualizado de 13,7% contra 4,3% do biocombustível alcoólico. Tal crescimento está relacionado com o aumento da porcentagem da mistura obrigatória biodiesel no óleo diesel, que atualmente está em 11% (B11). Maior concentração do biodiesel na blenda com óleo diesel acarreta em maiores volumes ofertados do biocombustível nos leilões deste biocombustível, que propiciam um aumento da sua produção nacional (ANUÁRIO ANP, 2021).

2.3 ESTRUTURA DO GRÃO DE MILHO

O milho (*Zea mays*) é o cultivo mais produzido no Mundo. No ano de 2020, foram produzidos cerca de 1,125 bilhão de toneladas do grão (SHAHBANDEH, 2021). O Brasil é o terceiro maior produtor do grão, atrás dos E.U.A. e da China, com uma produção de 98,5 milhões de toneladas naquele ano, equivalente a 8,7% da produção mundial. O grão de milho é constituído de quatro estruturas principais: endosperma, gérmen, pericarpo (casca) e ponta (LOPES, 2016). Na Figura 8 é mostrada a anatomia do grão de milho composta pelo endosperma, pericarpo e gérmen.

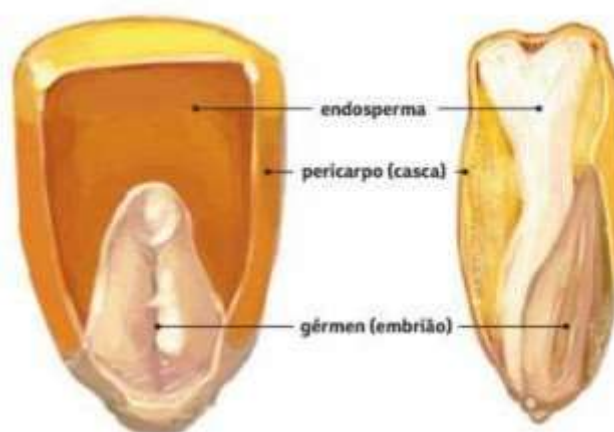


Figura 8 - Anatomia do milho [LOPES, 2016]

Cada uma destas estruturas tem composições variadas que são mostradas na Tabela 1: O grão de milho é constituído principalmente do endosperma, que apresenta a maior concentração de amido no grão (98%). Enquanto que o gérmen que representa cerca de 11% em peso de grão de milho, constitui grande parte dos lipídios (82%) e minerais presentes no grão (78%). No pericarpo, é onde estão concentradas as fibras do grão (72%).

Tabela 1 - Composição estrutural do grão de milho

Estrutura	(% grão)	Amido	Lipídios	Proteína	Açúcares	Minerais	Fibras ou conteúdo celular
Grão inteiro (média)	massa de base seca (%)						
Endosperma	82	98	15,4	71,5	28,8	17,8	2,7
Gérmen	11	1,3	82,5	25,1	69,2	78,3	16
Pericarpo	5	0,6	1,3	2,5	1,2	2,9	72
Ponta	2	0,1	0,8	0,9	0,8	1	9,3

Fonte: PAES (2006)

2.3.1 Óleo de milho

Óleos vegetais e gordura animal são triglicerídeos, um tipo de lipídio que estruturalmente é uma combinação entre três moléculas de ácido graxo e uma molécula de glicerol (GOMES, 2009). Ambos diferem entre si por conta de duplas ligações entre átomos de carbono na cadeia de ácido carboxílico. Enquanto ácidos graxos saturados não possuem ligações duplas na cadeia, os ácidos graxos insaturados possuem ao menos uma (mono-insaturado) ou mais de uma ligação dupla entre carbonos. Esta dupla ligação garante modificações nas propriedades físicas: geralmente gorduras animais, que não possuem insaturações, são sólidas na temperatura ambiente, enquanto que óleos, que são insaturados, são líquidos. Os óleos vegetais são compostos de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados. O óleo de milho é composto aproximadamente em 60, 25 e 15% de ácido graxo poli-insaturado, monoinsaturado e saturado, respectivamente (ARELLANO; RIBEIRO; SALDIVAR, 2019). Sendo as maiores composições o ácido linoleico (55-62%), seguido de oleico (24-32%) e palmítico (8-13%) (GHAZANI; MARANGONI, 2016). O óleo de milho é um dos mais nobres por possuir concentrações elevadas de ácidos graxo fitoesteróis e tocoferóis em comparação a maioria dos óleos vegetais. Os tocoferóis, que tem suas concentrações variadas de acordo com as condições climáticas de cultivo, genótipo do grão e quantidade de ácidos graxos insaturados, são antioxidantes naturais presentes em óleos vegetais que auxiliam na diminuição da degradação oxidativa dos óleos e de sucessores, como o biodiesel.

2.4 ETANOL

Etanol é uma substância química que pode ser obtida por diferentes formas: quimicamente ele pode ser obtido pela hidratação do etileno ou pela redução do acetaldeído (NOVACANA, 2012), termoquimicamente, através da gaseificação de

materiais lignocelulósicos (PTASINSKI, 2015); e bioquimicamente pela fermentação do açúcar. A fermentação alcoólica é o processo mais usado para produção de etanol e é baseado na conversão de açúcar em etanol pela ação de leveduras, sendo a *S. cerevisiae* amplamente utilizada (DUSSAP; POUGHON, 2017). O etanol biocombustível pode ser produzido de alimentos sacaríneos – cana-de-açúcar, melão, batata-doce, mandioca, sorgo-doce – e amiláceos - milho, trigo, centeio, arroz e cevada. Ambas as matérias primas, amiláceas e sacaríneas tem processos semelhantes, exceto pelo fato que a primeira precisa passar por uma hidrólise antes da etapa de fermentação, para que o amido seja convertido em açúcar metabolizável pelas leveduras (ROBAK; BALCEREK, 2018).

Também existem outras gerações de etanol biocombustível, como a 2ª, 3ª e 4ª geração. Entretanto, industrialmente apenas a 1ª, e nos últimos anos, a 2ª, são utilizadas, em virtude dos custos de produção que inviabilizam essas gerações na produção de etanol combustível, pelo menos até agora. A segunda geração, composta de materiais lignocelulósicos, é produzida através de resíduos da produção de etanol da primeira geração, como o bagaço da cana-de-açúcar, das palhas dos cereais, do sabugo de milho, além de resíduos florestais, industriais e agrícolas, que podem ser utilizados para a produção de etanol celulósico. Estas biomassas, por serem obtidas de resíduos, estão sendo utilizadas em países onde a produção de etanol já é bem desenvolvida, caso de E.U.A. e Brasil. Muito disto decorre da saturação de áreas plantadas nesses países e pelo aumento de produtividade que o etanol 2 G possibilita, uma vez que não compete com alimentos (FERREIRA, 2016).

2.4.1 Produção de etanol de milho

A produção de etanol de milho pode ocorrer de duas maneiras: através das moagens via seca e úmida. Nos Estados Unidos, maior produtor de etanol de milho no mundo, cerca de 91% da produção advém da via seca (RENEWABLE FUEL ASSOCIATION, 2019). Isso ocorre pois nessa rota, a planta é projetada para possibilitar o maior rendimento possível do grão de milho em etanol, minimizando o custo de investimentos e capital (IRAM; CEKMECELIOGLU; DEMIRCI, 2020). Na via seca, todo o grão é moído em moinhos e o objetivo é reduzir o tamanho da partícula do grão. Com isso, todo o grão do milho é utilizado para a fermentação. Outro aspecto

interessante é que na via seca, o processo é feito em lote, diferente da moagem úmida.

Na moagem úmida, os grãos são separados em frações de amido, glúten, fibra e germén (US GRAINS COUNCIL, 2012). Nessa rota, é possível obter mais coprodutos que na via seca, como óleo de milho, amido, glúten e meal (WANG et al., 2008), contudo as operações unitárias demandam maiores despesas com capital e energia, sendo preferida pela via seca nas indústrias (IRAM; CEKMECELIOGLU; DEMIRCI, 2020). O processo via úmida consiste da limpeza dos grãos, que tem o intuito de remover impurezas, seguida de sua maceração, onde eles são imersos em uma solução ácida, na presença de dióxido de enxofre e ácido láctico por um período de 35 a 50 horas em temperatura de 48-50 °C promovendo o amolecimento do grão para a moagem (WATSON, 1984). Após a imersão, é feita a separação do gérmen de milho de fibras, glúten e amido, uma vez que ele é mais leve que o restante do grão e pode ser separado pela força centrífuga. Após a purificação do gérmen, é produzido o óleo de milho. O glúten é separado do amido em centrífugas de alta velocidade, pelo fato de ser mais leve quando comparado ao amido (MAY, 1987). Este glúten posteriormente é desidratado e seco para ser vendido como farelo de gluten de milho. Enquanto que o amido é purificado e pode ser fermentado para a produção de etanol ou refinado para produzir xarope de milho. Após a obtenção do amido, as etapas seguintes para a produção de etanol via seca e úmida são semelhantes (US GRAINS COUNCIL, 2012). Na Figura 9 são mostrados os produtos obtidos na via úmida bem como as operações unitárias.

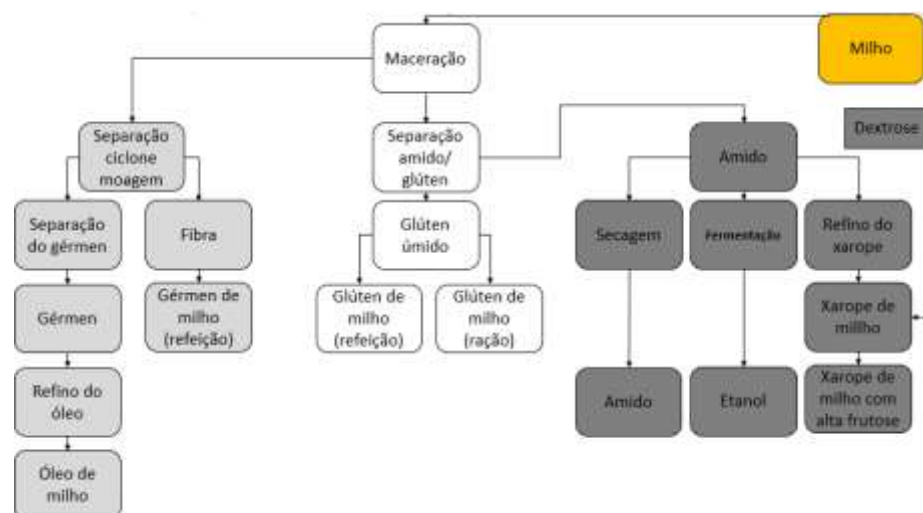


Figura 9 - Operações empregadas e produtos obtidos na moagem via úmida do milho [Adaptado de U. S. GRAINS COUNCIL (2012)]

Da rota via seca, não é feito nenhum tratamento para separar o amido de milho do grão, no caso, todo o grão é moído (BOTHAST; SCHLICHER, 2005). Nessa rota, na etapa de destilação do etanol, são obtidos os grãos destilados como coprodutos (LIU, 2011). A rota via seca consiste de 5 etapas até a produção de etanol: esmerilhamento, cozimento, liquefação, sacarificação e fermentação. Na etapa de esmerilhamento, que consiste na diminuição do tamanho do particulado, o grão é moído, tendo como condições de moagem padrão peneiras com abertura de 30 mesh (BOTHAST, 2005) e em seguida, é adicionado água ao milho moído para formar um purê, com a finalidade de lixiviar proteínas solúveis, açúcares e lipídios não ligados ao amido (CHEN; LU; LII, 1999).

Para quebrar as moléculas de amido, estruturas cristalinas presentes no grão e que impossibilitam a fermentação por leveduras, são adicionadas enzimas termosensíveis - α -amilases ou glucoamilases - que quebram os polímeros de amido e hidrolisam as ligações 1-4 da cadeia do polímero formando dextrinas, que são polissacarídeos de baixo peso molecular e solúveis em água. A enzima deve ser termoestável para que a hidrólise do amido ocorra instantaneamente após a gelatinização (US GRAINS COUNCIL, 2012). O pH do mosto para inserção das enzimas deve ser próximo a 6 (BOTHAST; SCHLICHER, 2005). No cozimento, o purê é aquecido através de um aquecedor de vapor direto a jato (jet cooker) na temperatura de 120 °C promovendo a clivagem do amido, devido as elevadas temperaturas e o cisalhamento mecânico. Posteriormente, é feita a liquefação do purê, que tem a finalidade de diminuir o tamanho do polímero de amido, em um tanque flash em temperaturas de 80 - 90 °C junto a adição da enzima α -amilases, durante 30 minutos. Após este tempo, o pH do mosto é ajustado a 4-5 e são adicionadas glucoamilases para converter este amido liquefeito e de menor peso molecular em glicose (BOTHAST; SCHLICHER, 2005).

A fermentação ocorre com a diminuição da temperatura do purê para 32 °C, seguida da adição de alguma fonte de nitrogênio -sulfato de amônio ou uréia – e adição das leveduras. Geralmente, a fermentação do milho acontece entre 48-72 horas, com um pH final abaixo de 4, devido a produção de CO₂, e com uma concentração em etanol de 10-12%. A sacarificação, que compreende as etapas de conversão do amido em glicose, e a fermentação podem ser realizadas simultaneamente (SSF) em uma única etapa ou de maneira separada (SHF). A

vantagem do processo SSF é minimização de inibição enzimática, pois à medida que a glicose é formada, vai sendo consumida para a produção de etanol (MARTÍN; THOMSEN, 2008); enquanto que a vantagem da técnica SHF está no fato que as temperaturas da hidrólise enzimática e da fermentação podem ser otimizadas (OLOFSSON; BERTILSSON; LIDEN, 2008).

A fermentação alcoólica é um processo biotecnológico em que através da ação de leveduras, alguns tipos de bactérias ou de outros microrganismos, há a transformação de açúcares (substrato oxidado) em álcool etílico (substrato reduzido) e dióxido de carbono (MALAKAR; PAUL; POU, 2020). As reações bioquímicas ocorrem no interior dos microrganismos e tem a *S. cerevisiae* como a levedura amplamente empregada nos processos industriais (CINELLI, 2012). A via metabólica vinculada a produção de etanol por leveduras é a glicolítica. Nela, para cada molécula de glicose metabolizada pelas leveduras, duas moléculas de piruvato são produzidos no citoplasma da célula. Cada molécula de piruvato é descarboxilada gerando acetaldeído que, devido a ação do NADH, reduz o piruvato em uma molécula de etanol e de dióxido de carbono (HUANG et al., 2015). Outros coprodutos gerados na fermentação alcoólica são glicerol, ácidos orgânicos e biomassa celular (RODRIGUES et al., 2018).

A fermentação alcoólica por leveduras pode ocorrer tanto na presença (aerobiose) quanto na ausência (anaerobiose) de oxigênio, já que as leveduras são anaeróbicas facultativas. Geralmente, quando se tem oxigênio suficiente e baixa concentração de substrato, as leveduras costumam utilizar os açúcares (fonte de carbono) para geração de energia e crescimento celular, seguindo a fosforilação oxidativa. No entanto, na ausência de oxigênio ou em alta concentração de açúcares, optam por produzir etanol (CINELLI, 2012). Da fermentação, são produzidos etanol, dióxido de carbono e sólidos em suspensão com elevado teor de água e constituídos de proteínas, lipídios, fibras, minerais e vitaminas. Após a fermentação, são realizadas etapas visando a recuperação do coproduto gerado, bem como a purificação do etanol e dos grãos.

A destilação é a operação unitária seguinte a fermentação, que tem o objetivo de concentrar o etanol e separá-lo da água e dos grãos em suspensão (IRAM; CEKMECELIOGLU; DEMIRCI, 2020). Após a destilação, além do etanol, obtém-se os grãos destilados, também chamados de vinhaça grossa. Estes grãos passam por

etapas de purificação visando obter o DDGS e com isso, minimizar o custo da produção através do aumento do valor agregado do processo. Da vinhaça grossa, é feita a centrifugação, visando a remoção da água e promovendo a separação entre uma fração sólida e não solúvel de uma fração líquida e solúvel (ROSENTRATER; LEHMAN, 2008). A fração sólida, obtida da centrifugação, é chamada de grãos úmidos destilados (DWG), enquanto que a fração líquida é chamada de vinhaça fina. Parte desta vinhaça fina (entorno de 15-30%) (BOTHAST; SCHLICHER, 2005) é reciclada como água de processamento e utilizada na formação do purê de milho, enquanto que o restante da vinhaça fina é concentrada e condensada em evaporadores para formar os grãos destilados condensados com solúveis (CDS) (LIU, 2011). O CDS é então misturado com o DWG para formar os grãos úmidos destilados com solúveis (DWGS). Por fim, esses grãos misturados são secos em evaporadores para obter o DDGS. Na Figura 10 é mostrado o processo de moagem via seca para a produção de etanol, bem como as etapas de recuperação dos grãos para a obtenção do DDGS.

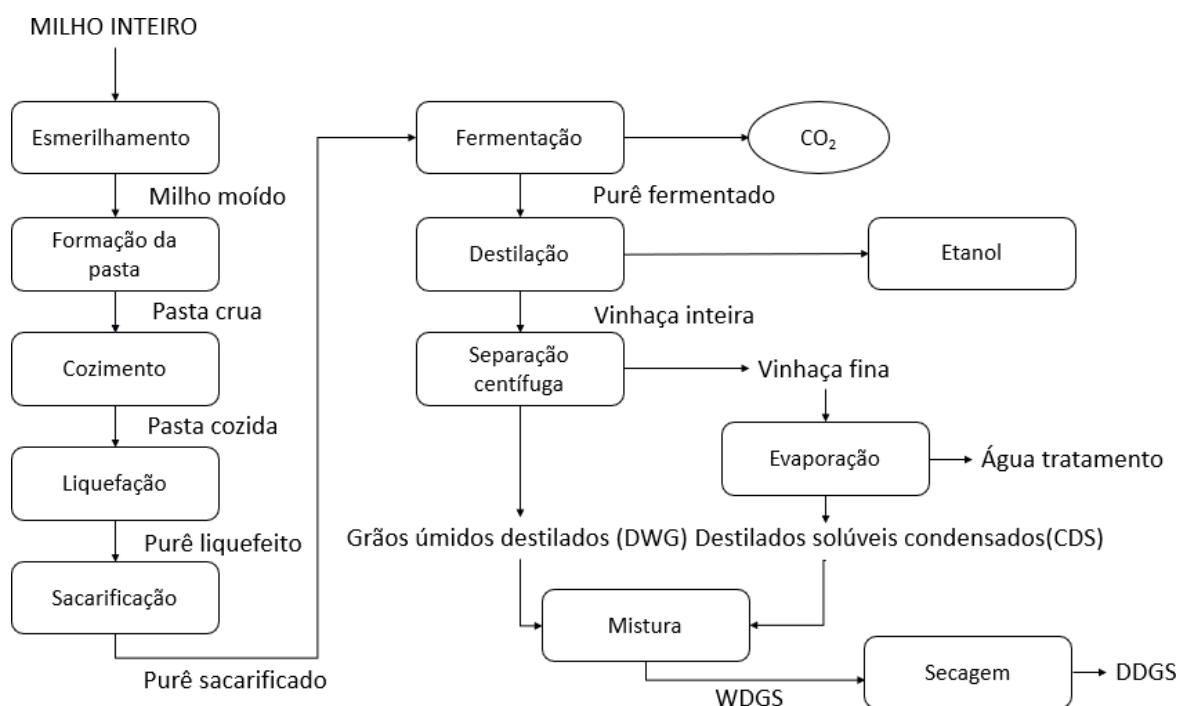


Figura 10 - Fluxograma da produção de etanol via seca e obtenção do DDGS [Adaptado de LIU (2011)]

A mistura do DWG com o CDS é necessária em virtude da elevada concentração de água no DWG, entorno de 53,6% (ROSENTRATER; LEHMAN, 2008), que implica em um menor tempo de armazenamento quando comparado ao DDGS, que tem aproximadamente 12% (LIU, 2011). Um grão com maior teor de água

tem maior proliferação microbiana e conseqüentemente, menor vida útil. Segundo (ROSENTRATER; LEHMANN, 2008), se o objetivo é vender os grãos para clientes locais, pode ser feita a venda do DWG, todavia, caso seja necessário o transporte para longas distâncias, o ideal é a venda do DDGS, que garante maior vida útil do produto.

Como na etapa de hidrólise o amido, que corresponde a 71,5% em base seca do grão (CARVALHO, 2000), é convertido em glicose, os outros constituintes como proteínas, lipídios, fibras, minerais e vitaminas são concentrados cerca de 3 vezes nos grãos destilados (LIU, 2011). Devido à falta de padronização nas etapas jusante a obtenção dos grãos destilados, a composição do DWG, CDS e DDGS é variada. Ainda assim, a vinhaça fina tende a ter maior concentração em óleo e cinzas, quando comparada ao DWG, pois na centrifugação uma parcela maior do óleo fica em emulsão e a maioria dos minerais acompanham a fração líquida no processo. Sob outra perspectiva, o DWG apresenta maior teor de proteína em base seca (LIU, 2011). O DDGS, coproduto final gerado, tem composição, desconsiderando a água retirada do processo, similar a vinhaça grossa, o que pode ser deduzido de um balanço de massa jusante à fermentação, compreendido entre a vinhaça e a obtenção do DDGS.

2.5 DDGS

O DDGS de milho é o único coproduto gerado da produção de etanol via seca, em virtude de que o grão de milho não é fracionado, e sim totalmente moído (RAUSCH et al., 2015). A cada uma tonelada de milho inserida no sistema por moagem via seca, são produzidos cerca de 460 L de etanol anidro, além de 380 kg de DDGS (WYMAN, 1996). O DDGS tem uma composição variada, devido as operações unitárias jusantes a fermentação, como temperatura de secagem, métodos de processo, quantidade de CDS adicionado ao DWG e também devido aos efeitos da matéria prima, como espécies dos grãos, variedades e misturas. Os grãos destilados também podem ser coproduzidos de outras biomassas amiláceas que são transformadas em etanol, como trigo, sorgo e cevada que podem produzir grãos destilados (LIU, 2011).

Diversos estudos relatam uma composição nutricional variada no DDGS. Dentre alguns fatores estão as características do milho, condições de processamento, como o tempo e a temperatura de secagem deste coproduto (BRITO, 2008), e a etapa

de fermentação (BELYEA; RAUSCH; TUMBLESÓN, 2004). O amido presente no DDGS é baixo, de 3 a 11%, por que quase toda sua fração foi fermentada (STUANI, 2018), logo, seus outros componentes são concentrados. Na Tabela 2, é mostrada a composição nutricional do DDGS, sendo visto que há grande discrepância entre tais valores, em virtude do já mencionado.

Tabela 2 - Composição nutricional do DDGS

Nutrientes	Composição do DDGS (%)			
	Média	Faixa (mín-máx)	DPR ¹	
Proteína bruta	30,9	28,7-32,9	4,7	
Extrato etéreo	10,7	8,8-12,4	16,4	
Fibra bruta	7,2	5,4-10,4	18,0	
Fibra em detergente neutro	26,7	19,7-34,1	11,8	
Fibra em detergente ácido	8,4	6,2-13,4	23,4	
Cinzas	6,0	3,0-9,8	26,6	
Aminoácidos	Lisina	0,9	0,61-1,6	11,4
	Arginina	1,31	1,01-1,48	7,4
	Metionina	0,65	0,54-0,76	8,4
Fósforo	0,75	0,42-0,99	19,4	

1-Desvio padrão relativo
 Fonte: SALIM et al. (2010)

O DDGS possui alto teor proteico e fibroso, muito utilizado na alimentação animal devido seu baixo custo. Além da variabilidade na composição nutricional e baixo teor de lisina, outro fator que compromete sua utilização na alimentação de ruminantes é a presença de micotoxina. A micotoxina é um metabólito secundário produzido por fungos que pode causar efeitos tóxicos para animais e humanos devido a modificação de características organolépticas. Estima-se que a concentração deste fungo no DDGS pode ser até três vezes maior que no grão do milho. Para evitar a proliferação deste fungo, é necessário um rigor na temperatura de secagem, controle da umidade e no processo de fermentação (SILVA; NETTO; SCUSSEL, 2016).

Em relação ao fósforo, o DDGS apresenta maior concentração quando comparado ao milho, devido ao processo de fermentação. Quanto ao teor de aminoácidos, Urriola et al. (2013), relatam que existe uma correlação entre o teor de lisina, um aminoácido, na composição do DDGS, com a intensidade da coloração

deste coproduto. As amostras mais claras apresentam maior concentração de lisina quando comparada a amostras mais escuras, que possivelmente passaram por uma taxa de aquecimento maior na etapa de secagem (BELYEA; RAUSCH; TUMBLESÓN, 2004)., ocasionando a degradação de aminoácidos e proteínas. Na Figura 11, é mostrada a variação na coloração do DDGS, de um tom claro a escuro.



Figura 11 - Variação da coloração do DDGS [SILVA et al. (2016)]

Devido a sua composição, com alto teor energético e proteico, além de baixo custo, é muito utilizado em dietas de animais, como suínos, bovinos e aves como substituinte parcial do milho e soja (US GRAINS COUNCIL, 2018). Liu, Singh e Inglett (2011) relatam que o DDGS pode ser incluído na alimentação humana, em substituição parcial (até 30%) à farinha de milho nas formulações de massas para pães. O pão obtido apresenta um menor índice glicêmico e maior teor de fibras, contudo, tem uma coloração mais escura, além de consistência e volume alterados quando comparado ao pão com farinha de milho.

Nos Estados Unidos, é feito biodiesel através do óleo de milho (VELJKOVIĆ et al., 2018) (MOSER; VAUGHN, 2011). Ainda assim, tem-se pessoas que não são favoráveis a produção de biodiesel através do óleo de milho, visto que ele é um óleo mais nobre em relação ao de soja, canola e girassol, tendo apelo para fins comestíveis. Apesar disso, sendo obtido biodiesel do DDGS, um coproduto da produção de etanol de milho, minimizaria tais efeitos. Como ele seria obtido de uma usina integrada etanol-biodiesel, minimizaria os custos de produção. De acordo com dados UNEM – União Nacional do Etanol de Milho, na safra 2019/2020 foram produzidos cerca de 1,6 bilhão de litros de etanol. Sabendo que a cada tonelada de milho via seca, são produzidos, aproximadamente, 460 L de etanol e 380 kg de DDGS(WYMAN, 1996), e que em base seca, o DDGS contém entorno de 10% de lipídios,

seria possível obter 132,2 milhões de litros de óleo de milho elegíveis para a utilização na produção de biodiesel no país.

Sendo destinado a ração animal em substituição ao farelo de milho, sua principal aplicabilidade, o DDGS minimiza os custos de produção de etanol de milho. O preço do DDGS depende de alguns fatores como o preço do milho, do farelo de soja e dos aminoácidos sintéticos no mercado (SANTOS; BERTOL, 2017). Esse grão vem ganhando preferência frente ao farelo por ter um preço mais atrativo, aproximadamente metade do valor do farelo de soja, por tonelada, enquanto que os níveis de proteínas e fibras do farelo e do DDG são parecidos, 48% contra 32%, respectivamente.

2.6 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS

Os triglicerídeos podem ser extraídos por métodos realizados a frio e a quente. Extrações a frio, como a prensagem, por não utilizarem calor no processo de extração, tem a vantagem de não degradar o óleo extraído, mantendo sua integridade. Em contrapartida, extrações a quente, onde se enquadram geralmente as extrações sólido-líquido, ocasionam a degradação dos triglicerídeos presentes nos óleos, que são convertidos em ácidos graxos livres devido a ação do calor (BRUM; ARRUDA; ARCE, 2009). Por causa disso, métodos a quente não são adequados caso o objetivo seja produzir biodiesel por um método que necessita baixa acidez, como o caso da transesterificação básica, sem que seja feito um refino. Ainda que métodos a quente, como a extração por solvente, ocasionem a acidificação do óleo, geralmente são os métodos industriais empregados para extração de oleaginosas com menor teor de óleo, pois possibilitam um melhor rendimento (ANTONIASSI; FREITAS, 2021). Degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização são etapas de refino que minimizam o teor de ácidos graxos livres presentes no óleo bruto, além de transformá-lo em comestível (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015).

2.6.1 Extração a quente

A extração por solvente, que se subdivide em extração sólido-líquido (ESL), líquido-líquido (ELL), por hidrólise ácida, alcalina, dentre outros é o método mais conhecido para extração de lipídios. A escolha do método deve levar em conta fatores

como rapidez e eficiência, evitando a degradação dos componentes lipídicos (MOLINA; MEDINA; GIMENEZ, 1999).

A extração sólido-líquido (ESL) é um processo físico em que há a extração de um soluto solúvel presente no sólido através da penetração do líquido nos poros ou na superfície do sólido (PACOLA, 2018) (LEMES, 2018). Muitos produtos na indústria são obtidos através da ESL, como o café instantâneo, óleos e medicamentos. A ESL se fundamenta em três etapas: transferência de massa do soluto do sólido (extraído) para o solvente, que acontece pela entrada do solvente nos poros do sólido, extraíndo-o; difusão da solução solvente/soluto, pelos poros do sólido para o lado externo da partícula e transferência de massa do solvente da solução, através da evaporação do solvente para separação do soluto (COULSON, RICHARDSON, 2002). Algumas variáveis do processo são necessárias na ESL, visando garantir uma transferência de massa satisfatória entre o sólido e o líquido. Variáveis como temperatura, tamanho da partícula, tipo de solvente e agitação são alguns dos parâmetros que podem aumentar a eficiência do processo.

Segundo Coulson e Richardson (2002), quanto menor a partícula, maior será a transferência de massa na extração. Isto ocorre pois quanto menor a partícula, maior sua área superficial e conseqüentemente, menor será a distância de difusão do soluto no sólido. Geralmente, o aumento da temperatura propicia uma maior solubilidade do material extraído. Deste modo, espera-se uma maior taxa de difusão devido ao aumento do coeficiente de difusão (PACOLA, 2018). No que diz respeito a fluidodinâmica, a agitação de um fluido confere turbulência ao mesmo, aumentando a taxa de transferência do soluto da superfície do sólido para a fase líquida (COULSON, RICHARDSON, 2002). Outro fator importante é a escolha do solvente, ele deve ter uma estrutura química semelhante à do soluto que quer extrair, além de que haja agitação adequada para a difusão interna do soluto, logo polaridade e viscosidade são características importantes na escolha do solvente. A extração de lipídios geralmente decorre da utilização de solventes orgânicos, como hexano, benzeno, acetona e clorofórmio, em virtude da elevada solubilidade de óleos nestes solventes (RODRIGUES, 2016). Outras características como ponto de ebulição, facilidade de recuperação e reutilização, toxicidade e disponibilidade são fatores determinantes na escolha do solvente, que tornam o hexano o solvente mais utilizado em escala industrial (MERCER; ARMENTA, 2011).

A extração por Soxhlet, desenvolvida em 1879 por Franz Von Soxhlet, é o método mais antigo e utilizado de extração a quente (SOXHLET, 1879). O método consiste de vidrarias compostas de um balão, do extrator e de um condensador. A operação se fundamenta na imersão intermitente de um solvente puro na amostra, que está disposta em um cartucho, geralmente de celulose e inerte. Como o método se baseia no aquecimento, volatilização e condensação do solvente, há um contato por gotejamento intermitente do solvente com a amostra. A temperatura do processo deve ser a necessária para que aconteça a volatilização do solvente disposto no balão, e a amostra deve ser finamente triturada, para aumentar a eficiência do processo (BRUM; ARRUDA; ARCE, 2009). O tempo de extração pode variar em horas, de 1 a 72 h ou pode ser contado em ciclos (CECCHI, 2003) (COELHO FILHO, 2015).

As vantagens deste método são o contato intermitente do solvente com a amostra, renovação constante do solvente, possibilidade de utilizar pequenas quantidades de amostra, caso o intuito seja apenas quantificar o teor de lipídios e não-contaminação do soluto obtido, uma vez que a amostra esteve envolvida em um cartucho durante todo o processo. As desvantagens estão geralmente ligadas ao solvente e a degradação da amostra para análises posteriores (BRUM; ARRUDA; ARCE, 2009).

Solventes orgânicos, que geralmente são utilizados nesta técnica, conseguem extrair apenas as frações apolares dos lipídios, chamadas de lipídios extraíveis. Contudo, os lipídios também possuem frações polares, chamados de lipídios ligantes, que, com a utilização de apenas um único solvente, não são extraíveis, sendo necessária uma mistura de solventes polares e apolares para este fim (COELHO FILHO, 2015). A metodologia por Soxhlet, tida como um método destrutivo, não deve ser empregada quando o objetivo é obter lipídios para análises posteriores, pois o aquecimento constante do óleo por tempos prolongados propicia a formação de ácidos graxos livres, através da hidrólise dos triglicerídeos (BRUM; ARRUDA; ARCE, 2009).

2.6.2 Extração a frio

2.6.2.1 Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido, ainda que muito empregada na extração de solventes entre fases imiscíveis, também pode ser empregada quando se quer extrair soluto de sólidos. Nela, uma substância é extraída através de dois líquidos imiscíveis (MACHADO, 2007). Geralmente, devido a necessidade de recuperação dos componentes da mistura, a operação ocorre de forma física, sem interação química. A preferência por um sistema bifásico em vez de um monofásico é a essência da ELL. Em alguns casos, pares de líquidos puros, em proporções, temperaturas e pressões definidas, formam duas fases imiscíveis quando em contato, por ser mais estável termodinamicamente, sendo favorecida pela menor energia livre de Gibbs em comparação ao sistema monofásico (OLIVEIRA, 2019).

Um diagrama de fases na forma de um diagrama ternário, representa os componentes da mistura em todas as proporções. No diagrama, é possível detectar, através das proporções dos componentes da mistura, sistemas homogêneos e heterogêneos que são separados pela curva de solubilidade. Na ELL, busca-se a formação de sistemas instáveis, onde não é possível a coexistência de três componentes em uma única fase.

Na ELL, a solução de alimentação é a solução em que os componentes a serem separados estão dispostos em uma única fase (MAHADO, 2007). Posteriormente, após a interação do solvente/amostra com a solução da alimentação, há a formação de duas fases imiscíveis, devido a mudança de concentração dos componentes da mistura, possibilitando a recuperação do soluto extraído entre as fases. As duas fases formadas são comumente chamadas de extrato, rica em soluto, e de refinado, pobre em soluto (OLIVEIRA, 2019).

Um método amplamente utilizado para a extração de lipídios baseado na ELL é o de Bligh e Dyer (1959). O método, derivado de Folch e Stanley (1957), é uma técnica rápida para extração de lipídios totais (BRUM; ARRUDA; ARCE, 2009). O sistema utiliza clorofórmio/metanol/água como componentes, sendo a água e clorofórmio parcialmente miscíveis entre si, e o metanol miscível em ambos. Várias pesquisas, sem sucesso, foram feitas visando obter um sistema mais eficiente para a

extração de lipídios em substituição a este método, principalmente em virtude da toxicidade do sistema clorofórmio/metanol. Contudo, o método além de não possibilitar a degradação da amostra pelo aquecimento, ocasiona uma alta eficiência de lipídios, visto que extrai frações lipídicas polares e apolares, além de não necessitar de equipamentos sofisticados, podendo ser realizado em tubos de ensaio. Em um estudo, MANIRAKIZA; COVACI e SCHEPENS (2001) obteve que a extração por Soxhlet é mais adequada quando as amostras são sólidas, enquanto que o método de Bligh e Dyer é mais conveniente para amostras líquidas. Ainda que o método de Bligh e Dyer apresente maiores percentuais de lipídios totais extraídos, em virtude dos lipídios ligantes (polares), como fosfolipídios que tem utilização como emulsificantes, o intuito deste trabalho é produzir biodiesel, e apenas os triglicerídeos são convertidos nele.

2.6.2.2 Prensagem mecânica

Uma tecnologia muito utilizada nas indústrias é a extração por prensagem mecânica, realizada em prensas contínuas, chamadas de expeller. Um dos requisitos para sua utilização é de que as oleaginosas contenham elevado teor de óleo, por que o rendimento é menor quando comparado a extração por solvente. Geralmente, o processo é misto, utilizando a prensagem mecânica seguida da extração com solvente orgânico. O método consiste na entrada dos grãos em roscas sem fim que comprimem e movimentam o material para frente. Ao longo da prensa, há um cone que com a abertura, regula a pressão no seu interior. Como produto, são gerados o óleo bruto, que é filtrado em um filtro-prensa, e um material sólido chamado de torta. A torta é descartada ou levada para a extração com solvente para recuperação de gorduras que não foram extraídas, enquanto o óleo bruto filtrado segue para as etapas de purificação (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015) (RAMALHO; SUARREZ, 2015).

2.7 BIODIESEL

O biodiesel é um biocombustível – combustível renovável – que pode ser produzido através de fontes naturais. Ele é definido quimicamente como ésteres alquílicos de ácidos graxos, sintetizados através de qualquer triglicerídeo, como óleos e gorduras vegetais ou animais, pela reação de transesterificação (LÔBO; FERREIRA;

CRUZ, 2009). Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ele é definido como “combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir total ou parcialmente o óleo diesel de origem fóssil” (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2019).

A utilização do *FAME* ou *FAEE* em motores ciclo diesel na forma de blenda ou puro, acontece pelo fato do mesmo ser perfeitamente miscível e apresentar características físico-químicas semelhante ao diesel mineral, não havendo a necessidade de adaptações nos motores com ignição por compressão (CARTONI, 2009). Ele apresenta algumas vantagens quando comparado a combustíveis fósseis, como o fato de ser biodegradável e não tóxico, virtualmente livre de enxofre e compostos aromáticos, alto número de cetano, menor emissão de gases nocivos ao ambiente, como HC, CO e CO₂, além de ser obtido de fonte renovável (HAAS, 2001).

No Brasil, o biodiesel começou a ser misturado ao diesel fóssil em 2004, de forma experimental. De 2005 a 2007, a mistura passou a ser de 2%, ainda de forma voluntária. Contudo, a partir da Lei nº11097/2005, que teve o objetivo de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira e entrou em vigor em janeiro de 2008, ele começou a ser misturado obrigatoriamente na proporção de 2% em todo o território nacional (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2021).

Atualmente, a mistura biodiesel/diesel na forma de blenda está em 12%. Ainda existem muitos fatores políticos e entraves para que esse mercado se expanda. Foi visto, através de um estudo realizado por Agarwal e Das (2001), que a condição ótima da blenda biodiesel/diesel é de 20% (B20). Até essa concentração, o biodiesel consegue manter as propriedades semelhantes ao diesel mineral sem comprometer a eficiência do combustível, além de melhorar a eficiência térmica do motor, reduzir as emissões de escape e o consumo de combustível. Proporções biodiesel/diesel acima de 20%, acarretaram em perdas significativas no desempenho do motor, com menor eficiência e maior consumo de combustível (AGARWAL; DAS, 2001).

2.7.1 Síntese do biodiesel

Para que o óleo vegetal possa ser utilizado em motores a diesel, é necessário passar por algumas transformações, principalmente em relação a alguns parâmetros como a diminuição de sua densidade, viscosidade, ponto de ebulição e acidez, dentre outros, sendo a viscosidade o fator limitante, em virtude de afetar na formação de depósitos, uma pobre atomização do combustível durante a injeção no motor e diluição do combustível, diminuindo a durabilidade do motor (SHENAVAEI; KHOSHISIMA; ZARENEZHAD, 2020) (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

Existem três métodos que diminuem a viscosidade do óleo vegetal, a microemulsificação, a pirólise e a transesterificação (KUMAR; GOSWAMI, 2018).

2.7.1.1 Microemulsificação

A microemulsificação é um processo termodinamicamente estável gerado através da reação de dois líquidos imiscíveis, geralmente óleo vegetal e um grupo álcool, na presença de um surfactante (MA; HANNA, 1999). A presença de um surfactante é necessária uma vez que há uma baixa solubilidade entre as fases óleo vegetal/álcool. Normalmente, são empregados metanol, etanol e 1-butanol como solventes para a reação (De PIETRE, 2006), pois a utilização de álcool eleva o calor de vaporização da reação, melhorando a atomização do óleo e reduzindo a formação de coque nos motores (MACHADO, 2013). A finalidade desse sistema para óleos vegetais é a capacidade de torná-lo solúvel com álcoois, promovendo a formação de biodiesel e reduzindo assim a viscosidade do produto gerado. Uma das vantagens dessa técnica é que necessita de pouca energia, e quando comparada a transesterificação, não necessita de uma etapa de purificação (ARPONPONG et al., 2014). Um limitante desse mecanismo é de que a mistura resultante promove uma combustão incompleta nos motores e também há um aumento da viscosidade após utilização contínua, dificultando a implementação em escala (GOERING; FRY, 1984).

2.7.1.2 Pirólise

Os triglicerídeos podem ser transformados em bio-óleo ou diesel verde através da pirólise, em atmosfera ausente de oxigênio e rica em hidrogênio. São necessárias temperaturas acima de 350°C, com ou sem auxílio de catalisador para que ocorra a

clivagem das moléculas de triglicerídeos (MA; HANNA, 1999) (SUAREZ, 2007). Através dessa degradação térmica, as moléculas clivadas de óleos vegetais, gorduras animais, ácidos graxos e metil ésteres de ácidos graxos formam moléculas de menor peso molecular (De PIETRE, 2006), promovendo uma estrutura química semelhante ao diesel (SUAREZ, 2006). Contudo, também são gerados diversos subprodutos, como alcanos, alcenos, ácidos carboxílicos, aldeídos, além de carbono e água na reação (MACHADO, 2013). Além disso, o processo é mais caro quando comparado a transesterificação, pois necessita de uma etapa final de destilação para separação dos hidrocarbonetos gerados (DOUVARTZIDES et al., 2018). Em um estudo realizado com óleo de soja pirolizado, foi obtido um produto com 79,0% de carbono e 11,9% em H_2 , sendo os outros constituintes compostos oxigenados. Dentre os hidrocarbonetos, foram encontrados alcanos e alcenos variando de 4 a 20 carbonos. Também foram encontrados ácidos carboxílicos e aromáticos, entre compostos oxigenados. O óleo pirolizado continha menor viscosidade e maior número de cetano quando comparado ao óleo vegetal (SCHWAB et al., 1988). O tamanho e o grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos dependem da molécula dos triglicerídeos bem como das reações consecutivas dos produtos formados (SUAREZ, 2007). Essas reações térmicas com triglicerídeos são complexas, pois há várias estruturas químicas possíveis de serem formadas, além de várias reações químicas possíveis.

Vantagens desse processo são que o produto obtido apresenta níveis dentro do permitido para enxofre, água e material particulado. Contudo, a pirólise também provoca a formação de depósitos de carbono, elevados níveis de cinza e alto ponto de névoa (MACHADO, 2013). Como no processo o oxigênio é removido durante o tratamento térmico na forma de CO_2 , e as insaturações presente no óleo são saturadas com H_2 , o bio-óleo tem uma estrutura química semelhante ao diesel, sendo mais estável a oxidação quando comparado ao próprio éster de ácido graxo (DOUVARTZIDES et al., 2018).

2.7.1.3 Hidroesterificação

A hidroesterificação é um processo alternativo a transesterificação. Esse processo consiste de duas etapas combinadas: a etapa de hidrólise seguida da esterificação (MACHADO, 2017). Na etapa de hidrólise, os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais, gordura residual, animal, reagem com a água, sendo hidrolisados

a ácidos graxos livres, além de gerar glicerina como sub-produto. Independente da acidez e umidade contida na matéria prima, o produto obtido dessa hidrólise terá uma acidez superior a 99% (ENCARNAÇÃO, 2008). Após a hidrólise, a glicerina é removida e os ácidos graxos que foram gerados reagem com um álcool de cadeia curta, que tem a finalidade de neutralizar a acidez nele presente. Na etapa de purificação, são separadas as fases, contendo o biodiesel e a água, por decantação. Dessa etapa, são gerados o biodiesel como produto principal, além da água como subproduto. Na Figura 12 é mostrado o fluxograma compreendendo as etapas utilizadas para o processo de hidroesterificação.

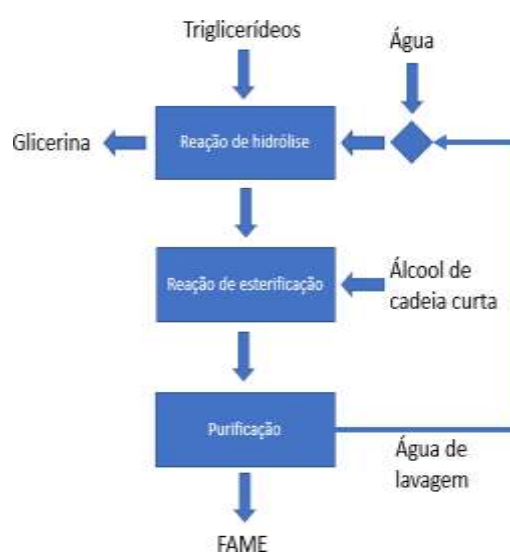


Figura 12 - Fluxograma do processo de hidroesterificação [Adaptado de MACHADO (2017)]

A vantagem desse método é de que pode ser utilizada qualquer matéria prima que contenha triglicerídeo no processo, sem a restrição da acidez e umidade (MACHADO, 2017). Isso acontece por que na etapa de hidrólise o intuito é de elevar a acidez do óleo, promovendo assim a formação de ácidos graxos livres. ENCARNAÇÃO (2008) desenvolveu uma simulação que comparava a viabilidade econômica entre as rotas de hidroesterificação e transesterificação. Do trabalho, foi visto que o processo de transesterificação exibiu um custo operacional 4% maior do que a rota de hidroesterificação. Tal resultado é devido ao fato do refino ou pré-tratamento da amostra ser dispensável, uma vez que óleo não tem limite de acidez para ser utilizado como matéria-prima, e por causa disso, ser possível utilizar óleo de menor custo.

Ainda que a hidroesterificação apresente menores custos, é visto a necessidade de um catalisador, sendo mais vantajoso um heterogêneo ou enzimático, na etapa de hidrólise (MACHADO, 2017). Na literatura tem-se alguns trabalhos realizados em que foram empregados catalisadores derivados de nióbio para essa rota (DIAZ et al., 2013) (CAVALCANTI-OLIVEIRA et al., 2010) (De SOUSA et al., 2010). Contudo, através desses trabalhos é visto que para que a taxa de conversão seja elevada como a de transesterificação alcalina, são necessárias elevadas temperaturas, 200°C, e pressões, variando entre 10 e 20psi, na etapa de esterificação (CAVALCANTI-OLIVEIRA et al., 2010) (De SOUSA et al., 2010). Isso acaba sendo uma desvantagem, pois torna o processo industrial mais perigoso, de maior risco, além de alto custo operacional e equipamentos sofisticados (MACHADO, 2013). Na transesterificação, geralmente são utilizadas pressões próximas a atmosférica e temperaturas próximas a da ebulição do agente transesterificante.

2.7.1.4 Esterificação

A esterificação de ácidos graxos é uma alternativa para a produção de biodiesel, sendo empregada quando a matéria-prima apresenta elevada acidez (ALVES, 2014). Normalmente, é uma etapa prévia, de pré-tratamento, para a etapa de transesterificação alcalina (VELJKOVIĆ et al., 2006) (VOLZ, 2009). A reação de esterificação é reversível, sendo que na forma direta, promove a formação do éster, enquanto que na forma inversa, promove a hidrólise do éster (MACHADO, 2007). Alguns parâmetros como remoção de água (um dos produtos formados), e excesso de álcool, um dos reagentes, deslocam o equilíbrio no sentido dos produtos (ZHOU; KONAR; BOOCOOCK, 2003).

São utilizados álcoois de baixa massa molar como agentes transesterificantes, usualmente metanol e etanol, enquanto que os catalisadores utilizados podem ser homogêneos ou heterogêneos. Dentre os catalisadores homogêneos, são utilizados ácidos fortes de Bronsted, como ácido sulfúrico, sulfônico, clorídrico e ácido fosfórico (MORAES, 2010), enquanto que sólidos ácidos como resinas de troca, zeólitas e heteropoliácidos suportados em sílica têm sido utilizados como catalisadores heterogêneos. Esses últimos têm a vantagem de serem removidos facilmente por filtração após o processo, contudo, apresentam problema à esterificação devido a uma menor estabilidade térmica e maior resistência à transferência de massa quando

comparados aos catalisadores homogêneos (MACHADO, 2013). Na Figura 13 é mostrada a reação geral de esterificação ácida.

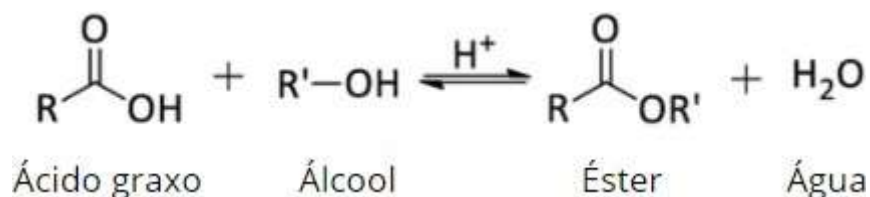


Figura 13 - Reação de esterificação ácida [CAVALCANTE et al (2015)]

A razão estequiométrica álcool/ácido graxo na esterificação é de 1:1, contudo, ela deve ser maior para o deslocamento químico no sentido da formação dos ésteres (TEIXEIRA, 2011). Fatores como temperatura reacional, razão molar álcool/ácido, concentração do catalisador e qualidade da matéria prima são fatores que influenciam no rendimento da reação

Normalmente, a reação de transesterificação empregando catalisadores ácidos é demorada. Entretanto, a esterificação dos ácidos graxos livres utilizando catalisadores ácidos tem uma velocidade de reação maior do que a transesterificação de triglicerídeos (PISARELLO et al., 2010). Logo, a esterificação sendo um processo antecessor a transesterificação alcalina se torna uma rota interessante quando a matéria-prima apresenta elevada acidez.

2.7.2 Transesterificação

É uma classe de reações orgânicas em que há a substituição de um grupo éster por outro, também chamado de reação de dupla troca (GARCIA, 2006). Em óleos e gorduras, um triglicerídeo reage com um grupo álcool na presença de um catalisador formando uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol (PEREIRA, 2010). Estes ésteres monoalquílicos gerados têm propriedades semelhantes ao diesel. O objetivo da reação é de diminuir a viscosidade dos óleos vegetais, que possibilita com que as propriedades físicas e mecânicas sejam semelhantes às do diesel mineral, não havendo a necessidade de uma modificação no motor (NAIK et al., 2010).

Quimicamente, a reação de transesterificação é um conjunto de reações intermediárias e reversíveis até a obtenção do biodiesel. A estequiometria da reação

consiste entre a interação de uma molécula de triglicerídeo reagindo com três moléculas de álcool, contudo é necessário um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio na direção dos produtos (CANDEIA, 2008) (Da SILVA, 2010). Na Figura 14, são mostradas as reações intermediárias, em que há a formação de diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos como produtos intermediários. Segundo GARCIA (2006), a etapa mais lenta do processo é a terceira reação, em que o monoglicerídeo é convertido em éster etílico ou metílico (GARCIA, 2006).

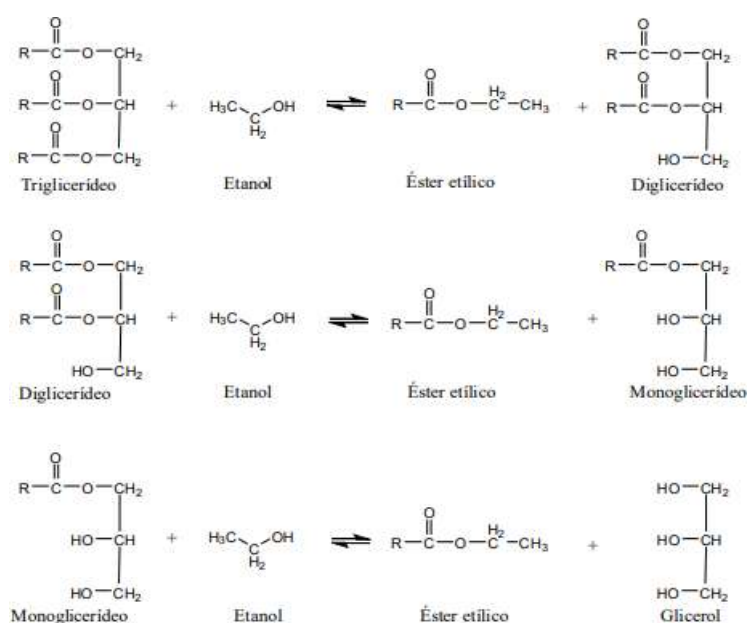


Figura 14 - Reações intermediárias até a obtenção do biodiesel [PAIVA (2010)]

2.7.2.1 Escolha do agente transesterificante

O agente para a reação de transesterificação são álcoois de cadeia curta, o ideal é que sejam álcoois primários – hidroxila ligada a um carbono primário - como metanol e etanol, favorecendo a interação entre o óleo e o álcool. Geralmente, opta-se pelo metanol em virtude de sua maior reatividade e menor umidade (ALVES, 2010) (LI et al., 2013). No Brasil, devido a disponibilidade do etanol, oriundo de matérias sacaríneas, o custo é menor. O metanol, tem a vantagem de possuir maior atividade reacional, pois tem uma cadeia carbônica menor, e conseqüentemente, menor impedimento estérico (SAAVEDRA, 2018). Ele também permite a separação espontânea do glicerol e apresenta teor de umidade inferior ao do etanol, evitando a formação de sabões pela hidrólise de triglicerídeos (BARROS, 2017). Em

contrapartida, o metanol tem o empecilho de apresentar elevada toxicidade quando comparado ao etanol (GARCIA, 2006).

2.7.2.2 Catálise

A reação de transesterificação pode ocorrer de forma homogênea, heterogênea e enzimática (KRAUSE, 2008). Enquanto na primeira o catalisador está no mesmo estado físico dos reagentes e produtos, na heterogênea, ele está em uma fase diferente, geralmente em estado sólido. Na catálise heterogênea, os reagentes difundem até a superfície do catalisador que irá adsorvê-los (TEIXEIRA, 2011).

2.7.2.3 Catálise enzimática e heterogênea

A catálise enzimática por sua vez acontece através da ação de lipases, enzimas capazes de catalisar a hidrólise de gorduras e de óleos vegetais, e liberam ácidos graxos livres, monoacilgliceróis e glicerol livre. As enzimas têm como vantagem a possibilidade de catalisar as reações de transesterificação em soluções aquosas ou não aquosas, além de não ter tantos problemas habituais como na catálise homogênea básica, tais como dificuldade de separação e a formação da reação de saponificação. Contudo, as enzimas têm alto custo, pouca disponibilidade de mercado e tempo de reação alto para um processo industrial (CARTONI, 2009).

Na catálise heterogênea são utilizados catalisadores como zeólitas e resinas de troca iônica. Nesse tipo de catálise, é possível diminuir as etapas de purificação do biodiesel, além da reutilização do catalisador, o que acaba proporcionando uma economia do custo de produção (NAIK et al., 2010).

2.7.2.4 Catálise homogênea

Na transesterificação homogênea, as reações podem ocorrer através de catálise básica ou ácida. Industrialmente, a catálise alcalina é a via mais empregada, pois necessita de menor tempo de reação e condições amenas de temperatura, quando comparados a catálise ácida (MACHADO, 2017).

2.7.2.5 Catálise homogênea alcalina

A transesterificação alcalina é uma reação simples, porém, é necessário que a matéria-prima tenha baixo nível de acidez para que seja possível uma boa conversão, o que acarreta em um custo elevado no pré-tratamento do óleo (ANWAR; GARFORTH, 2016). Fatores como presença de água e ácidos graxos livres interferem negativamente no rendimento da reação, e tornam difíceis as etapas de separação do glicerol e purificação do biodiesel (HAMA; KONDO, 2013). Em óleos contendo água e ácido graxo livre em níveis elevados, podem levar a formação de reações indesejáveis como a saponificação e a hidrólise do éster, além do emprego ineficaz do catalisador, principalmente se a reação for realizada em elevadas temperaturas (CARTONI, 2009) (TEIXEIRA, 2011). Na Figura 15, são mostradas as possíveis reações indesejadas, de saponificação, tanto utilizando hidróxido de sódio ou de potássio, e por último, a hidrólise do éster devido a presença da água que desloca o equilíbrio para a formação dos reagentes.

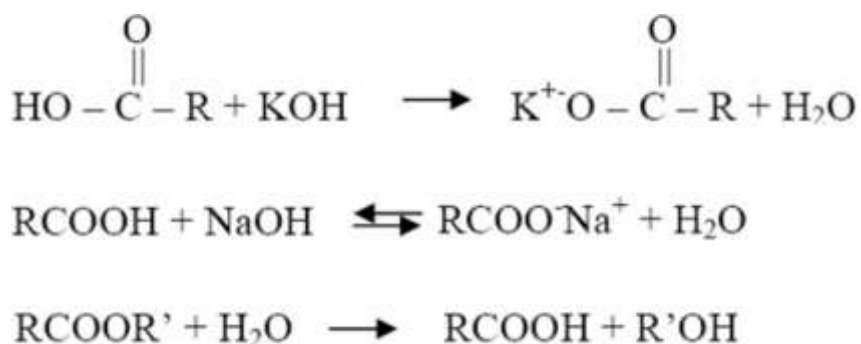


Figura 15 - Formação de reações indesejáveis à transesterificação devido a presença de ácidos graxos livres e água [Van Gerpen (2005)]

A transesterificação homogênea alcalina de óleos vegetais é a que apresenta os menores custos de catalisadores, e menores razões molares óleo/álcool comparadas a ácida, sendo uma reação simples, a pressão atmosférica e temperatura de reação geralmente próxima ao ponto de ebulição do álcool (TEIXEIRA, 2011). Ela também é a rota tecnológica predominante para a produção de biodiesel no meio industrial, tem elevada rapidez na conversão de triglicerídeos em biodiesel, e por ser simples, prevalece como a primeira opção na produção de biodiesel (RAMOS et al., 2003) (PETERSOM et al., 1996). Os catalisadores mais empregados são o hidróxido

de sódio e potássio, seguido do metóxido e etóxido de sódio, com um custo superior (TEIXEIRA, 2011).

A catálise homogênea básica tem como uma das principais vantagens a rápida velocidade de transesterificação. Ferrari; Oliveira e Scabio (2005) obtiveram conversões próximas a 100% em ésteres etílicos em tempos de 5 minutos. O maior problema enfrentado pela catálise alcalina seria a formação de água no meio reacional, devido a uma pré-solubilização dos hidróxidos no álcool (etanol), necessária para a formação do alcóxido que é o catalisador da transesterificação (CARTONI, 2009). A utilização de metanol diminui esse efeito, uma vez que é virtualmente isento de água e apresenta maior reatividade.

2.7.2.6 Catálise ácida

Em matérias primas com elevada acidez e que não apresentam um pré-tratamento, a transesterificação ácida torna-se uma possibilidade, tendo em vista que o processo não é prejudicado pela ação dos ácidos graxos livres (MACHADO, 2017). O inconveniente dessa técnica é o elevado tempo de reação quando comparado a catálise básica, e por causa disso, não é aplicada industrialmente. Encinar et al (2011), para produzirem biodiesel metílico de gordura animal com rendimento de 90% em condições habituais a transesterificação básica, como temperatura de 60 °C e razão molar óleo/metanol de 1:6, necessitaram de um tempo de 48 horas, além de uma proporção mássica de catalisador (H_2SO_4) em relação a gordura de 9%, bem acima do usado na catálise básica, geralmente variando entre 0,5-1%..

Ácidos de Bronsted-Lowry, como o sulfúrico e o sulfônico, são utilizados como catalisadores na transesterificação ácida. Os rendimentos com esses catalisadores são elevados, porém são requeridas temperaturas acima de 100 °C e mais de 3 horas de reação para a obtenção de uma taxa de conversão satisfatória (CARTONI, 2009). Outro problema dessa rota é de que são necessárias várias etapas de purificação do catalisador, pois eles devem ser eliminados completamente no produto final, caso contrário, podem atacar as partes metálicas do motor e ocasionar corrosão (MA; HANNA, 1999). Essa rota é aconselhável para matérias primas com acidez superiores a 1%, como óleos de frituras, em virtude de que na catálise básica, óleos com elevada

acidez promovem a formação de sais de sódio na transesterificação básica alcalina (DING; XIA; LU, 2012).

2.8 ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL

A utilização do biodiesel como combustível está sujeita a algumas especificações físico-químicas. Essas especificações tem o objetivo de propiciar um combustível com bom desempenho, boa qualidade de emissões na queima, além de manter a integridade do motor e segurança no transporte e no manuseio (LÔBO; FERREIRA; Da CRUZ, 2009).

A especificação brasileira de biodiesel é similar a norma europeia (EN 14.214) e americana (ASTM D-6751/02), sendo mais flexível devido as características de matérias-primas nacionais. A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que estabelece os padrões de qualidade do biocombustível, utiliza a norma brasileira, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), e internacionais, como da American Society for Testing and Materials (ASTM), do Comité Europeén de Normalisation (CEN) e da International Organization for Standardization (ISO). Na Tabela 3 é mostrada parte da Resolução n°45 da ANP, de agosto de 2014 (ANP 2014). Nela, são exibidas algumas exigências que devem ser atendidas para os fornecedores comercializarem o biodiesel no território nacional. As características inseridas na Tabela 3 foram analisadas no presente trabalho.

Tabela 3 - Especificações do biodiesel para comercialização segundo a ANP

Características	Unidade	Limite	Método		
			ABNT/NBR	ASTM D	EN/ISSO
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850 a	7148	1298 4052	EN ISO 3675
		900	14065		EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103

Índice de acidez, máx.	mg _{KOH} /g	0,50	14448	664 -	EN 14104
---------------------------	----------------------	------	-------	-------	----------

Fonte: ANP (2014)

2.9 TERMOGRAVIMETRIA (TG/DTG)

A análise termogravimétrica é uma técnica em que é possível medir a variação de massa de um material através do aumento da temperatura ou isotermicamente, em função do tempo utilizando atmosfera controlada (N₂, O₂, Ar, gás inerte) (TOPA, 2010). Tais variações de massa na amostra podem ser devido a fenômenos físicos, como sublimação, vaporização, condensação, ou químicos, como degradação, decomposição ou oxidação (BATISTA, 2016). A termogravimetria permite, através de suas curvas, a análise a respeito da estabilidade térmica da amostra com precisão, exatidão e robustez, sendo um método quantitativo (RAMPAZZO, 2015).

A técnica se baseia no fato que a perda de massa do material, sob a forma de produtos voláteis, é registrada em um sensor de maneira contínua ao longo do tempo. As medidas são realizadas em uma termobalança, instrumento que combina uma microbalança eletrônica com um forno e um programador linear de temperatura (MARINHO, 2012). Existem três tipos de métodos gravimétricos: dinâmico, quase isotérmico e isotérmico. A diferença entre o método dinâmico e quase isotérmico é de que no primeiro a temperatura continua aumentando, de forma programada, ao longo da perda de massa do analito, enquanto que na quase isotérmica, a partir do momento que ocorre a perda de massa, a temperatura mantém-se constante até a estabilização da massa do material, após a estabilização, o aquecimento retorna e esse processo pode ser repetido a cada etapa de degradação da amostra. Por fim, no método isotérmico, é registrada a variação de massa do analito ao longo do tempo, em temperatura constante (YOSHIDA, 1993) (KOREEDA, 2011).

O uso da análise termogravimétrica visando o entendimento do processo de oxidação de óleos vegetais vem sendo estudado nas indústrias alimentícias, pela razão da degradação térmica em atmosfera oxidante, geralmente de O₂, ser um dos principais motivos da perda de qualidade do produto final, além da formação de compostos com sabor desagradável (VECCHIO; CAMPANELLA; TOMASSETTI, 2008). A degradação térmica promove a formação de produtos secundários, como

ácidos graxos, aldeídos e álcoois, além de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, que propiciam efeitos adversos a saúde, como propriedades mutagênicas e carcinogênicas (ONTAÑON et al., 2015).

Na literatura, têm-se alguns estudos a respeito da degradação térmica utilizando diferentes óleos vegetais, como óleo de oliva, canola, girassol e soja (VECCHIO; CAMPANELLA; TOMASSETTI, 2008) (ONTAÑON et al., 2015) (FONT; REY, 2013). Em relação ao óleo de milho, SANTOS et al (2002) e DWECK e SAMPAIO (2004) estudaram a estabilidade e a degradação térmica do óleo de milho e de outros óleos comerciais como soja, girassol, canola e oliva. Como resultado, perceberam que o óleo de milho continha a melhor estabilidade térmica, cujo parâmetro depende da composição de ácidos graxos no óleo e pode ser influenciado pela presença de antioxidantes naturais e sintéticos.

2.10 UNISIM® DESIGN

O *UniSim® design* é um software que permite a simulação e modelagem de processos químicos em regimes estacionário e dinâmico (NUNES, 2014). Através dele, também é possível fazer estudos de segurança, otimização do processo da planta industrial e conseqüentemente, eliminação de custos (HONEYWELL, 2016).

A simulação do processo decorre de um projeto conceitual, onde são determinados os equipamentos básicos do processo. Do projeto conceitual, é construído um modelo em regime permanente visando obter condições favoráveis. Através da simulação em regime permanente, são feitos dimensionamento dos equipamentos e cálculo de custos de utilidades de planta visando obter o processo adequado ao projeto. Por fim, a simulação é realizada no modo dinâmico para a implantação de controladores no processo (NUNES, 2014).

Na literatura, há diversas simulações de plantas de biodiesel no *UniSim® Design*. GONÇALVES; SANTOS e MONTEIRO (2019) simularam uma planta de biodiesel a partir do óleo de soja utilizando NaOH como catalisador e metanol como agente transesterificante: do estudo obtiveram que a temperatura, até 73°C, tem uma relação linear com a transesterificação do óleo de soja em biodiesel. Rade (2018) fez uma simulação de uma planta de biodiesel por hidroesterificação utilizando ácido oleico como matéria-prima e etanol como agente esterificante. Paralelamente, ele

otimizou uma planta de biodiesel produzido através da hidroesterificação do óleo de cozinha. Do estudo, obtiveram que o processo não era viável economicamente e precisava ser otimizado visando reduzir os custos operacionais, dado que o custo de energia nas colunas de destilação representavam cerca de 50% do custo de utilidades do processo. KOPP (2017) simulou duas plantas de biodiesel de soja utilizando etanol e metanol como agentes transesterificantes: devido a azeotropia da mistura etanol-água, foi necessária uma coluna de destilação a mais, e conseqüentemente mais gastos para purificação do biodiesel etanólico quando comparado ao metanólico.

3. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo a produção de biodiesel utilizando óleo de milho extraído dos Grãos Secos de Destilaria com Solúveis, DDGS. Para tal separou-se o trabalho em diferentes metas:

- Caracterizar o grão de DDGS quanto ao teor de umidade, cinzas, lipídios, fibra em detergente neutro e ácido, proteína bruta e granulometria;
- Realizar a extração do óleo de milho de DDGS por duas formas distintas: a quente e a frio;
- Na extração a frio, estudar os parâmetros que influenciam a extração de óleo bruto do DDGS, como a granulometria do grão, razão soluto/solvente, tempo de extração e temperatura de extração, usando etanol e hexano como solventes;
- Caracterizar o óleo de milho bruto produzido, através das análises do índice de acidez, índice de iodo, índice de saponificação, teor de umidade, viscosidade cinemática e densidade;
- Realizar a esterificação do óleo bruto de milho pretendendo torná-lo apto à transesterificação alcalina;
- Produzir biodiesel metílico através de catálise alcalina do óleo de milho esterificado;
- Caracterizar o biodiesel metílico através do índice de acidez, teor de ésteres, viscosidade cinemática, densidade, termogravimetria e Infravermelho por Transformada de Fourier;
- Estudar a viabilidade econômica de produzir biodiesel do grão de DDGS em oposição a utilização como ração animal;
- Realizar a simulação do processo, desde o óleo bruto até a produção do *FAME*, no simulador *UniSim® Design*;
- Desenvolver um método de quantificação do *FAME* por Análise Termogravimétrica e Infravermelho por Transformada de Fourier.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada nesse trabalho para a produção de biodiesel foi dividida em quatro etapas. Na primeira, fez-se a caracterização da matéria-prima, posteriormente foram feitos ensaios de extração do óleo de milho bem como a caracterização do mesmo, e por fim, fez-se a produção e caracterização de biodiesel de milho do óleo extraído. Na Figura 16, é apresentada a rota tecnológica, de forma resumida, proposta nesse trabalho.

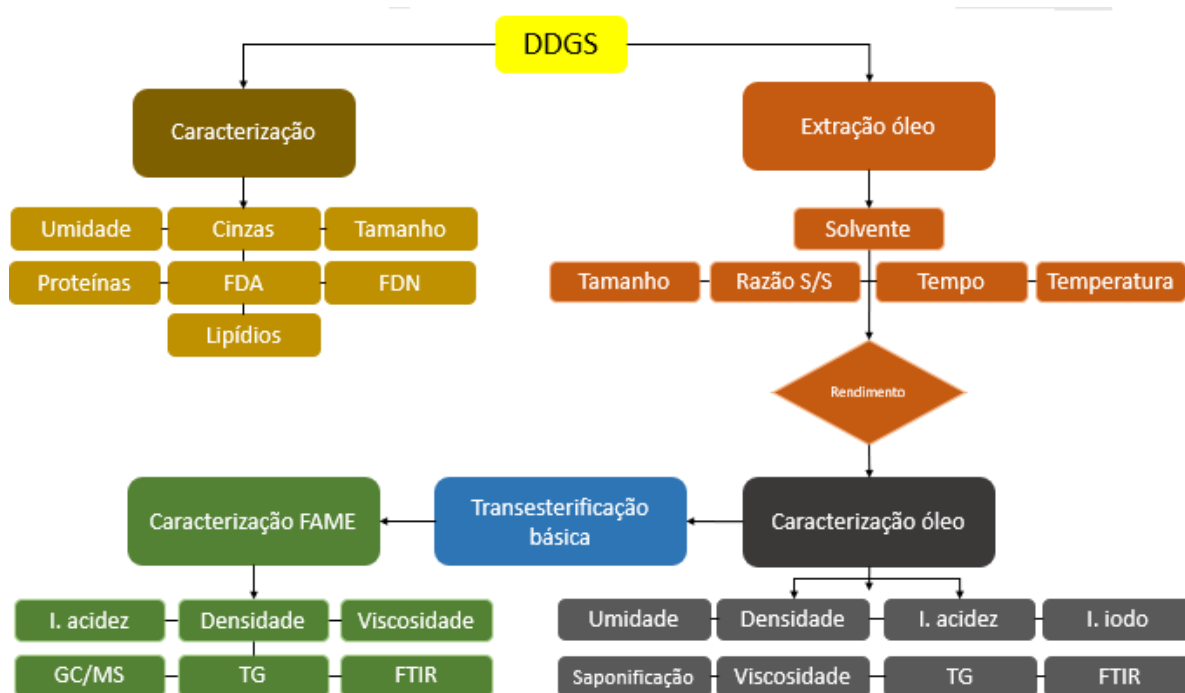


Figura 16 - Fluxograma das atividades realizadas no presente trabalho [Autor (2022)]

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO DDGS

A matéria-prima utilizada no presente estudo foi o DDGS. Foram cedidos cerca de dezessete quilos de grãos secos destilados com solúveis (DDGS) por intermédio da empresa FS Bioenergia. Esses grãos são padronizados seguindo o padrão FS Ouro, rico em fibras (ABUD, 2016). Os grãos foram armazenados em recipientes plásticos para evitar umidade.

O grão foi caracterizado por análises bromatológicas (teor de cinzas, umidade, fibras em detergente neutro e detergente ácido, lipídios e proteínas) e também quanto à sua granulometria.

4.1.1 Granulometria

Foi realizado o ensaio granulométrico dos grãos em um agitador eletromagnético de peneiras da marca Bertel. Aproximadamente 100g de amostra foram peneirados durante 15 minutos em 7 peneiras com aberturas de 2000,1400,1000,710,500 e 250 μ m. Cada peneira foi pesada antes e após o experimento para obter o valor retido em cada peneira. Através da massa retirada em cada peneira, foi plotada uma Figura que relaciona o tamanho da partícula com a fração percentual de massa retida. Da Equação 1, foi possível determinar o diâmetro médio de Sauter (D_{Sauter}), que representa o diâmetro médio de um particulado através de método analítico. Na Equação 1, Δx_i representa a fração mássica retida em cada peneira e Dp_i , o diâmetro médio em cada peneira.

$$D_{Sauter} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta x_i}{Dp_i} \right)} \quad (1)$$

4.1.2 Umidade

Cerca de 10g do grão pesado em cadinho previamente calibrado foi levado a estufa da marca Solid Steel modelo 85L durante 24h a temperatura de 105 °C (BRASIL, 2009). Posteriormente, o cadinho foi pesado para obter o teor de umidade do grão. O teor de umidade é obtido através da Equação 2, onde m_a representa a massa de amostra inicial e m_b , a massa do grão após o ensaio de umidade. O ensaio foi realizado em triplicata.

$$Umidade(\%) = \frac{(m_a - m_b) \cdot 100}{m_a} \quad (2)$$

4.1.3 Determinação de Proteínas

A determinação de proteínas foi realizada através do método de Kjeldahl, seguindo a norma AOAC Official Method 960.52 (2008). O método de Kjeldahl se baseia na quantificação do nitrogênio proteico total. No método, são realizadas três etapas distintas: a digestão, a neutralização-destilação e a titulação. A obtenção de proteínas acontece da conversão do nitrogênio total obtido por um fator de 6,25. Esse fator vem do pressuposto que aproximadamente o conteúdo médio de nitrogênio contido nas proteínas é de 16%, ou seja, 6,25 do peso molecular total. Os ensaios

foram realizados em triplicata e o branco foi obtido sem a adição de amostra. Através da Equação 3 é obtido o valor de proteínas.

$$Proteínas (\%) = 6,25 \cdot \frac{(V_a - V_b) \cdot M \cdot 14,007 \cdot 100}{m} \quad (3)$$

Onde V_a e V_b representam os volumes gastos de HCl em mL, para a titulação da amostra e do branco, respectivamente, M é a molaridade de HCl em mol.L⁻¹ de 0,02 N, e m , a massa da amostra em miligramas. O teor de proteínas é expresso em porcentagem. Na Figura 17 são mostrados o bloco digestor e o destilador/titulador utilizados para o experimento.



Figura 17 - Bloco digestor (esquerda) e destilador (direita) utilizados para determinação de proteínas [Autor (2022)]

4.1.4 Determinação de fibras

Para a determinação de fibras, fez-se a separação desse constituinte em fibras em detergente neutro (FDN) e fibras em detergente ácido (FDA). Os ensaios foram realizados no laboratório Esalq Lab Zootecnia. Foi seguida metodologia proposta por VAN SOEST; ROBERTSON e LEWIS (1991) para a determinação de FDN e FDA.

4.1.5 Cinzas

O teor de cinzas foi analisado seguindo a norma AOAC 942.05 (2005) modificada em um forno mufla marca Quimis modelo Q318M24. Cinco gramas de

amostra foi pesada em um cadinho de porcelana calcinado que posteriormente foi carbonizado em um bico de bunsen para a queima de algum possível material volátil como gordura. Sucessivamente, as amostras foram levadas à mufla para a realização do ensaio que perdurou durante 5 horas a uma temperatura de 550 °C. O teor de cinzas foi obtido através da Equação 4:

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{(m_{ca} - m_c) \cdot 100}{m} \quad (4)$$

Em que m_{ca} é a massa do cadinho contendo cinzas após o ensaio, m_c a massa do cadinho, e m , a massa da amostra. Na Figura 18 é mostrada a mufla onde realizou-se o ensaio.



Figura 18 - Mufla utilizada no ensaio para determinação de cinzas [Autor (2022)]

4.1.6 Teor de lipídios (Extração a quente)

A quantificação gravimétrica do teor de lipídios presentes no DDGS ocorreu através da norma da AOAC 945.16 (2005) utilizando éter de petróleo como solvente. Cerca de 5 g de DDGS previamente moído e seco em estufa por 1 hora foram colocados em um cartucho de papel filtro dentro do extrator soxhlet. O soxhlet estava acoplado a um condensador de refluxo tipo bola e a um balão de fundo chato de 250 mL com boca esmerilhada 24/40. O balão estava provido de solvente éter de petróleo com 2/3 do mesmo submerso pelo fluido. Esse equipamento foi colocado em uma manta de aquecimento para o início do experimento, que perdurou 6 horas. A remoção

do solvente sucedeu-se da seguinte forma: removeu-se o cartucho que continha a amostra e fez-se a extração do solvente por 3 ciclos. Após a extração, o balão foi levado a estufa a 105 °C por duas horas para remoção de umidade e posteriormente levado a dessecador e pesado. As análises foram realizadas em triplicata. A Figura 19 mostra o ensaio de extração realizado no extrator soxhlet, onde pode ser visto a mudança da coloração do éter de petróleo (cor amarelada) no extrator, indicando a extração de lipídios do cartucho dissolvidos no solvente.



Figura 19 - Extração de lipídios utilizando o extrator soxhlet [Autor, 2022]

4.2 Extração do óleo de milho

Foram feitas duas rotas para a extração do óleo de milho: a extração a quente, citada em 4.1.6, e a frio, no agitador shaker marca Nova Técnica modelo NT712. A extração a quente pode proporcionar a formação de ácido graxo livre, uma vez que utiliza temperaturas acima da ebulição do solvente empregado, e com isso encarecer o processo já que seria necessário o refino desse óleo para minimizar tal parâmetro, que pode ser quantificado pelo índice de acidez. Em contrapartida, a extração a frio utiliza temperaturas abaixo da ebulição do solvente, o que pode evitar a formação de ácido graxo livre no óleo. Além da degradação térmica, outro fator a ser salientado para as duas formas distintas de extração é que a capacidade da extração no shaker proporciona uma maior quantidade de amostra a cada batelada, aumentando a

eficiência do processo em comparação ao soxhlet, que tem como limite aproximadamente 100g de amostra para cada batelada.

4.2.1 Extração a frio

Os ensaios de extração foram realizados seguindo metodologia modificada de Nouredini; Bandlamudi e Guthrie (2009). Cerca de 10g de DDGS foram pesados em erlenmeyers e levados a uma incubadora shaker refrigerada marca Nova Técnica modelo NT712 em rotação de 200rpm. Após a extração, a fase líquida, contendo o óleo e o solvente, foi filtrada a vácuo e posteriormente o filtrado foi evaporado em um rota-evaporador da Marca Buchi modelo R-100. O óleo obtido foi seco em estufa durante 1 hora e pesado para sua quantificação, sendo esse um método gravimétrico. Parâmetros como granulometria, tempo de extração, razão soluto/solvente e temperatura de extração foram variados, visando aumentar o teor de óleo extraído. Para todos esses parâmetros, foram escolhidos dois solventes quimicamente distintos: hexano, que é um hidrocarboneto com caráter apolar e o etanol com caráter polar. A sequência dos parâmetros estudados foi granulometria, razão soluto/solvente, tempo de extração e temperatura de extração. Para a granulometria, variou-se o grão em tamanhos de 2000, 1400, 1000, 710, 500, 250 e 125 microns, enquanto que a proporção mássica soluto/solvente foi de 1:2; 1:4; 1:6 e 1:8. Os tempos de extração foram variados de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 e 24 horas, enquanto que a temperatura, de 20, 30, 40, 50 e 60°C. Na Figura 20, é mostrada a sequência dos ensaios realizados para a extração a frio.

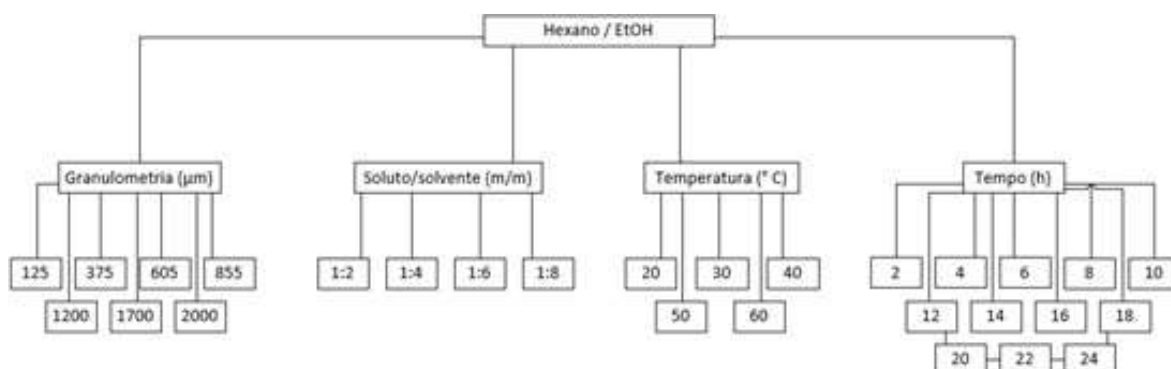


Figura 20 - Parâmetros estudados na extração do óleo de milho [Autor, 2022]

A quantificação do teor de lipídios, tanto no item 4.1.6 quanto no item 4.2.1 se deu através da Equação 5.

$$\text{Lipídios (\%)} = \frac{(m_a - m_b) \cdot 100}{m} \quad (5)$$

Em que m_a é a massa do balão mais lipídios após o ensaio, m_b a massa do balão, e m , a massa da amostra.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MILHO

O óleo de milho bruto extraído do DDGS foi caracterizado através de análises físico-químicas. Foram feitas análises do índice de iodo, índice de acidez, índice de saponificação, umidade, densidade e viscosidade cinemática. Todos os ensaios foram realizados em triplicata, e com exceção do teor de umidade, viscosidade e densidade, com prova em branco. As análises com o branco seguiram a mesma metodologia excluindo-se a amostra. Também foi estudada a degradação térmica e identificada as estruturas químicas do óleo, através de análise termogravimétrica e do FTIR, respectivamente.

4.3.1 Índice de acidez (I. A.)

O índice de acidez é um parâmetro importante da qualidade de óleos e gorduras. Ele caracteriza a rancidez hidrolítica do óleo, indicando o estado de conservação do mesmo. Essa rancidez é acelerada pelo aquecimento e pela luz, e é acompanhada pela formação de ácido graxo livre (BARTHUS, 1999). Essa acidez também pode ser influenciada por fatores bromatológicos do grão, como maturação e estocagem, bem como o processo de extração (CARDOSO, 2010). Óleos e gorduras são constituídos por ácidos graxos na forma de mono, di e triglicerídeos. Caso o óleo esteja em processo de deterioração, há a quebra das ligações químicas no óleo, gerando ácido graxo livre que tem como efeito o aumento do número de acidez.

Foi determinado através de titulação de neutralização seguindo a norma NBR 14448 (2013). Nela, 5g de óleo de milho foram adicionados em um erlenmeyer de 125mL seguidos da adição de 25mL de uma solução 1:2 de álcool etílico/ éter etílico. Adicionou-se 3 gotas do indicador fenolftaleína 1% e fez-se a titulação com hidróxido

de sódio 0.1mol.L^{-1} até a mudança de coloração de branco para rosa. Através da Equação 6, é possível obter o índice de acidez.

$$I. A. = \frac{(V_A - V_B) \cdot C_R \cdot 56,11}{m} \quad (6)$$

Onde V_A e V_B representam os volumes gastos de NaOH em mL, para a titulação da amostra e do branco, respectivamente, C_R é a concentração de NaOH em mol.L^{-1} , e m , a massa da amostra em gramas. O valor *do IA* é expresso em $[\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}]$.

4.3.2 índice de iodo (I. I.)

O índice de iodo estima o grau de insaturação de ácidos graxos em óleos e gorduras. Os ácidos graxos que contêm ligações dupla carbono-carbono reagem com o iodo absorvendo-o, portanto quanto mais insaturado o óleo ou gordura estiver, maior será o valor de iodo (MELO, 2010) (ALMEIDA, 2015). Lipídios obtidos de diferentes matrizes (milho, soja, canola, arroz) possuem diferentes insaturações em sua estrutura química, possibilitando através dessa análise, a identificação de cada matriz oleaginosa, bem como de adulterações grosseiras em lipídios (CODEX ALIMENTARUS COMMISSION, 1993). Valores elevados do índice de iodo são um indicativo de degradação de óleos e gorduras, causadas por termo-oxidação ou por ataque de radicais livres (CANDEIA, 2009).

Foi determinado através do método de Wijs, seguindo metodologia modificada proposta por IAL (2008). Cerca de 0,25g de amostra filtrada foram pipetadas em um erlenmeyer de 500 mL seguido da adição de 10mL de clorofórmio marca Dinâmica e 25mL de solução de Wijs. Agitou-se a solução até completa homogeneização e guardou-a em ambiente sob ausência de luz durante 30 minutos. Decorrido esse tempo, foram adicionados 10mL de iodeto de potássio (KI) 15% e 100mL de água destilada previamente fervida e resfriada. Fez-se a titulação com tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) $0,1\text{mol.L}^{-1}$ até o aparecimento de uma coloração amarelada. Posteriormente, adicionou-se 1mL de amido 1% e titulou-se novamente a solução até a obtenção de uma cor incolor. O cálculo para o índice de iodo é expresso na Equação 7.

$$I. I. = \frac{(V_A - V_B) \cdot M \cdot 12,69}{m} \quad (7)$$

Onde V_A e V_B representam os volumes gastos de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em mL, para a titulação da amostra e do branco, respectivamente, M é a concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em mol.L^{-1} , e m , a massa da amostra em gramas. O valor do I é expresso em $[\text{gI}_2/100\text{g}_{\text{amostra}}]$.

4.3.3 Índice de saponificação (*I. S.*)

O índice de saponificação expressa a quantidade de base necessária para neutralizar uma definida quantidade de ácidos graxos (VIEIRA, 2018). Essa análise serve como um indicativo da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular. Isso ocorre porque ácidos graxos de baixo peso molecular requerem mais base para saponificar, sendo assim, o índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos (ALMEIDA, 2015), servindo como um indicador de possíveis fraudes e adulterações presentes no óleo vegetal (MORETTO; KUSLOSKI; GONZAGA, 2002).

Foi determinado seguindo a norma IAL (2008). Cerca de 2g de amostra foram adicionadas a um balão de fundo chato, seguido da adição de 25mL de solução de KOH $0,5\text{mol.L}^{-1}$. O balão foi acoplado em uma manta e conectado a um condensador para que a mistura fosse aquecida sob refluxo durante 30 minutos. Decorrido o tempo, adicionou-se 2 gotas do indicador fenolftaleína 1% e fez-se a titulação da mistura com ácido clorídrico $0,5\text{mol.L}^{-1}$ até o aparecimento da coloração rosa para incolor. Através da Equação 8, é possível calcular o índice de saponificação (*I.S.*).

$$I. S. = \frac{(V_B - V_A).M.28,05}{m} \quad (8)$$

Em que V_B é o volume gasto de HCl em mL na titulação da mostra, V_A é o volume gasto em mL na titulação do branco, M é a concentração em mol.L^{-1} de HCl e m , a massa da amostra em g. O resultado é expresso em $[\text{g}_{\text{KOH}}/\text{g}]$.

4.3.4 Umidade (estufa a 105 °C)

A determinação do teor de umidade foi realizada por gravimetria pelo método modificado de (NEGASH et al., 2019). Cerca de 2g de amostra foram adicionadas em um cadinho de porcelana previamente tarado. O cadinho foi levado a uma estufa à 105°C durante 3 horas e depois foi resfriado até temperatura ambiente em um

dessecador para posterior pesagem. Repetiu-se esse processo de aquecimento-resfriamento até peso constante. A *Umidade*(%) foi obtido através da Equação 9:

$$Umidade(\%) = \frac{(m_a - m_b) \cdot 100}{m_a} \quad (9)$$

Em que m_a representa a massa inicial do óleo de milho e m_b , a massa do óleo após o ensaio de umidade

4.3.5 Densidade

A determinação da densidade do óleo de milho foi realizada em um densímetro digital marca Anton Parr modelo DMA 4500. Para análise, 2mL de amostra foram injetados em um capilar com volume finito. A análise ocorreu na temperatura de 20°C e o resultado, foi transmitido digitalmente.

4.3.6 Viscosidade cinemática

A análise da viscosidade dinâmica e conseqüentemente cinemática, seguiu a norma ASTM D7042-14 (2014), utilizando o viscosímetro da marca Antônio Parr modelo SVM3000. Para a análise, cerca de 5mL do óleo foram injetados em um cilindro coaxial rotacional em forma de U que é acionado em uma velocidade de rotação conhecida. A viscosidade dinâmica é determinada a partir da velocidade de rotação de equilíbrio no interior do cilindro sob a influência da tensão de cisalhamento em temperatura controlada de 40°C. A viscosidade cinemática, obtida pela razão entre a viscosidade dinâmica pela densidade, foi obtida simultaneamente uma vez que o sistema era acoplado a um densímetro digital.

4.3.7 Análise Térmica

O óleo de milho extraído do DDGS utilizando hexano foi analisado por Termogravimetria (TG/DTG) através do analisador Netzsch modelo 449 F1. As curvas da variação de massa pelo tempo e pela temperatura foram obtidas através de uma termobalança, utilizando argônio como gás de arraste a uma vazão de 20mL/min, em uma taxa de aquecimento de 10°C/min em um intervalo de temperatura de 30-600°C.

4.3.8 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Amostras do óleo de milho extraído com hexano e óleo de milho esterificado foram analisados por espectroscopia no infravermelho para determinação dos grupos funcionais. Cerca de 10 μ L do analito foram injetados em um analisador de infravermelho por transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27 IR equipado com acessório de Refletância Total Atenuada (ATR) de cristal de diamante, com varredura no espectro entre 4000 a 400cm⁻¹.

4.4 REFINO DO ÓLEO

Foi necessário, devido ao elevado índice de acidez, realizar o refino ácido do óleo de milho extraído do DDGS. Essa etapa é essencial para que seja possível a transesterificação básica dos ácidos graxos em ésteres metílicos. A esterificação do óleo bruto de milho seguiu metodologia modificada de (MOSER; VAUGHN, 2011). Para a reação, o óleo bruto de milho foi filtrado para remoção de sedimentos insolúveis e esterificado utilizando metanol (40% v/v) como agente transesterificante e H₂SO₄ (1% v/v) como catalisador. A reação ocorreu em um balão de 250mL com refluxo e perdurou por 2h em uma temperatura de 65°C com agitação. Após o ensaio, duas fases foram formadas – a fase pesada contendo os ésteres e triglicerídeos e a fase leve contendo metanol, água e traços do catalisador. A fase leve foi descartada e a pesada contendo o óleo foi seca em rotaevaporador visando a remoção de umidade e metanol. O óleo reagiu novamente com metanol (30% v/v) e ácido sulfúrico (0,5% v/v) nas mesmas condições de operação, 2h a 65°C. A segunda esterificação é necessária para diminuir a acidez do óleo e aumentar a conversão de ácidos graxos em ésteres (PARK et al., 2009). Após a segunda esterificação, a fase leve contendo metanol foi descartada, e a fase pesada contendo os triglicerídeos, foi lavada com água destilada (30% v/v) para remoção de metanol e ácido sulfúrico.

Foi necessário, para a transesterificação do óleo de milho, desacidificar o óleo esterificado, que continha um pH de 2. Para tal, o óleo esterificado foi lavado duas vezes com NaOH 0,01M (30% v/v) até obtenção de pH neutro. A separação das fases contendo o óleo e a fase aquosa aconteceu em centrífuga marca Quimis modelo Q222TM por 2 minutos a 4000rpm. Por fim, fez-se uma lavagem adicional com água destilada para neutralizar o óleo, seguida da secagem do mesmo em evaporador rotativo a temperatura de 65°C e pressão de 20mbar.

Os óleos de milho esterificados (1ª e 2ª esterificação) foram analisados por análise termogravimétrica e por FTIR, seguindo mesma metodologia imposta para o óleo de milho e biodiesel.

4.5 TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

O óleo de milho esterificado previamente seco e com pH neutro reagiu com metanol em razão estequiométrica de 1:9 (óleo:metanol) na presença de NaOH (0,5% m/m) previamente diluído em metanol a 25°C, durante 2 horas à 65°C e com agitação de 300rpm. Ao final da reação, foram geradas duas fases, a pesada contendo glicerina, e a leve contendo biodiesel. A fase leve foi lavada com água para neutralizar o biodiesel e remover resquícios de catalisador. Por fim, fez-se a secagem da amostra em rotaevaporador na temperatura de 65°C e pressão de 20mbar para remoção de umidade e metanol.

Optou-se pela razão de 1:9 porque na razão de 1:6 não houve a conversão completa dos triglicerídeos em ésteres de ácido graxo. Foi escolhida uma proporção em massa de catalisador/óleo de 0,5% porque na proporção de 1%, houve a saponificação do óleo, indicando excesso de base no processo que pode ter reagido com algum resquício de água presente no óleo.

Paralelamente, foram feitos ensaios cinéticos de transesterificação, fixando as condições ótimas descritas, como temperatura de 65°C, razão estequiométrica de 1:9 em metanol e massa de catalisador de 0,5%, e variando tempos de transesterificação de 2, 4, 6 e 8 horas, almejando encontrar um rendimento próximo a 100%.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

Os ésteres de ácido graxo que compõem o biodiesel foram identificados por cromatografia gasosa acoplada a espectro de massas. O biodiesel foi caracterizado através do índice de acidez, viscosidade cinemática e densidade, além disso foram estudadas a degradação térmica e a estrutura química do biocombustível, por análise termogravimétrica e por FTIR, respectivamente.

4.6.1 Cromatografia Gasosa

A identificação dos ésteres metílicos ocorreu através da cromatografia gasosa acoplada a um espectrofotômetro de massas. Foi utilizado um cromatógrafo gasoso com detector MS da marca Shimadzu modelo QP2020. A coluna utilizada foi a ZB-5HT Inferno (30,0 m 0,25 mm 0,25 μ m - comprimento, diâmetro e espessura) e o gás de arraste, hélio, fluiu a uma vazão de 13,8mL/min e pressão de 111,5kPa. Para a análise, cerca de 100 μ L do biodiesel diluído em hexano em uma razão de 1:20 foi injetado na coluna, em um programa de temperatura linear. A temperatura inicial da coluna foi de 60°C -mantida por 1 minuto- seguida de aquecimento até 280°C a uma taxa de 8°C/min. A temperatura do detector era de 280°C. A identificação dos picos cromatográficos ocorreu através da biblioteca do espectro de massa NIST-14, e a quantificação dos picos ocorreu de forma relativa, por integração de área.

4.6.2 Índice de acidez (*I. A.*)

Seguiu a mesma metodologia apresentada no item 4.3.1.

4.6.3 Densidade

O ensaio de densidade seguiu a norma ASTM D1298. O ensaio foi realizado em um densímetro digital marca Anton Paar em temperatura fixa de 20°C. Cerca de 2mL de amostra foram necessários para o ensaio. Além disso, foi feito um perfil da variação da densidade com o aumento da temperatura, nas temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90°C.

4.6.4 Viscosidade cinemática

Foi realizado respeitando a norma ASTM D7042-14 (2014), que infere a medição da viscosidade cinemática em temperatura fixa de 40°C. O ensaio ocorreu no viscosímetro digital marca Antônio Parr modelo SVM3000. Assim como nos ensaios da densidade, fez-se um perfil da variação da viscosidade cinemática com a temperatura, em uma faixa entre 20 a 90°C.

4.6.5 Análise Térmica

O biodiesel metílico transesterificado foi analisado por Termogravimetria (TG/DTG) através do analisador Netzch modelo 449 F1. Os perfis de perda de massa com o tempo e temperatura foram obtidas através de uma termobalança, utilizando argônio como gás de arraste a uma vazão de 20mL/min, em uma taxa de aquecimento de 10°C/min e em um intervalo de temperatura de 30-600°C.

Os ensaios cinéticos de transesterificação, compreendido entre os tempos de 2, 4, 6 e 8 horas, também foram efetuados, seguindo mesma metodologia descrita acima. Por Termogravimetria Derivada (DTG), obtida da derivada da perda de massa pelo tempo, fez-se a quantificação do teor de ésteres presente no biodiesel. O resultado é expresso pela razão entre a área do pico referente aos ésteres de ácido graxo sobre a área total do ensaio,

4.6.6 Infravermelho por Transformada de Fourier

Sucedeu-se da mesma maneira que no item 4.3.8, em que 10 µL do biodiesel transesterificado foi injetado em um analisador FTIR equipado com acessório ATR e foi analisado no espectro do infravermelho, variando entre 4000 a 400cm⁻¹. Também foi feita a análise das amostras de biodiesel variando o tempo de transesterificação entre 2, 4, 6 e 8h.

4. 7 Viabilidade da produção de biodiesel metanólico de milho

Foi realizado um fluxograma que compreende um balanço volumétrico referente ao processo experimental obtido desse trabalho. Considerando o preço do DDGS, do óleo de milho refinado e dos produtos finais do processo, como biodiesel e glicerina, foram traçadas rotas cujo objetivo é perceber se a produção de biodiesel tem viabilidade econômica ou se é mais viável destinar o DDGS para ração animal.

4.8 UniSim® Design

A simulação do processo, compreendida desde o óleo bruto de milho até a obtenção de uma corrente com biodiesel apto a ser comercializado pela ANP, foi realizada no simulador *UniSim® Design*. Como pacote termodinâmico, utilizou-se o modelo UNIQUAC (Universal Quase Chemical), que se baseia em uma equação tendo

uma parte combinatorial e uma parte residual. A parte combinatorial é referente a contribuição entrópica dos componentes, como composição, tamanho e forma das moléculas, e a residual, referente as partes intermoleculares, de onde estima-se a entalpia da mistura (SANTANA, 2008). As reações de esterificação e transesterificação aconteceram nos reatores CRV-100 e CRV-101, usando balanço estequiométrico, enquanto a reação de neutralização aconteceu no vaso V-100, usando a conversão de reagente em produto como parâmetro de processo. Para a simulação do processo, foi necessário adicionar algumas condições obtidas de forma experimental, que são mostradas na Tabela 4:

Tabela 4 - Condições do processo experimental inseridas no simulador *UniSim® Design*

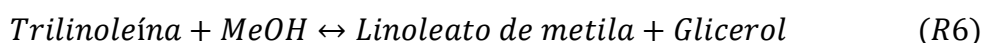
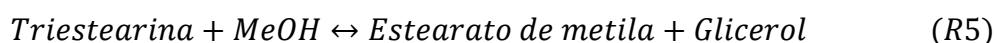
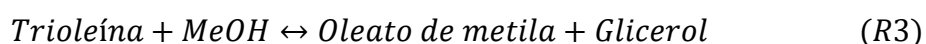
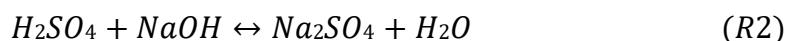
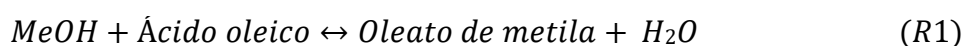
Condição	Valor	Ensaio
AGL (%) em massa de óleo bruto	4,825	AGL*
Proporção mássica de ácidos graxos óleo de milho	(C16:0) -17,5 (C18:1) -39,8 (C18:2) -39,2 (C18:0) -3,4	GC/MS
Volume metanol/óleo bruto (%)	40	Esterificação
Volume H ₂ SO ₄ /óleo bruto (%)	1	Esterificação
Razão estequiométrica óleo esterificado/metanol	1:9	Transesterificação
Massa NaOH:óleo esterificado (% m/m)	0,5	Transesterificação
Escolha do álcool	Metanol	Ensaio de transesterificação

*1A.G.L. → 1,99.I.A.

Fonte: Autor (2022)

Além disso, alguns componentes não se encontravam no banco de dados do software, e foi preciso adicioná-los de forma manual. As condições termodinâmicas, como densidade, massa molecular, temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico e fator acêntrico da tripalmitina, trioleína, trilinoleína e triesterarina, que são triglicerídeos dos ácidos graxos palmítico (C16:0), oleico (C18:1), linoléico (C18:2) e esteárico (C18:0), respectivamente, foram obtidas de VENDRAMIN (2010). Em relação ao sulfato de sódio, alguns dados como temperatura crítica, densidade e massa molecular foram obtidos do banco de dados NIST (2021), enquanto as outras propriedades foram calculadas pelo software.

As reações necessárias para a simulação do processo correspondem a esterificação do ácido oleico em oleato de metila (R1), reação de neutralização do óleo esterificado (R2), as reações transesterificação, da trioleína em oleato de metila (R3), da tripalmitina em palmitato de metila (R4), da triestearina em estearato de metila (R5) e trilinoleína em linoleato de metila (R6).



4.9 Desenvolvimento de Método para quantificação do **FAME** por análise termogravimétrica e no FTIR

Foram feitas blendas de amostras de biodiesel metílico de milho/óleo de milho nas proporções em massa de 0, 20, 40, 60, 80 e 100 (%FAME/óleo de milho). Sendo a amostra B0, 100% em óleo de milho e a B100, 100% em biodiesel. O óleo de milho utilizado no experimento foi obtido após extração do grão do DDGS utilizando hexano como solvente, e o biodiesel, foi obtido após duas esterificações ácidas seguida de uma transesterificação alcalina. As amostras nas proporções indicadas foram inseridas em ependorfs de 1,5 mL e levadas em agitador vórtex por 1min para completa homogeneização. Posteriormente, foram levadas em ultrassom para remoção de bolhas. Por fim, as amostras foram analisadas no FTIR e na TG para obtenção das curvas de calibração.

Para os ensaios na TG, cerca de 30 microlitros de óleo de milho (B0), biodiesel de milho (B100) e as blendas (B20, B40, B50, B60 e B80) foram analisadas por termogravimetria no analisador Netzsch modelo 449F1, utilizando argônio como gás de arraste a uma vazão de 20 mL/min em faixa de temperatura de 30-600°C, a taxa de 10°C/min. Para o FTIR, cerca de 10 microlitros de analito foram injetados em um analisador de infravermelho por transformada de fourier marca Bruker modelo Tensor

27 IR. O equipamento contém como acessório a refletância total atenuada (ATR), e a varredura no ensaio foi em um comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.9.1 Criação das curvas padrões

4.9.1.1 Curva no FTIR

Foram obtidos espectros no infravermelho das amostras de ácido graxo, que relaciona a transmitância com o número de onda (cm^{-1}). Para melhor visualização da área da integral, fez-se a conversão do espectro da transmitância para absorbância. Em sequência, na região de 1427 a 1456 cm^{-1} , característica do estiramento O-CH₃ e que indica a conversão em ésteres de ácido graxo, foi realizada a integral da área no software OriginLab®. Como o aumento da proporção do *FAME* na blenda é proporcional ao aumento da área da integral para amostras com maior teor de *FAME*, foi possível obter uma curva de calibração dessas amostras, que relaciona a área de cada blenda com o teor de *FAME* presente em cada blenda.

4.9.1.2 Curva na TG/DTG

A criação da curva da calibração na TG/DTG seguiu metodologia semelhante a usada para o FTIR. Após a criação das curvas termogravimétricas que relacionam a perda de massa com a temperatura, fez-se a derivada dessas curvas (DTG), onde foi possível obter picos característicos da perda de massa, tanto para o biodiesel, quanto para o óleo de milho. Por fim, esses picos foram quantificados por integral de área no software OriginLab®. Isso acontece porque na TG as blendas que continham óleo de milho e biodiesel possuíam 2 curvas distintas de perda de massa. Com a derivada dessas curvas, foi possível quantificar esses dois picos por intermédio da integral, para estimar o teor de biodiesel presente em cada amostra. Para quantificação do teor de *FAME* em cada amostra, dividiu-se a área do pico referente ao biodiesel, pela área total das curvas obtidas no experimento, partindo de 100°C até 600°C. A curva de calibração obtida relaciona o teor de *FAME* obtido experimentalmente em cada blenda, pelo teor teórico de *FAME* presente nas blendas no momento da obtenção das blendas.

4.9.2 Validação dos métodos

Após a criação das curvas de calibração no FTIR e na TG, fez-se a validação dos métodos com a inserção de uma amostra B50 (50% *FAME*/50% óleo de milho) nos equipamentos mencionados. A amostra B50 foi quantificada seguindo mesma metodologia descrita nos itens 4.9.1 e 4.9.1.2. Por fim, com os dados da amostra B50 inseridos nas curvas de calibração no FTIR e na TG, fez-se a regressão linear dessas curvas almejando uma correlação que possibilitasse uma validação estatística, vista pelo coeficiente de correlação (R^2).

5 RESULTADOS

Nesta seção serão mostrados os resultados referentes a caracterização dos grãos de DDGS, dos ensaios de extração do óleo de milho extraído do DDGS, da caracterização do óleo de milho, do biodiesel metílico de milho produzido, da caracterização do biocombustível e da simulação do processo no software *UniSim® Design*.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Os grãos secos destilados com solúveis (DDGS) foram caracterizados através de análises bromatológicas, como os teores de umidade, lipídios, cinzas, fibras em detergente neutro e em detergente ácido, proteínas; além do ensaio granulométrico do grão.

5.1.1 Granulometria

Através do ensaio granulométrico, foi possível obter a distribuição de massa do DDGS bem como o diâmetro de Sauter do grão. A Figura 21 mostra a curva granulométrica do DDGS.

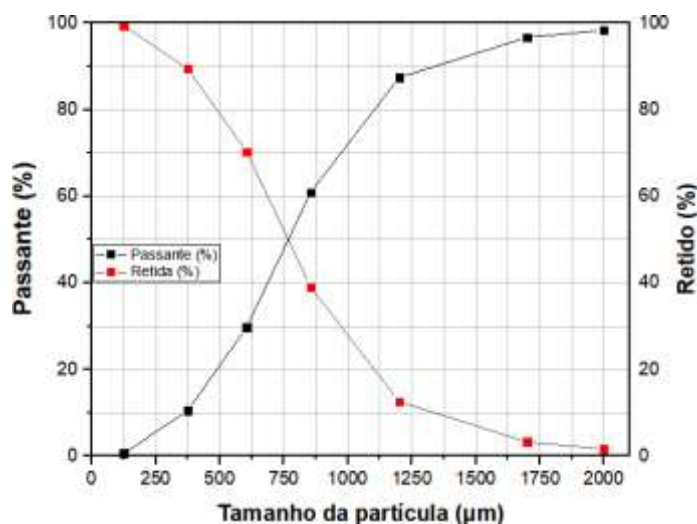


Figura 21 – Curva granulométrica do DDGS de acordo com o tamanho da partícula [Autor, 2022]

Da curva granulométrica, obteve-se um D_{50} de $767\mu\text{m}$, que indica que 50% do material tem partículas menores de $767\mu\text{m}$. O tamanho médio de Sauter das amostras foi de $709\mu\text{m}$, próximo ao reportado por Liu (2009), de $696\mu\text{m}$. Não se tem um consenso na literatura acerca do diâmetro médio do grão, sendo ele dependente de

vários fatores, como o processo produtivo, que varia de planta para planta além de seu predecessor, o grão de milho. Liu (2009) estudou a influência que o tamanho do grão de milho tinha no grão de DDGS produzido: foram estudadas 6 diferentes plantas de etanol de milho e se obteve como resultado a correlação linear positiva entre o tamanho do grão de milho moído e de DDGS ($R^2=0,807$), contudo em seu estudo obteve que o grão DDGS possui maiores desvios e tamanhos, indicando que houve um aumento no tamanho do grão de DDGS ao longo do processo. Em uma revisão sobre o DDGS de milho, obtido de 35 diferentes plantas de etanol de milho, foi encontrado um tamanho médio do grão de $737 \pm 283 \mu\text{m}$, variando de 73 a $1217 \mu\text{m}$ (U.S. GRAINS COUNCIL), mostrando que há grande discrepância entre os resultados, levando a crer que, as etapas produtivas do *downstream* de cada planta, ocasionam diferentes tamanhos de grão.

5.1.2 Caracterização bromatológica do DDGS

Na Tabela 5 são apresentados os resultados obtidos de caracterização bromatológica do grão de DDGS. Foi obtida uma composição total do grão em base seca de $102,5 \pm 2,6\%$. O grão contém cerca de $7,96\%$ de umidade em base úmida e quanto ao teor de lipídios, o mesmo foi quantificado pelo método de Soxhlet.

Tabela 5 - Caracterização bromatológica do DDGS

Componente	Base seca (%)	Base úmida (%)
Lipídios	$8,2 \pm 0,4$	
Cinzas	$6,2 \pm 0,4$	
Proteínas	$26,3 \pm 0,34$	
Fibra detergente ácido	$14,0 \pm 0,37$	
Fibra detergente neutro	$47,8 \pm 1,1$	
Matéria seca		$92,04 \pm 0,05$

Fonte: Autor (2022)

5.1.2.1 Cinzas

O teor de cinzas encontrado em base seca foi de $6,2 \pm 0,43\%$. Esse valor está próximo ao reportado por Cromwell; Herkelman e Stahly (1993) e Spiehs; Whitney e Shurson (2002), de $5,3 \pm 1,6\%$ e de $5,2 \pm 0,6\%$, respectivamente. Caldas et al. (2020) obtiveram um teor de cinzas médio de $4,5 \pm 0,4\%$.

5.1.2.2 Umidade

O teor de umidade é um fator que acarreta na perda de vida útil do grão, diminuindo seu tempo de estocagem devido a contaminação microbiana (ADDISON et al., 2018). Neste trabalho foi obtido $7,96 \pm 0,05\%$ de umidade, que está próximo com Kim et al. (2008) e Addison et al. (2018), que obtiveram valores entre 10 a 12%. Uma das finalidades no processo produtivo de obtenção do DDGS é de diminuir o teor de água dos resíduos anteriores: como mais da metade do DWG é umidade, tem sua comercialização prejudicada devido ao menor tempo de estocagem (ROSENTRATER; LEHMAN, 2008). Logo, o DDGS quando comparado ao DWG, tem maior tempo de armazenamento pois contém menores teores de umidade.

5.1.2.3 Proteínas

Foi obtido um teor de proteínas de $26,3 \pm 2,06\%$ em base seca. O valor de proteínas obtido está em concordância com o obtido por Liu (2009), de $27,41 \pm 1,09\%$. Corassa et al. (2017) obtiveram um valor de proteína crua de 28,6% em base mássica do grão, entretanto, não é especificado no trabalho qual fator de conversão foi utilizado para obtenção do valor de proteínas.

Devido a constante evolução e modificações do processo industrial de etanol de milho, como hidrólise do amido bruto, fracionamento do grão, remoção de fibra e óleo no processo antes ou após a fermentação, acabam modificando a composição química do grão e conseqüentemente, o teor de proteínas (BÖTTGER; SÜDEKUM, 2018) (MARTINEZ-AMEZCUA et al., 2007). Por causa dessa complexidade do processo é difícil relacionar a influência de alguma variável como temperatura, tamanho e pH no teor de proteína do DDGS (BÖTTGER; SÜDEKUM, 2018). Entretanto, quando comparado os resultados obtidos nesse trabalho com a literatura,

não parece que parâmetros como temperatura, pH e tamanho do grão tem influência no teor de proteínas do grão.

5.1.2.4 Teor de lipídios – Soxhlet

Obteve-se um teor de lipídios em base seca de $8,2 \pm 0,38$ %. O teor de lipídios encontrado no DDGS de milho foi abaixo do reportado por Spiehs; Whitney e Shurson (2002), Belyea; Rausch e Tumbleson (2004), e Liu (2009), variando de 10,9 a 12% em base seca. A explicação para esse menor valor em óleo bruto deve-se ao fato do grão ser disponibilizado pela FS bioenergia, que já tem um padrão do grão no processo, e segundo o padrão da empresa (FS Ouro) o teor de óleo é de 8,5%. Possivelmente no processo da empresa, parte do óleo de milho é extraído por centrifugação na etapa de vinhaça fina, antes da obtenção do DDGS (ABUD, 2016).

5.1.2.5 Teor de fibra em detergente neutro e ácido

O método enzimático-gravimétrico de fibras em detergente neutro (FDN) e ácido (FDA) é o mais aceito para determinação de fibras em cereais pois separa o conteúdo celular lipídico – solúvel – do resíduo insolúvel, constituído de celulose, hemicelulose e lignina (LOURENÇO, 2010).

Foi obtido um valor de FDN E FDA de $47,8 \pm 1,1$ e $14,0 \pm 0,37$. Os valores encontrados estão próximos ao reportado por Cromwell; Herkelman e Stahly (1993) e Spiehs; Whitney e Shurson (2002), que obtiveram 38,8% e 15,9%; e 42,1% e 16,2%, respectivamente de FDN e FDA. O maior valor encontrado de FDN no grão quando comparado a literatura pode estar ligado ao processo de concentração de fibras no grão de DDGS, tendo como objetivo o destino à ração animal.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

Os óleos de milhos extraídos do DDGS foram primeiramente caracterizados quanto ao seu nível de acidez. O índice de acidez é um parâmetro importante para as reações de transesterificação, pois óleos com elevado índice de acidez propiciam a degradação oxidativa do óleo, além de diminuir a eficiência de transesterificação, promovendo a formação de sais de sódio e dificultando a separação entre o biodiesel e a glicerina (DING; XIA; LU, 2012) (BERRIOS et al., 2010). Na Tabela 6 são

mostrados os valores de índice de acidez obtidos nos ensaios a quente (soxhlet) e a frio (shaker).

Tabela 6 - Valores de acidez encontrados na extração a quente e a frio

Extração	Valor (mgKOH/g)
A quente (soxhlet)	14,5
A frio (shaker e rotaevaporador)	9,60
Adequado	1 (DING; XIA; LU, 2012)

Fonte: Autor (2022)

Da Tabela 6 percebe-se que o processo a frio proporcionou um menor índice de acidez durante a extração (redução de 51% em relação a extração a quente). Moser e Vaughn (2011) obteve um valor de 27,11mg_{KOH}/g de óleo de milho de DDGS extraído por soxhlet. Ainda que a extração a frio ocasionou uma considerável redução do *I. A.*, tal valor continua elevado para o óleo ser usado como matéria prima à produção de biodiesel. Óleos com elevado *I. A.* propiciam a formação de sabões na reação de transesterificação básica alcalina, além de diminuir a eficiência de separação entre o *FAME* e a glicerina (DING; XIA; LU, 2012) (BERRIOS et al., 2010). Logo, em ambos os casos é necessário realizar o refino do óleo extraído.

5.2.1 Ensaios de extração do óleo de milho em shaker

Devido ao menor índice de acidez encontrado, e principalmente pela possibilidade de aumentar a capacidade de extração em batelada do grão de DDGS, em comparação ao soxhlet, optou-se pela extração em shaker para as análises subsequentes. Os ensaios de extração foram variados entre granulometria, razão soluto/solvente, tempo e temperatura, visando aumentar a eficiência de extração, uma vez que o resíduo possui baixo teor de lipídios, necessitando de um processo eficiente.

5.2.1.1 Variação do teor de lipídios com a granulometria

Na Figura 22, pode ser vista a influência da granulometria na extração de lipídios totais, medidos por gravimetria. Foram estudados dois solventes distintos para a extração.

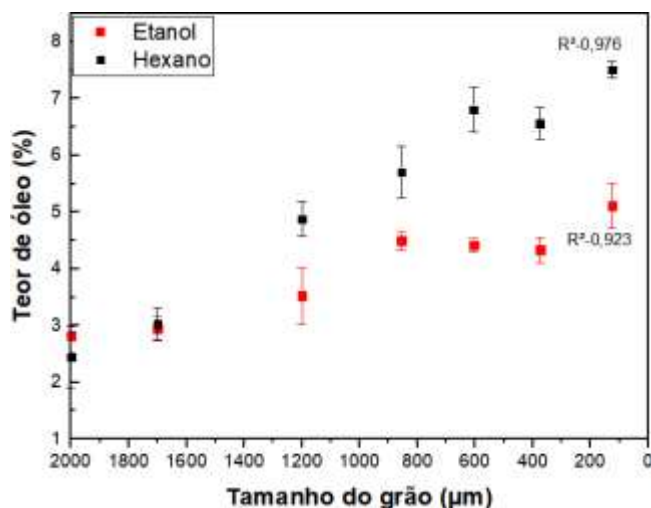


Figura 22 - Variação da extração do óleo bruto de milho com a granulometria do DDGS [Autor, 2022]

Da Figura 22, é possível perceber que o tamanho do grão DDGS de milho interfere no teor de óleo bruto de milho extraído do grão utilizando diferentes solventes, hexano e etanol. Essa relação próxima a linearidade para o hexano, observada pelo ajuste linear em que se obteve um R^2 de 0,976, decorre do fato que com menor o tamanho da partícula, maior a área específica de contato do grão com o solvente. CHENG *et al* (2014) constataram em seu trabalho que a diminuição do tamanho do grão permitiu aumento no teor de óleo extraído, estando em linha com o relatado neste trabalho.

A extração com hexano propiciou maior teor de óleo extraído do grão quando comparado ao etanol. Isso está relacionado a estrutura química apolar do solvente – alceno que consiste apenas de ligações covalentes C-H. O caráter apolar do solvente permite maior interação com as moléculas de ácido graxo -triglicerídeos- presentes no grão de DDGS. Em contrapartida, o etanol possui estrutura apolar, podendo solubilizar triglicerídeos, e por conter hidroxila, também possui estrutura química polar, podendo solubilizar fosfolípidios. Entretanto, por ter maior polaridade que o hexano, o etanol pode ter tido menor interação com os triglicerídeos e por isso, observa-se o menor teor extraído com o álcool.

O comportamento divergente entre os dois solventes em relação ao teor de óleo extraído também pode estar relacionado a estrutura bromatológica do grão de DDGS. No caso do hexano, tem-se uma relação linear, entre o tamanho da partícula e o teor de óleo extraído, com R^2 de 0,976, enquanto que para o etanol, o R^2 obtido foi de 0,923, desviando da linearidade a partir do tamanho de partícula média de 855 μm

e indicando extração próxima ao equilíbrio. A partir dessa granulometria, a diminuição do tamanho do grão tem efeito brando no aumento do teor de lipídios. Esse efeito pode ser devido ao gérmen de milho, estrutura que contém maior teor de óleo no grão, e que pode ter se separado do endosperma e pericarpo neste tamanho de partícula, sendo um diferencial na interação óleo/solvente (PAES, 2006). O último ponto para a extração com etanol propiciou o maior teor de lipídios, porém, apenas 2,3% da massa total do grão estavam contidos naquela granulometria – Figura 21 – sendo necessário realizar etapas de moagem para obter tal tamanho de particulado. Pensando no processo, esse ganho em óleo com o etanol não justifica uma etapa adicional de moagem.

A partir dos dados obtidos da Figura 22, fez-se duas rotas distintas para as análises posteriores. O grão extraído com hexano foi moído até diâmetro de $375\mu\text{m}$ visando aumentar a eficiência de extração, diferente da rota etanólica em que não se fez a moagem, uma vez que em tamanho de partícula abaixo de $855\mu\text{m}$, não tem-se aumento considerável de lipídios. Vale destacar que o diâmetro médio de Sauter obtido do DDGS foi de $709\mu\text{m}$, dentro da faixa com menor eficiência extrativa.

5.2.1.2. Variação do teor de lipídios com a razão soluto/solvente

Na Figura 23, é mostrada a variação de lipídios com a razão soluto (massa em DDGS) /solvente em massa. Os ensaios foram realizados nas razões soluto/solvente de 1/2; 1/4; 1/6 e 1/8.

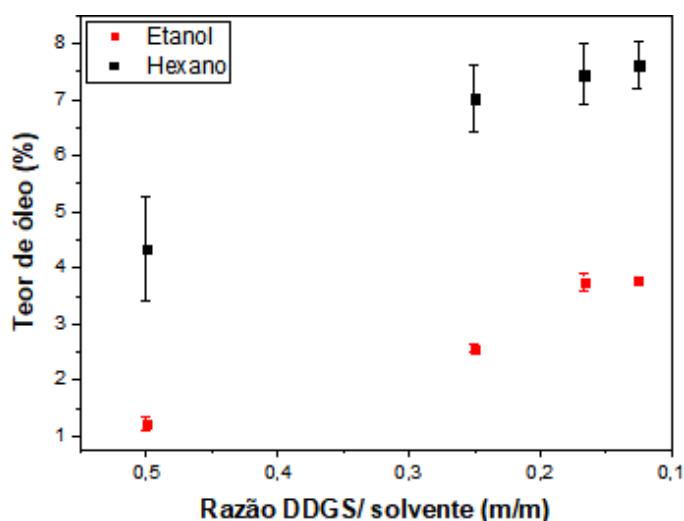


Figura 23 - Variação de lipídios com a razão DDGS/solvente [Autor, 2022]

É observado que a razão soluto/solvente interfere no teor de óleo extraído, utilizando ambos os solventes hexano e etanol. Comparando-os, é visto que em todos os ensaios variando essa razão, o hexano proporcionou um teor de lipídios pelo menos 100% maior quando comparado ao etanol. A natureza apolar do hexano confere-lhe maior facilidade na transferência de massa do soluto (triglicerídeo) para o solvente comparando-o ao etanol, que tem parte apolar e polar (-OH).

Em ambos os casos, o comportamento extrativo variando a razão soluto/solvente é semelhante: no início, em uma razão de $\frac{1}{2}$ tem-se baixa extração de triglicerídeos, devido à baixa quantidade de solvente. Diminuindo essa relação o rendimento de extração é maior, até a proporção de $\frac{1}{6}$, onde tanto para o hexano quanto para o etanol tem-se condições próximas ao equilíbrio de transferência de massa. Abaixo dessa proporção, como na razão $\frac{1}{8}$, não se tem maiores rendimentos. No ensaio com hexano na razão $\frac{1}{2}$ foi gerado considerável erro como visto na Figura 23, e isto está atrelado a baixa razão DDGS/ solvente, que ocasionou dificuldade na separação do óleo dissolvido no solvente do grão, na filtração à vácuo. Em todos os ensaios, fixou-se a agitação do shaker em 200rpm, pois a agitação interfere na turbulência do sistema, aumentando a transferência de massa convectiva do óleo da superfície para o solvente e conseqüentemente, favorecendo uma melhor extração (GEANKOPLUS, 1993).

Na Figura 24, é mostrado o ganho de rendimento em porcentagem - curva de eficiência de extração - com o aumento do teor de solvente para ambos os casos.

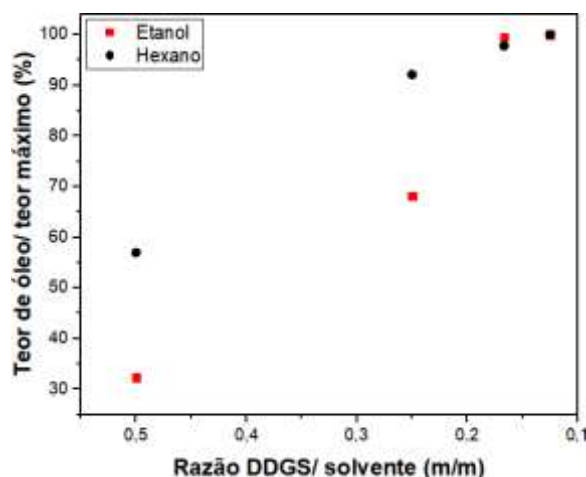


Figura 24 - Curva da eficiência de extração que relaciona o aumento do teor de lipídios com o incremento de solvente [Autor, 2022]

Da Figura 24, é visto que na razão de 1/6 (0,166), foi a condição ótima para o etanol, pois em um menor volume de solvente, obteve-se cerca de 99,6% do teor de óleo obtido na razão 1/8. Para o hexano, a razão 1/6 não foi a que proporcionou maior teor de extração, ainda assim, foi a que possibilitou a maior eficiência: o pequeno ganho em lipídios na razão 1/8 quando comparado à 1/6 não justifica o aumento de solvente necessário para tal ganho. Para ambos os solventes, escolheu-se a razão de 1/6 para dar seguimento as análises.

5.2.1.3. Variação de lipídios com o tempo de extração

Na Figura 25, é mostrada a variação do teor de lipídios com o tempo de extração, compreendido entre 2 e 24 horas.

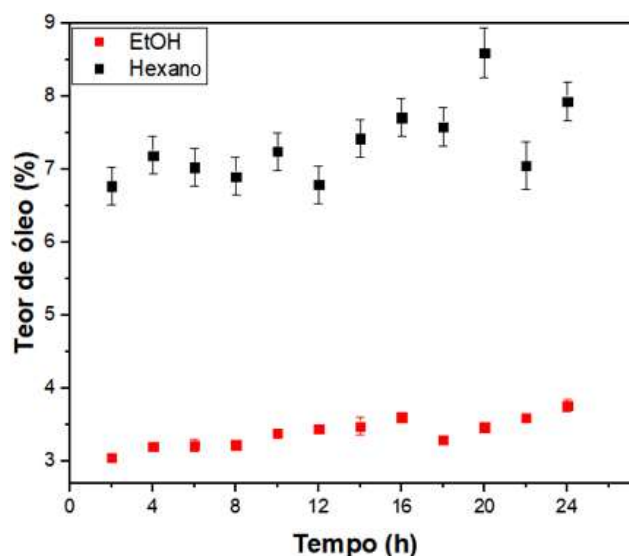


Figura 25 - Variação de lipídios com o tempo de extração [Autor, 2022]

Da Figura 25, é visto que o tempo de extração tem pouca influência no teor de óleo extraído. Tanto para o hexano quanto para o etanol, não há aumento considerável de lipídios com o tempo para justificar elevados períodos de extração. Isso indica que os solventes extraem os lipídios em pequenos períodos de tempo, – até mesmo abaixo de 2h - indicando que a taxa de transferência de massa do óleo para o solvente é alta.

No caso do hexano, a extração em 4 horas permitiu rendimento de $7,2 \pm 0,26\%$. Esse valor é cerca de 10,3% menor quando comparado aos $7,9 \pm 0,3\%$ obtido no tempo de 24 horas. Contudo, pensando em ganho em rendimento de óleo em função do tempo de extração, o valor de 7.2% foi obtido em um tempo seis vezes

menor e, ainda que houvesse tempo morto no processo, seria possível realizar mais ensaios em menor tempo.

Dos ensaios cinéticos com etanol, é observado que o caráter polar do solvente propicia um rendimento menor de lipídios quando comparado com hexano ao longo do tempo. Além disso, é visto que em momento algum os valores obtidos com etanol foram próximos aos do hexano, indicando que a transferência de massa não é o fator limitante do processo de extração e sim a polaridade do solvente. Com etanol no tempo de 4 horas, obteve-se $3,3 \pm 0,04\%$ de teor de lipídios. Esse valor é 17,3% menor quando comparado a $3,76 \pm 0,08\%$, obtido no tempo de 24 horas. Contudo, valendo-se do mesmo caso do hexano, esse valor é obtido em um tempo seis vezes menor. Em ambos os casos, optou-se no tempo de 4 horas para dar seguimento as análises de extração.

5.2.1.4 Variação de lipídios com a temperatura

Na Figura 26, é mostrado a variação de lipídios com a temperatura de extração.

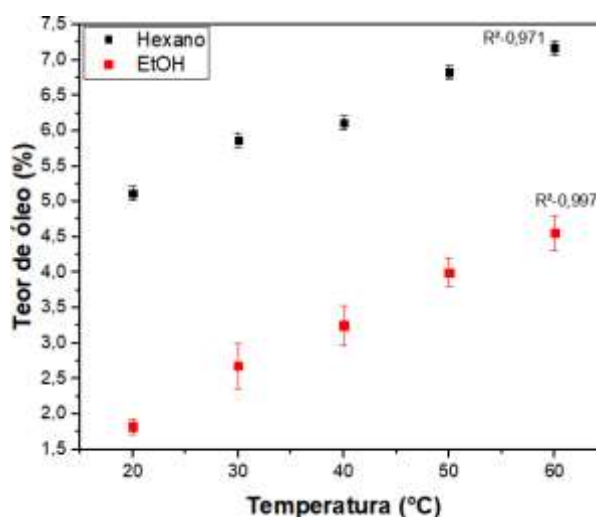


Figura 26 - Variação de lipídios com a temperatura [Autor, 2022]

A temperatura é um parâmetro que tem relação linear com o teor de lipídios, tanto utilizando hexano ou etanol como solvente. Tal relação pode ser vista através dos coeficientes de correlação obtidos de ajustes lineares para ambos os dados. Não foi possível realizar ensaios em temperaturas maiores que 60°C pois a temperatura de ebulição do hexano a pressão atmosférica é 68°C e com turbulência no processo (agitação), esse valor tende a ser menor. É observado, através da Figura 20 que

extrações a frio – geralmente em temperaturas na faixa de 40°C propiciam menores rendimentos quando comparado às extrações em maiores temperaturas, sinalizando que a temperatura é uma variável importante na obtenção de maiores teores de óleo extraído do DDGS. Sutille et al. (2007) estudaram a influência que a temperatura (extração a quente e frio) tinha no rendimento de óleo extraído de grãos de soja, milho e mamona. Foi observado que em todos os ensaios as extrações a quente (soxhlet) proporcionaram maiores rendimentos de óleo extraído.

Dos ensaios de extração, para o hexano foi obtido um teor de lipídios de 7,2%, utilizando um tamanho de partícula de 375µm, razão soluto/solvente de 1:6, tempo de extração de 4 horas e temperatura de 60°C. Para o etanol, obteve-se um teor de óleo bruto de 4,6%, sem a etapa de moagem do grão (D_s de 709µm), razão soluto/solvente de 1:6, tempo de extração de 4 horas e temperatura de 60°C. Na Tabela 7, são mostradas as condições operacionais adotadas para a obtenção do óleo bruto de milho a partir do grão de DDGS, tanto para hexano quanto para etanol.

Tabela 7 - Condições operacionais de extração do óleo de milho do grão de DDGS

Condições / Solvente	Etanol	Hexano
Granulometria (µm)	709	375
Razão DDGS/solvente (m/m)	1/6	1/6
Tempo (h)	4	4
Temperatura (°C)	60	60
Teor de óleo (% do grão)	4,6	7,2

Fonte: Autor (2022)

Nesse trabalho, não foram considerados fatores econômicos e ambientais, e dentro desse contexto, a rota com hexano foi a escolhida, porque possibilitou teor de óleo bruto de milho cerca de 56,5% maior quando comparado a rota etanólica.

5.3 Caracterização do óleo de milho extraído com hexano

O óleo bruto de milho extraído do DDGS utilizando hexano como solvente nas condições descritas na Tabela 7, foi purificado para remoção de sedimentos insolúveis. Os produtos obtidos em cada etapa nesse processo estão mostrados na Figura 27. Tais etapas foram: (1) filtração da solução contendo o óleo de milho diluído em hexano (cor amarelo turvo), (2) seguido da centrifugação (amarelo transparente),

(3) evaporação do solvente no rotaevaporador e (4 e 5) novas centrifugações para separação de sedimentos insolúveis do óleo de milho (cor alaranjada).

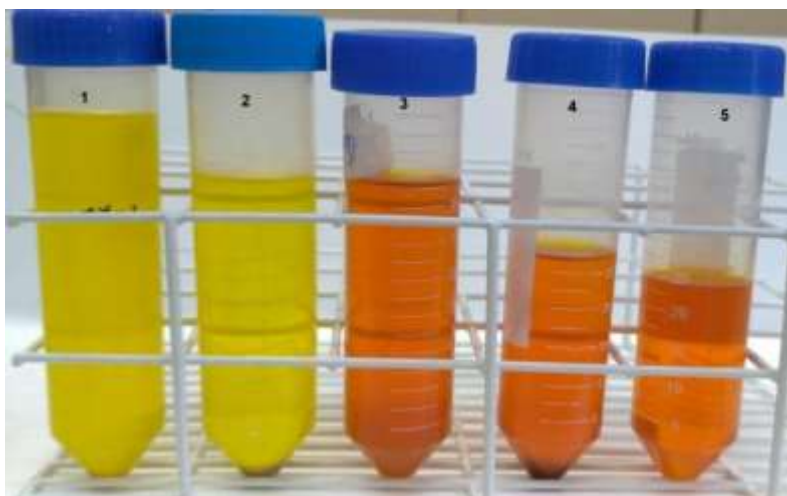


Figura 27 - Produtos obtidos nas etapas de refino do óleo de milho [Autor, 2022]

Esse óleo purificado foi caracterizado através do teor de umidade, índice de iodo, índice de saponificação, densidade, viscosidade e índice de acidez. Essas análises são necessárias para predizer a qualidade do óleo produzido, seguindo legislação da ANVISA (ANVISA, 1999). Na Tabela 8, é mostrado os resultados encontrados dos ensaios de caracterização do óleo de milho refinado, óleo este que após a extração com solvente foi filtrado e centrifugado visando a eliminação de sedimentos insolúveis. Também, é mostrado os valores máximos de cada parâmetro, segundo a ANVISA, para comercialização do óleo de milho para fins comestíveis.

Tabela 8 - Caracterização do óleo de milho extraído do DDGS

Análise	Obtido	Norma da ANVISA
Umidade (%)	0,08±0,0	0,80
<i>I. S.</i> (mg _{KOH} /g)	186,8±9,7	187-195
<i>I. I.</i> (mg _{KOH} /g)	82,6±2,8	103-126
Densidade _{20°C} (kg/m ³)	918,4±0,0	917-925
Viscosidade cinemática _{40°C} (mm ² /s)	31,8±0,0	-
<i>I. A.</i> (mg _{KOH} /g)	9,6±0,6	<1

Fonte: Autor (2022)

O objetivo desse trabalho é produzir biodiesel de milho por catálise básica alcalina, e para tal, a matéria-prima necessita de menor controle de qualidade do que

se fosse utilizado o óleo de milho para fins comestíveis. Pode-se dizer que apenas parâmetros como umidade, viscosidade, índice de acidez e densidade do óleo vegetal precisem ser monitorados com maior rigor, porque podem interferir na etapa de pré-tratamento à transesterificação básica. Contudo, estando o óleo apto a ser comercializado para fins comestíveis, o triglicerídeo estará habilitado para a produção do biocombustível. Por isso fez-se a comparação, pois não se tem limites dos parâmetros de qualidade segundo a ANP para o óleo vegetal antes da etapa de transesterificação.

Além disso, como será reportado no decorrer do trabalho, o óleo de milho tem maior viabilidade econômica em comparação ao biodiesel de milho. Como no final do trabalho serão comentadas possíveis rotas paralelas ao uso de DDGS como grão – dentre elas a comercialização do óleo refinado de milho – é necessário que o triglicerídeo esteja dentro dos parâmetros de comercialização.

Para a produção de biodiesel através de catálise básica homogênea, é necessário que o óleo contenha valores de acidez abaixo de $1 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ amostra, para que não ocorra a formação de sabão, diminuindo a eficiência no processo de transesterificação (DING; XIA; LU, 2012) (BERRIOS et al., 2010). Por causa disso, o óleo bruto produzido teve de passar por um processo de esterificação ácida antes da transesterificação.

5.3.1 Índice de acidez

O óleo de milho extraído do DDGS utilizando hexano nas condições escolhidas da Tabela 7 obteve um índice de acidez de $9.6 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$, abaixo dos $14,5 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ obtido nos ensaios de extração pelo Soxhlet (extração a quente). Pode-se inferir que a extração no shaker proporcionou menor degradação lipídica do óleo de milho quando comparada a extração a quente. Contudo, também pode-se dizer que o alto valor do *I.A.* na extração do shaker não se deve à etapa de extração, e sim pelo fato do grão de DDGS já ter sido degradado – possivelmente devido a elevadas temperaturas na etapa de secagem – na sua produção.

Winkler-Moser e Breyer (2011) realizaram um estudo que comparou a acidez do óleo de milho extraído de DDGS e da vinhaça fina – etapa anterior a produção do DDGS. Do estudo, foi visto que a acidez do DDGS foi cerca de 3 a 4 vezes maior

quando comparada ao óleo extraído da vinhaça fina, corroborando com a ideia que a acidez tende a aumentar com tratamentos térmicos. Segundo Royón; Garcia e Rosentrater (2012), é normal que o óleo extraído do DDGS contenha elevado índice de acidez quando comparado a extração do óleo de milho.

O valor do *I. A.* para o óleo de milho obtido do DDGS está bem acima do permitido, caso o intuito seja a comercialização para fins comestíveis (ANVISA, 1999). Inclusive, caso o objetivo seja a produção de biodiesel através da catálise básica alcalina, o ideal seria um óleo com acidez abaixo de $1\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ amostra (DING; XIA; LU, 2012), porque a elevada acidez promoveria a formação de sabão, diminuindo o rendimento em biodiesel na reação de transesterificação. Okoro; Iwuajoku e Sanni (2020) produziram éster de ácido graxo através de óleo pirolítico extraído de pneus. No estudo, até mesmo o óleo extraído após a etapa de esterificação, continha elevada acidez -próxima a $3\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ amostra- que não foi um impedimento para a produção de biodiesel através da catálise básica alcalina. Entretanto, a transesterificação para aquele estudo teve um rendimento em biodiesel de 56,8%, bem abaixo do esperado para transesterificação básica, geralmente entorno de 95%. Em um ensaio paralelo a este estudo, com o óleo de milho obtido de DDGS que continha elevada acidez, de $14,5\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$, foi possível produzir biodiesel por catálise básica alcalina utilizando metanol como agente transesterificante e hidróxido de sódio como catalisador. Contudo, após 2 semanas houve a formação de sedimentos insolúveis, como a formação de glicerina e sais dissolvidos, revelando a má qualidade do biodiesel produzido.

5.3.2 Índice de iodo

O índice de iodo estima o grau de insaturação de ácidos graxos em óleos e gorduras. Os ácidos graxos que contém ligações dupla carbono-carbono reagem com o iodo absorvendo-o, portanto quanto mais insaturado o óleo ou gordura estiver, maior será o valor de iodo (MELO, 2010) (ALMEIDA, 2015). Lipídios obtidos de diferentes matrizes (milho, soja, canola, arroz) possuem diferentes insaturações em sua estrutura química, possibilitando através dessa análise, a identificação de cada matriz oleaginosa, bem como de adulterações grosseiras em lipídios (CODEX ALIMENTARUS COMMISSION, 1993). Valores elevados do índice de iodo são um

indicativo de degradação de óleos e gorduras, causadas por termo-oxidação ou por ataque de radicais livres (CANDEIA, 2009).

O valor encontrado nesse trabalho foi de $82,6 \pm 2,8 \text{ g}_{\text{I}_2}/\text{g}_{\text{amostra}}$. Segundo a legislação da ANVISA, o limite do índice de iodo para óleo de milho refinado através do método de Wijs varia entre 103 e $126 \text{ g}_{\text{I}_2}/\text{g}_{\text{amostra}}$ (ANVISA, 1999). Comparando com o padrão estipulado pela ANVISA, o valor encontrado está abaixo do limite inferior, indicando baixa insaturação de ácidos graxos presente no óleo vegetal. Esse menor teor de ácidos graxos insaturados está em concordância com os resultados obtidos no GC-MS para os ésteres metílicos nesse trabalho. Shimamoto; Aricetti e Tubino (2016) obtiveram um valor de iodo de $115,7 \pm 1,0 \text{ g}_{\text{I}_2}/\text{g}_{\text{amostra}}$ para o óleo de milho usando um método de titulação diferente, sem o uso do reagente de Wijs.

5.3.3 Índice de saponificação

O índice de saponificação expressa a quantidade de base necessária para neutralizar uma definida quantidade de ácidos graxos (VIEIRA, 2018). Essa análise serve como um indicativo da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular. Isso ocorre porque ácidos graxos de baixo peso molecular requerem mais base para saponificar, sendo assim, o índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos (ALMEIDA, 2015), servindo como um indicador de possíveis fraudes e adulterações presentes no óleo vegetal (MORETTO; KUSLOSKI; GONZAGA, 2002).

O óleo de milho extraído do DDGS obteve um índice de saponificação de $186,8 \pm 9,7 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$. Tal valor está de acordo com o estipulado para o óleo de milho refinado segundo a ANVISA, que é de 187 a $195 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ de amostra (ANVISA, 1999).

5.3.4 Umidade

O óleo de milho continha 0,077% de umidade, ou 99,92% de massa em base seca, estando dentro do ideal para um óleo vegetal que é um teor de umidade de 0,8% (MAPA, 2006). Elevada umidade promove a hidrólise de óleos, mudando a composição química através da formação de ácidos graxos livres, monoacilglicerol e

diacilglicerois, além de promover um aumento da acidez (FREIRE; MANCINI-FILHO; FERREIRA, 2013).

5.3.5 Densidade

A densidade encontrada para o óleo de milho foi de $918,4 \pm 0,0 \text{kg/m}^3$. Esse valor é acima do reportado por Reyes-Garcia e Iglesias-Silva (2017) e Sahasrabudhe et al. (2017), que obtiveram para o óleo de milho, $915,6$ e $915,3 \text{kg/m}^3$, respectivamente. A norma da ANVISA diz que o valor da densidade à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ para óleo comercial de milho deve estar entre 917 e 925kg/m^3 (ANVISA, 1999), corroborando com o resultado encontrado nesse trabalho.

5.3.6 Viscosidade cinemática

A viscosidade dinâmica obtida para o óleo de milho nesse trabalho foi de $31,6 \pm 0,08 \text{ mPa.s}$, e a cinemática, de $34,9 \pm 0,09 \text{ mm}^2/\text{s}$. Brock et al. (2008) obtiveram, para óleo de milho comercial na temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$, uma viscosidade dinâmica de $32,3 \text{ mPa.s}$. Sahasrabudhe et al. (2017) encontraram na mesma temperatura, uma viscosidade dinâmica de $34,5 \pm 0,6 \text{ mPa.s}$. Fasina e Colley (2008) em seu estudo com doze diferentes óleos vegetais, perceberam que a viscosidade tem relação exponencial de decaimento com o aumento da temperatura.

Quando comparado a viscosidade do óleo produzido nesse trabalho com o limite imposto pela ANP para comercialização de biocombustível – de 3 a $6 \text{ mm}^2/\text{s}$ (ANP, 2014), é inegável a necessidade da diminuição da viscosidade do óleo produzido – através da transesterificação – para que o biocombustível possa ser utilizado em motores ciclo diesel sem propiciar a formação de depósitos e pobre atomização do combustível no motor (ZARE; KHOSHSIMA; ZARENEZHAD, 2020) (FERRARI. OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

5.4 BIODIESEL

5.4.1 Identificação e quantificação dos ésteres (GC-MS)

Na Figura 28 é mostrado o cromatograma referente aos ésteres metílicos produzidos através das duas etapas de esterificação ácida, seguida da transesterificação básica alcalina.

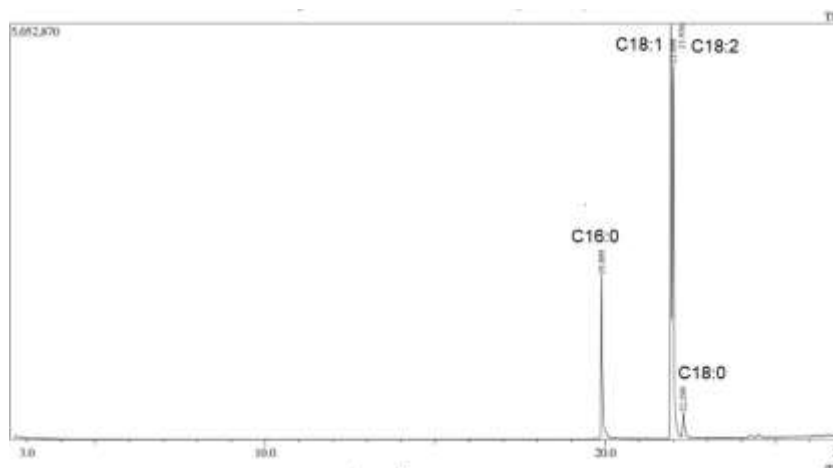


Figura 28 - Cromatograma referente ao biodiesel produzido nesse trabalho[Autor, 2022]

Na Tabela 9 é mostrada a composição de ésteres metílicos de ácido graxo obtidos através do ensaio no GC-MS. Foi obtido um teor em ésteres metílicos de 99,81%.

Tabela 9 - Composição de ácido graxo do *FAME*

Éster de ácido graxo	Composição (%)
Ácido Palmítico(C16:0)	17,48
Ácido esteárico (C18:0)	3,35
Ácido oleico (C18:1)	39,83
Ácido linolêico (C18:2)	39,16
1-Dodecanol*	0,19
Conversão (%)	99,81

*Interferente na coluna cromatográfica
Fonte: Autor (2022)

Através da Tabela 9, é possível notar a predominância de ácido palmítico, oleico e linoleico, que são os principais constituintes no óleo de milho (GHAZANI; MARANGONI, 2016). Sobre o 1-dodecanol obtido, possivelmente é um interferente presente na coluna cromatográfica.

Quanto a composição do *FAME*, é visto uma predominância de ácidos graxos insaturados – que possuem pelo menos uma dupla ligação carbono-carbono em sua estrutura química. MOREAU et al. (2011) obtiveram os mesmos constituintes presentes no óleo de milho extraído do DDGS, ácido graxo palmítico, esteárico, oleico, linoleico, além do ácido linolênico. No estudo, os maiores constituintes presentes no *FAME* eram ácidos oleico e linoleico, corroborando com os resultados obtidos nesse trabalho. Em outro estudo com biodiesel produzido através do óleo de milho de DDGS, os mesmos componentes foram identificados, além do ácido araquidônico (WINKLER-MOSER; BREYER, 2011). Essa diferença na composição de ácidos graxos pode estar ligada ao grão de milho, que tem diferentes espécies, sendo que cada uma tem sua particularidade bromatológica.

Nesse trabalho, o *FAME* transesterificado continha 79% de ácidos graxos insaturados e 20,8% de ácidos graxos saturados. Quando comparado a literatura, o *FAME* produzido possui maior percentual de ácidos graxos saturados (WINKLER-MOSER; BREYER, 2011) (MOREAU et al., 2010). Ácidos graxos saturados presentes em óleos vegetais são um indicativo de qualidade e de resistência a degradação oxidativa, porque ácidos graxos insaturados, devido a dupla ligação na estrutura química, são mais suscetíveis a oxidação lipídica (ARAÚJO, 2011), reação entre o oxigênio e ácidos graxos insaturados. Essa menor relação de ácidos graxos insaturados/saturados obtidos nesse trabalho quando comparado a MOREAU et al. (2010) deve estar relacionada com a etapa de extração do óleo de milho, porque ao contrário dos processos mencionados na literatura que utilizaram o extrator soxhlet, fez-se a extração em menores temperaturas -extração a frio- em um shaker.

5.4.2 índice de acidez (I.A.)

A quantificação do índice de acidez ocorreu em dois momentos distintos para a produção do *FAME*. Primeiro, mediu-se a acidez do óleo de milho após as duas etapas de esterificação, porque de um estudo realizado por PARK et al. (2010), foi

visto que duas esterificações em sequência possibilitam uma diminuição no índice de acidez quando comparada a uma única etapa de esterificação. Após a segunda esterificação, o óleo de milho continha uma acidez de $0,91 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$, tal valor indica que a acidez presente no óleo não prejudicaria a formação de biodiesel na etapa de transesterificação. Geralmente, o limite máximo permitido para utilização de triglicerídeos na transesterificação básica alcalina é de $1,0 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$.

Por fim, mediu-se o I. A. do biodiesel produzido após a purificação do mesmo no rotaevaporador. Foi obtido um I. A. de $0,29 \pm 0,02 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$. Esse valor está dentro do limite permitido para a comercialização de biodiesel segundo normas da ANP para esse parâmetro (ANP, 2014).

Ciftci e Temelli (2014) produziram biodiesel metílico através de catálise enzimática utilizando óleo de milho extraído do grão de DDGS. No trabalho, foi feita extração supercrítica para obtenção de lipídios, utilizando CO_2 como fluido do processo. Foi obtido um biodiesel com I. A. de $3,82 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$, acima do permitido pelas normas da ASTM. Esse elevado valor de acidez ocorreu porque não foi feito um refino do óleo extraído. Caso no trabalho fosse realizada a transesterificação por catálise básica – mais usual e barata – seria necessário tal pré-tratamento para impedir a formação de sais de sódio, além de uma má separação entre biodiesel e glicerina. Contudo, como foi produzido biodiesel por catálise enzimática, não houve problemas na conversão em ésteres de ácido graxo. Ainda assim, para esse parâmetro, o biodiesel produzido estaria inapto a ser comercializado, necessitando uma modificação no processo.

5.4.3 Densidade

Foi obtido um biodiesel com uma densidade de $882,2 \pm 0,05 \text{ kg}/\text{m}^3$ na temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. O valor da densidade encontrado está dentro do limite para a comercialização do *FAME*, que varia entre $850\text{-}900 \text{ kg}/\text{m}^3$. Ciftci e Temelli (2014) obtiveram um biodiesel de milho metílico a partir do grão de DDGS com densidade de $871 \text{ kg}/\text{m}^3$, enquanto que El Boulifi et al. (2009) encontraram um valor de $865 \text{ kg}/\text{m}^3$. Para os ensaios, ambos realizaram a medição a $15 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo um fator que acabou modificando o valor de tal propriedade, uma vez que a densidade tem relação linear

com a temperatura, como será mostrado na Figura 23. Na Figura 29, é mostrado o perfil da densidade com o aumento da temperatura, variando entre 20 a 90°C.

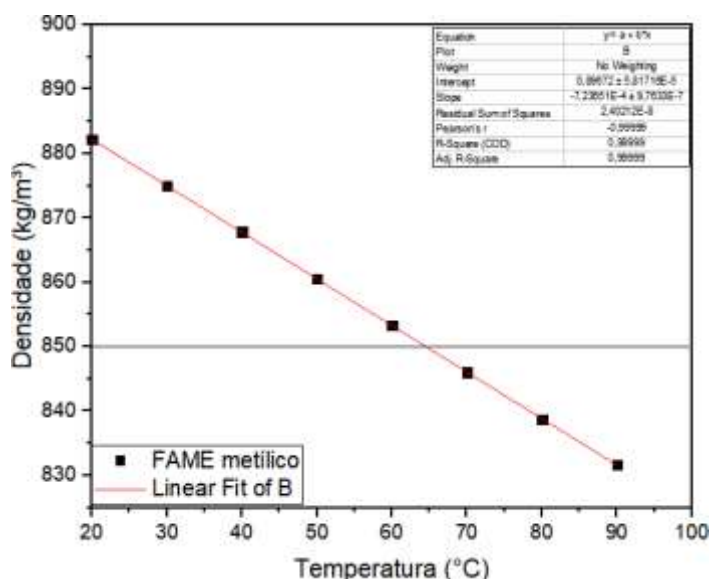


Figura 10 - Variação da densidade com a temperatura [Autor, 2022]

É visto da Figura 29, uma relação linear entre a densidade e a temperatura, salientada pelo R^2 de 0,999. À medida que se aumenta a temperatura do *FAME*, a sua densidade diminui de forma proporcional. Na Figura 29, também é mostrado uma reta horizontal em 850 kg/m^3 , que representa o limite inferior mínimo que o biodiesel deve ter nesse parâmetro. Logo, é observado que para a densidade, o biodiesel produzido está dentro do permitido até a temperatura de 60°C , podendo o mesmo ser armazenado em temperaturas maiores que a ambiente que não prejudicaria sua qualidade.

5.4.4 Viscosidade cinemática

Para o biodiesel produzido, foi encontrado uma viscosidade cinemática, na temperatura de 40°C , de $4,49 \pm 0,01 \text{ mm}^2/\text{s}$. Tal valor está dentro do limite estipulado pela ANP para comercialização do biocombustível, entre 3 e $6 \text{ mm}^2/\text{s}$ (ANP, 2014). Quando comparada a viscosidade do óleo de milho extraído do DDGS, é inegável a diferença na diminuição da viscosidade após a reação de transesterificação, passando de $34,9 \pm 0,09$ para $4,49 \pm 0,01 \text{ mm}^2/\text{s}$. Na reação de transesterificação, a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos ou etílicos diminui a viscosidade por aproximadamente 8 vezes, além de reduzir o peso molecular do óleo por cerca de 3

vezes (DEMIRBAS, 2009). Como já mencionado nesse trabalho, a viscosidade possivelmente é o principal fator para que seja necessária a reação de transesterificação e não ocorra a inserção do óleo vegetal cru em motores ciclo diesel, uma vez que promove a formação de depósitos e pobre atomização do combustível no motor (ZARE; KHOSHSIMA; ZARENEZHAD, 2020) (FERRARI. OLIVEIRA; SCABIO, 2005). A Figura 30 mostra o perfil da viscosidade cinemática com a temperatura.

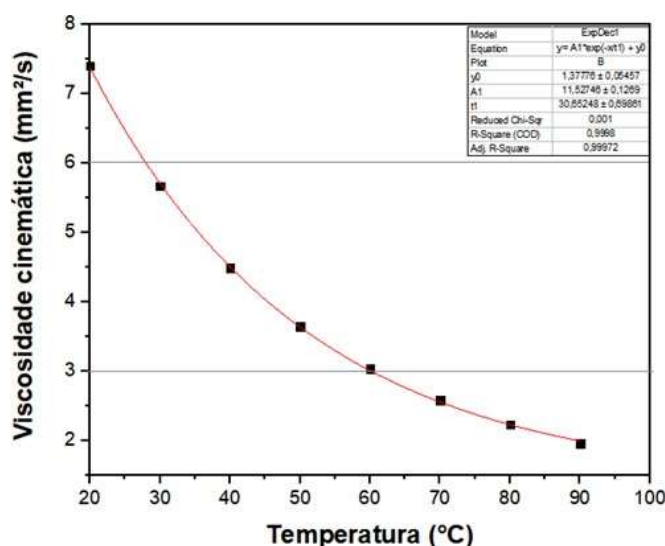


Figura 30 - Variação da viscosidade cinemática com a temperatura [Autor, 2022]

Ainda que o viscosímetro digital utilizado no experimento tenha como limite uma temperatura de 90°C, que acaba impossibilitando a saturação da viscosidade com o aumento da temperatura, é possível notar uma tendência de decaimento exponencial entre a viscosidade e a temperatura, observada pelo coeficiente de correlação (R^2) de 0,999 obtido de um ajuste exponencial de decaimento representado pela Equação 10.

$$y = A_1 \cdot e^{\frac{-x}{t_1}} + y_0 \quad (10)$$

As retas paralelas em vermelho na Figura 30 referem-se aos limites inferior e superior da ANP para a viscosidade cinemática, entre 3 e 6 mm²/s, indicando que até a temperatura de 60 °C, o *FAME* estava dentro do adequado para este parâmetro.

Saini; Gupta e Shankar (2019) obtiveram um biodiesel metílico com viscosidade cinemática de 4,31mm²/s. O óleo de milho utilizado era comercial e a reação de

transesterificação aconteceu utilizando NaOH como catalisador. El Boulifi et al. (2010) também produziram biodiesel metílico por catálise homogênea básica utilizando óleo comercial de milho como matéria-prima. O *FAME* produzido por eles continha uma viscosidade cinemática de 4,14mm²/s. Ciftci e Temelli (2014) produziu biodiesel metílico através de catálise enzimática utilizando óleo de milho extraído do grão de DDGS e obteve um biodiesel com viscosidade cinemática de 6,24mm²/s, acima do permitido pelas normas da ASTM. Segundo autor, essa viscosidade acima do ideal se deve a uma conversão incompleta em ésteres de ácido graxo e a formação de intermediários, como monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos.

5.4.5 Análise termogravimétrica

Na Figura 31, são apresentadas as curvas termogravimétricas do óleo de milho extraído do DDGS, dos óleos de milho após a 1ª e a 2ª esterificação, e do biodiesel produzido.

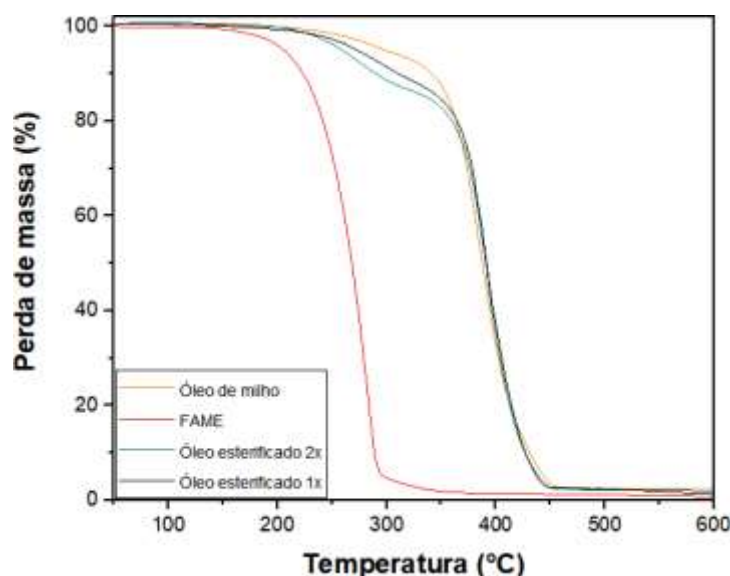


Figura 31 - Termogramas das amostras do óleo de milho, do óleo esterificado e do biodiesel metílico [Autor, 2022]

É visto da Figura 31 que o biodiesel metílico apresenta perfil de perda de massa com a temperatura semelhante ao óleo de milho, exceto pelo início da perda de massa: o biodiesel apresenta menores temperaturas iniciais de degradação quando comparado ao óleo de milho, e isso acontece pois os ésteres (mético de ácido graxo) diferentemente dos ácidos graxos, não apresentam ligações de hidrogênio intermoleculares, diminuindo assim o ponto de ebulição da substância (MARINHO, 2012). Quanto maior a cadeia carbônica, mais energia é necessária para

a mudança de estado da substância, sendo essa relação geralmente proporcional (OLIVEIRA, 2021).

Outro aspecto importante sobre a estabilidade térmica de óleos e do biodiesel está no grau de insaturações presentes na molécula. Quanto mais insaturações, menor é a estabilidade térmica e conseqüentemente, menor temperatura de ebulição (YADAV; SINGH; SHARMA, 2017). Da Figura 31 também é notado que os óleos esterificados tem perda de massa diferente do óleo de milho bruto. Isso indica que nas esterificações, parte dos triglicerídeos e possivelmente ácidos graxos livres são convertidos em ésteres de ácido graxo.

CHAND et al. (2009) obtiveram curvas termogravimétricas de óleo de soja e biodiesel de soja com apenas uma etapa de perda de massa -comportamento semelhante ao óleo de milho e biodiesel desse estudo. Eles também analisaram termicamente uma blenda composta de 75/25 (%biodiesel/%óleo) que proporcionou um termograma com duas etapas de perda de massa, sendo a segunda, proporcional a composição do óleo na blenda. Batista (2016) obteve comportamento semelhante, sendo que a adição de óleo de algodão na forma de blends promoveu duas etapas de perda de massas nos termogramas, sendo a segunda, proporcional a quantidade de óleo acrescentado.

Partindo desse pressuposto, é visto duas fases nas amostras de óleo de milho esterificadas, sendo a primeira referente a perda de massa dos ésteres e a segunda, referente aos ácidos graxos. Assumindo tal afirmação, e com o auxílio da derivada dessas curvas (DTG) foi possível quantificar o teor de ésteres de ácido graxo para cada amostra. O óleo de milho esterificado possui uma conversão em ésteres de aproximadamente 13,0%, enquanto o óleo de milho esterificado duas vezes possui uma conversão de aproximadamente 14,9%, indicando que na etapa de esterificação, além da conversão de ácidos graxos em ésteres, os ácidos graxos livres presentes no óleo são transformados em ésteres de ácido graxo, como pode ser visto pelo aumento da perda de massa referente ao primeiro pico. Além disso, pode-se inferir que após a primeira esterificação, o óleo de milho ainda continha AGL. Isso corrobora com o fato de que após a primeira esterificação, o índice de acidez do óleo era acima de $1\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$, indicando ainda a presença de AGL e a necessidade da segunda esterificação.

Sobre o *FAME*, assumindo tal preposição, foi obtido uma conversão em ésteres de ácido graxo de cerca de 96,1%. O valor encontrado é abaixo do estipulado pela ANP para teor de ésteres, de 96,5% (ANP, 2014). Os outros constituintes presentes no *FAME* possivelmente sejam intermediários que não reagiram completamente, como mono e diglicerídeos.

Visando estudar a reação de transesterificação, foram feitos ensaios variando o tempo da reação, de 2, 4, 6 e 8 horas. O objetivo era saber se maiores tempos de reação promoveriam maiores rendimentos em *FAME*. Vale frisar que os outros parâmetros como razão óleo/metanol, agitação e massa de catalisador foram os mesmos. A Figura 32 mostra os resultados obtidos para a obtenção do teor de ésteres por análise termogravimétrica variando o tempo de transesterificação.

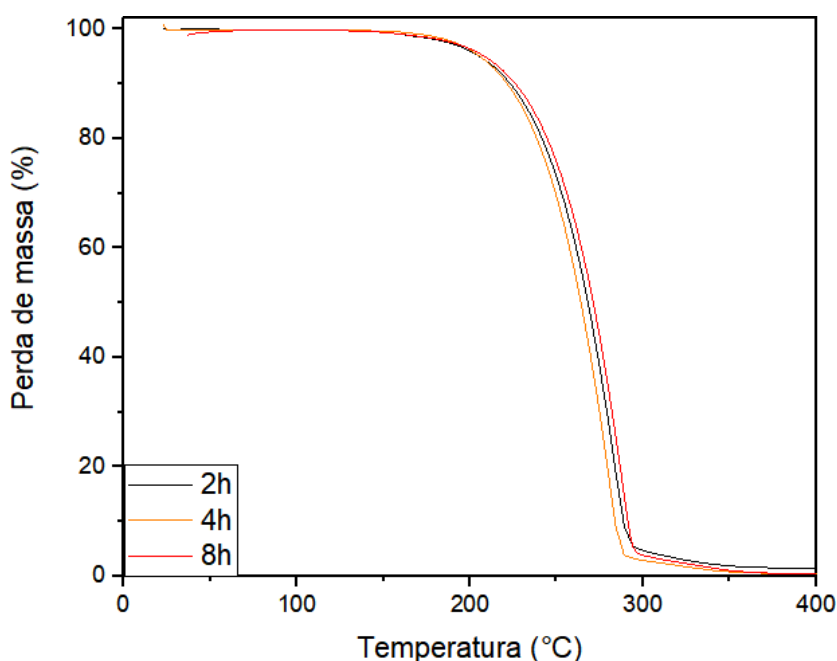


Figura 32 - Termogramas de *FAME*s nos tempos de 2, 4 e 8h [Autor, 2022]

É difícil distinguir o teor em ésteres entre os ensaios cinéticos através da Figura 32. Por isso, fez-se a derivada da TG para ambos os ensaios e obteve-se o teor de ésteres através da quantificação da área pela integral entre o pico referente aos ésteres pela área total do ensaio (de 100 a 600°C). Na Figura 33, é possível observar a derivada da TG e os picos utilizados para quantificação do teor de ésteres.

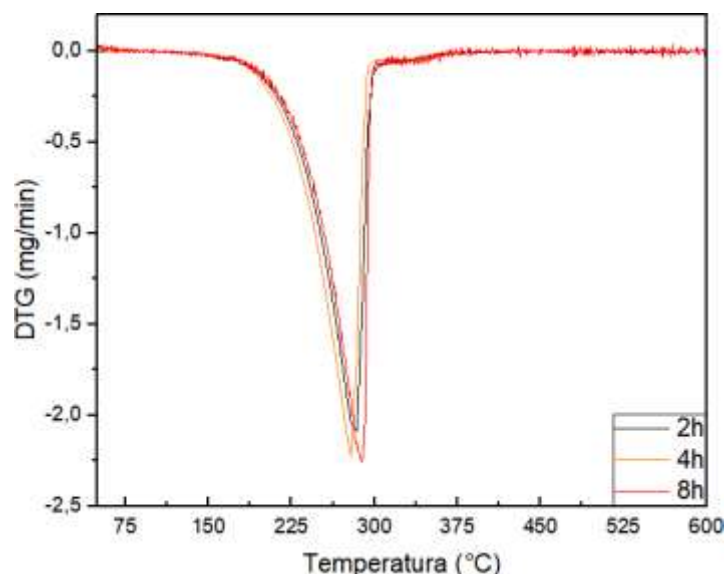


Figura 33 - DTG das amostras de biodiesel variando o tempo de ensaio [Autor, 2022]

Tendo os picos obtidos da derivada da TG, foi possível quantificá-los através da área de cada pico pela área total do ensaio. Foi obtido para o tempo de 2, 4 e 8 horas conversões em ésteres de (96,1%), (97,4%) e (96,4%), respectivamente. Pode-se dizer, dos resultados obtidos, que o tempo de transesterificação não proporcionou grandes diferenças na conversão em biodiesel. Isso pode ser pelo fato de que a proporção de NaOH, de 0,5% (m/m), seja a de equilíbrio termodinâmico para o processo, implicando em uma saturação na conversão. Além disso, no tempo de 4 horas foi obtido um valor em ésteres maior do que no tempo de 8 horas, isso pode estar relacionado ao ensaio termogravimétrico, porque como pode ser visto na Figura 26, o ensaio a 8 horas proporcionou ruídos que podem interferir na quantificação da área pela integral, enquanto que nos outros ensaios não houve esse problema. Em todo caso, é visto que a partir do tempo de 4 horas de transesterificação o biodiesel tem conversão satisfatória, dentro dos limites pela (ANP, 2014).

5.4.6 Análise FTIR

Na Figura 34, é mostrado os espectros no Infravermelho por Transformada de Fourier das amostras do óleo de milho, do óleo esterificado uma vez, do óleo esterificado duas vezes e do biodiesel metílico.

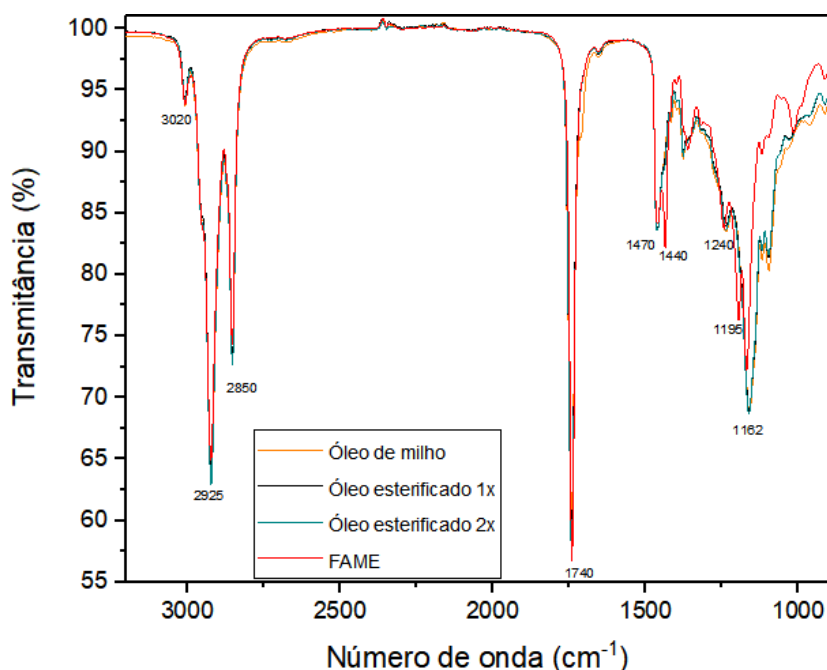


Figura 34 - Espectro no FTIR para o óleo de milho, óleo esterificado uma e duas vezes e biodiesel metílico [Autor, 2022]

Os espectros das amostras do óleo de milho, dos óleos esterificados e do biodiesel, mostrados na Figura 34, possuem grande semelhanças nas vibrações das bandas, devido as longas cadeias de ácido graxo que compõem tais substâncias (YADAV; SINGH; SHIRMA, 2017). Vibrações detectadas para ambos os espectros dos ácidos graxos foram: forte absorção em número de onda de $\sim 3020\text{cm}^{-1}$, indicando estiramento $=\text{C-H}$; vibrações em $\sim 2925\text{cm}^{-1}$ e 2850cm^{-1} , atribuídos a ligações simples $-\text{C-H}$; forte vibrações $-\text{C=O}$ referente a carbonila de éster em 1740cm^{-1} ; assinatura em $\sim 1470\text{cm}^{-1}$ atribuída a ligação $-\text{C-H}$; ligação simples carbono-carbono $-\text{C-C}$ em 1240cm^{-1} ; vibração em 1162cm^{-1} referente a ligação simples C-O-C e estiramento C-C-H em 722cm^{-1} (YADAV; SINGH; SHIRMA, 2017).

Contudo, na faixa de $1500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, conhecido como a região de impressão digital do biodiesel, é onde estão observadas as diferenças do mesmo para seu precursor (LASKAR et al. 2018). Na Figura 35, é mostrado a região de impressão digital do biodiesel, em que pode ser distinguido estiramentos característicos para ésteres de ácido graxo.

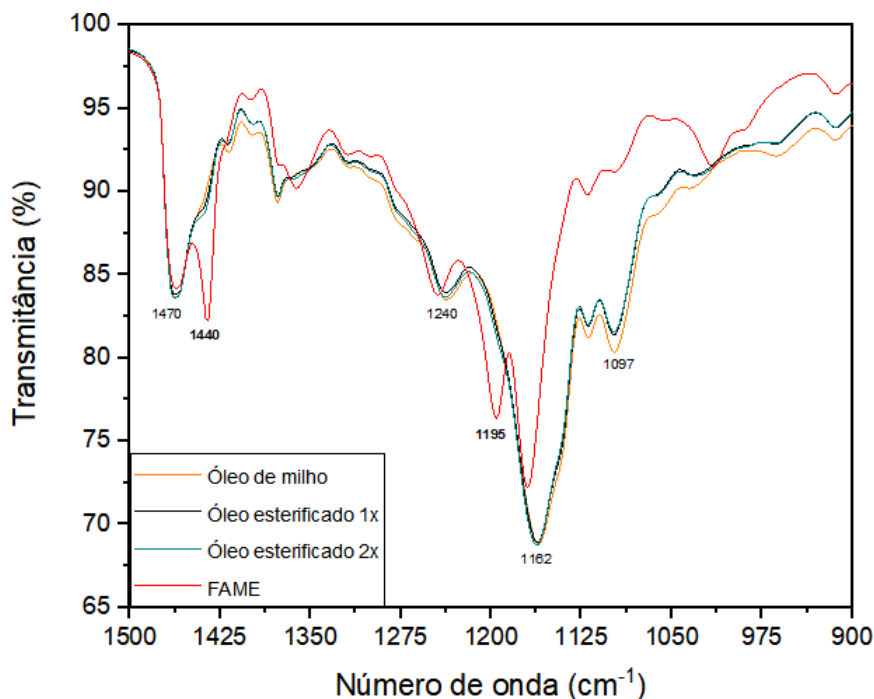


Figura 35 - Região de impressão digital no FTIR - ATR para ácidos graxos [Autor, 2022]

O *FAME* (éster metílico de ácido graxo), além dos picos característicos presentes nas amostras de óleo de milho e óleo esterificado, possui dois picos que estão ausentes nas outras amostras, picos estes com absorções em número de onda de $\sim 1440\text{cm}^{-1}$ e 1195cm^{-1} , atribuídos a vibração assimétrica de carbono metílico-hidrogênio $-\text{CH}_3$ e ao estiramento $-\text{O}-\text{CH}_3$ característico do grupo éster, respectivamente, que indicam a transformação do triglicerídeo em biodiesel (YADAV; SINGH; SHIRMA, 2017) (LASKAR et al., 2018) (WEMBABAZI et al., 2015). Além disso, em $\sim 1097\text{cm}^{-1}$ é visto estiramentos $-\text{C}-\text{O}$, característico de álcool secundário, para as amostras de óleo de milho e para amostras dos óleos esterificados e que sinalizam a possibilidade de monoglicerídeos como constituintes em tais amostras. Esse estiramento foi ausente no *FAME*, excluindo a possibilidade de tal intermediário estar presente no biocombustível.

Na figura 36 é mostrado os resultados obtidos para os ensaios variando o tempo da reação de transesterificação, compreendido entre 2, 4, 6 e 8 horas. É mostrado apenas o espectro de impressão digital do *FAME* no infravermelho, pois não é visto diferenças entre as amostras.

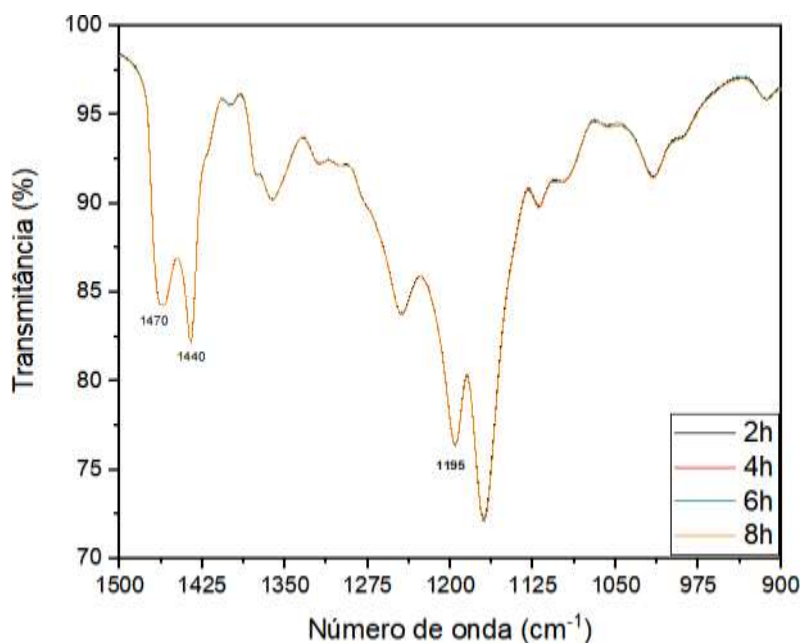


Figura 36 - Espectro no IV para amostras de *FAME* no tempo de 2, 4, 6 e 8h [Autor, 2022]

Da Figura 36, pode-se dizer que não houve diferenças de composição entre as amostras de biodiesel nos tempos de 2, 4, 6 e 8 horas. Uma das possibilidades para o perfil semelhante entre as amostras é de que a proporção de NaOH utilizado no ensaio (0,5% $m_{\text{NaOH}}/m_{\text{óleo}}$) fez com que logo no tempo de 2 horas fosse obtido o equilíbrio termodinâmico, fazendo com que um aumento no tempo de reação não proporcionasse maiores rendimentos em ésteres de ácido graxo. Diante dessa suposição, e com os resultados obtidos da Figura 36, é possível dizer que a massa de catalisador utilizada proporcionou a formação de biodiesel dentro dos parâmetros impostos pela ANP, não promoveu a formação de saponificação e também foi totalmente consumida.

Na Figura 37, é mostrada as amostras de óleo de milho purificado (1), do óleo de milho após duas etapas de esterificação (2) e do biodiesel metílico produzido junto à glicerina (3).

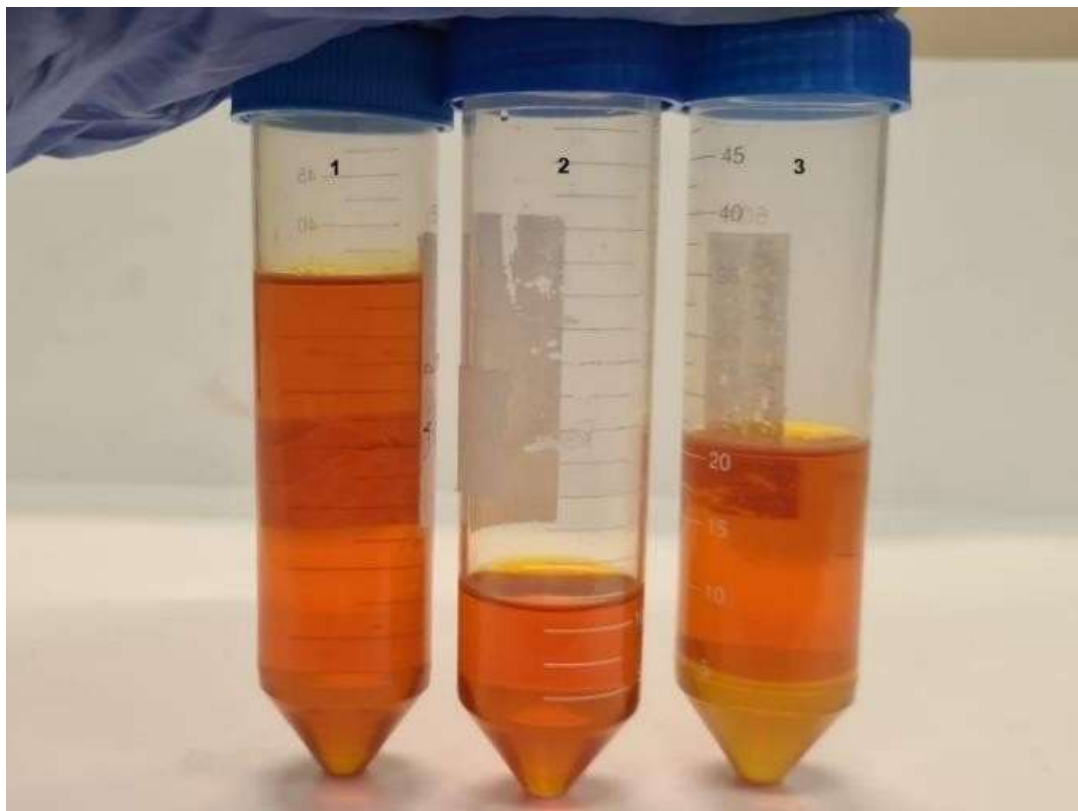


Figura 37 - Amostras do óleo de milho, óleo esterificado e do biodiesel metílico [Autor, 2022]

Não se tem grandes diferenças entre o óleo de milho e o óleo esterificado, exceto pelo índice de acidez. Em relação ao biodiesel, o principal parâmetro afetado pela transesterificação foi a viscosidade, que foi reduzida aproximadamente por um fator de 8.

5.5 VIABILIDADE ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Na Figura 38, é mostrado um balanço volumétrico de quase todo o processo produtivo realizado nesse trabalho, desde a obtenção do óleo de milho até a produção do *FAME* purificado.

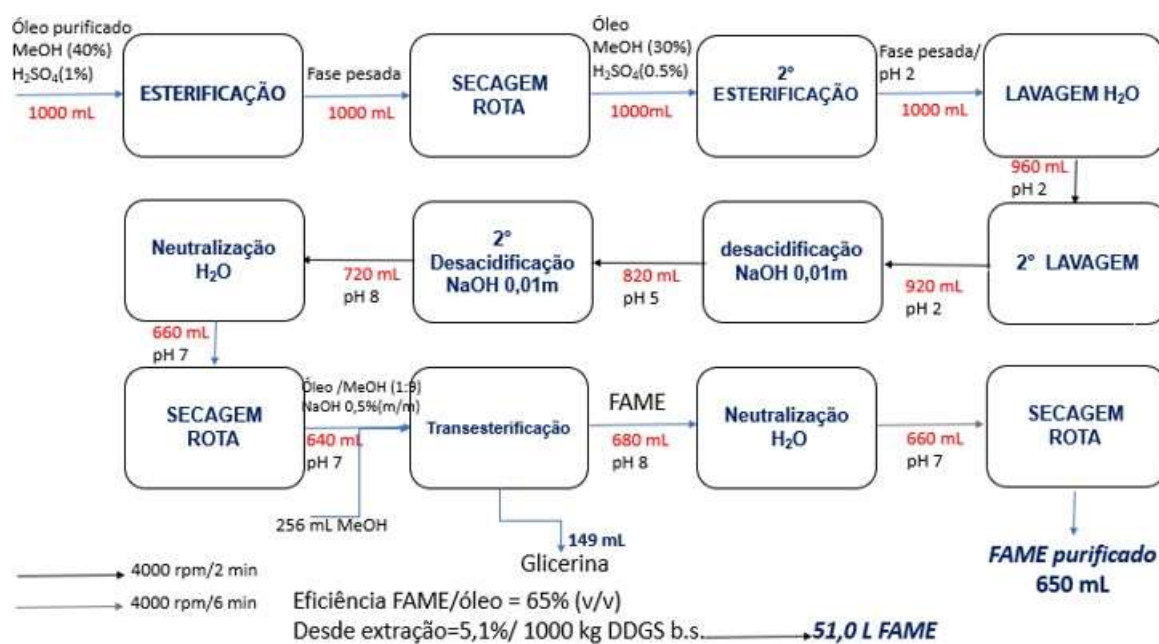


Figura 38 - Fluxograma empregado para a obtenção do biodiesel metílico [Autor, 2022]

As correntes em preto indicam que foi necessária a centrifugação para separação de fases no processo, enquanto que os valores em vermelho correspondem a variação do volume para o óleo de milho e ao biodiesel formado ao longo do processo. Pode ser visto da Figura 38 que quase 1/3 do óleo é perdido nas etapas de pré-tratamento, para que ele esteja disponível a ser transesterificado. Na etapa de transesterificação, houve um aumento do volume em ésteres quando comparado aos triglicerídeos, o que é normal uma vez que a densidade do óleo de milho foi superior a do *FAME* (918,4 contra 882,2) e a conversão em massa no processo foi de 96,1%. A cada litro de óleo de milho processado, são gerados cerca de 650mL de biodiesel que pode ser comercializado e 149mL de glicerina. Sabendo que a cada tonelada de DDGS processada via seca são gerados 7,2% em massa de óleo de milho bruto, pode-se dizer que a cada tonelada de DDGS processado via seca, são gerados 51L de biodiesel, além de 11,8L de glicerina, coproduto do processo.

Fazendo um balanço de massa global do processo realizado nesse trabalho, sabendo que a cada tonelada de grão de milho processada via seca, são gerados 460 L de etanol e 380kg de DDGS, e conseqüentemente, 19,4L de biodiesel e 4,44L de glicerina por rota metílica.

Diante desses resultados obtidos e tendo em mente preços médios de venda para a produção dos possíveis produtos gerados no processo, que são mostrados na Tabela 10, fez-se diferentes caminhos buscando entender se o processo de produção

de biodiesel pode ser viável economicamente em comparação ao DDGS, excluindo custos operacionais, CAPEX, OPEX, depreciação e outros fatores como fluxo de caixa, e sim apenas a receita gerada por meio da venda dos produtos.

Tabela 10 - Preço dos produtos gerados no processo de produção do B100

Preço	DDGS	B100	Glicerina	Óleo vegetal milho
(R\$/kg)	1,677*	-	6,30***	-
(R\$/L)	-	5,907**	-	8,9****

* O preço do DDG por tonelada, em agosto de 2021, foi em média de R\$1677,92. Em 2019 era de R\$ 700,00/ton.

** O preço médio de arremate no 82º leilão de biodiesel, realizada em setembro de 2021, foi de R\$ 5,907/L (ANP, 2021)

*** O preço médio de arremate da glicerina refinada no 80º leilão de biodiesel foi de R\$ 6,30/kg (NORONHA, 2021)

**** Preço médio do óleo de soja refinado vendido como commodity (STILO, 2021)

ROTA 1 - DDGS para ração animal

Como já mencionado, a cada tonelada de milho processada via seca são gerados 380kg de DDGS. Se todo o grão gerado fosse destinado à ração animal, seriam originados um faturamento de R\$637,61. Em 2019, caso fosse dado tal destino, seria obtida uma receita de R\$266,00.

ROTA 2 - Produção óleo milho vegetal

A cada tonelada de milho são gerados 380kg de DDGS e o DDGS tem um teor de óleo de 7,2% em massa, que representa um volume de 7,84%, devido sua densidade de 918,4kg/m³. Nesse trabalho, o óleo esterificado de milho duas vezes (65% do volume do óleo bruto de milho segundo Figura 32) assemelha-se ao óleo comercial e refinado de milho, estando todos os parâmetros, exceto o índice de iodo dentro do adequado para a comercialização segundo a ANVISA. Supondo que fosse dado tal destino, produção de óleo de milho através do DDGS e todo o DDGS fosse utilizado para esse fim, seria gerada uma receita de R\$169,7. Tal valor ainda é abaixo da rota 1, entretanto, vale ressaltar que devido a inflação vivida no país, commodities

como óleos vegetais e que são itens alimentares, tiveram aumento súbito de preços e é bem provável que tais valores não se mantenham por longos períodos.

ROTA 3 - Produção do B100 e glicerina

Se fosse optado por produzir biodiesel do DDGS, sabendo que a cada tonelada de milho via seca são gerados 19,4L de *FAME* e sabendo que a densidade da glicerina é 1260kg/m³, seriam gerados 3,53kg de glicerina. No total, do processo seria possível obter R\$136,84 de receita. Pode-se perceber que essa rota não é viável economicamente no momento, e isso se deve em parte a perda de óleo na etapa de refino para a etapa de transesterificação, aproximadamente 33%, e principalmente ao baixo teor de óleo bruto no grão de DDGS. Até mesmo quando comparado ao óleo de milho, o faturamento no presente momento é bem abaixo, e isso se deve ao já mencionado, IPCA em alimentos, que não foi transmitido ao B100, uma vez que a indústria do biodiesel ganha em escala (milhões de volumes vendidos).

ROTA 4 - Transesterificação sem pré-tratamento

Supondo que fosse possível realizar uma transesterificação direta sem o refino do óleo de milho e perdas da matéria-prima no processo, no caso todo o óleo bruto de milho fosse transesterificado, seriam gerados cerca de 29,7L de B100 e 5,41kg de glicerina, gerando uma receita de R\$209,55. Esse valor é próximo ao que seria obtido do faturamento pelo DDGS em 2019, logo, se de alguma forma fosse possível produzir biodiesel pela reação de transesterificação sem a etapa de pré- tratamento, o processo poderia tornar-se escalonável de alguma forma, através de uma nova fonte de receita, e possivelmente ser feito através de uma integração usina biodiesel-etanol, com possíveis minimizações de custos operacionais do processo em um futuro.

ROTA 5 - Remoção do óleo do DDGS

Outra rota a ser pensada é a remoção do óleo de milho do DDGS para outros fins, como a produção de óleo vegetal e ao mesmo tempo a utilização do DDGS para

ração animal. Essa seria a rota ideal, pois seria possível destinar DDGS para ração animal e ao mesmo tempo aumentar o valor agregado do processo. A possibilidade seria realizar a extração do óleo do DDGS por solvente, com etanol, secar o grão para remoção de qualquer resquício do solvente em evaporadores e por fim, dar o destino habitual para ele, que seria como grão de ração de ruminantes. Contudo, é dito que a remoção por extração, por mais que parcial do óleo de milho do DDGS acaba impactando negativamente no seu valor energético, necessitando o grão passar por beneficiamento para ser destinado em rações para aves e suínos. Logo, tal rota foi descartada.

5.6 SIMULAÇÃO DO PROCESSO

Na Figura 39 é mostrada a simulação de uma usina de biodiesel, desde a etapa do óleo bruto de milho até a obtenção do biodiesel puro, realizada no *UniSim® Design*

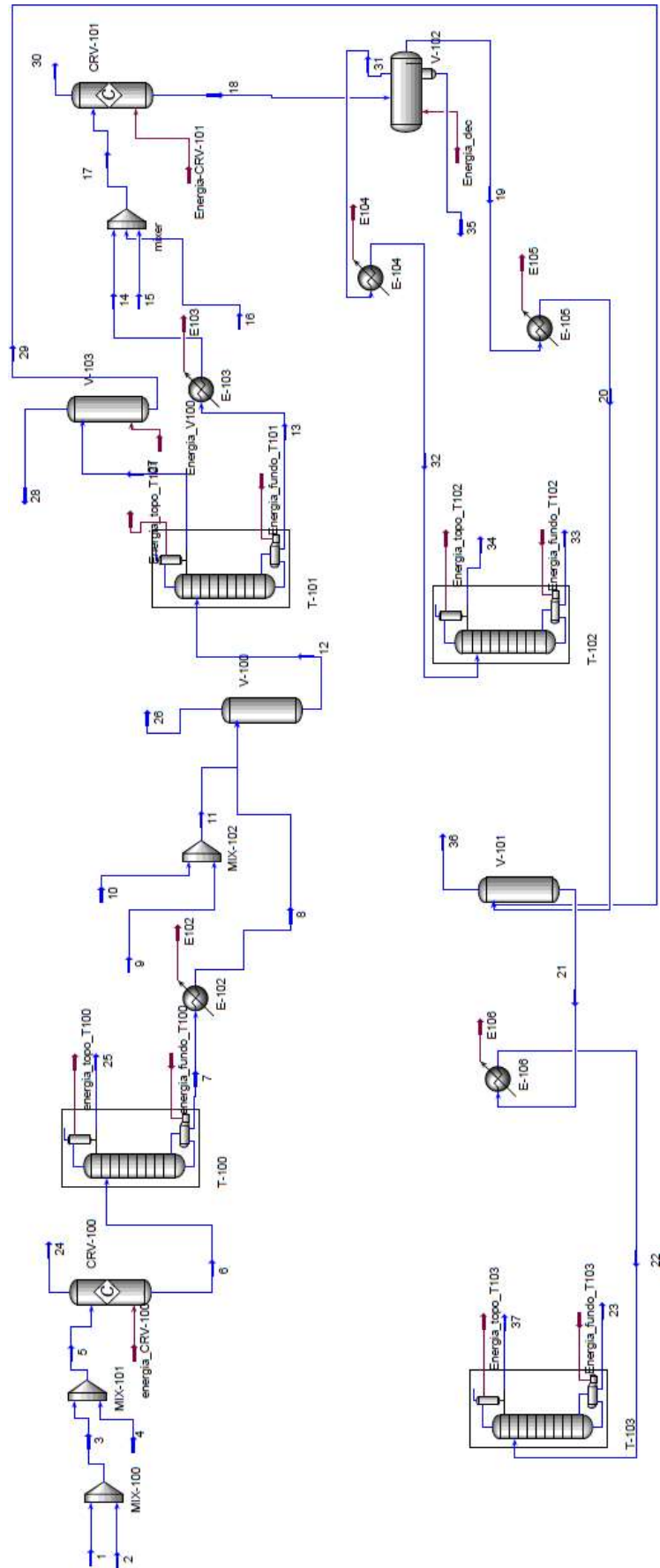


Figura 39 - Simulação do processo no software *UniSim® Design* [Autor, 2022]

O processo começa com a inserção de metanol(1) junto a adição de H_2SO_4 (2) para reação de esterificação. Após as correntes passarem por um misturador (corrente 3) (MIX-100), são misturadas com uma corrente contendo óleo de milho e ácido graxo livre – ácido oleico. (corrente 4). Da combinação, é gerada a linha 5 que irá para o reator CRV-100 onde acontece a reação de esterificação (R1). A corrente 5 tem uma temperatura de $25^\circ C$ e após a reação, a corrente de fundo, composta de óleo esterificado, metanol e H_2SO_4 , tem temperatura de $61,2^\circ C$.

A corrente 6 é levada a uma coluna de destilação para separação do metanol do óleo. Na coluna são necessários 10 estágios, razão de refluxo de 0,7 e taxa de destilado de $0,8 \text{ kgmole/h}$ para separar o metanol (24) do óleo esterificado (7). A corrente 7 tem uma composição mássica de 99,52% em metanol, entretanto, como o óleo foi esterificado, é visto do ensaio experimental que o pH obtido era de 2. Para o metanol ser recirculado no processo, é necessário neutralizá-lo, que não foi o caso dessa simulação. A corrente 7 tem uma temperatura de $135,2^\circ C$ e para a reação de neutralização, é necessária a diminuição da temperatura, que ocorre no trocador de calor E-102, passando de $135,2$ para $25^\circ C$ (8). A corrente 8 reage com a corrente 11, composta das correntes 9 e 10 onde a água reage com hidróxido de sódio, diluindo-o para a neutralização do óleo esterificado. A neutralização ocorre no vaso V-100, seguindo a Reação (R2), em que o ácido sulfúrico na presença de hidróxido de sódio é convertido em sulfato de sódio e água.

Após a reação, a corrente formada (12) passa por uma coluna de destilação (T-101) para separação da água do óleo neutralizado. Do produto de topo (volátil), é gerada a corrente 27, que passa por um vaso flash e do produto de topo do vaso é gerada uma corrente contendo água que pode ser usada como lavagem. O produto de fundo (29) é composto em massa de 96,99% de água e será utilizado no processona etapa de lavagem do biodiesel. Retornando a coluna de destilação T-101, o produto de fundo, contendo o óleo neutralizado (13) é resfriado no trocador de calor E-103 até uma temperatura de $25^\circ C$. O óleo reage com metanol e NaOH (0,05% m/m) no reator CRV-101 produzindo biodiesel e glicerina, de acordo com as equações (R3, R4, R5 e R6). Da reação, é gerada a corrente 18, composta de biodiesel, glicerina e metanol. Essa corrente é levada a um separador (V-102) para separar a glicerina (35) do biodiesel (19). Como no simulador não tem-se um equipamento em que separe componentes apenas pela densidade, foi necessário nessa etapa elevar a

temperatura do sistema até 128,6°C, propiciando a formação de uma corrente de voláteis, composta de metanol e água (32). Essa corrente foi resfriada no E-104 e passou por uma coluna de destilação, em que foi possível gerar o produto de topo, metanol com composição mássica de 97,11%, e a corrente de fundo, 33, mistura de metanol e água.

Dando seguimento ao processo, a corrente 19, composta majoritariamente de biodiesel, foi resfriada no E-105 (20) e foi misturada com água recirculada do processo (29) para a lavagem do biodiesel. Após a lavagem, foi gerada a corrente 21, que precisou ser resfriada (de 133,4°C para 25°C no E-106). A linha gerada, 22, por fim foi levada a coluna de destilação T-103, em que se separou traços de água (37) do biodiesel purificado (23).

A corrente 23 contém em massa, 94,84% em ésteres de ácido graxo (ácido palmítico, oleico, linoleico e esteárico). Os outros constituintes são: glicerol (4,11%), sulfato de sódio (0,46%), ácido sulfúrico (0,54%), metanol (0,01%) e água (0,03%). Não foi possível chegar ao rendimento de 96,5%, mínimo para a comercialização de biodiesel segundo a ANP. Entretanto, isso se deve a alguns fatores: (1) não foi possível realizar uma separação completa da glicerina do biodiesel e isso se deve ao separador (V-102) que não separa os componentes pela densidade e sim temperatura. Ao mesmo tempo, não é adequado utilizar temperaturas acima do proposto (128,6°C) que acabariam degradando o biodiesel. (2) A composição em sulfato de sódio e ácido sulfúrico obtida indicam que as reações de esterificação e neutralização do óleo não foram completas, e por causa disso, tais componentes foram carregados ao longo do processo. Na literatura, os trabalhos fazem a simulação a partir da transesterificação, logo não se tem como debater acerca de algum método de separação de tais constituintes. Contudo, o teor de água e metanol está de acordo com a ANP, indicando que o processo estaria adequado quanto a tais componentes, e mais, se fosse feita apenas a etapa de transesterificação, sem a esterificação e neutralização, seria obtido um biodiesel com teor em ésteres de aproximadamente 96%.

Na Tabela 11, são mostradas as principais propriedades, como temperatura, vazão mássica, vazão molar e composição das correntes 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7, referentes a etapa de esterificação do óleo de milho. A pressão, de 100kPa foi mantida a mesma ao longo do processo.

Tabela 11 - Composição das correntes no processo de esterificação do óleo de milho

Propriedade	Corrente							
	1	2	3	4	5	6	7	25
T (°C)	25	25	25	25	25	61,15	135,2	64,19
Vazão mássica (kg/h)	30,0	1,0	31,0	100,0	131,0	131,0	105,4	25,61
Vazão molar (kgmol/h)	0,9363	0,0102	0,9465	0,1263	1,073	1,073	0,2725	0,8002
Composição mássica (%)								
H ₂ SO ₄	0	1	3,2	0	0,76	0,76	0,95	
MeOH	1	0	96,8	0	22,9	22,5	3,7	99,85
Ácido oleico	0	0	0	4,83	3,7	0	0	
Triesterarina	0	0	0	3,33	2,5	2,5	3,2	
Tripalmitina	0	0	0	16,7	12,7	12,7	15,8	
Trilinoleína	0	0	0	38,1	29,1	29,1	36,1	
Trioleína	0	0	0	37,1	28,3	28,3	35,2	
M-Oleato	0	0	0	0	0	3,9	4,80	
H ₂ O	0	0	0	0	0	0,23	0,26	0,15

Fonte: Autor (2022)

Na Tabela 12 são mostradas as principais propriedades, como temperatura, vazão mássica, vazão molar e composição das correntes 8, 11, 12, 13, 17, 18, 19 e 35, referentes a etapa de neutralização do óleo de milho esterificado, produção de biodiesel e glicerina, no reator CRV-101, e separação do biodiesel da glicerina no decantador V-102.

Tabela 12 - Composição das correntes no processo de neutralização do óleo de milho, produção de biodiesel e glicerina, e separação do biodiesel-glicerina

Propriedade	Corrente							
	8	11	12	13	17	18	19	35
T (°C)	25,0	25,0	25,59	134,5	25,0	64,72	128,6	128,6
Vazão mássica (kg/h)	105,4	30,3	135,7	106,2	149,8	149,8	124,3	3,59
Vazão molar (kgmol/h)	0,2725	1,673	1,945	0,4	1,73	1,594	0,7623	0,052
Composição mássica (%)								
H ₂ SO ₄	0,95	1	0,47	0,60	0,42	0,42	0,49	0,61
MeOH	3,68	0	2,86	0,00	25,7	15,8	4,55	5,17
Ácido oleico	0	0	0	4,83	3,7	0	0	0
Triesterarina	3,17	0	2,45	3,33	2,22	0	0	0
Tripalmitina	15,80	0	12,2	15,7	11,1	0	0	0
Trilinoleína	36,1	0	28,1	35,9	25,4	0	0	0
Trioleína	35,2	0	27,4	35,0	24,8	0	0	0
H ₂ O	0,26	99,01	22,4	4,47	3,17	3,17	0,45	4,56
M-Oleato	4,80	0	3,73	4,77	0,99	29,5	35,6	0,12

M-Palmitato	0	0	0	0	0	11,8	14,2	0,10
M-Linoleato	0	0	0	0	0	26,7	32,2	0,08
M-Estearato	0	0	0	0	0	3,56	4,29	0,01
Glicerol	0	0	0	0	0	5,22	3,81	83,7
Sulfato sódio	0	0	0,39	0,50	0,36	0,36	0,41	0,50
NaOH	0	0,99	0	0	3,47	3,47	4,03	5,12

Fonte: Autor (2022)

Na Tabela 13 são mostradas as principais propriedades, como temperatura, vazão mássica, vazão molar e composição das correntes 32, 34, 20, 29, 21, 22 e 23, referentes a etapa lavagem do biodiesel metílico e obtenção do biocombustível purificado.

Tabela 13 - Composição das correntes nas etapas de lavagem e obtenção de *FAME* purificado

Propriedade	Corrente						
	32	34	20	29	21	22	23
T (°C)	60,0	64,85	25,0	96,75	133,4	25,0	262,9
Vazão mássica (kg/h)	21,9	14,1	124,3	10,33	115,2	115,2	113,0
Vazão molar (kgmol/h)	0,779	0,45	0,7623	0,5659	0,5309	0,5309	0,4309
Composição mássica (%)							
H ₂ SO ₄	0,95	1	0,49	0	0,53	0,53	0,54
MeOH	81,1	97,11	4,55	0,3	0,87	0,87	0,017
Ácido oleico	0	0	0	0	0	0	0
Triesterarina	0	0	0	0	0	0	0
Tripalmitina	0	0	0	0	0	0	0
Trilinoleína	0	0	0	0	0	0	0
Trioleína	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	18,4	2,89	0,45	0,97	1,11	1,11	0,033
M-Oleato	0,04	0	35,6	0	38,4	38,4	39,1
M-Palmitato	0,06	0	14,2	0	15,3	15,3	15,6
M-Linoleato	0,00	0	32,2	0	34,8	34,8	35,4
M-Estearato	0,00	0	4,29	0	4,62	4,62	4,72
Glicerol	0,32	0	3,81	0	4,03	4,03	4,11
Sulfato sódio	0	0	0,41	0	4,03	4,03	0,46
NaOH	0	0	4,03	0	0	0	0

Fonte: Autor (2022)

Como é visto na Tabela 10, é inserida uma corrente inicial de óleo de milho com vazão mássica de 100kg/h (4). Após as etapas de esterificação, separação, secagem, neutralização e separação, a corrente 14, antes da etapa de transesterificação têm uma vazão mássica de 106,2kg/h. Esse aumento na vazão é

devido a presença de água, sulfato de sódio e ácido sulfúrico na corrente que não foram removidos totalmente. Por fim, após a transesterificação, é obtida a corrente final (23) com vazão mássica de 113,0kg/h e com composição em ésteres de ácido graxo de 94,82%. O aumento da vazão é justificada pela presença de traços de glicerol, sulfato de sódio e ácido sulfúrico.

Pode-se dizer que a simulação realizada no *UniSim® Design*, cumpriu o objetivo de transmitir da forma mais realista o processo obtido experimentalmente. Além disso, foi possível produzir biodiesel metílico de milho por transesterificação básica a partir de óleo de milho degradado com 4,825% de AGL em massa, obtido do DDGS.

5.7 DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE *FAME* NO FTIR E NA TG

5.7.1 FTIR

Na Figura 40, é mostrado o espectro no Infravermelho das amostras do óleo de milho (B0), do biodiesel (B100) e das blendas B20, B40, B60 e B80 na região característica de óleo de milho/biodiesel, entre 1500 a 975 cm^{-1} . Nela, é possível notar variações como o aumento pronunciado do estiramento O-CH₃, em apx. 1430 cm^{-1} com o aumento do teor de *FAME* nas blendas.

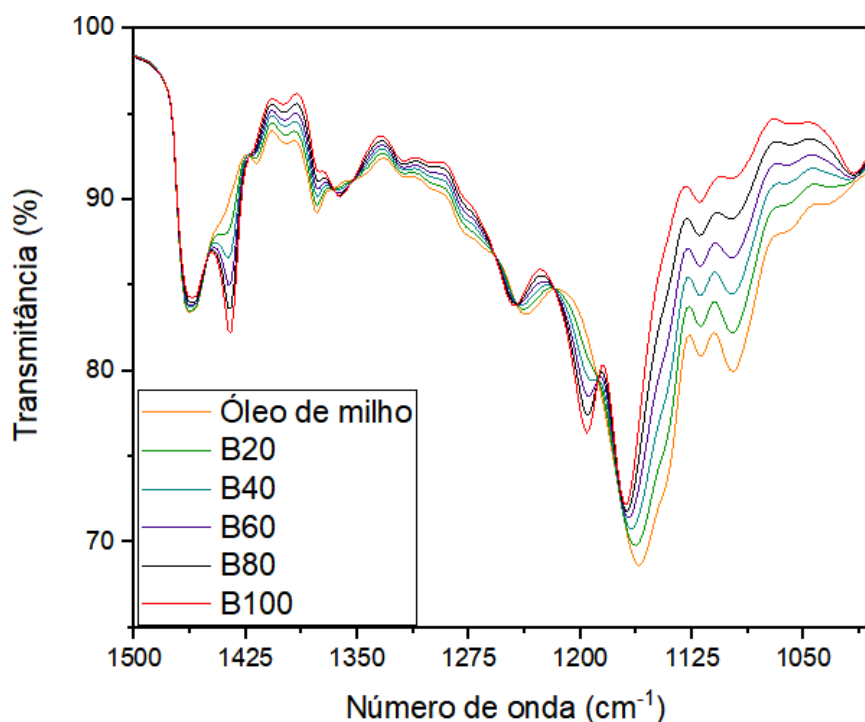


Figura 40 - Espectro no IV das blendas de biodiesel/óleo de milho [Autor, 2022]

Na Figura 41, é possível ver com maior clareza a diferença no estiramento O-CH₃ utilizando a metodologia descrita no item 4.9.1.1. Na Figura, também é possível notar os limites utilizados para a quantificação das blendas pela integral de área, de 1459,95cm⁻¹ à 1419,45cm⁻¹. Também pode ser visto da Figura 41, que para a amostra de óleo de milho, não é notada uma área nesse número de onda, enquanto que ela vai aumentando de forma proporcional com o aumento do teor de *FAME* nas blendas, chegando a um máximo com a amostra de B100 (100% *FAME*/0% óleo de milho).

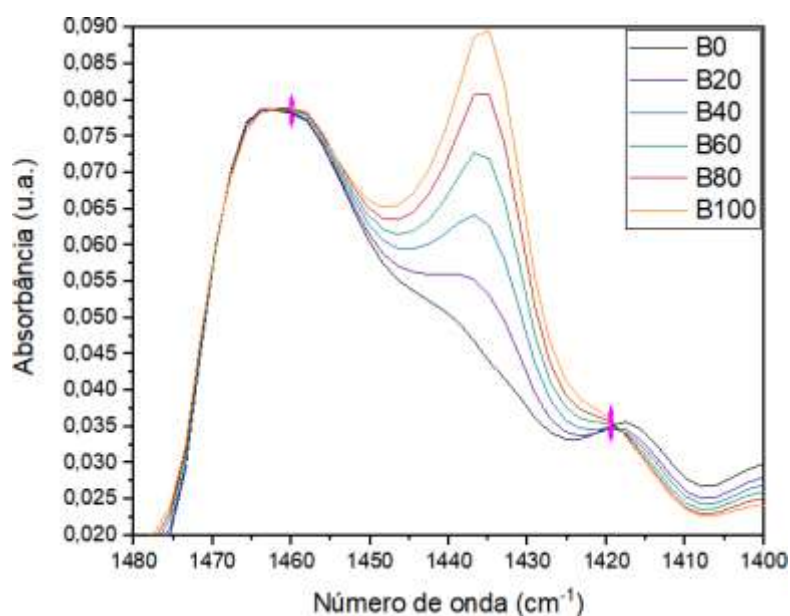


Figura 41 - Estiramento característico de éster de ácido graxo utilizado para a quantificação das blendas por integral de área [Autor, 2022]

5.7.2 TG

Na Figura 42 é mostrado os termogramas para as blendas de *FAME*/óleo de milho, B0 e B100. Da Figura, é possível notar que para o B0 e para o B100 tem apenas uma única curva de perda de massa, enquanto que nas blendas, tem-se a formação de duas curvas, sendo a última proporcional ao teor de biodiesel na amostra.

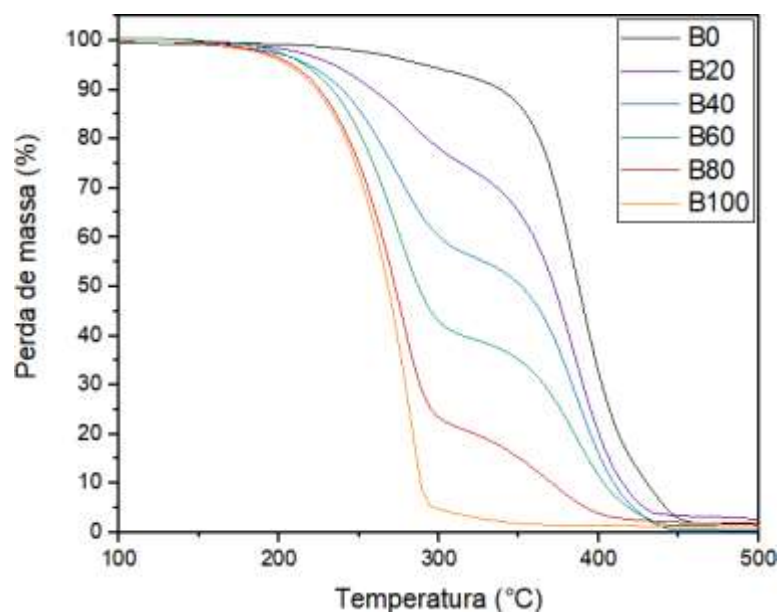


Figura 42 - Termogramas das blendas de biodiesel/óleo de milho [Autor, 2022]

Na literatura, alguns trabalhos com blendas de biodiesel/oleo vegetal relatam esse mesmo comportamento: do segundo pico ser referente ao teor de biodiesel na amostra (CHAND et al, 2009; BATISTA, 2016). Além disso, pode ser visto nessa Figura que a medida que ocorre um aumento do teor de *FAME* na blenda, a massa referente a segunda curva (perda de massa) vai aumentando de forma proporcional. Essa proporcionalidade pode ser vista após a derivada da curva termogravimétrica (DTG) seguida da integral da área. Na Figura 43 é possível observar a derivada das curvas termogravimétricas.

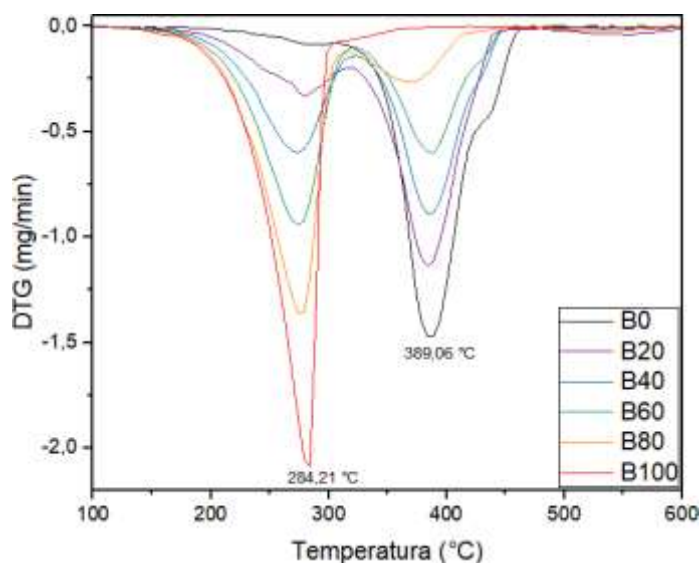


Figura 43 - DTG das blendas de biodiesel/óleo de milho [Autor, 2022]

Como pode ser visto da Figura 43, as blendas B20, B40, B60 e B80 tem 2 picos distintos de perda de massa, enquanto que o B0 tem apenas um único pico, em 389,1°C e o B100, em 284,2°C. O pico de perda de massa em 284,2°C é referente a volatilização do biodiesel puro, enquanto que o pico de 389,1°C, do óleo de milho puro. As blendas tem picos distintos e esses picos são proporcionais ao aumento do teor de biodiesel nas blendas – a medida que tem um aumento no teor de *FAME* na blenda, a curva do biodiesel tem um aumento de área que é proporcional a diminuição da área do pico do óleo de milho.

5.7.3 Validação da metodologia

Com os dados obtidos no FTIR e na TG, foram feitas as curvas de calibração para os equipamentos no FTIR e na TG. Validou-se as metodologias com a inserção da amostra B50 em ambos os equipamentos. Por-fim fez-se o ajuste linear dessas curvas e obteve-se os resultados mostrados nas Figuras 44 e 45.

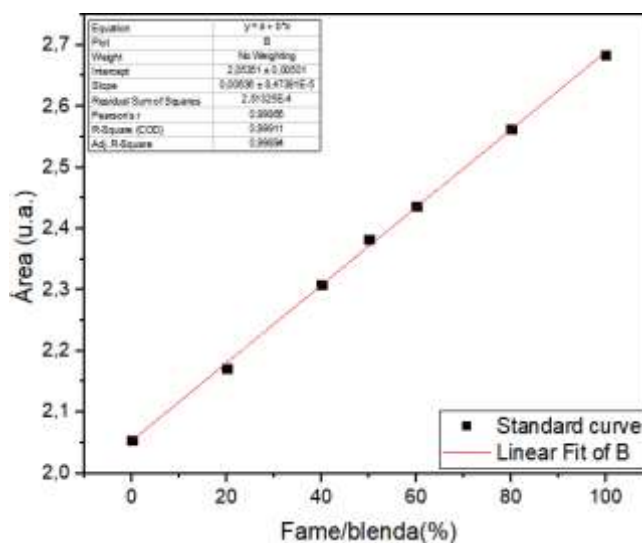


Figura 44 – Validação de metodologia no FTIR para quantificação de biodiesel metílico de milho [Autor, 2022]

Da Figura 44, pode-se notar que após ajuste linear, obteve-se um coeficiente de correlação de 0,999894, indicando uma significância estatística para a curva de calibração obtida no FTIR. O mesmo pode ser dito para a curva de calibração na TG - Figura 45, que após ajuste linear, foi obtido um R^2 de 0,99209, também indicando significância estatística nos resultados.

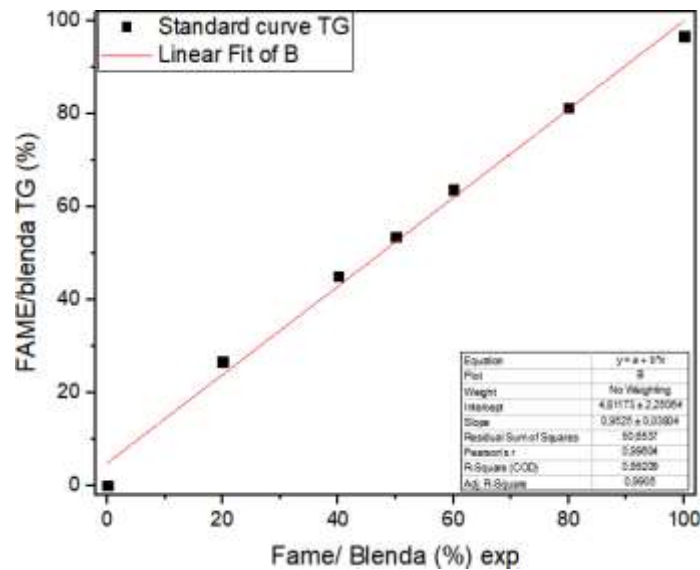


Figura 45 - Validação de metodologia na TG para quantificação de biodiesel metílico de milho [Autor, 2022]

Dos resultados, pode-se inferir que ambos os equipamentos tem a finalidade de além de identificar os componentes, servir como métodos de quantificação de biodiesel após a construção das curvas de calibração. Esses métodos são mais baratos quando comparado a análises cromatográficas, e no caso do FTIR, é um método mais ágil em comparação a cromatografia. Logo, tais métodos servem como uma ferramenta que pode ser utilizado em laboratórios ou até mesmo na indústria para predizer de forma rápida e com menor custo o andamento da reação de transesterificação, seu rendimento, e até mesmo possíveis adulterações (SOARES et al, 2011).

6 CONCLUSÕES

- 1 O grão de DDGS continha em sua composição em base seca $8,2 \pm 0,4\%$ de lipídios, $6,2 \pm 0,4\%$ de cinzas, $26,3 \pm 0,34\%$ de proteínas, $14,0 \pm 0,37\%$ de fibras em detergente ácido, $47,8 \pm 1,1\%$ de fibras em detergente neutro e $7,96\%$ de umidade.
- 2 Devido ao baixo teor de lipídios no grão de DDGS, optou-se pela extração a frio como metodologia para extração do óleo de milho porque possibilitou um menor índice de acidez ($14,5$ vs $9,6 \text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$) e maior capacidade de extração. Dos resultados, é visto que em ambos os casos para a produção de biodiesel é necessário realizar refino do óleo obtido para diminuir a acidez presente no óleo.
- 3 Dos ensaios de extração a frio, foi obtido um teor de óleo bruto, utilizando hexano como solvente, de $7,2\%$, cerca de $56,5\%$ maior quando comparado as extrações com etanol e devido a isso, foi escolhido como solvente do processo. Dos ensaios para hexano, foi visto relação linear do teor de lipídios com a granulometria; relação exponencial de crescimento do teor de lipídios com a razão soluto/solvente, que o tempo tem influência branda na extração de lipídios e que a temperatura tem relação linear com a extração de lipídios.
- 4 O óleo de milho extraído com hexano estava dentro de alguns parâmetros para comercialização como óleo comestível, como o índice de saponificação ($186,87 \text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$), umidade ($0,077\%$) e densidade ($918,4 \text{ kg}/\text{m}^3$). Contudo, apresentou um índice de iodo ($82,6 \text{g}_{\text{I}_2}/\text{g}_{\text{amostra}}$) abaixo da norma ANVISA e um índice de acidez bem acima do adequado para produção de biodiesel por catálise básica alcalina, de $9,6 \text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$. Por causa disso foi necessário realizar a esterificação do óleo para a produção de biodiesel.
- 5 Foi necessário a realização de duas esterificações ácidas sucessivas para tornar o óleo bruto de milho apto a ser transesterificado por catálise básica.
- 6 Foi produzido biodiesel metílico de milho por transesterificação homogênea alcalina, usando NaOH como catalisador e MeOH como agente transesterificante. Esse FAME estava dentro dos limites do índice de acidez, viscosidade, densidade e teor de ésteres segundo a ANP para comercialização do biocombustível. O FAME produzido também foi quantificado por DTG e a conversão em ésteres, identificada por FTIR.

- 7 Experimentalmente, foi obtida uma conversão volumétrica do óleo de milho bruto extraído do DDGS em biodiesel metílico de 65%. Quando comparado ao grão de DDGS, a cada tonelada do grão processado, são gerados 51L de *FAME* e 11,8L de glicerina.
- 8 Economicamente, foi visto que o uso de DDGS para ração animal ainda é a melhor aplicação para o grão, a menos que seu custo diminua e seja competitivo com a produção de óleo refinado de milho. A produção de biodiesel, por outro lado, não mostrou viabilidade dentro das condições estudadas.
- 9 Foi realizada a simulação do processo no software *UniSim® Design*. Como produto final, foi obtido um *FAME* com teor em ésteres de 94,84%.
- 10 Foram desenvolvidos duas metodologias para quantificação de *FAME*, no FTIR e na TG. Após ajuste linear das curvas de calibrações construídas, obteve-se um coeficiente de correlação (R^2) de 0,999 para a curva no FTIR e de 0,992 na TG.

REFERÊNCIAS

ABUD, R. 1º CONGRESSO DE BIOENERGIA DE MATO GROSSO. BIOENERGIAMT.

Disponível em: <https://silo.tips/download/tecnologia-de-processamento>. Acessado em julho de 2021.

ADDISON, P. M.; SARATHCHANDRA, G.; VIJAYAKARAN, K.; POTHAPPAN, P.; EZHIL VALAVAN, S.; TENSINGH GNAMARAJ., PREETHA, S. P. SCREENING OF DISTILLER'S DRIED GRAINS WITH SOLUBLES (DDGS) FOR TOTAL AFLATOXINS USING THIN LAYER CHROMATOGRAPHY (TLC). **International journal of advanced biological research**, v. 8, n. 2, p. 204-207, 2018.

AGARWAL, A. K.; DAS, L. M. Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, Washington, v. 123, n. 2, p. 440-447, 2001.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2021**. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2021/anuario-2021.pdf>. Acessado em: novembro 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP N° 45 de 25/08/2014**. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>. Acessado em: maio 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biodiesel. Brasília: ANP, 15 out. 2019**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acessado em: março 2021

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biodiesel**. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel>. Acessado em: julho 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. **Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999**. Available in: https://freitag.com.br/files/uploads/2018/02/portaria_norma_499.pdf. Acessado em: maio 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **82º Leilão de Biodiesel da ANP negocia 1,07 bilhão de litros**. Disponível em: https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/82o-leilao-de-biodiesel-da-anp-negocia-1-07-bilhao-de-litros. Acessado em: 21 NOVEMBRO 2021

AKHTAR, N; GUPTA, K; GOYAL, D; GOYAL, A. Recent advances in pretreatment technologies for efficient hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 35, n.2, p. 489-511, 2016. doi:10.1002/ep.12257

ALMEIDA, DANIELLE SANTOS. **Caracterização de óleos vegetais através da radiação espalhada e análise multivariada**. Dissertação de Mestrado: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Nuclear – UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.

ALVES, A. R.; PASCOAL, L. A. F.; CÂMBUI, G. B.; TARJANO, J. S.; SILVA, C. M.; GOIS, G. C. Fibra para ruminantes: aspecto nutricional, metodológico e funcional. **Pubvet**, v. 10, n. 7, p. 568-579, 2016.

ALVES, A. A. **Síntese do biodiesel a partir de óleo residual através da esterificação homogênea dos ácidos graxos livres e transesterificação alcalina**. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química – Universidade federal de Alfenas, Poços de caldas, Minas Gerais, 2014.

ALVES, M. A. B. **Otimização da obtenção de Biodiesel Etílico de Pinhão-Manso (*Jatropha curcas L.*)**. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós Graduação em Agroenergia, Universidade Federal de Tocantins, Palmas, 2010.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **AOAC Official Method 960.52-1961. – Microchemical Determination of Nitrogen (2008)**.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **AOAC Official Method Ba 6a-05. Crude Fiber Analysis in Feeds by Filter Bag Technique (2005)**.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **AOAC Official Method 942.05, Ash of Animal Feed, in Official Methods of Analysis of AOAC International**, 18th edition (2005), Chapter 4, p. 8, AOAC International, Gaithersburg, MD.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **AOAC Official Method 945.16 (2005) Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL**, 18th Ed., AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg, MD

American Society of Agricultural and Biological Engineers 2014 ASABE Annual International Meeting - (July 13-16 2014). 2014 ASABE Annual International Meeting - Fractionation of Distillers Dried Grains with Solubles (DDGS) by Combination of Sieving and Aspiration, p. 1-15, 2014. doi:10.13031/aim.20141895816

ASTM D7042 - 14. Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity). Disponível em: <https://tajhizkala.ir/doc/ASTM/D7042-14.pdf>. Acesso em: 21 novembro 2021.

ANTONIASI, R., FREITAS, S. C. de. **Agência Embrapa de Informação tecnológica (AGEITEC)**. Processamento, Brasília, . Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia_de_alimentos/arvore/CONT000gc8yujq302wx5ok01dx9lcx1g7v3u.html. Acessado em: fevereiro 2021.

ANWAR, A.; GARFORTH, A. Challenges and opportunities of enhancing cold flow properties of biodiesel via heterogeneous catalysis. **Fuel**, v.173, p. 189-208, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.143>

ARAÚJO, J. M. A. **Oxidação de lipídios em alimentos. Química de alimentos: Teoria e prática**, 5. ed. Viçosa: UFV, 2011, cap. 1, p.15-122.

ARELLANO, D. B., RIBEIRO, A. P. B., SALDIVAR, S. O. S. **Corn || Corn Oil: Composition, Processing, and Utilization**, v. 21, p. 593-613, 2019. doi:10.1016/B978-0-12-811971-6.00021-8

ARPONPONG N., ATTAHONG, C., CHAROENSAENG, A., SABATINI, D. A., KHAODHIAR, S. Ethanol-in-palm oil/diesel microemulsion-based biofuel: phase behavior, viscosity, and droplet size. **Fuel**, v. 132, p. 101-106, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.068>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 14448:2013**. Determinação do número de acidez pelo método de titulação potenciométrica. 2013.

BALLOTE, L. D.; HERNÁNDEZ, K. G.; LIZAMA, T. V.; GOMÉZ, M. A. R.; MALDONADO, L.; HERNÁNDEZ, E. Thermogravimetric approach for assessing the oxidation level of a biodiesel sample. **Química Nova**, v. 41, n. 5, p. 492-496, 2018. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170199>

BARROS, S. **BRAZIL biofuels annual 2019**. USDA, 2019.

BARROS, T. R. B. **Produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja utilizando o catalisador $M_0O_3/CeO_2/MCM-41$** . Dissertação de Mesrtado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

BARTHUS, R. C.; **Dissertação de Mestrado – Aplicação de Métodos Quimiométricos para Análises de Controle de Qualidade de Óleos Vegetais Utilizando Espectroscopias no Infravermelho e Raman.** UNICAMP, Campinas – S.P, 1999.

BATISTA, A. C. M. **Utilização da análise térmica para avaliação da qualidade do biodiesel.** Trabalho de Conclusão de Curso em Química do Petróleo - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

BELYEA, R. L., RAUSCH, K. D., TUMBLESON, M. E.R. **Composition of corn and distillers dried grains with solubles from dry grind ethanol processing,** v. 94, n. 3, p. 293-298, 2004. doi:10.1016/j.biortech.2004.01.001

BERRIOS, M.; MARTÍN, M. A.; CHICA, A. F.; MARTÍN, A. Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system. **Chemical Engineering Journal,** v. 160, p. 473-479, 2010. doi:10.1016/j.cej.2010.03.050

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology,** v. 17, n. 8, p. 911-917, 1959.

BOOCOCK, D. G. B. et al. Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemistry Society,** Washington, v. 75, n. 9, p. 1167-1172, 1998.

BOTHAST, R. J., SCHLICHER, M. A. Biotechnological processes for conversion of corn into ethanol. **Appl Microbiol Biotechnol.** V. 67, n. 1, p. 19-25, 2005. doi: 10.1007/s00253-004-1819-8.

BÖTTGER, C.; SÜDEKUM, K.-H. Review: protein value of distillers dried grains with solubles (DDGS) in animal nutrition as affected by the ethanol production process. **Animal Feed Science and Technology,** 2018. S0377840118305765-. doi:10.1016/j.anifeedsci.2018.07.018

BP. **Statistical review of world energy 2020. 69th edition.** Disponível em:<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento. **Regras para análise de sementes.** Brasília, DF:SNDA/DNDV/CLAV, v. 7, p. 307-3123, 2009.

BRITO, C. **Uso do DDGS, um subproduto na produção do etanol, na alimentação de monogástricos.** Artigo técnico Poli-Nutri alimentos. 2008

BRITO, Y. C. **Esterificação e transesterificação em presença de complexos de titânio e zircônio.** 2008. 71 f. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Maceió, 2008.

BRITANNICA. **Encyclopaedia Britannica,** Inc 1996. The outer layers and internal structures of a kernel of corn.

BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V. Experimental measurements of viscosity and thermal conductivity of vegetable oils. **Food Science and Technology,** v. 28, n. 3, p. 564-570, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612008000300010>

BRUM, A. A. S., ARRUDA, L. F., ARCE, M. A. B. R. Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal. **Química Nova,** v. 32, n. 4, p. 849-854, 2009.

CALDAS, JUSTINA V.; HILTON, KATIE; MULLENIX, GARRETT; XUEMEI, D.; ENGLAND, JUDITH A.; COON, CRAIG N. (2020). Corn Distillers Dried Grains with Solubles (DDGS): Nutrient analysis, metabolizable energy and amino acid digestibility in broilers. **Journal of Applied Poultry Research**, (2020), S1056617120300970-. doi:10.1016/j.japr.2020.09.015

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. Tese de Doutorado – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

R.A. CANDEIA; M.C.D. SILVA; J.R. CARVALHO FILHO; M.G.A. BRASILINO; T.C. BICUDO; I.M.G. SANTOS; A.G. SOUZA. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel-diesel blends. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 738-743, 2009. doi:10.1016/j.fuel.2008.10.015

CARDOSO, L. G. V. *et al.* Physicochemical characteristics and fatty acids profile of olive oils from different varieties of olive tree in southern Minas Gerais – Brazil. **Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, p. 127-136, 2010.

CARTONI, C. R. **Avaliação de catalisadores na produção de biodiesel metílico derivado do óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental**. Dissertação de mestrado: - Mestrado em Engenharia Química – Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2009.

CARVALHO NM, NAKAGAWA J. **Sementes: ciência, tecnologia e produção**. 4 ed. Jaboticabal: FUNEP, 2000. 588p.

CAVALCANTI-OLIVEIRA, ELISA D'AVILA; SILVA, PRISCILA RUFINO DA; RAMOS, ALESSANDRA PEÇANHA; ARANDA, DONATO ALEXANDRE GOMES; FREIRE, DENISE MARIA GUIMARÃES. Study of Soybean Oil Hydrolysis Catalyzed by *Thermomyces lanuginosus* Lipase and Its Application to Biodiesel Production via Hydroesterification. **Enzyme Research**, p. 1-8, 2010. doi:10.4061/2011/618692

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2 ° edição. Editora da Unicamp, 206p, 2003. Disponível em: <http://books.scielo.org/id/65bdz>

CHAND, PRIYANKA; REDDY, CH. VENKAT; VERKADE, JOHN G.; WANG, TONG; GREWELL, DAVID. Thermogravimetric Quantification of Biodiesel Produced via Alkali Catalyzed Transesterification of Soybean oil. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 2, p. 989-992, 2009. doi:10.1021/ef800668u

CHANG, V.S., HOLTZAPPLE, M.T. Fundamental Factors Affecting Biomass Enzymatic Reactivity. In: Finkelstein M., Davison B.H. (eds) Twenty-First Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 2000. Humana Press, Totowa, NJ. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-1392-5_1

CHEN, J. J., S. Lu., Lii, C.Y. Effect of milling on physicochemical characteristics of waxy rice in Taiwan. **Cereal Chemistry**, v. 76, n. 5, p. 796-799, 1999. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.1999.76.5.796>

CIFTCI, O. N., TEMELLI, F. Continuous bioconversion of the lipids of corn, wheat, and triticale distiller's dried grains with solubles to biodiesel in supercritical carbon dioxide and characterization of the process. **Bioenergy Research**, v. 7, n. 2, p. 702-710. doi:10.1007/s12155-013-9394-4

CINELLI, B. A. **Produção de etanol a partir da fermentação simultânea à hidrólise do amido granular de resíduo agroindustrial**. Dissertação de Mestrado: Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2012.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION - FAO/ WHO. Codex alimentarius, fats, oils and related products. 2. ed. Roma: Secretariat of the Joint FAO/WHO Food Standards Programme, FAO, Roma, v.8, p. 133, 1993.

COELHO, FILHO, A. C. de A. **Extração sólido-líquido a quente de lipídios de alimentos industrializados**. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2015.

CORSINI, M. S.; JORGE, N. Estabilidade oxidativa de óleos vegetais utilizados em frituras de mandioca de palito congelada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 27-32, 2006.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Chemical engineering**. 5th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002. 1229 p.

CORASSA, ANDERSON; LAUTERT, IZIZ PAULA ANHÕN DA SILVA; PINA, DOUGLAS DOS SANTOS; KIEFER, CHARLES; TON, ANA PAULA SILVA; KOMIYAMA, CLAUDIA MARIE; AMORIM, ALESSANDRO BORGES; TEIXEIRA, ALEXANDRE DE OLIVEIRA. Nutritional value of Brazilian distillers dried grains with solubles for pigs as determined by different methods. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 46, n. 9, p. 740-746, 2017.. doi:10.1590/S1806-92902017000900005

CROMWELL, G. L.; HERKELMAN, K. L.; STAHLY, T. S. Physical, chemical, and nutritional characteristics of distillers dried grains with solubles for chicks and pigs. **J. Anim. Sci.**, v. 71, p. 679-686, 1993.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, São Paulo v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DAHADHA, S; AMIN, Z; LAKEH, A. A. B; ELBESHBIHY, E. (2017). Evaluation of Different Pretreatment Processes of Lignocellulosic Biomass for Enhanced Biomethane Production. **Energy & Fuels**, p. 1-43, 2017. doi:10.1021/acs.energyfuels.7b02045

DATTA, A.; HOSSAIN, A.; ROY, S. An Overview on Biofuels and Their Advantages and Disadvantages. **Asian Journal of Chemistry**, V. 31, n. 8, p.1851-1858, 2019. doi:10.14233/ajchem.2019.22098

DA SILVA, N. L. **Produção de biodiesel: processo e caracterizações**. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade estadual de Campinas, Campinas, 2010.

DEMIRBAS, A. (2009). Characterization of Biodiesel Fuels. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 31, n. 11, p. 889-896, 2009. doi:10.1080/15567030801904202

DE PIETRE, M. K. **Produção de biodiesel usando catalisadores homogêneos e heterogêneos ácidos e básicos**. Dissertação de mestrado: Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, Campo dos Goytacazes, Rio de Janeiro, 2006.

DIAZ, G. C. et al. Biodiesel by hydroesterification of oil from the microalgae *Scenedesmus dimorphus*. **Letters in Organic Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 263-268, 2013. DOI : 10.2174/1570178611310040007

DING, JINCHENG; XIA, ZHENG; LU, JIE (2012). Esterification and Deacidification of a Waste Cooking Oil (TAN 68.81 mg KOH/g) for Biodiesel Production. **Energies**, v. 5, n.12, 2683-2691. doi:10.3390/en5082683

DOUVARTZIDES, S. L., CHARISIOU, N. D., PAPAGERIDIS, K. N., GOULA, M. A. Green diesel: Biomass Feedstocks, Production Technologies, Catalytic Research, Fuel Properties and Performance in Compression Ignition Internal Combustion Engines. **Energies**, v. 12, n.5, p. 1-41, 2019. Doi:10.3390/en12050809

- DUSSAP, C. G.; POUGHON, L. Microbiology of Alcoholic Fermentation. **Curr. Dev. Biotechnol. Bioeng. Food Beverages Ind.**, p. 263-279, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63666-9.00010-8>
- DWECK, J., SAMPAIO, C. M. S. Analysis of the thermal decomposition of commercial vegetable oils in air by simultaneous TG/DTA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, n. 2, p. 385-391, 2004. doi:10.1023/b:jtan.0000027124.96546.0f
- EL BOULIFI, N.; BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. (2010). Process Optimization for Biodiesel Production from Corn Oil and Its Oxidative Stability. *International Journal of Chemical Engineering*, 2010(), 1-9. doi:10.1155/2010/518070
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Balanço energético nacional - Summary Report 2021, p. 1-73, Brasília, 2021. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-en/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao231/BEN_S%C3%ADntese_2020_EN.pdf. Acesso em: 6 novembro 2021.
- ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. Dissertação de Mestrado: Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- ENCINAR, J. M., SÁCNHEZ, N., MARTÍNEZ, G., GARCÍA, L. Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 23, p. 10907-10914, 2011. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.09.068
- ENERGY. **OECD Green growth Studies**, 2011. Disponível em: <https://www.oecd.org/greengrowth/greening-energy/49157219.pdf>. Acessado em: Setembro 2020
- EUROPEAN COMISSION. 2030 climate & energy framework. Disponível em: https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_en#tab-0-0. Acessado em: outubro 2020.
- FASINA, O. O., COLLEY, Z. Viscosity and specific heat of vegetable oils as a function of temperature: 35°C to 180°C. **International Journal of Food Properties**, v. 11, p. 738-746, 2008. DOI: 10.1080/10942910701586273
- FERREIRA, A. D. **Produção eficiente de Etanol 2G a partir de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar: otimizando condições de cultivo e operacionais**. Tese de Doutorado: Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial - Escola de Engenharia-Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.
- FOLCH, M. J. L.; STANLEY, G. H. S. A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues. **Journal of Biological Chemistry**, v. 226, p. 497-509, 1957.
- FONT, R.; REY, M. D. Kinetics of olive oil pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.103, p.181-188, 2013.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of American Oil Chemistry Society**, Washington, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.
- FREIRE, P. C. M., MANCINI-FILHO, J., & FERREIRA, T. A. P. de C. (2013). Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por

imersão: regulamentação e efeitos na saúde. **Revista de Nutrição**, v. 26, n. 3, p. 353-358, 2013. doi:10.1590/s1415-52732013000300010

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química, Campinas, 2006.

GARSIDE, M. Ethanol fuel production in top countries 2019. **STATISTA**, 2020. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/281606/ethanol-production-in-selected-countries/>. Acessado em: novembro 2020.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport process and unit operations**. 3. ed. New Jersey: PrenticeHall, Inc. 1993. 921 p.

GHAZANI, S. M., MARANGONI, A. G. Healthy Fats and Oils. **Reference Module in Food Science**, p. 1-11, 2016. doi:10.1016/b978-0-08-100596-5.00100-1

GOERING, C. E.; FRY, B. Engine durability screening test of a diesel oil/soy oil/alcohol microemulsion fuel. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 61, p. 1627-1632, 1984.

GOMES, M. M. da R. **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo de peixe**. Tese de Mestrado: Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

GONÇALVES, P. C.; SANTOS, L. de S.; MONTEIRO, L. P. Simulation and optimization of continuous biodiesel production from soybean oil. **Revista Mundi**, v. 4, n. 3, p. 168, 1-20, 2019.

DOI: <http://dx.doi.org/10.21575/25254782rmetg2019vol4n3872>

GOVERNO DO BRASIL. Brasil avança no setor de biocombustíveis. Entrevista: José Mauro Coelho - 12/07/2021. Disponível em: <https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2021/07/brasil-avanca-no-setor-de-biocombustiveis>. Acessado em: 06 novembro 2021

HAAS, M. J. et al. Engine performance of biodiesel fuel prepared from soybean soapstock: a high quality renewable fuel produced from a waste feedstock. **Energy Fuels**, Washington, v. 15, n. 5, p. 1207-1212, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef010051x>.

HAMA, SHINJI; KONDO, AKIHIKO. Enzymatic biodiesel production: An overview of potential feedstocks and process development. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 386-395, 2013. doi:10.1016/j.biortech.2012.08.014

HOLANDA, A. Biodiesel e inclusão social. **Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações**, 2004. Disponível em: <https://www2.camara.leg.br/acamara/estruturaadm/altosestudos/pdf/biodiesel-e-inclusao-social/biodiesel-einclusao-social>. Acessado em: maio 2021.

HONEYWELL. **Unisim® Design Suite. Shangai**, China, 2016. Disponível em: <https://www.honeywellprocess.com/library/marketing/notes/UniSimDesign-PIN-R450.pdf>

HUANG H, QURESHI N, CHEN MH, LIU W, SINGH V. Ethanol production from food waste at high solids content with vacuum recovery technology. **J Agric Food Chem**, v. 18, n. 63, p. 2760-2766, 2015. doi: 10.1021/jf5054029. Epub 2015 Mar 4. PMID: 25706565.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4ª edição: São Paulo, 1000p, 2008.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Global energy review 2019**, 2020. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2019>. Acessado em: setembro 2020.

IRAM, A., CEKMECELIOGLU, D. & DEMIRCI, A. Distillers' dried grains with solubles (DDGS) and its potential as fermentation feedstock. **Appl Microbiol Biotechnol**, v. 104, p. 6115-6128, 2020. DOI: 10.1007/s00253-020-10682-0

JIE, YONG-Z; ZHANG, JIAN-Y; ZHAO, LI-H; MA, QIU-G; JI, CHENG. The correlation between the metabolizable energy content, chemical composition and color score in different sources of corn DDGS. **Journal of Animal Science and Biotechnology**, v.4, n.1, p.38, 2013. doi:10.1186/2049-1891-4-38

JOAB SAMPAIO DE SOUSA; ELISA D'AVILA CAVALCANTI-OLIVEIRA; DONATO ALEXANDRE GOMES ARANDA; DENISE MARIA GUIMARÃES FREIRE. Application of lipase from the physic nut (*Jatropha curcas* L.) to a new hybrid (enzyme/chemical) hydroesterification process for biodiesel production. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 65, p. 133-137, 2010. doi:10.1016/j.molcatb.2010.01.003

KIM, Y.; MOSIER, N. S.; HENDRICKSON, R.; EZEJI, T.; BLASCHEK, H.; DIEN, B.; COTTA, M.; DALE, B.; LADISCH, M. Composition of corn dry-grind ethanol by-products: DDGS, wet cake, and thin stillage. **Bioresour**, v. 99, p. 5165-5176, 2008.

KNOTHE, G. et al. **Manual do biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KOPP, V. V. **Simulação de duas plantas de biodiesel a partir de óleo de soja com metanol e etanol**. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade federal do Pampa, Bagé, 2017.

KOREEDA, T. **Caracterização termoanalítica e estudo de cura de compósito de resina epóxi e mica com propriedades elétricas isolantes aplicado em máquinas hidrogeradoras**. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, 122 p, 2011.

KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do Processo de Produção de Biodiesel de Origem Animal**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

LASKAR, I. B.; RAJKUMARI, K.; GUPTA, R.; CHATTERJEE, S.; PAUL, B.; ROKHUM, L. Waste snail shell derived heterogeneous catalyst for biodiesel production by the transesterification of soybean oil. **The Royal Society of Chemistry Advances**, v. 8, n. 36, p. 20131-20142, 2018. DOI: 10.1039/c8ra02397b

LEMES, M. R. **Extração do óleo de gergelim**. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

LI, QIANG; XU, JINGYANG; DU, WEI; LI, YANG; LIU, DEHUA. Ethanol as the acyl acceptor for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.25, p. 742-748, 2013 doi:10.1016/j.rser.2013.05.043

LIU, K. Chemical Composition of Distillers Grains, a Review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 5, p. 1508-1526, 2011. doi:10.1021/jf103512z

LIU, S. X., SINGH, M., INGLETT, G. **Effect of incorporation of distillers' dried grain with solubles (DDGS) on quality of cornbread**, v. 44, n. 3, p. 713-718, 2011. doi:10.1016/j.lwt.2010.10.001

LIU, K. Selected Factors Affecting Crude Oil Analysis of Distillers Dried Grains with Solubles (DDGS) as Compared with Milled Corn. **Cereal Chemistry Journal**, v. 87, n. 3, p. 243-249, 2010. doi:10.1094/cchem-87-3-0243

KESHUN LIU. Effects of particle size distribution, compositional and color properties of ground corn on quality of distillers dried grains with solubles (DDGS). **Bioresource Technology**, v. 100, p. n. 19, p. 4433-4440, 2009. doi:10.1016/j.biortech.2009.02.067

LÔBO, I. P., FERREIRA, S. L. C., & CRUZ, R. S. da. (2009). Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p.1596-1608, 2009. doi:10.1590/s0100-40422009000600044

LOPES, V. S. **Avaliação agrônômica de variedades, e efeito da densidade de sementeira em milhos híbridos**. Dissertação de Mestrado: Mestre em Ciências - Engenharia Agrônômica - Instituto Politécnico de Beja - Escola Superior Agrária, Beja, 2016.

LOURENÇO, M. S. N. **Estudo comparativo de metodologia aplicadas em análises de fibra em detergente neutro e fibra em detergente ácido com gerenciamento de resíduos**. 2010, 117p. Tese (Doutorado em Zootecnia) à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (Unesp), Jaboticabal, 2010.

LUE, Y. F. et al. The emission characteristics of a small D.I. diesel engine using biodiesel blended fuels. **Journal of Environmental Science and Health, Parte A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, Washington**, v.36, p. 845-859, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1081/ESE-100103765>.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, Amsterdã, v. 70, p. 1-15, 1999. doi:10.1016/s0960-8524(99)00025-5

MACHADO, S. A. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (Acrocomia aculeata) pela rota etílica**. 2013. 135 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de concentração de Processos Catalíticos e Biocatalíticos, Lorena, 2013.

MACHADO, A. B. **Estudo do processo de extração Líquido-Líquido para a purificação do ácido acrílico**. Dissertação de Mestrado: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Campinas, Campinas, 2007.

MACHADO, S. A. **Produção de biodiesel a partir de óleo de macaúba com alta acidez empregando processo de hidroesterificação**. Tese de Doutorado: Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial – Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2017.

MALAKAR, S., PAUL, S. K., POU, K. R. J. Biotechnological Interventions in Beverage Production. **Biotechnological Progress and Beverage Consumption**, p.1-37, 2020. doi:10.1016/B978-0-12-816678-9.00001-1.

MANDARINO, J. M. G.; HIRAKURI, M. H. ROESSING, A. C. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. 2^o edição, Brasília, 2015. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1019071/tecnologia-para-producao-do-oleo-de-soja-descricao-das-etapas-equipamentos-produtos-e-subprodutos>

MANIRAKIZA, P.; COVACI, A.; SCHEPENS, P. Comparative study on total lipid determination using Soxhlet, Roese-Gottlieb, Bligh & Dyer, and Modified Bligh & Dyer Extraction Methods. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 14, n. 1, p. 93-100, 2001. <https://doi.org/10.1006/jfca.2000.0972>

MARINHO, R. B. **Estudo da estabilidade termo-oxidativa de biodiesel por rancimat, petrooxy e termogravimetria**. Dissertação de Mestrado: Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

MARTÍN, C.; THOMSEN, M. H.; Nielsen, H. H., Thomsen, A. B. Wet oxidation pretreatment, enzymatic hydrolysis and simultaneous saccharification and fermentation of clover-ryegrass mixtures. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 18, p. 8777-8782, 2008. doi:10.1016/j.biortech.2008.04.039

MARTINEZ-AMEZCUA, C.; PARSONS, C. M.; SINGH, V.; SRINIVASAN, R.; MURTHY, G. S. Nutritional Characteristics of Corn Distillers Dried Grains with Solubles as Affected by the Amounts of Grains Versus Solubles and Different Processing Techniques. **Poultry Science**, v. 86, n. 12, p. 2624-2630, 2007. doi:10.3382/ps.2007-00137

MAY, J. B. 1987. Wet milling: Process and products. Pages 377-397 in: Corn: Chemistry and Technology. S. A. Watson and P. E. Ramstad, eds. Am. Assoc. Cereal Chem.: St. Paul, MN.

MELO, M.A.M.F. **Avaliação das propriedades de óleos vegetais visando a produção de biodiesel**. João Pessoa: Dissertação de mestrado de ciências exatas e da natureza UFP, 2010.

MERCER, P.; ARMENTA, R. E. Developments in oil extraction from microalgae. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 113, n. 5, p. 539-547, 2011. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201000455>

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Instrução normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006**. Available in: http://www.codapar.pr.gov.br/arquivos/File/pdf/oleos_veg_ref_in_49_06.pdf. Acessado em: fevereiro 2021.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Renovabio: Diretrizes estratégicas, 2016. Disponível em: http://www.mme.gov.br/c/document_library/get_file?uuid=e6efb556-c975-cbc8-9659-4a5fae076885&groupId=36224#:~:text=O%20RenovaBio%20se%20prop%C3%B5e%20a,ca%20tegorizadas%20em%20quatro%20eixos%20estrat%C3%A9gicos.&text=Tornar%20a%20oferta%20de%20energia,dos%20biocombust%C3%ADveis%20proposto%20pelo%20RenovaBio

MISHRA, VIJAY KUMAR; GOSWAMI, RACHNA. A review of production, properties and advantages of biodiesel. **Biofuels**, v. 9, n. 2 p.273-289, 2018. doi:10.1080/17597269.2017.1336350

MOLINA, G. E.; MEDINA, R. A.; GIMÉNEZ, G. A. Recovery of algal PUFAs. In: COHEN, Z. **Chemicals From microalgae**. London: Taylor & Francis, 1999. 155p.

MORAES, D. C. **Síntese de biodiesel etílico de girassol utilizando transesterificação alcalina seguido da adição on pot de H₂SO₄**. 2010. 81f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande, 2010.

MORAES CALVALCANTE, P. M., DA SILVA, R. L., RUFINO DE FREITAS, J. J., RUFINO DE FREITAS, J. C., & DE FREITAS FILHO, J. R. Proposta de preparação e caracterização de ésteres: um experimento de análise orgânica na graduação. **Educación Química**, v. 26, n. 4, p. 319-329, 2015. doi:10.1016/j.eq.2015.07.003

MOREAU, R. A., LIU, K., WINKLER-MOSER, J. K., & SINGH, V. Changes in Lipid Composition During Dry Grind Ethanol Processing of Corn. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, n. 3, p. 435-442, 2010. doi:10.1007/s11746-010-1674-y

MORETTO, E.; KUSLOSKI, E. M.; GONZAGA, L. V.; FETT, E.; **Introdução à ciência de alimentos**, 2ª ed., UFSC: Florianópolis, 2002.

MOSER, B. R., VAUGHN, S. F. **Biodiesel from Corn Distillers Dried Grains with Solubles: Preparation, Evaluation, and Properties**, v. 5, n. 2, p. 439-449, 2011. doi:10.1007/s12155-011-9168-9

JILL K. WINKLER-MOSER; LOTTA BREYER (2011). Composition and oxidative stability of crude oil extracts of corn germ and distillers grains. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 3, p. 572-578. doi:10.1016/j.indcrop.2010.12.013

NAIK, S. N., GOUD, V. V., ROUT, P. K., DALAI, A. K. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 578-597, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>

NEGASH, Y. A., AMARE, D. E., BITEW, B. D., DAGNE, H. Assessment of quality of edible vegetable oils accessed in Gondar City, Northwest Ethiopia, **BMC Research Notes**, v. 12, n. 793, 2019. <https://doi.org/10.1186/s13104-019-4831-x>

NOUREDDINI, H. et al. Glycerolysis of fats and methyl esters. **Journal of the American Oil Chemistry Society**, Washington, v. 74, n. 4, p. 419-425, 1997.

HOSSEIN NOUREDDINI; SANTOSH R. P. BANDLAMUDI; EMILY A. GUTHRIE. A Novel Method for the Production of Biodiesel from the Whole Stillage-Extracted Corn Oil. **J Am Oil Chem Soc**, v. 86, n.1, p. 83-91, 2009. doi:10.1007/s11746-008-1318-7

NIST. Sodium sulphate. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7757826&Mask=4>

NOVACANA. Processos de fabricação do etanol, 2012. Disponível em: <https://www.novacana.com/etanol/fabricacao>. Acessado em: setembro 2020.

NORONHA, B. Ediora Estilo: **Mercado de Glicerina – Junho de 2021**, 2021. Disponível em: <https://www.editorastilo.com.br/mercado-de-glicerina-junho-2021/>

NUNES, P. de L. **Simulação dinâmica de uma unidade de destilação atmosférica de petróleo usando o software Unisim® - Estudo de Caso**. Dissertação de Mestrado: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

OKORO, E. E., IWUAJOKU, S., & SANNI, S. E. Performance Evaluation of Biodiesel Produced from Waste Tire Pyrolytic Oil as a Lubricant Additive in Oil Drilling Systems. **Recycling**, v. 5, n. 4, p. 29, 2020. doi:10.3390/recycling5040029

OLIVEIRA, L. E. **Avaliação dos parâmetros térmicos e calorimétricos das matérias-primas lipídicas e dos respectivos biodieseis produzidos**. 2015. 212 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na área de Conversão de Biomassa, Lorena, 2015.

OLIVEIRA, K. C. de. **Processos de oxidação e extração líquido-líquido utilizando tensoativos para remoção de enxofre do diesel**. Tese de Doutorado: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

OLIVEIRA, L. E. de. **Análise térmica dos biodieseis obtidos por rota enzimática e suas respectivas matérias-primas**. Dissertação de Mestrado: Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2021, 97p.

OLOFSSON, K., BERTILSSON, M.; LIDÉN, G. A short review on SSF - an interesting process option for ethanol production from lignocellulosic feedstocks. **Biotechnol Biofuels**, v. 1, n. 7, p. 1-14, 2008. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-1-7>.

ONTAÑÓN, I.; SANZ, J.; ESCUDERO, A.; DE MARCOS, S.; FERREIRA, V.; GALBÁN, J. A modified commercial gas chromatograph for the continuous monitoring of the thermal degradation of sunflower oil and off-line solid phase extraction gas-chromatography-mass spectrometry characterization of released volatiles. **Journal of Chromatography A**, v. 1388, n. 52-59, 2015. doi:10.1016/j.chroma.2015.02.001

PANG, J.; ZHENG, M.; LI, X.; SEBASTIAN, J.; JIANG, Y.; ZHAO, Y. et al. Unlock the compact structure of lignocellulosic biomass by mild ball milling for ethylene glycol production. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, p. 679-687, 2018. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b04262

PACOLA, E. H. B. **Análise cinética e termodinâmica do processo de extração de óleo de soja com n-hexano**. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2018.

PAES, M. C. D. Aspectos Físicos, Químicos e Tecnológicos do Grão de Milho. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Sete Lagoas, 2006. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/fisquitectnolmilho_000fgb2k97i02wx5eo0bp3uwfl1aa0n7.pdf. Acessado em: fevereiro 2021.

PAIVA, E. J. M. **Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de babaçu e etanol utilizando a transesterificação alcalina tradicional com agitação mecânica e assistida por ultrassom**. Tese de Mestrado - Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, 2010.

JI-YEON PARK; ZHONG-MING WANG; DEOG-KEUN KIM; JIN-SUK LEE. Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. **Renewable Energy**, v. 35, n. 3, p.614-618, 2010.. doi:10.1016/j.renene.2009.08.007

PEREIRA, F. A. R. **Síntese, caracterização e avaliação catalítica do aluminossilicato mesoestruturado Al-MCM-41 na transesterificação de óleos vegetais**. 2010. 117f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química do Centro de ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

PETERSOM, C.; MÖLLER, G.; HAWS, R.; ZHANG, X.; THOMPSON, J.; REECE, D. Optimization of a batch type ethyl ester process. **Department of Biological and Agricultural Engineering University of Idaho**, 1996.

PINTO, R. R. **Determinação da capacidade calorífica a pressão constante de ácidos graxos através da calorimetria exploratória diferencial**. 2011. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, São Paulo, 2011.

PINTO, ANGELO C.; GUARIEIRO, LILIAN L. N.; REZENDE, MICHELLE J. C.; RIBEIRO, NÚBIA M.; TORRES, EDNILDO A.; LOPES, WILSON A.; PEREIRA, PEDRO A. DE P.; ANDRADE, JAILSON B. de. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6, p. 1313-1330, 2005. doi:10.1590/S0103-50532005000800003

PISARELLO, M. L., DALLA COSTA, B., MENDOW, G., & QUERINI, C. A. Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 9, p. 1005-1014, 2010. doi:10.1016/j.fuproc.2010.03.001

PTASINSKI, K. Efficiency of Biomass Energy: An Exergy Approach to Biofuels, Power, and Biorefineries. **Wiley Online Library**, v. 11, 2005. <https://doi.org/10.1002/9781119118169.ch11>

RADE, L. L. **Biodiesel production from oleic acid and ethanol using niobia based catalysts**. Tese de Doutorado: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química -

Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

<http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.763>

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. The chemistry of oils and fats and their extraction and refining processes. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 2-15, 2013. DOI: 10.5935/1984-6835.20130002

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química, Curitiba**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista biotecnologia e desenvolvimento**, v. 31, 2003.

RAMPAZZO, V. **Avaliação da degradação térmica de óleos vegetais por termogravimetria, cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho médio**. Dissertação de Mestrado - Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

RAUSCH, K. D., BELYEA, R. L., ELLERSIECK, M. R., SINGH, V., JOHNSTON, D. B., TUMBLESON, M. E. **PARTICLE SIZE DISTRIBUTIONS OF GROUND CORN AND DDGS FROM DRY GRIND PROCESSING**. Transactions of the ASAE, v. 48, n. 1, p. 273-277, 2005. doi:10.13031/2013.17928

RAVINDRAN, R; JAISWAL, A. K. (2015). A Comprehensive Review on Pre-treatment Strategy for Lignocellulosic Food Industry Waste: Challenges and Opportunities. **Bioresource Technology**,, 2015.. doi:10.1016/j.biortech.2015.07.106

RENEWABLE FUEL ASSOCIATION. 2019 Ethanol industry outlook. Washington, 2019. Disponível em: <https://ethanolrfa.org/wp-content/uploads/2019/02/RFA2019Outlook.pdf>

REYES-GARCÍA, F., & IGLESIAS-SILVA, G. A. Densities and Viscosities of Corn Oil + n-Alkanes Blends from (288.15 to 343.15) K at 0.1 MPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 62, n.9, p. 2726-2739, 2017. doi:10.1021/acs.jced.7b00121

ROBAK, K., BALCEREK, M. Review of second-generation bioethanol production from residual biomass. **Food Technol Biotechnol**, v. 56, n. 2, p. 174-187, 2018. <https://doi.org/10.17113/ftb.56.02.18.5428>.

RODRIGUES, K. C. S., SONEGO, J. L. S., CRUZ, A. J. G., BERNARDO, A., & BADINO, A. C. Modeling and simulation of continuous extractive fermentation with CO₂ stripping for bioethanol production. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 132, p. 77-88, 2018.

RODRIGUES, J. R. **Otimização da extração de lipídios, via mistura ternária hexano-etanol-água, de matriz composta de resíduos do processamento de tilápias**. Dissertação de Mestrado: Mestre em Ciências - Universidade de São Paulo - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2016.

ROSENTRATER, K., & LEHMAN, R. Physical and Chemical Properties of Corn Distillers Wet Grains. **Applied engineering in agriculture**, v. 24, n. 1, p. 57, 2008.

ROYÓN, F. D.; GARCIA, A.; ROSENTRATER, K. A. Composition of fat in distillers grains, **Agricultural and Biosystems Engineering Publications**, v. 391, 2012. Disponível em: https://lib.dr.iastate.edu/abe_eng_pubs/391

SAAVEDRA, T. A. **Transesterificação alcalina convencional e assistida por ultrassom de misturas binárias dos óleos de pinhão manso (*Jatropha curcas*) e palma (*Elaeis guineensis*)**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2018.

- SAINI, P., GUPTA, C., SHANKAR, R. Characterization of corn oil biodiesel and its application in diesel engine. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, p. 1-15, 2019. doi:10.1080/15567036.2019.1679913
- SALIM, H. M.; KRUK, Z. A. & LEE, B. D. Nutritive value of corn distillers dried grains with solubles as na ingredient of poultry diets: a review. **World's Poultry Science Journal**, v. 66, p. 411-432, 2010. doi:10.1017/S0043933910000504
- SANTANA, G. C. de S. **Simulação e análise de custos na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais**. 2008. 160p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.
- SANTOS, FILHO, J. I. dos., BERTOL, T. M. Determinação do preço de venda do DDGS para a suinocultura. **SALÃO INTERNACIONAL DE AVICULTURA E SUINOCULTURA**, 2017, São Paulo. Anais: trabalhos científicos: nutrição. São Paulo: ABPA, 2017. p. 176-180. SIAVS.
- SANCHES, A., ALVES, L. R. A., BARROS, G. S. de C. Oferta e demanda mensal de milho no Brasil: impactos da segunda safra. **Revista de Política Agrícola**, v. 27, n. 4. p. 73-97, 2018.
- SANTOS, J. C.O., dos SANTOS, I. M. G., de SOUZA, A. G., PRASAD, S., dos SANTOS, A. V. Thermal Stability and Kinetic Study on Thermal Decomposition of Commercial Edible Oils by Thermogravimetry. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 4, p. 1393-1398, 2002. doi:10.1111/j.1365-2621.2002.tb10296.x
- SAHASRABUDHE, SHREYA N.; RODRIGUEZ-MARTINEZ, VERONICA; O'MEARA, MEGHAN.; FARKAS, BRIAN E. Density, viscosity, and surface tension of five vegetable oils at elevated temperatures: Measurement and modeling. **International Journal of Food Properties**, p. 1-17, 2017. doi:10.1080/10942912.2017.1360905
- SCHWAB, A. W., DYKSTRA, G. J., SELKE, E., SORENSON, S. C., PRYDE, E. H. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *Journal of The American Oil Chemists*, v. 65, n. 11, 1988. doi:10.1007/bf02542382
- SHAHBANDEH, M. Corn production worldwide 2020/2021 **STATISTA, 2021**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/254292/global-corn-production-by-country/>. Acessado em: novembro 2021.
- SHENAVAEI ZARE, TOKTAM; KHOSHSIMA, ALI; ZARENEZHAD, BAHMAN. Production of New Surfactant-free Microemulsion Biofuels: Phase Behavior and Nanostructure Identification. **Energy & Fuels**, 2020, acs.energyfuels.9b04430. doi:10.1021/acs.energyfuels.9b04430
- SHIMAMOTO, G. G., ARICETTI, J. A., & TUBINO, M. A Simple, Fast, and Green Titrimetric Method for the Determination of the Iodine Value of Vegetable Oils Without Wijs Solution (ICl). **Food Analytical Methods**, v. 9, n. 9, p. 2479-2483, 2016. doi:10.1007/s12161-016-0401-1
- SILVA, G. G.; COUTURIER, M.; BERRIN, J.; BULÉON, A.; ROUAU, X. Effects of grinding process on enzymatic degradation of wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 103, p. 192-200, 2012. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.09.073
- SILVA, J. R. S., NETTO, D. P. SCUSSEL, V. M. Grãos secos de destilaria com solúveis, aplicação em alimentos e segurança: Revisão. **PUBVET**, v. 10, n. 3, p. 257-270, 2016.
- SIMS, R. E. H.; MABEE, W; SADDLER, J. N.; TAYLOR, M. An overview of second generation biofuel technologies. **Bioresource Technology**, v. 101, n, 6, p. 1570-1580, 2010. doi:10.1016/j.biortech.2009.11.046

SOARES, I. P.; REZENDE, T. F.; PEREIRA, R. de C.; dos SANTOS, C. G.; FORTES, I. C. Determination of biodiesel adulteration with raw vegetable oil from ATR-FTIR data using chemometric tools. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 222, n. 7, p. 1229-1235, 2011. DOI: 10.1590/S0103-50532011000700005

SOXHLET, F. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Milchfettes. **Dinglers Polytechnisches Journal**, 232, 461-465, 1879.

SPIEHS, M. J.; WHITNEY, M. H.; SHURSON, G. C. Nutrient database for distiller's dried grains with solubles produced from new ethanol plants in Minnesota and South Dakota. *J. Anim. Sci.*, v. 80, p.2639-2645, 2002.

STILO, EDITORA. **Cotações**. Disponível em: <https://www.editorastilo.com.br/cotacoes/oleos-e-gorduras-vegetais/>. Acessado em: 21 de dezembro de 2021.

STUANI, J. L. **Valor nutricional de grãos secos destilados com solúveis de milho e de sorgo em dietas para suínos contendo xilanase**. Dissertação de Mestrado: Programa de Pós-Graduação em Zootecnia – Universidade Federal de Mato Grosso, Sinop, 2018.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

SUAREZ, P. A. Z. **Produção de biodiesel na fazenda**. Viçosa, MG. CPT 220p, 2006.

SUTILLE, C.; NADAL, B. A.; ORSO, D.; GUAZZELLI, M.; N, D.; RODRIGUES, V. M. **Extração de óleos vegetais a frio e a quente**. V Simpósio de Alimentos para a região sul, Passo Fundo, 2007.

TEIXEIRA, E. C.; MATTIUZI, C. D. P.; FELTES, S.; WIEGAND, F.; SANTANA, E. R. R. Estimated atmospheric emissions from biodiesel and characterization of pollutants in the metropolitan area of Porto Alegre-RS. **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, v. 84, n. 3, p. 655-667, 2012. DOI: 10.1590/s0001-37652012000300008.

TEIXEIRA, E. L. **Produção de biodiesel através da hidroesterificação do óleo de anidroba (*Carapa guianensis*, *Aubi.*) via catálise heterogênea ácida**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal do Pará), Belém, Pará, 2011.

TISEO, I. Global biodiesel production by country 2019. **STATISTA, 2020**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/271472/biodiesel-production-in-selected-countries/>. Acessado em: setembro 2020.

TOPA, E. H. **Thermal characterization and kinetics of diesel, methanol route biodiesel, canola oil and diesel-biodiesel blends at different blending rates by tga and dsc**. Master degree Thesis - The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, 2010.

UNIÃO NACIONAL DO ETANOL DE MILHO. **Consulta pública (nº 94/2020) para a revisão de metas compulsórias no renovabio**. Cuiabá, 2020. Disponível em: [http://www.mme.gov.br/c/document_library/get_file?uuid=206ec09f-0e43-fda7-a106-8b5ee6d451be&groupId=36224#:~:text=Nos%20%C3%BAltimos%203%20\(tr%C3%AAs\)%20anos,etanol%20de%20milho%20nesta%20safra](http://www.mme.gov.br/c/document_library/get_file?uuid=206ec09f-0e43-fda7-a106-8b5ee6d451be&groupId=36224#:~:text=Nos%20%C3%BAltimos%203%20(tr%C3%AAs)%20anos,etanol%20de%20milho%20nesta%20safra).

URRIOLA, P.E., L.J. JOHNSTON, H.H. STEIN, AND G.C. SHURSON. Prediction of the concentration of standardized ileal digestible amino acids in distillers dried grains with solubles. *J. Anim. Sci.* 91:4389-4396, 2013. DOI:10.2527/jas.2013-6362

URRIOLA, P. E., SHURSON, G. C., & STEIN, H. H. Digestibility of dietary fiber in distillers coproducts fed to growing pigs¹. **Journal of Animal Science**, v. 88, n.7, p. 2373-2381, 2010. doi:10.2527/jas.2009-2227

UNITED NATIONS. Paris Agreement, (2015).

U. S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. BIOFUELS EXPLAINED. WASHINGTON, 2020. Disponível em: <https://www.eia.gov/energyexplained/biofuels/> Acessado em: outubro 2020.

U. S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. EIA projects nearly 50% increase in world energy usage by 2050, led by growth in Asia. 2019. Disponível em: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=41433#:~:text=Worldwide%20renewable%20energy%20consumption%20increases,growth%20in%20natural%20gas%20consumption.> Acessado em: outubro 2020.

U. S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. Primary energy. Washington, U. S. Disponível em: <https://www.eia.gov/tools/glossary/index.php?id=Primary%20energy.> Acessado em: setembro 2020

U. S. GRAINS COUNCIL. **A guide to Distiller's Dried Grains with Solubles (DDGS).** 3th edition. Washington, 2012. Disponível em: <https://grains.org/wp-content/uploads/2018/01/Complete-2012-DDGS-Handbook.pdf>. Acessado em novembro 2020

U.S. GRAINS COUNCIL. **DDGS USER'S Handbook.** 4th edition: Washington, U.S.A. 2018. Disponível em: https://grains.org/wp-content/uploads/2019/07/USGC-Precision-DDGS-Handbook-2019_07_02-WEB.pdf. Acessado em: fevereiro 2021

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

VAN RUIJVEN, B.J., De CIAN, E.; Sue WING, I. Amplification of future energy demand growth due to climate change. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 2762, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10399-3>.

VAN SOEST, P.J.; ROBERTSON, J.B.; LEWIS, B.A. (1991). Methods for Dietary Fiber, Neutral Detergent Fiber, and Nonstarch Polysaccharides in Relation to Animal Nutrition. *Journal of Dairy Science*, 74(10), 3583-3597. doi:10.3168/jds.S0022-0302(91)78551-2

VECCHIO, S., CAMPANELLA, L. NUCCILLI, A., TOMASSETTI, M. Kinetic study of thermal breakdown of triglycerides contained in extra-virgin olive oil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n.1, p. 51-56, 2008. doi:10.1007/s10973-007-8373-4

VELJKOVIĆ, VLADA B.; BIBERDŽIĆ, MILAN O.; BANKOVIĆ-ILIĆ, IVANA B.; DJALOVIĆ, IVICA G.; TASIĆ, MARIJA B.; NJEŽIĆ, ZVONKO B.; STAMENKOVIĆ, OLIVERA S. Biodiesel production from corn oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 91, p. 531-548, 2018. doi:10.1016/j.rser.2018.04.024

V.B. VELJKOVIĆ; S.H. LAKIĆEVIĆ; O.S. STAMENKOVIĆ; Z.B. TODOROVIĆ; M.L. LAZIĆ (2006). Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids. **Fuel**, v. 85, p., p. 2671-2675. doi:10.1016/j.fuel.2006.04.015

VENDRAMIN, E. J. Modelagem, simulação e análise do processo de produção do biodiesel brasileiro. Dissertação de Mestrado: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

VIEIRA, J. S. C.; SOUSA, T. S.; ROSAS, L. S.; LIMA, A. L.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. Homogeneous esterification and transesterification of vegetable oils with high free fatty

acids content. **Química Nova**, v. 41, n. 1, p. 10-16, 2018. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170148>

VOLZ, M. D. A. **Biodiesel a partir de óleos de alta acidez: Desenvolvimento de um processo catalítico homogêneo**. 2009.91f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) – Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande (FURG), 2009.

WANG, H., WANG, T., JOHNSON, L. A., POMETTO, A. L. III. Effect of the corn breaking method on oil distribution between stillage phases of dry-grind corn ethanol production. **J Agric Food Chem**, v. 56, n. 21, p. 9975-9980, 2008. doi: 10.1021/jf801970n

WATSON, S.A. 1984. Corn and sorghum starches: Production. In: **Starch: Chemistry and Technology**. Ed. R.L. Whistler, J.M. BeMiller, and E.F. Paschall.417-467. Academic Press, Orlando, FL.

WEMBABAZI, E.; MUGISHA, P. J.; RATIBU, A.; WENDIRO, D.; KYAMBADDE, J.; VUZI, P.C. Spectroscopic analysis of heterogeneous biocatalysts for biodiesel production from expired sunflower cooking oil. **Journal of Spectroscopy**, v. 2015, Article ID 714396, p. 1-8, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/714396>

WYMAN, C. E; *Handbook on bioethanol: production and utilization*, **Applied Energy Technology Series**, Taylor & Francis: Washington, 1996.

YADAV, M.; SINGH, V.; SHARMA, Y. C. Methyl transesterification of waste cooking oil using a laboratory synthesized reusable heterogeneous base catalyst: Process optimization and homogeneity study of catalyst. **Energy conversion and management**, v. 148, p. 1438-1452, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2017.06.024>

YOSHIDA, M. I. **Cinética e Mecanismo de Reações de Decomposição Térmica no Estado Sólido**,1993. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1993.

ZHOU, W., KONAR, S. K., BOOCOOCK, D. G. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n.4, p.367-371, 2003. doi:10.1007/s11746-003-0705-1

ZOGLAMI, A; PAËS, G (2019). Lignocellulosic Biomass: Understanding Recalcitrance and Predicting Hydrolysis. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 874. doi:10.3389/fchem.2019.00874