

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PEDRO RAFAEL FRAGA DE TOLEDO E SOUZA

Avaliação da Aplicação do Processo de Hidroesterificação Auxiliada Por Fotocatálise
com Titanato de Sódio na Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Residuais de
Baixa Qualidade.

Araraquara

2022

PEDRO RAFAEL FRAGA DE TOLEDO E SOUZA

Avaliação da Aplicação do Processo de Hidroesterificação Auxiliada Por Fotocatálise com Titanato de Sódio na Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Residuais de Baixa Qualidade.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química à Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Química.

Orientador:

Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli

Co-orientador:

Prof. Dr. Elias de Souza Monteiro Filho

Araraquara

2022

S729a Souza, Pedro Rafael Fraga de Toledo e
Avaliação da aplicação do processo de hidroesterificação auxiliada por fotocatalise com titanato de sódio na produção de biodiesel a partir de óleos residuais de baixa qualidade / Pedro Rafael Fraga de Toledo e Souza. --
Araraquara, 2022
132 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara
Orientador: Leinig Antonio Perazolli
Coorientador: Elias de Souza Monteiro Filho

1. Biocombustíveis. 2. Dióxido de titânio. 3. Triglicerídeos. 4. Ésteres. 5. Hidrólise. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química,
Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Avaliação da Aplicação do Processo de Hidroesterificação Auxiliada Por Fotocatálise com Titanato de Sódio na Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Residuais de Baixa Qualidade"

AUTOR: PEDRO RAFAEL FRAGA DE TOLEDO E SOUZA

ORIENTADOR: LEINIG ANTONIO PERAZOLLI

COORDENADOR: ELIAS DE SOUZA MONTEIRO FILHO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Elías de S. Monteiro Filho

Prof. Dr. ELIAS DE SOUZA MONTEIRO FILHO (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia, Física e Matemática / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Assinado de forma digital por
RODRIGO FERNANDO COSTA
MARQUES:57588961104
Dados: 2022.06.24 09:25:17 -03'00'

Prof. Dr. RODRIGO FERNANDO COSTA MARQUES (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Christianne E. da C. Rodrigues

Profa. Dra. CHRISTIANNE ELISABETE DA COSTA RODRIGUES (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia de Alimentos / Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - USP - Pirassununga

Araraquara, 03 de junho de 2022

Dados Curriculares

Nome: Pedro Rafael Fraga de Toledo e Souza

Nome em citações bibliográficas: Souza, P.R.F.T.

Endereço profissional

Instituto de Química – Câmpus de Araraquara

Rua Prof. Francisco Degni, 55 – Quitandinha – Araraquara/SP – CEP 14800-060

Formação acadêmica

2019

Mestrado em andamento em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil. Orientador: Leinig Antonio Perazolli.

Coorientador: Elias de Souza Monteiro Filho.

Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

Palavras-chave: Biocombustíveis.

Grande área: Engenharias

2013 - 2018

Graduação em Química Tecnológica.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

1998 - 2012

Ensino Médio (2º grau).

Colégio Cristo Rei, CRISTO REI, Brasil.

Produção bibliográfica

Nada a citar.

Participação em eventos científicos

18º Encontro Nacional de Química Analítica ENQA (Florianópolis – SC) – Outubro/2016. Apresentação de Painel com o tema Fotoeletrocatalise de águas residuais de petróleo, desenvolvido com base na iniciação científica feita durante o período de 2015 a 2016.

1ª Fase do 29º Congresso de Iniciação Científica da UNESP (Araraquara – SP) – Setembro/2017. Apresentação de Painel com o tema Fotosensor de glicose, desenvolvido com base na iniciação científica feita durante o período de 2016 a 2017.

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a todos os
sonhadores que acreditam que é possível
mudar o mundo para o melhor*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, **Maria da Glória e Alfredo Oliveira**, por todo o amor, ensinamentos, risadas, carinho, presentes, e apoio incondicional, amo vocês hoje e sempre;

Aos meus orientadores, Prof. Dr. **Elias de Souza Monteiro Filho** e Prof. Dr. **Leinig Antonio Perazolli**, pela orientação, confiança, todas as lições de vida, sabedorias, disponibilidade, bons papos, e incentivo durante esses anos, este trabalho existe porque vocês me ergueram sobre seus ombros;

Aos meus amigos, **Ailton Rissoni, Frederico Negrini, Lucas Neres, Matheus Pavan, Rafael Vaz**, por todos os momentos bons de camaradagem, pelas conversas que tivemos, pelos abraços que dividimos, por todas as risadas que demos juntos, vivam livres meus compatriotas;

Aos meus muitos outros amigos. Seria impossível citar cada um de vocês, mas isso não quer dizer que são menos importantes, vos agradeço pelos mesmos motivos;

Ao Prof. Dr. **Leandro Martins**, por disponibilizar o seu reator por tanto tempo, pela sua preocupação comigo e com o meu projeto e pelas boas conversas junto do grupo de catálise.

A **seção técnica de pós-graduação**, por toda ajuda e serviços, muito obrigado por me atenderem sempre tão educadamente e eficientemente;

Aos laboratórios **EXTRA E** e a **Central Analítica** da UNICAMP, em especial à pesquisadora Dra **Patrícia Tonon**, por realizarem as análises que tanto necessitava. À pesquisadora **Leticia Karen**, seu trabalho foi uma grande inspiração, grato por nossos cafés e boas conversas.

Ao CEMPEQC, em especial ao Prof. Dr. **Rodrigo Fernando**, por permitir a utilização de sua infraestrutura e laboratórios, por toda a educação e boa vontade dos pesquisadores e funcionários;

À **banca**, por contribuir para o enriquecimento deste trabalho;

Ao CNPQ pela bolsa concedida, e pela extensão concedida pela pandemia.

A todos digo isso do fundo do coração, muito obrigado por tudo!

RESUMO

O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e é apontado como uma fonte de energia alternativa aos combustíveis fósseis, por ser menos poluente e muitas vezes derivado de matérias-primas renováveis. O processo de produção de biodiesel mais utilizado, a transesterificação alcalina, possui limitações quanto ao uso de matérias-primas graxas de baixo custo por sua alta acidez e umidade, o que resulta em um biocombustível de alto custo, portanto menos atrativo perante outros combustíveis como o diesel. Para lidar com essa questão surgiu a técnica de hidroesterificação, processo de duas etapas reacionais consecutivas que permite o uso de matérias-primas graxas de baixo custo sem necessidade de tratamentos prévios. Primeiramente é realizada uma hidrólise térmica resultando em ácidos graxos livres e glicerol, e em seguida uma esterificação dos ácidos graxos, produzindo ésteres alquílicos e água. Ambas as etapas deste processo podem ser catalisadas de diversas formas. Desta forma, o processo contribui para conter as alterações climáticas não só reduzindo as emissões de gases estufa como dando utilidade para resíduos danosos ao meio-ambiente e indesejados pela sociedade, podendo vir a ter grandes impactos positivos sobre a matriz energética brasileira e do mundo. Considerando essas questões, o propósito desse trabalho foi de testar a possibilidade de utilizar titanato de sódio na hidroesterificação como catalisador heterogêneo na hidrólise e fotocatalisador na esterificação utilizando óleos e gorduras residuais (OGRs) como matéria prima. Testar diferentes condições para a hidrólise desses OGRs empregando planejamento fatorial composto central 2^2 , testando as variáveis reacionais temperatura e tempo de reação, com e sem a presença do titanato de sódio, e por fim avaliar as condições de proporção álcool:óleo, temperatura, e iluminação da esterificação fotocatalisada, utilizando metanol, por meio de planejamento Box-Behnken 2^3 . As condições ótimas obtidas na reação de hidrólise foram: temperatura de 270 °C e tempo de reação de 104 min, chegando a uma conversão de 90,72 % em ácidos graxos livres (AGLs). A conversão dos AGLs em ésteres por esterificação fotocatalisada não ocorreu como esperado, por falhas na fotoativação do material, com isso a esterificação ocorreu com catalise heterogênea pelo titanato de sódio, obtendo resultados modestos com a melhor conversão tendo o teor de éster (m/m) 39,25% nos níveis superiores das condições testadas de temperatura, e proporção álcool:óleo (metanol:óleo), 70 °C e 9:1(mol/mol). .

Palavras-chave: Biocombustíveis. Ácidos Graxos. Triglicerídeos. Ésteres. Hidrólise. Dióxido de titânio.

ABSTRACT

Biodiesel can be defined as a mixture of alkyl esters derived from fatty acids and it is considered an alternative energy source to fossil fuels, for being less pollutant and being mostly made from renewable feedstock. The most utilized production process for obtaining biodiesel, alkaline transesterification, has limitations concerning the utilization of cheap greasy feedstocks because of its high acidity and humidity, which results in an expensive biofuel, therefore less attractive in comparison to fuels like diesel. To deal with this issue it was developed the technique of hydroesterification, a two-step process that allows the usage of low cost feedstock without a previous pretreatment. First it is realized a thermic hydrolysis, resulting in free fatty acids and glycerol, and in sequence a esterification of the free fatty acids, resulting in alkyl esters and water. Both steps of this process can be catalyzed by many ways. The process of hydroesterification is an viable and sustainable alternative for the production of biodiesel, because it favors the usage of cheap feedstocks and the reuse of residual oils and fats. This way the process aids in containing the climate changes by not only reducing greenhouse gases emissions, but also giving new utility to residues that are undesired by society and harmful to the environment, which may one day bring positive impacts on the Brazilian energetic matrix and for the whole world. Considering this questions, the purpose of this work is to test the possibility of utilizing sodium titanite in hydroesterification as a heterogeneous catalyst for the hydrolysis step and as a photocatalyst in the esterification utilizing residual oils and fats as feedstock, and at the same time testing varied reaction variables employing central composite factorial design 2^2 , testing the variables temperature and reaction time, with and without sodium titanite, and finally to assess the conditions temperature, proportion oil:alcohol, and illumination, of the photocatalysed esterification utilizing Box-Benkhen planning 2^3 . The optimal condition found for the hydrolysis was: 270 °C and reaction time of 120 minutes, reaching a conversion of 90,72 % into free fatty acids. The conversion of free fatty acids into esters by photocatalyzed esterification did not occur as expected, because of failures in photoactivating the material, thus the esterification happened with heterogeneous catalysis by the sodium titanite, obtaining modest results with the best conversion having 39,25 % in the upper levels of the tested conditions, that is temperature of 70 °C, and proportion 1:9 (mol:mol).

Keywords: Biofuel. Fatty acids. Tryglicerides. Esters. Hydrolysis. Titanium dioxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da hidrólise de um triacilglicerol.....	21
Figura 2 - Representação da estrutura geral de fosfolipídios.	23
Figura 3 - Dados de produção e entrega de biodiesel no Brasil dos últimos anos	29
Figura 4 - Reação de transesterificação entre triacilglicerol e metanol	32
Figura 5 - Número de publicações sobre produção de biodiesel por hidroesterificação nos últimos 12 anos.....	35
Figura 6 - Passo a passo da reação de hidrólise de um triacilglicerol.	37
Figura 7 - Mecanismo de esterificação de ácidos graxos.....	39
Figura 8 - Representação da estrutura química do glicerol.....	41
Figura 9 - Produtos energéticos derivados de glicerol	43
Figura 10 - Representação da ação de um catalisador sob o percurso reacional de uma reação química.	47
Figura 11 - Mecanismo de fotoexcitação eletrônica na estrutura de um semicondutor	50
Figura 12 - Representação da excitação de um elétron do nível doador para a banda de condução em um semicondutor extrínseco tipo-n.	51
Figura 13 - Ilustração do mecanismo de transferência eletrônica em heteroestrutura com diferentes semicondutores.	52
Figura 14 - Mecanismo de formação de espécies radicalares pela fotocatalise durante a esterificação.....	53
Figura 15 - Mecanismo de formação do éster metílico pelas espécies radicalares	53
Figura 16 - Reator hidrotérmico de alta pressão e alta temperatura Termo-Parr montado.....	81
Figura 17 - Reator hidrotérmico de alta pressão e alta temperatura Termo-Parr desmontado.	82
Figura 18 - Reator fotocatalítico durante a esterificação	85
Figura 19 - Interior do reator fotocatalítico durante a esterificação.....	85
Figura 20 - Foto dos resultados das hidrólises	89
Figura 21 - Gráfico de box-cox para o modelo da reação de hidrólise	93
Figura 22 - Resposta prevista versus resposta experimental do modelo de regressão da hidrólise	96
Figura 23 - Resíduo versus resposta prevista do modelo de regressão da hidrólise	96
Figura 24 - Superfície de resposta e curvas de contorno dos experimentos de hidrólise.....	99
Figura 25 - Gráfico de Box-Cox para o modelo da reação de hidrólise hidrolisada.....	103
Figura 26 - Gráfico de resposta prevista versus resposta experimental do modelo de regressão da hidrólise catalisada	105
Figura 27 - Gráfico de resíduo versus resposta prevista do modelo de regressão da hidrólise catalisada.	106
Figura 28 - Gráfico de superfície de resposta e curvas de contorno dos experimentos de hidrólise.....	108
Figura 29 - Cromatograma HPSEC – RID da amostra 11	112
Figura 30 - Gráfico de Box-Cox para o modelo da reação de esterificação	119
Figura 31 - Gráfico de resposta prevista versus resposta experimental do modelo de regressão da esterificação.....	120
Figura 32 - Gráfico de resíduo versus resposta prevista do modelo de regressão da esterificação.....	120
Figura 33 - Gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno dos experimentos de esterificação.....	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Hidroesterificação versus Transesterificação.....	44
Tabela 2 - Especificações do Biodiesel conforme a Resolução ANP nº. 45.....	57
Tabela 3 - Descrição de uma tabela ANOVA	69
Tabela 4 - Níveis do planejamento fatorial composto central para a reação de hidrólise.....	78
Tabela 5 - Níveis do planejamento Box-Benkhen para a reação de esterificação	80
Tabela 6 - Índice de acidez do óleo residual	87
Tabela 7 - Resultados dos experimentos do planejamento fatorial composto central para a reação de hidrólise.....	88
Tabela 8 - Análise da Variância para o modelo linear da reação de hidrólise (95% de confiança).....	90
Tabela 9 - Análise da Variância para o modelo quadrático da reação de hidrólise do OGR (95% de confiança).....	92
Tabela 10 - Análise da Variância para o modelo logarítmico quadrático da reação de hidrólise (95% de confiança).....	94
Tabela 11 - Equação do modelo de regressão dos experimentos de hidrólise	97
Tabela 12 - Resultados dos experimentos do planejamento fatorial composto central para a reação de hidrólise utilizando o catalisador de titanato de sódio.	100
Tabela 13 - Análise da Variância para o modelo linear da reação de hidrólise catalisada (95% de confiança)	101
Tabela 14 - Análise da Variância para o modelo quadrático da reação de hidrólise catalisada (95% de confiança).....	102
Tabela 15 - Análise da Variância para o modelo logarítmico quadrático da reação de hidrólise catalisada (95% de confiança).....	104
Tabela 16 - Equação do modelo de regressão dos experimentos de hidrólise catalisada	107
Tabela 17 - Resultados dos experimentos do planejamento Steepest Ascent.	110
Tabela 18 – Resultados da análise da matéria prima para a reação de esterificação.	112
Tabela 19 - Resultados das análises de teor de éster por cromatografia gasosa	113
Tabela 20 – Resultados dos experimentos Box-Benkhen 2 ³ da esterificação de óleo hidrolisado.....	115
Tabela 21 - Análise de variância do modelo linear da esterificação (95% de confiança).....	116
Tabela 22 - Análise de variância do modelo quadrático ajustado da esterificação (95% de confiança).....	118
Tabela 23 - Equação do modelo de regressão dos experimentos de esterificação	121

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG- Acido Graxo

AGL- Acido Graxo Livre

ANOVA – Análise de Variância (do Inglês Analysis of Variance)

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA – Agência Nacional da Vigilância Sanitária

AOCS – American Oil Chemists Society

CEMPEQC – Centro Monitoramento e Pesquisa em Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COP - Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas

DAG – Diacilgliceróis

EXTRAE - Laboratorio de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilibrio de Fases

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

HPSEC - Cromatografia líquida de alta performance por exclusão de tamanho (do inglês: High Pressure Size Exclusion Chromatography)

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

MAG – Monoacilgliceróis

MAP – Material Particulado

NASA – National Aeronautics and Space Administration

NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration

NOx – Óxidos Nítricos

OGR – Óleos e gorduras residuais

ONU – Organização das Nações Unidas

RID - Detector de Índice de Refração

Sabesp – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

SO_x – Óxidos de Enxofre

TAG – Triacilgliceróis

USDA - Departamento de Agricultura dos Estados Unido

Sumário

1 INTRODUÇÃO	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Óleos e gorduras.....	17
2.1.1 Histórico do uso de óleos vegetais e seus derivados como combustível	17
2.1.2 Primórdios das pesquisas de óleos e gorduras	20
2.1.3 Natureza e propriedades de óleos e gorduras	22
2.1.4 Óleos e gorduras residuais (OGRs).....	24
2.1.5 Disponibilidade de óleos e gorduras	25
2.2 Biodiesel.....	27
2.2.1 Gerações de biodiesel.....	30
2.3 Preparação de biodiesel.....	32
2.3.1 Transesterificação.....	32
2.3.3 Hidroesterificação	34
2.3.4 Produtos e co-produtos da hidrólise	40
2.3.4.1 Ácidos graxos livres	40
2.3.4.1 Glicerol.....	41
2.3.5 Hidroesterificação comparada a transesterificação	43
2.4 Catálise e fotocatálise.....	45
2.4.1 Princípios de catálise.....	45
2.4.2 Princípios de fotocatálise	49
2.4.3 Fotocatálise utilizando dióxido de titânio	54
2.5 Propriedades referentes ao controle de qualidade do biodiesel.....	56
2.5.1 Propriedades inerentes a matéria prima	58
2.5.1.1 Corrosividade ao cobre.....	58
2.5.1.2 Teor de fósforo e enxofre	58
2.5.1.3 Teor de cálcio e magnésio.....	59
2.5.2 Propriedades inerentes ao processo produtivo	59
2.5.2.1 Aspecto	59
2.5.2.2 Contaminação total	59
2.5.2.3 Teor de cinzas sulfatadas	60
2.5.2.4 Teor de sódio e potássio.....	60
2.5.2.5 Ponto de fulgor.....	60
2.5.2.6 Teor de éster.....	61
2.5.2.7 Glicerina livre	61
2.5.2.8 Glicerina total e mono-, di-, e triacilgliceróis	61

2.5.2.9 Teor de etanol e metanol	62
2.5.3 Propriedades inerentes às estruturas moleculares	62
2.5.3.1 Índice de iodo	62
2.5.3.2 Massa específica a 20 °C	62
2.5.3.4 Viscosidade cinemática a 40 °C	63
2.5.3.5 Ponto de entupimento de filtro a frio	63
2.5.3.6 Número de cetano	64
2.5.4 Propriedades inerentes ao armazenamento	65
2.5.4.1 Teor de água	65
2.5.4.2 Estabilidade oxidativa a 110 °C	65
2.5.4.3 Índice de acidez	66
2.6.1 Planejamento de experimentos	66
2.6.2 Planejamento fatorial composto central	67
2.6.3 Análise de variância (anova)	68
2.7 Possíveis impactos deste projeto	70
2.7.1 Impactos ambientais	71
2.7.2 Impactos tecnológicos	72
2.7.3 Impactos sociais	73
2.7.4 Impactos econômicos	74
3 OBJETIVOS	75
3.1 Objetivos gerais	75
3.2 Objetivos específicos	75
4 EXPERIMENTAL	76
4.1 Coleta e armazenamento das amostras	76
4.2 Análises da matéria prima	76
4.2.1 Análise de acidez e teor de AGLs	76
4.3 Planejamento fatorial	78
4.3.1 Tratamento estatístico dos resultados	80
4.4 Reações de hidrólise	80
4.4.1 Reações de hidrólise catalisada	83
4.5 Reação de esterificação	84
4.6 Caracterizações do biodiesel	86
4.6.1 Teor de ésteres por HPSEC	86
4.6.2 Teor de éster por cromatografia gasosa	86
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
5.1 Análises da matéria prima	86

5.1.1 Teor de ácidos graxos livres e índice de acidez	87
5.2 Reações de hidrólise.....	87
5.2.1 Primeiros experimentos de hidrólise	88
5.2.2 Construção de um modelo para a hidrólise	90
5.2.3 Ajuste do modelo para a hidrólise.....	91
5.2.4 Transformação de potência do modelo	92
5.2.5 Análise da superfície de resposta para a reação de hidrólise	98
5.2.6 Experimentos de hidrólise catalisada por titanato de sódio	99
5.2.7 Construção de um modelo para a hidrólise catalisada	100
5.2.8 Ajuste do modelo para a hidrólise catalisada	101
5.2.9 Transformação de potência do modelo para a hidrólise catalisada.....	103
5.2.10 Análise da superfície de resposta para a reação de hidrólise catalisada.....	107
5.2.11 Comparação entre a hidrólise catalisada e não catalisada.....	108
5.2.12 Planejamento Steepest Ascent.....	110
5.3 Reações de esterificação.....	111
5.3.1 Condições de hidrólise para a matéria prima da esterificação	111
5.3.2 Teor de ésteres por HPSEC.....	112
5.3.4 Teste de variação no teor de AGLs	114
5.3.5 Construção de um modelo para a reação de esterificação.....	116
5.3.6 Ajuste do modelo para a reação de esterificação	117
5.3.7 Análise da superfície de resposta para a reação de esterificação	122
6 CONCLUSÕES.....	123
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	125
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126

1 INTRODUÇÃO

Entre os anos de 2000 e 2015, houve um aumento constante na temperatura global tendo alguns dos anos mais quentes já registrados ^{1, 2}, e essa tendência se manteve entre 2014 e 2020. Esses anos incluem os sete anos mais quentes já registrados ¹, que evidencia fortemente a necessidade de medidas de controle climático, sem as quais essa tendência deve continuar pelos próximos anos.

Segundo órgãos como a NASA e NOAA, dentre muitos outros, esse aumento pronunciado da temperatura média da superfície global, pode ser atribuído em grande parte ao aumento de emissões antropogênicas de CO₂ e outros gases estufa na atmosfera ^{1, 2}, provenientes majoritariamente da atividade agropecuária e pelo uso excessivo de combustíveis fósseis como fonte de energia ^{1, 2}.

Por causa de tais fatos, a busca por fontes de energias renováveis é uma prioridade da pesquisa mundial ³, em especial as instituições de pesquisa europeias dedicam-se com empenho crescente em encontrar fontes de energia sustentáveis ³, e com isso poder substituir combustíveis de primeira geração, a gasolina e diesel.

Neste cenário, o biodiesel tem ganhado destaque como um biocombustível que pode vir a suceder o diesel de origem mineral, por suas características físico-químicas similares, e sua fonte de matéria-prima renovável.

Junto destes fatos, há uma produção global enorme de óleos e gorduras residuais, provenientes de diversas fontes, como atividade culinária urbana, o processamento de carnes por matadouros, o processo de curtimento do couro, etc. Esses resíduos são problemáticos a sociedade e natureza, e suas produções continuam a aumentar ano após ano ^{4, 5, 6}.

Uma solução para esses resíduos é de dar utilidade para eles como matéria-prima para biodiesel, o que pode ajudar a sociedade, não só eliminando um rejeito problemático, ao mesmo tempo que prove um biocombustível de baixo custo de produção ^{5, 6}.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A história da aplicação de óleos vegetais e gorduras como combustíveis começou há mais de dois séculos atrás, as motivações e meios para aprimorar tal conceito variaram muito com os anos ⁴. Mesmo assim uma coisa é certa, muito foi e é pesquisado a respeito dessa fonte de energia, e ainda sim ainda há muito que ser pesquisado para poder substituir o petróleo pela fonte renovável que são os combustíveis a base de óleos e gorduras.

2.1 Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras representam uma fonte quase inesgotável de energia, sendo a forma de estocagem de energia dos seres vivos, contanto que haja vida haverá uma fonte renovável de óleos e gorduras ⁷. Sendo essa afirmação um dos principais motivos do interesse em utilizar tais substâncias como uma fonte de energia renovável a longo prazo.

2.1.1 Histórico do uso de óleos vegetais e seus derivados como combustível

Na atualidade, há um interesse no uso de biodiesel como um substituto para o óleo diesel do petróleo. Tal interesse origina-se nas crises energéticas das décadas de 1970 e 1980, junto da busca por formas de mitigar as alterações climáticas e aumentar a sustentabilidade das matrizes energéticas que se intensificou na década de 1990. Mesmo assim, há antigas referências sobre o uso de óleos vegetais e seus derivados como combustível para motores Diesel, sendo tão antigas quanto este próprio tipo de motor ⁴.

Os primeiros protótipos do motor de ciclo Diesel foram produzidos no começo da década de 1890 pelo engenheiro Rudolf Christian Karl Diesel, cujo objetivo era de desenvolver um motor térmico que convertesse mais eficientemente o poder calorífico do combustível em trabalho, do que as máquinas de vapor da época que atingiam meros 10% de eficiência nesse quesito ⁸.

Rudolf Diesel desenvolveu um motor a combustão interna a pistões o qual era adaptado à natureza de um processo químico, isto é a reação química que ocorre quando óleo Diesel é injetado em um recipiente com oxigênio causando uma explosão ao se misturarem. O próprio Diesel descreveu seu invento como um motor a combustão por compressão na qual a ignição do combustível não é proveniente de uma faísca, mas sim do estado termodinâmico em que a mistura se encontra no interior do cilindro ⁸.

Já faz mais de um século desde que foi registrada a possibilidade do uso de óleos vegetais como combustíveis. Na feira mundial de Paris de 1900 (também conhecida como exposição universal de 1900) a companhia francesa Otto apresentou ao público um pequeno motor a diesel, que há pouco fora patenteado. Este motor foi projetado para operar com petróleo filtrado como combustível, mas dito motor foi alimentado com óleo vegetal de amendoim e esta mudança não afetou o funcionamento do motor que continuou a operar normalmente sem alterações técnicas ⁴.

Esta ideia de utilizar óleo de amendoim como combustível não veio originalmente de Rudolf Diesel, mas sim do governo francês que queria aproveitar a vasta produção de amendoim de suas colônias para suprir as crescentes necessidades de combustíveis destas, sem a necessidade de importar e utilizar carvão ou qualquer outro combustível ⁴.

Mesmo não sendo originalmente sua ideia, Rudolf Diesel mostrou grande interesse no uso de óleos vegetais como combustível. Ele afirmou que para a época a descoberta parecia insignificante, mas que um dia esses óleos vegetais poderiam ser tão utilizados e importantes para a sociedade tanto quanto os óleos minerais e produtos derivados do alcatrão. Diesel continuou a pesquisar e analisar o uso de óleos vegetais em seu motor, tendo sucesso no uso de óleo de amendoim, óleo de mamona, e óleos de origem animal ⁴.

Entre as décadas de 1920 e 1940, muitos estudos foram conduzidos para averiguar a possibilidade do uso direto de uma grande variedade de óleos vegetais como combustível para motores Diesel. A grande maioria dos resultados reportou sucesso, mas com problemas e dificuldades consideráveis associadas a seu uso, tal como: má atomização pelo sistema de injeção e formação de depósitos e gomas no motor, e foi averiguado que os óleos vegetais causavam danos nos motores em operação,

a longo e curto prazo, em grande parte por sua viscosidade cinemática ser em torno de 10 vezes maior que a do óleo diesel ⁴.

Junto dessas pesquisas sobre o uso direto de óleos vegetais como combustível, outras vertentes pesquisavam o uso de derivados dos óleos vegetais como combustível. Processos como o craqueamento, pirólise, dentre outros processos de decomposição dos óleos vegetais, obtiveram resultados promissores produzindo combustíveis de características similares ao óleo diesel especialmente com viscosidade similar ⁸.

Durante a Segunda Guerra Mundial, com a severa escassez de combustíveis pelo mundo, muitas nações pesquisaram e utilizaram os óleos vegetais como substituto para o óleo diesel. Mesmo assim, durante o século XX os motores a diesel foram sendo adaptados e aperfeiçoados para se utilizar o óleo diesel proveniente do petróleo, portanto muitos dos combustíveis desenvolvidos e óleos vegetais testados se mostraram inapropriados para os motores a combustão da época ⁴.

O primeiro relato histórico do biodiesel foi na patente belga 422.877, de 31 de agosto de 1937, registrada em nome do pesquisador Chavanne. Esta patente se refere aos resultados de sua pesquisa, isto é, uma descrição detalhada do uso de ésteres etílicos de óleo de palma provenientes do processo de transesterificação em meio ácido, como combustível similar ao óleo diesel mineral ⁴.

Durante as crises energéticas do fim da década de 1970 e começo de 1980, novamente houve grande interesse em pesquisar e determinar possíveis substitutos para o óleo diesel. Nesta época os motores a diesel já estavam tão adaptados ao óleo diesel, que o uso direto de óleos vegetais como combustível já era inviável. Com isso surgiu a missão de produzir um derivado do óleo vegetal de baixa viscosidade. Muitas técnicas foram estudadas e desenvolvidas na época, mas no fim a transesterificação foi a que mais ganhou popularidade por sua simplicidade e relativo baixo custo perante as demais técnicas ⁴.

Durante o ano de 1980, durante a crise mundial de desabastecimento de petróleo, o Brasil desenvolveu o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Proóleo) e poucos anos depois o Programa Dos Óleos Vegetais (OVEG). Ambos os programas analisavam e pesquisavam como suprir a demanda energética de todo o país por meio do uso dos óleos vegetais, analisando

possíveis formas de produzir biodiesel e seu uso em misturas, de diferentes proporções, com o óleo diesel em motores de combustão. Os resultados dessas pesquisas foram promissores, mostrando a viabilidade técnica do uso de biodiesel em motores a diesel sem grandes adaptações, e evidenciando sua eficiência energética⁹.

Entretanto, no ano de 1985 com a diminuição do preço do petróleo e por consequência seu consumo exacerbado, os programas de pesquisa e utilização de derivados de óleos vegetais foram lentamente abandonados já que o biodiesel não tinha como competir economicamente com o óleo diesel. Anos depois durante a década de 1990, com o aumento da preocupação com as questões climáticas e o crescente problema do aquecimento global, essa classe de biocombustíveis ganhou novamente interesse de governos e instituições de pesquisa, e desde aquela época pesquisas focam em como produzir um biodiesel de qualidade a baixos custos^{4, 9}.

Com todos esses anos de pesquisa, muitos avanços e técnicas foram desenvolvidas, mas a busca por um biodiesel de alta qualidade e baixo custo continuam, e este trabalho pretende contribuir com essa incansável busca.

2.1.2 Primórdios das pesquisas de óleos e gorduras

A história das pesquisas e análises de óleos e gorduras começa em 1811, quando o químico e farmacêutico francês Nicolas-Louis Vauquelin deixou a missão, de pesquisar e averiguar a natureza de materiais oleaginosos por meio do estudo de sabão feito a partir de sebo animal a seu jovem e recém formado pupilo Michel Eugène Chevreul. Na época as poucas coisas que se sabia sobre esses materiais era sua alta inflamabilidade e sua baixa afinidade por água¹⁰.

Chevreul iniciou seu trabalho coletando informações previamente obtidas por pesquisadores anteriores a ele, como Wilhem Scheele que havia descoberto que durante o processo de saponificação óleos e gorduras liberam glicerol, e anterior a ele Claude Joseph Geoffroy havia descoberto que quando acidulado um sabão se tornava solúvel em álcool enquanto os óleos que fizeram dito sabão eram insolúveis

¹⁰.

O jovem pesquisador teve enorme sucesso em suas pesquisas, levando a diante o trabalho de seus predecessores, primeiramente definindo que a base utilizada no processo de saponificação não afetava os ácidos graxos produzidos no processo, o que o levou a crer que os ácidos graxos eram formados por muitos compostos que se prendiam a um glicerol. Depois de muitos experimentos, Chevreul teve sucesso em realizar hidrólises de diferentes óleos e gorduras produzindo ácidos graxos livres e glicerol, desta forma ele definiu que esses materiais são compostos por ésteres de glicerol, principalmente triacilgliceróis ¹⁰. Na **Figura 1** é ilustrada a reação de hidrólise.

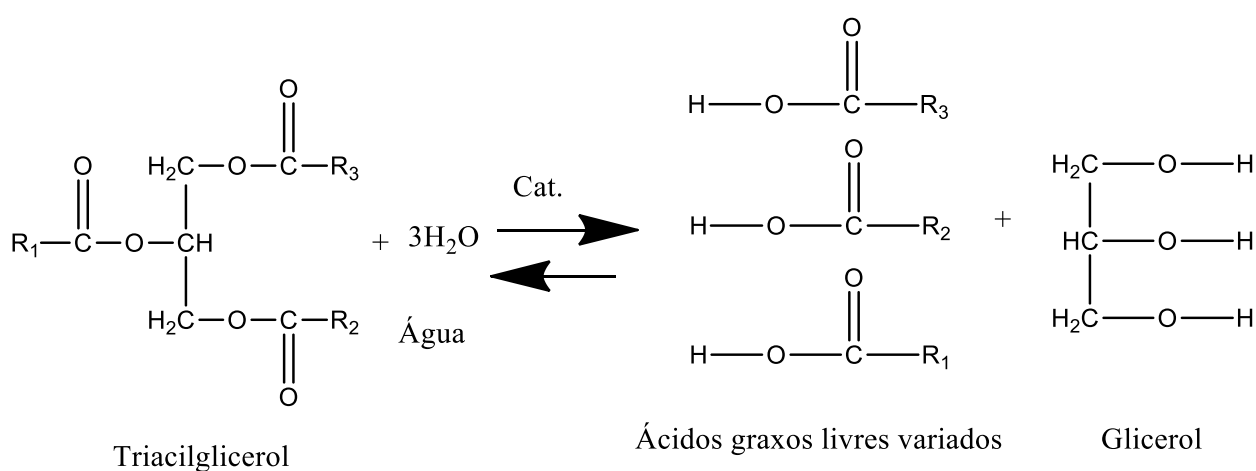


Figura 1 - Representação da hidrólise de um triacilglicerol

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

A partir dessa observação, os óleos e gorduras passaram a ser chamados de ésteres de glicerol (glicerídeos, acilglicerídeos ou triacilglicerídeos). Desta forma, definindo o triacilglicerol como um éster formado a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) e glicerol.

Chevreul continuou seu trabalho de averiguar a natureza de óleos e gorduras, chegando a separar e nomear muitas substâncias, muitas das quais foram nomeadas por sua textura, cheiro, e/ou gosto. A exemplo ele deu o nome a glicerina por seu gosto doce. O pesquisador nomeou muitos compostos que até hoje carregam o nome que ele os atribuiu, tais como colesterol, oleína, ácido butírico, ácido cáprico, dentre outros ¹⁰. Tudo isso foi possível por seu sucesso em montar um sistema capaz de hidrolisar óleos e gorduras com eficiência, algo inédito para sua época.

2.1.3 Natureza e propriedades de óleos e gorduras

Os óleos e gorduras são misturas relativamente complexas de triacilgliceróis. As propriedades físico-químicas e nutricionais de óleos e gorduras variam baseados na composição das unidades acila, isto é seu número de átomos de carbono, seu grau de insaturação, a posição da unidade na molécula de glicerol ⁵. Tendo em vista que a molécula de triacilglicerol é composta por um esqueleto de glicerol e três unidades acila variadas, é comum os ácidos graxos representarem em torno de 95% da massa molecular do triacilglicerol.

Comumente os triacilgliceróis de óleos e gorduras são compostos por ácidos graxos de número par de átomos de carbono, sendo as unidades mais comuns as compostas por 12, 14, 16, ou 18 átomos de carbono, mas ácidos graxos com menor ou maior número podem ser encontrados ¹¹.

A diferença crucial entre óleos e gorduras vegetais, está no seu grau de insaturação e por extensão seu ponto de fusão. Isto é, gorduras têm poucas ou nenhuma insaturação na sua cadeia carbônica e são sólidas à temperatura ambiente. Já os óleos apresentam maior insaturação na sua cadeia e ponto de fusão menor, sendo líquidos a temperatura ambiente ^{7, 11, 12}.

Essa diferença de ponto de fusão vem principalmente pela menor flexibilidade da molécula pelas ligações duplas das estruturas com insaturações, estruturas sem insaturação possuem maior flexibilidade o que facilita as moléculas terem maior contato uma com a outra, favorecendo as interações intermoleculares ¹².

Gorduras e óleos contêm em suas composições outras substâncias além de triacilgliceróis, possuindo algumas vezes quantidades significativas de ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis e tocoferóis ¹¹. Entretanto é relativamente comum encontrar óleos e gorduras pobres nessas outras substâncias.

Os fosfolipídios são uma classe de compostos de grande importância biológica, tendo composição química similar a um lipídeo, sendo comumente como um triacilglicerol porém com uma das unidades acila substituída por um grupo fosfato com seus próprios ligantes ⁵. Por tal motivo a molécula é anfifílica, sendo os ácidos graxos a parte apolar enquanto o grupo fosfato a parte polar, e é exatamente essa característica que faz com que os fosfolipídios sejam um dos principais

componentes das membranas plasmáticas das células ¹³. A estrutura geral de fosfolipídios pode ser visualizada na **Figura 2**.

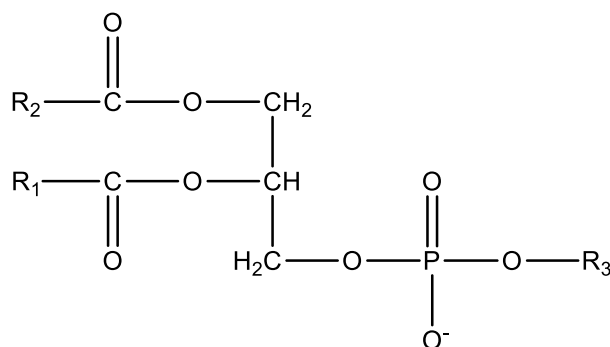


Figura 2 - Representação da estrutura geral de fosfolipídios.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Comumente, os fosfolipídios são removidos dos óleos vegetais durante o processo de refino, que ocorre em uma etapa chamada de degomagem e posteriormente vendido na forma de uma goma rica em lecitina. Isso é realizado porque os fosfolipídios são muito viscosos, daí o nome de goma, por essa característica ele facilmente se decanta em recipientes se deixado parado por tempo o bastante. Junto dessa característica problemática, essa classe de substâncias são emulsificantes dificultando consideravelmente qualquer processo de separação realizado no óleo ou gordura processada ^{14, 15}.

A etapa de degomagem é útil para o propósito da produção de biodiesel, já que haverá mais ácidos graxos livres provenientes dos fosfolipídios degradados, os quais perderam seu poder emulsificante, assim deixando de interferir na separação entre o biodiesel e o glicerol produzidos ^{14, 15}.

De acordo com estimativas, em torno de 4,5% da massa total de óleo bruto processado é perdido por causa do processo de degomagem. Tanto pela perda dos fosfolipídios, quanto óleo que permanece emulsificado. Por tais perdas, técnicas novas são estudadas para reduzir esse desperdício tal como a degomagem enzimática, que pode trazer um aumento de até 2,5% de rendimento perante a degomagem clássica ¹⁴. Portanto, conforme pesquisas são realizadas, e novos processos desenvolvidos, menor será o desperdício de óleos que são passíveis de serem convertidos em biodiesel.

Os esteróis são esteroides com 27 a 29 átomos de carbono, sendo álcoois cristalinos de elevado ponto de fusão, e de estrutura bastante complexa. A maioria dos óleos vegetais contém de 1000 a 5000 ppm de esteróis, presentes na forma de esteróis livres ou de ésteres graxos ¹⁵.

Os tocoferóis estão presentes em quantidades muito pequenas nos óleos vegetais, cerca de 20 a 1000 ppm, entretanto são compostos importantes, pois atuam como antioxidantes em óleos com alto grau de insaturação ¹⁵. E portanto sua remoção leva a um óleo de menor resistência a degradação oxidativa.

2.1.4 Óleos e gorduras residuais (OGRs)

Em tempos modernos, o uso de óleo para fins alimentícios se tornou muito popular, tendo em vista como cozimento de alimentos por fritura é um processo rápido, simples, relativamente barato, e como os alimentos adquirem características sensoriais agradáveis, não é nenhuma surpresa que há amplo uso dessa comodidade por parte da população.

Esses óleos sofrem mudanças físico-químicas durante o processo de cozimento, proveniente da exposição ao calor (160-200°C) e luz por longos períodos de tempo. Não é incomum a reutilização de um mesmo óleo para múltiplas frituras, continuamente degradando-o pelas condições térmicas, e pelo aumento da sua concentração de água proveniente dos alimentos que lá foram cozidos ⁶.

Após ser utilizado, uma ou múltiplas vezes, o óleo de fritura se torna um resíduo, tanto para o cidadão quanto para o estado. Este resíduo comumente é direcionado a centros de reciclagem que o convertem em sabão. Entretanto, mesmo degradado, esses óleos e gorduras residuais ainda são compostos majoritariamente por triacilgliceróis e ácidos graxos livres junto de uma pequena quantidade de água. Esta mistura é apropriada para a produção de biodiesel que certamente tem um maior valor agregado que sabão ⁶.

Algumas mudanças físicas comuns observadas em um óleo ou gordura após o processo de fritura são: (i) aumento na viscosidade, (ii) alteração de cor; (iii) aumento do calor específico; e (iv) aumento da tensão superficial ⁶. Enquanto as

modificações químicas mais comuns observadas são: (i) hidrolítica; (ii) termolítica e (iii) oxidativa ⁶.

As matérias-primas graxas contidas em esgotos urbanos e caixas de gordura, também podem ser convertidas em biodiesel, entretanto o uso dessas matérias-primas exigiria certas adaptações tecnológicas ou etapas de pré-tratamento no processo de produção, por causa da severa degradação e nível de contaminantes ¹⁴. Ainda assim visto que esses resíduos são compostos por inúmeras substâncias residuais não graxas, esse processo sem dúvida não seria rentável, mas sim meramente um serviço à sociedade e natureza. Mesmo assim, tal matéria-prima não deveria ser ignorada, pois sendo um resíduo que nutre e permite o surgimento de pestes tais como baratas, as quais vivem e se multiplicam com enorme facilidade em caixas de gordura ou no esgoto, a possibilidade de dar um uso a esse resíduo diminuiria consideravelmente a proliferação dessas pestes urbanas ¹⁶.

2.1.5 Disponibilidade de óleos e gorduras

A produção, e por consequência, o consumo de óleos vegetais é enorme e continua a crescer com os anos. De acordo com a USDA entre 1974/1975 a produção mundial de óleos vegetais foi de 25,7 milhões de toneladas enquanto entre 2006/2007 a produção foi de 123,1 milhões de toneladas, um aumento de aproximadamente 450% em 32 anos ¹⁷. Entre os anos de 2021 e 2022 (maio) a produção mundial foi de 217,72 milhões de toneladas, representando um aumento de 77% desde 2007 ¹⁸.

Dessa produção de óleos vegetais (2007), a USDA estimou que 85,768 milhões de toneladas foram utilizadas para fins alimentícios enquanto 21,379 milhões de toneladas tiveram uso industrial ¹⁷, isso mostra que houve um consumo muito maior de óleo pela população do que pelas atividades produtivas de indústrias, e portanto uma enorme geração de OGRs que podem ser convertidos em biodiesel.

No Brasil, a estimativa do consumo anual de óleos vegetais de 2006/2007 foi de em torno de 3,72 milhões de toneladas, sendo 3,2 milhões de toneladas apenas o óleo de soja que representou 86% do consumo total de óleos vegetais no ano, junto

desse dado a expectativa foi de que 84% do consumo tenham sido pela população para fins alimentícios enquanto apenas 16% foram utilizados por indústrias ¹⁷.

Entre os anos de 2009 e 2022 o consumo anual foi de 4,454 milhões de toneladas para 9,53 milhões de toneladas, um aumento de 114% nos últimos 13 anos ¹⁸. Só com base nesse dado, pode notar-se que o consumo de óleos vegetais no Brasil continua a crescer a cada ano e por consequência nossa produção anual de OGRs.

Mesmo existindo certo número de centros de coleta e reciclagem de óleos utilizados nos meios urbanos do Brasil, é consideravelmente comum esse resíduo acabar sendo despejado em corpos hídricos ou no esgoto.

De acordo com um levantamento realizado pela PNBE em 2009, apenas de 2,5 a 3,5% do óleo vegetal usado naquele ano para fins alimentícios foi efetivamente reciclado, estando na ordem de 30 milhões de litros ou 24000 toneladas, isso inclui óleos residuais que foram destinados para produzir biodiesel, e para produzir sabão. Estima-se que menos da metade do óleo é perdido no processo de cozimento, seja por ingestão ou aderindo a utensílios e recipientes, portanto pode notar-se que uma considerável quantidade de óleo residual foi descartado incorretamente ¹⁸.

O descarte de óleos e gorduras em corpos hídricos traz consigo grandes problemas ao ambiente. Ao ser despejado em um corpo d'água, esse resíduo será consumido pelos microrganismos locais, principalmente as bactérias, que consumirão oxigênio no processo, levando a uma rápida diminuição dos níveis de oxigênio dissolvido no corpo d'água. A escassez do oxigênio provoca a morte da fauna aquática como peixes, crustáceos e moluscos ¹⁸.

Outro problema considerável do descarte de óleos e gorduras em corpos hídricos, está no fato que essas substâncias, por causa de sua alta viscosidade e tensão superficial, formam um filme flotante na superfície d'água impedindo aeração pelo vento ¹⁸. Dessa forma também prejudicando a vida de aves locais, que terão dificuldade em obter peixes nessas águas e contribuindo para reduzir ainda mais o oxigênio dissolvido.

Portanto, é por tais danos ambientais que foi estipulado que efluentes lançados direta ou indiretamente devem ter um limite máximo de óleos e gorduras de origem vegetal e animal. A legislação federal (Res. CONAMA 357/05 - art. 34) estabelece o

limite de 50 mg/l e a partir deste valor se obtém que um litro de óleo de fritura polui mais de 25000 litros de água ¹⁸.

Todos esses dados apontam que há uma necessidade de ampliar os esforços no sentido de conscientizar e educar a população a respeito dos problemas relacionados ao descarte incorreto dos óleos e gorduras residuais e da necessidade de destinar esse resíduo de forma adequada para que o mesmo possa ser reciclado. A reciclagem desses óleos e gorduras residuais como matéria-prima para a produção de biodiesel é uma solução para vários problemas, um resíduo perigoso ao ambiente largamente produzido e descartado incorretamente seria destinado a produção de biocombustíveis de certo valor agregado de alta utilidade a população, junto da geração de empregos para sua coleta e transformação em biodiesel.

2.2 Biodiesel

O biodiesel pode ser definido como um combustível alternativo, biodegradável, constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa e derivado de fontes renováveis ⁴. Este biocombustível é um líquido de coloração variando entre castanho-escuro e um sutil dourado, tal característica depende principalmente de sua matéria prima.

O biodiesel possui características físico-químicas muito similares ao diesel do petróleo. Especialmente de um ponto de vista energético, o diesel mineral (Nº 1) possui 15,59% a mais de poder calorífico (43,0 MJ/Kg) que o biodiesel (37,2 MJ/Kg), por tais similaridades essas 2 substâncias são facilmente misturadas uma na outra, e essas misturas de diesel + biodiesel podem abastecer um motor a diesel sem nenhuma necessidade de alteração em seus mecanismos ¹⁹. Tais valores e características físico-químicas variam ligeiramente de acordo com a matéria prima utilizada.

Ainda assim há diferenças importantes e relevantes entre ambos, como seus pontos de fulgor, em torno de 130 - 170 °C para o biodiesel dependendo de sua matéria prima, consideravelmente menos inflamável que os 69 °C para o diesel, e a muito maior viscosidade do biodiesel em comparação ao diesel, dentre outras diferenças ⁴.

¹⁹ .

Exatamente por causa dessas diferenças que um motor a diesel não consegue operar corretamente apenas com biodiesel, perdendo eficiência e sendo mais rapidamente danificado com o uso contínuo ⁴. De longe o maior problema é a alta viscosidade do biodiesel, que junto de outros fatores gera os resultados indesejados na sua combustão em um motor diesel como: má atomização, formação de depósitos de carbono no pistão, dificuldade em bombear, etc. Esses mesmos problemas são associados ao uso de óleos vegetais puros como combustíveis, só que no caso do biodiesel ocorrem em uma escala muito menor ²⁰.

Para o intuito de utilizar o biodiesel em motores a combustão, é necessário que essa mistura de ésteres metílicos tenha certas características físico-químicas ²¹ tais como: massa específica a 20°C, viscosidade cinemática a 40°C, teor de água, teor de éster, teor de glicerol livre, teor de glicerol total, teor de monoacilglicerol, teor de diacilglicerol, teor de triacilglicerol, teor de metanol, índice de acidez, enxofre total, número de cetano, dentre outras características.

Todas as especificações dessas características são apresentadas na resolução ANP nº. 45 ²¹.

O uso deste combustível renovável é muito mais ambientalmente correto que o uso de diesel ⁴, apresentando menores níveis de emissões de gases como: monóxido de carbono (CO) até 48% menor, materiais particulados até 47% menor, hidrocarbonetos totais até 67% menor, óxidos de enxofre são reduzidos em quase 100%, na totalidade há uma redução de até 95% dos gases estufa produzidos. A única piora nas emissões da queima do biodiesel, perante a queima do diesel, está em um aumento de aproximadamente 10% nas emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) ²². As emissões de óxidos de nitrogênio durante a combustão, de diesel mineral ou biodiesel, são atribuídas majoritariamente ao processo térmico da mistura de N₂ com O₂ que ocorre a temperaturas superiores a 1500 °C, temperatura facilmente encontrada no interior de um motor a diesel durante a combustão. Portanto o aumento nas emissões de óxidos de nitrogênio pelo uso de biodiesel pode ser atribuído ao maior tempo de residência dentro do cilindro, o que permite maior tempo reacional para a mistura de O₂ com N₂.

Porém, sua produção atualmente é consideravelmente mais cara em comparação ao diesel mineral ⁴, e essa diferença de custo é mais exacerbada ao se utilizar o método de produção clássica, a transesterificação via catálise homogênea alcalina,

a qual demanda matéria prima com acidez e teor de umidade reduzida, dentre outras características, apenas atendidas por óleos vegetais refinados, os quais representam um alto custo operacional.

No Brasil, com o intuito de reduzir as emissões de gases estufa foi estipulada a lei brasileira nº 11.097 de 2005 a qual dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, misturado ao óleo diesel em um percentual mínimo obrigatório de 2% com aumento gradual desse nível ao longo dos anos, esse valor aumentou até 12% em 2020 ^{23, 24}. Por tal motivo a produção e consumo de biodiesel no Brasil aumentou consideravelmente nos últimos 15 anos e deve continuar a crescer. As quantidades de biodiesel produzidas anualmente podem ser visualizadas na **Figura 3**.

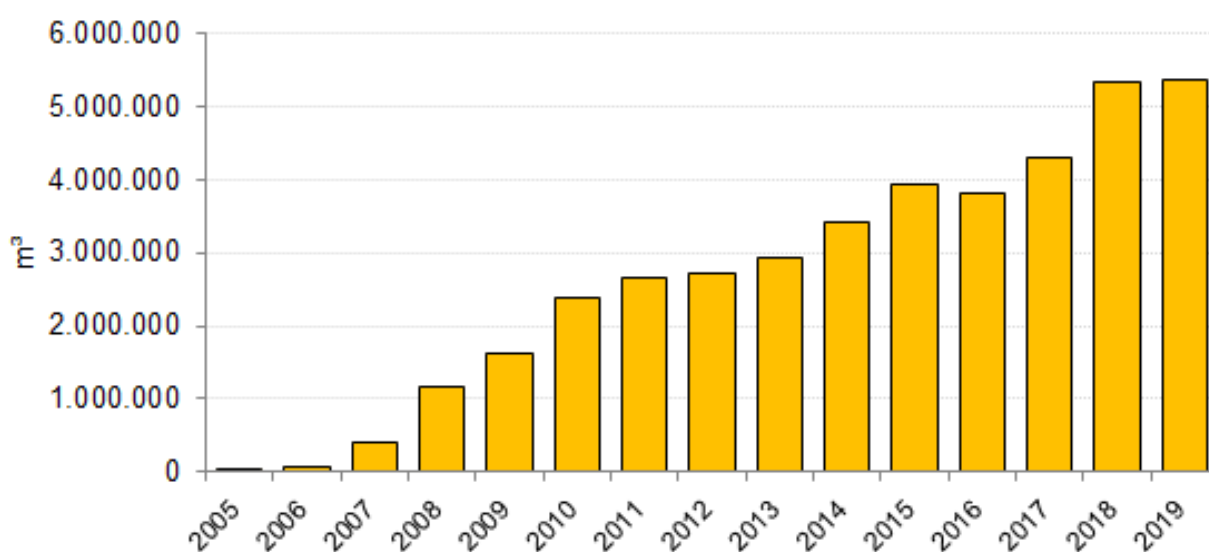


Figura 3 - Dados de produção e entrega de biodiesel no Brasil dos últimos anos

Fonte: Associação Brasileira das indústrias de óleos vegetais. Estatísticas.
<http://abiove.org.br/estatisticas/> ¹⁷

Por problemas econômicos ocasionados pela pandemia de covid-19, isto é um grande aumento no custo do óleo de soja, a principal matéria-prima de biodiesel no Brasil, e pelo aumento do custo do diesel, o teor de biodiesel no diesel nacional caiu pela primeira vez desde a implementação da lei nº 11.097, caindo para 10% em 2021, e estando agora em 2022 ainda ao nível de 10%. Tal ocorrência evidencia a

necessidade por pesquisas sobre a produção eficiente de biodiesel, bem como de pesquisas do uso de novas matérias-primas para produzir biodiesel.

2.2.1 Gerações de biodiesel

O biodiesel pode ser fabricado de diversas matérias primas, muito variadas entre si, e por tal ele é dividido em quatro gerações de acordo com ditas matérias primas. Essas gerações representam o foco das pesquisas de acordo com suas épocas, não querendo dizer que uma geração soterrou a outra, isto é pesquisas continuam para todas as gerações ²⁵.

Cada geração apresenta suas vantagens e desvantagens, e sua variedade e peculiaridades entre si. A primeira geração de biodiesel é representada pelo uso de óleos comestíveis, sendo a forma mais clássica e utilizada industrialmente de produzir biodiesel. Por tal motivo é a geração que mais foi estudada, providenciar matéria prima é simples, pois já há amplo plantio de espécies oleaginosas pelo mundo, e o seu processo produtivo tende a ser bem simples. A principal desvantagem dessa geração é o fato que são óleos comestíveis, o que significa que sempre haverá uma disputa com o mercado alimentício, o que pode gerar problemas sociais de desabastecimento alimentício e aumenta o custo de produção já que essa commodity já tem um valor de mercado relativamente alto ²⁵.

A segunda geração é fruto das pesquisas sobre a utilização de óleos não comestíveis para a fabricação de biodiesel, podendo se separar essa geração em fontes vegetais, fontes animais e fontes residuais. Várias espécies vegetais produzem óleos não comestíveis, seja pela presença de compostos tóxicos ou ser parcialmente indigerível, e são consideravelmente tenazes podendo ser plantadas em terras não-aráveis em processo de desertificação. A exemplo são algumas dessas espécies, Jatropha, Neem, Karanja, Mahua, etc. Porém o plantio em terras não aráveis leva a certas dificuldades como menor velocidade de maturação ^{25, 26}.

As fontes animais incluem banha, sebo, gordura de aves, etc. Essas gorduras podem ser tanto comestíveis quanto não comestíveis, entretanto é mais conveniente utilizar a parte não comestível, pois mesmo tendo um mercado para tais substâncias, são produzidas em muito maior nível que a demanda e por tal são comumente vistos como resíduos. O uso de gorduras comestíveis ou não, utilizando

a transesterificação alcalina, tende a exigir um pré-tratamento para lidar com os altos níveis de AGLs, algo mais exacerbado para as não comestíveis, e técnicas complexas para trabalhar com níveis altos de ácidos graxos saturados ^{25, 28}.

Possivelmente a geração mais variada, a terceira geração inclui matérias primas de fontes microbiológicas, incluindo, microalgas, fungos, e bactérias, de diversas espécies. No geral essa geração possui os benefícios de ser ainda mais ambientalmente sustentável, e baixa ou nenhuma necessidade por terras, podem tratar resíduos, que serão alimentos para os microrganismos, alta produtividade e concentração de óleos, e rápidas velocidades de desenvolvimento. E as desvantagens, um enorme investimento inicial, o processamento da matéria prima é de custo e/ou energeticamente intensivo, e existem amplas dificuldades de aumentar a produção para uma escala industrial ²⁷.

Levando em consideração que o intuito das pesquisas sobre biocombustíveis é encontrar substitutos viáveis para os combustíveis fósseis, seria necessária uma produção alta de biocombustíveis para cumprir tal meta. Nessa perspectiva o biodiesel, realisticamente, não conseguiria suprir sozinho a necessidade global de energia, apenas uma fração. Tendo em mente que a produção de biodiesel de primeira e segunda geração exigem terras agricultáveis, seria impossível escalonar essa produção a um nível suficiente para atender as demandas energéticas mundiais sem impactar a produção alimentícia, o que causaria sérios problemas de desabastecimento e aumento do custo de alimentos pelo mundo todo, ou seja, ocasionando severos problemas socioeconômicos. Em contrapartida a terceira geração é considerada muito mais promissora no quesito do limite de quanto a produção pode ser escalonada, no caso pelas fontes microbiológicas, em especial as microalgas ^{25, 28}.

A quantidade de resíduos gordurosos que são produzidos anualmente pelo mundo, que são passíveis de serem convertidos em biodiesel, é muito menor que o necessário para atender as necessidades energéticas das populações, mesmo assim, mesmo que seja uma pequena fração do total de biodiesel a ser produzido, é muito útil para a natureza e a sociedade dar uso a esses resíduos, que se tornarão um bem de consumo ajudando a tornar as sociedades mais sustentáveis.

Finalmente, a mais atual geração, a quarta geração é bem recente e complexa, usando os princípios da biologia sintética para produzir combustíveis solares fotobiológicos e eletrocombustíveis ²⁵.

2.3 Preparação de biodiesel

2.3.1 Transesterificação

O método de produção de biodiesel mais empregado nos processos industriais, no mundo todo, é a transesterificação por catálise alcalina ⁴. O termo transesterificação em geral é utilizado para descrever uma importante classe de reações orgânicas nas quais um éster é transformado em outro, através da troca dos grupos alcóxidos.

O processo de produção de biodiesel clássico, a transesterificação, também conhecida como alcoólise, é uma técnica muito simples, transformando os triacilgliceróis e algum álcool de cadeia pequena em ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol em apenas uma etapa, utilizando um catalisador, comumente uma base ou ácido forte. A **Figura 4** ilustra simplificada a reação de transesterificação.

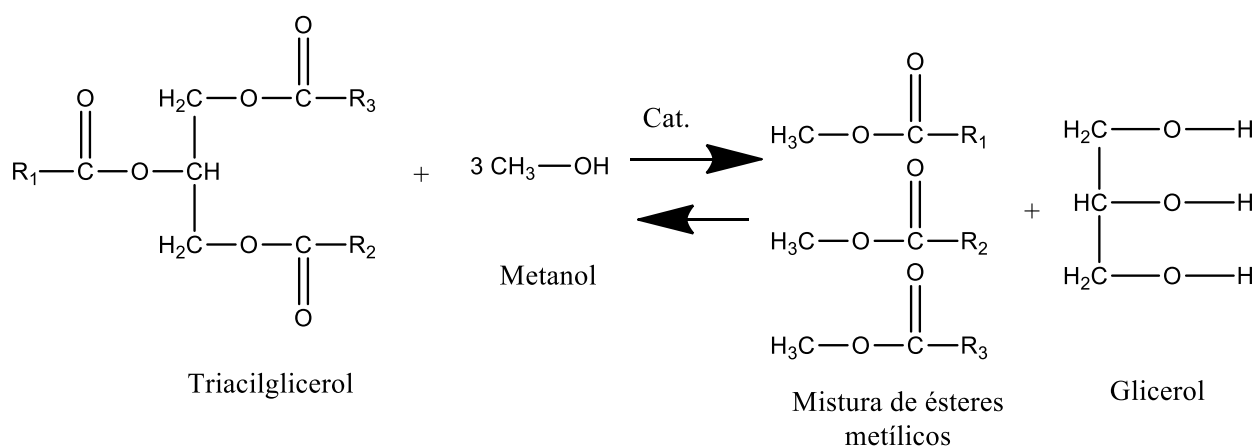


Figura 4 - Reação de transesterificação entre triacilglicerol e metanol

Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

Essa reação de transesterificação ocorre em três etapas consecutivas e reversíveis, cada uma mais rápida que a anterior. Primeiramente o triacilglicerol interage com o

metanol produzindo um éster metílico e um diacilglicerol, em sequência o diacilglicerol reage com o metanol produzindo mais um éster metílico e um monoacilglicerol, o qual por fim reage com o metanol produzindo um terceiro éster metílico e glicerol.

Nesta reação descrita acima, um mol de triacilglicerol exige três mols de álcool, no caso metanol, e produz três mols de ésteres metílicos. Por tal estequiometria, é comum trabalhar com um excesso de álcool para acelerar a reação de geração dos ésteres alquílicos. Mesmo sendo reações reversíveis, o equilíbrio favorece consideravelmente os produtos em relação aos reagentes. Há uma ampla gama de possíveis catalisadores de aplicação nessa reação, tanto catalisadores homogêneos quanto heterogêneos e enzimáticos, podendo ser ácidos ou básicos ⁴.

Para a produção industrial, a transesterificação por catálise homogênea alcalina é preferível perante a catálise homogênea ácida, por possuir certas vantagens, tais como um rendimento alto mesmo a temperatura ambiente, a reação é consideravelmente mais rápida, e há menor risco de corrosão dos reatores pelo catalisador ²⁹.

A reação de transesterificação catalisada por base possui certas limitações, isto é, a matéria prima deve ter um teor limitado de ácidos graxos livres, ou seja baixa acidez, e baixa umidade. Essas limitações vêm do fato de que durante a transesterificação com catálise alcalina podem ocorrer reações secundárias indesejadas, tal como a saponificação (**Equação 1**) que pode ocorrer entre o catalisador e o ácido graxo livre formando sabões e água, e a hidrólise entre a água e os triacilgliceróis ou os próprios ésteres alquílicos (**Equação 2**) produzindo ácidos graxos livres ³⁰.



A ocorrência da saponificação reduz drasticamente o rendimento da reação, pois parte do catalisador é perdido, e com a produção de água haverá mais perdas, pois a presença de água propicia a hidrólise causando a degradação dos triacilgliceróis e dos ésteres produzidos, e por fim a produção de sabão dificulta a separação dos produtos finais, já que o sabão favorece a formação de emulsões exigindo longos tempos de decantação para sua separação ⁴.

Dessa forma as matérias primas que atendem as necessidades de baixo teor de umidade e acidez são os óleos vegetais refinados, os quais possuem um valor de mercado relativamente alto para serem utilizados como matéria prima para produção de biodiesel, podendo causar altos custos operacionais ³¹.

Tentar utilizar matérias primas de baixo valor agregado, de teor de umidade e acidez superior ao recomendado para a transesterificação alcalina, sem pré-tratamentos, resultará em baixos rendimentos e um produto final de baixa qualidade ⁴. Ainda assim esse pré-tratamento tende a ser simples e barato, não sendo um fator muito limitante para matérias primas.

2.3.3 Hidroesterificação

Para lidar com as dificuldades e problemas técnicos do processo de transesterificação, uma técnica alternativa recente pode ser utilizada, o processo de hidroesterificação (uma hidrólise seguida de uma esterificação), a qual permite o uso de qualquer matéria prima oleaginosa, independente do seu teor de água ou acidez, permitindo assim o uso de matérias primas de baixo valor agregado sem uma etapa de pré-tratamento, os óleos e gorduras residuais (OGRs), os quais são rejeitos comuns da sociedade e das indústrias ³².

A produção de biodiesel pela hidroesterificação é uma metodologia recente, que está sendo pesquisada pela comunidade científica há alguns anos, tendo se tornado mais popular nos últimos anos. O número de publicações a respeito de produção de biodiesel por hidroesterificação nos últimos 10 anos pode ser visualizado na **Figura 5**.

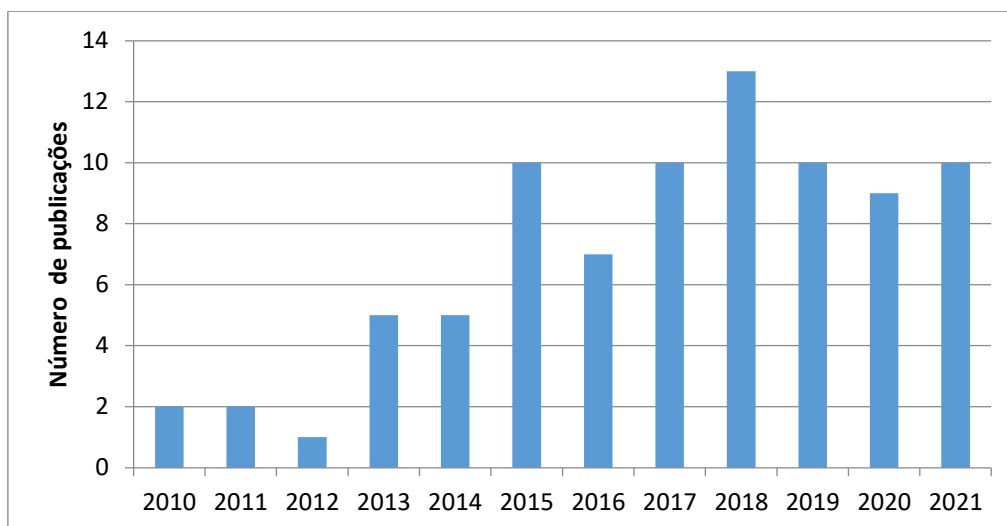


Figura 5 - Número de publicações sobre produção de biodiesel por hidroesterificação nos últimos 12 anos.

Fonte: Elaborado pelo Autor baseado nos artigos encontrados em Sciencedirect.com

Esses OGRs abrangem quase toda substância de alto teor de lipídeos que é considerado um resíduo, ou seja, um subproduto indesejado que não tem utilidades para seu produtor. Sendo resultantes de processos domésticos, comerciais e industriais sua produção anual é extremamente alta, estando na casa de bilhões de litros por ano só no Brasil ^{16, 19}, e a grande maioria destes resíduos não é reciclado ¹⁸.

A principal vantagem da hidroesterificação sobre os métodos clássicos de transesterificação está no fato de que os ácidos graxos livres são reagentes e não um fator limitante. Por este motivo, várias matérias primas graxas se tornam passíveis de serem utilizadas para a produção de biodiesel, como óleos de alta acidez, acima de 3%, ou alto teor de água, tal como o óleo de dendê ou óleo de mamona ^{33, 34}.

Portanto só com base nesses dados, a possibilidade de meios e tecnologias capazes de reciclar esses resíduos e utilizar óleos vegetais subutilizados para produzir combustíveis de qualidade, justifica a análise e pesquisa sobre produção de biodiesel por hidroesterificação, a qual pode trazer enormes retornos para a sociedade e ao meio ambiente.

A técnica de hidroesterificação é simples, sendo um processo de duas etapas rápidas. Primeiramente a matéria-prima é hidrolisada, e em sequência o produto dessa hidrólise é esterificado com algum álcool de cadeia pequena.

A hidrólise consiste numa reação química entre os triacilgliceróis da gordura ou óleo vegetal (mono-, di-, e triacilgliceróis) com a água, produzindo ácidos graxos livres e glicerol ³², que são matérias-primas intermediárias com certo valor agregado, com ampla variedade de utilizações.

Esta hidrólise é o motivo pelo qual quase toda matéria-prima graxa é passível de ser utilizada para a produção de biodiesel, pois umidade, acidez e teor de ácidos graxos livres, que são fatores inibidores da transesterificação⁴, não afetam de forma alguma a hidrólise, sendo o propósito da reação aumentar a quantidade de ácidos graxos livres utilizando a água como reagente ^{33, 34, 35}.

A hidrólise é uma reação pseudo-homogênea que acontece na interfase água-óleo, portanto é vital para o rendimento da reação que os dois líquidos consigam se misturar. A capacidade da água de se misturar com triglicerídeos não polares depende da temperatura da água, a qual pode ser quantificada pela constante dielétrica dos líquidos, isto é quanto mais similar mais facilmente se misturam ³⁶.

As reações de hidrólise não catalítica ocorrem no estado subcrítico da água com temperaturas superiores a 250 °C e inferiores a 374 °C ou supercrítico com temperaturas superiores as 374 °C, pois o aumento da temperatura da reação, diminui a permissividade elétrica relativa (constante dielétrica) da água de 80 para 25, aproximando-se das características dielétricas das substâncias não polares, tais como óleos e gorduras ^{37, 38}.

O passo a passo da reação de hidrólise é ilustrada na **Figura 6**.

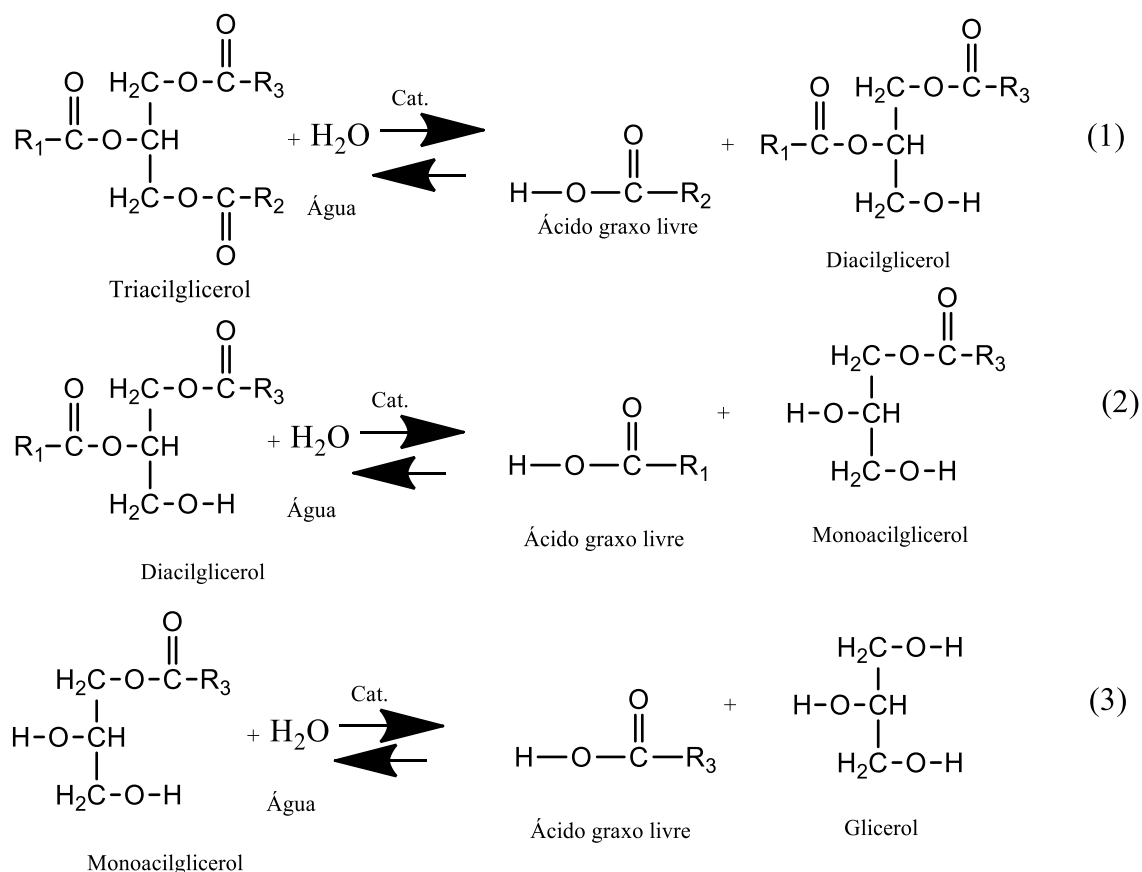


Figura 6 - Passo a passo da reação de hidrólise de um triacilglicerol.

- (1) Hidrólise do triacilglicerol.
- (2) Hidrólise do diacilglicerol.
- (3) Hidrólise do monoacilglicerol.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tal reação de hidrólise pode ser conduzida por meio de reações líquido-líquido, líquido-gás, pode-se utilizar catalisadores homogêneos ou heterogêneos, ácidos ou básicos, enzimáticos ou não enzimáticos ^{34, 39, 40, 41} podendo ser realizada a condições ambientais com certos catalisadores enzimáticos ³⁴.

A mistura obtida é lavada e separada, o glicerol é facilmente retirado com água da mistura, pois como pode ser observado nas estruturas moleculares, os ácidos graxos livres são apolares enquanto o glicerol é relativamente polar. Este glicerol estará misturado apenas com água, e poucos traços dos ácidos graxos livres, portanto, consideravelmente puro, fácil e economicamente tratável para ser comercializado.

Em sequência os ácidos graxos livres são esterificados com algum álcool de cadeia pequena, geralmente metanol ou etanol, produzindo água e ésteres metílicos ou

etílicos de cadeia longa, o biodiesel em si, e por fim o biodiesel é estocado a fim de protegê-lo da oxidação pelo ar.

Esta reação de esterificação é conduzida utilizando um ácido como catalisador, normalmente o ácido sulfúrico, pois o oxigênio da carbonila ao ser protonado, desfaz a ligação dupla ficando com o par de elétrons para si e formando um carbocátion, facilitando que ocorra um ataque nucleofílico à carbonila e a subsequente remoção de uma molécula de água. O mecanismo de geração dos ésteres alquílicos é demonstrado a seguir na **Figura 7**.

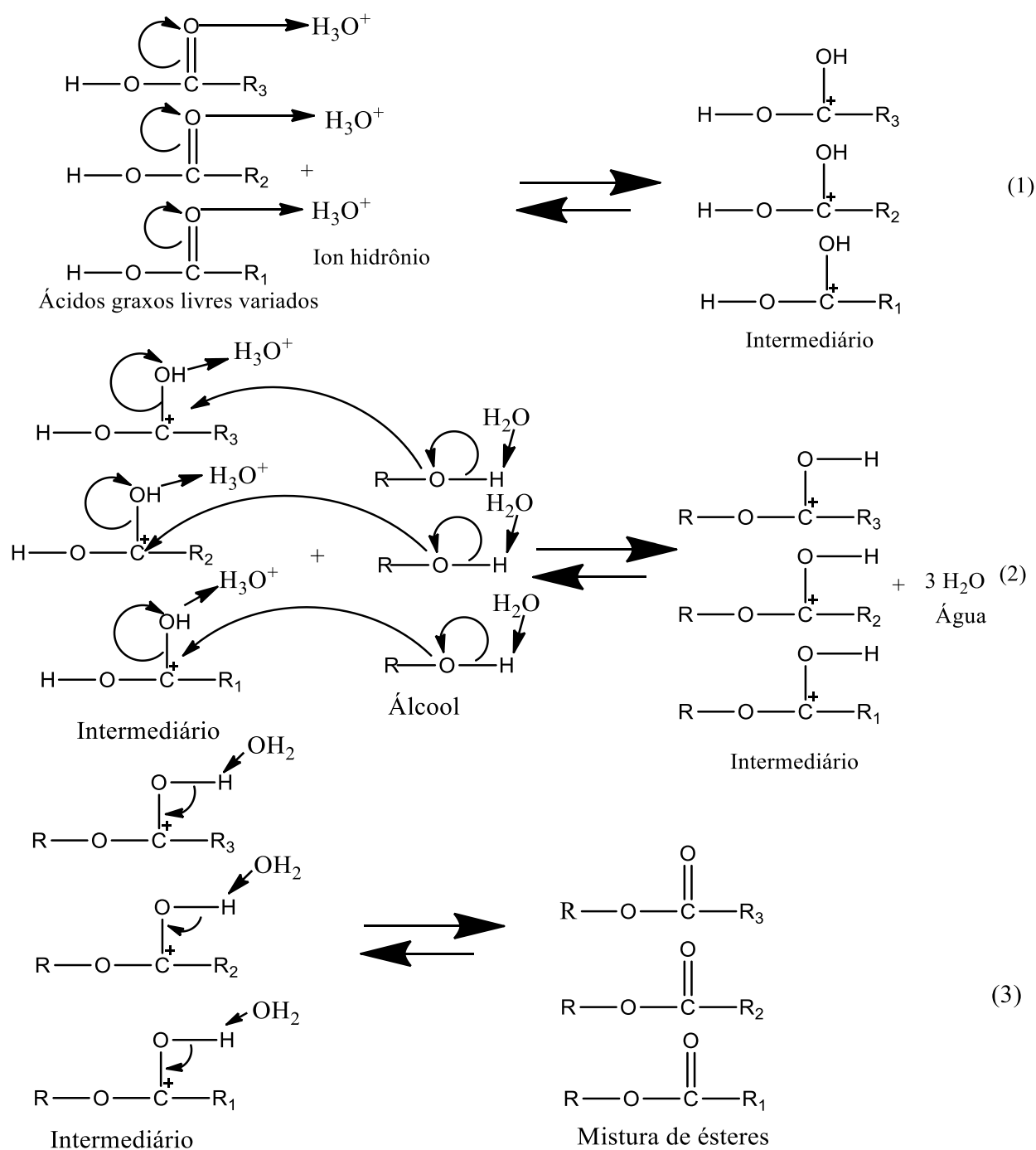


Figura 7 - Mecanismo de esterificação de ácidos graxos

- (1) Formação de carbocátion
- (2) Reação com o álcool
- (3) Reforma da carbonila

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

É importante ressaltar que esses mecanismos não são simultâneos, na etapa 2 o carbocátion forma uma estrutura tetraédrica com o álcool antes da hidroxila ser protonada e sair da molécula como água.

O álcool mais utilizado na produção de biodiesel, tanto na transesterificação quanto na hidroesterificação, é o metanol. O uso de etanol para esse propósito também é apropriado e utilizado, ainda assim a reação se torna mais complexa, pois há um maior tempo de reação e será mais difícil de separar as fases tendo em mente que o etanol é consideravelmente menos polar que o metanol. Por tais motivos é mais comum a utilização do metanol nas indústrias e refinarias de biodiesel, mesmo que ele seja um reagente neurotóxico relativamente perigoso ⁴.

O subproduto da etapa de esterificação é meramente água, mas tendo em mente que há um teor máximo de água permitido no biodiesel ²¹, esse subproduto pode obrigar a realização de uma etapa de separação ou secagem.

Os rendimentos da reação de hidrólise variam muito com as condições de temperatura, tempo de reação, tipo de catalisador, quantidade de glicerol no meio, agitação do meio, e proporção molar entre água e óleo ³⁴.

Estes rendimentos podem ser melhorados com o uso de catalisadores ou biocatalisadores ^{39, 40, 41}. Diferentes lipases se mostraram capazes de aumentar consideravelmente o rendimento da etapa de hidrólise dos triacilgliceróis ³⁹, o mesmo efeito pode ser obtido com o uso de catalisadores ⁴⁰ e fotocatalisadores ⁴¹, podendo ter capacidade de catalisar uma ou ambas as etapas da hidroesterificação ^{39, 40, 41}.

2.3.4 Produtos e co-produtos da hidrólise

2.3.4.1 Ácidos graxos livres

Os ácidos graxos obtidos pela reação de hidrólise podem ser submetidos a processos físicos de separação por destilação simples ou fracionada, solidificação e prensagem, cristalização fracionada direta ou por solventes ⁴².

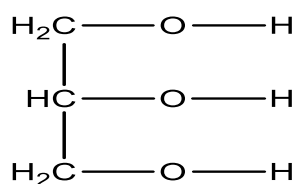
O principal produto da hidrólise, os ácidos graxos livres, tem ampla utilidade e consumo fora da indústria de biodiesel, seja como ácidos graxos ou como derivados,

contanto que sejam apropriadamente purificados. Seu uso é comum nas indústrias alimentícias, glicerídeos parciais (mono e diacilgliceróis) são usados como emulsificantes em doces, na indústria metalúrgica como inibidores de corrosão na forma de aminas de ácidos graxos, como lubrificante para a indústria têxtil (em especial o ácido oleico), e claro na indústria de sabões e detergentes ^{5, 38}, dentre outras utilidades em diversos ramos.

Tendo em vista todos esses usos alternativos, não é de surpreender que exista um mercado só para esses ácidos graxos. Desta forma, caso ocorra uma queda na demanda por biodiesel, uma planta de hidroesterificação não necessita visar um único mercado ⁴².

2.3.4.1 *Glicerol*

O glicerol (1,2,3-propanotriol) é um tri-álcool adocicado, incolor, inodoro e de elevada viscosidade. A presença de seus três grupos hidroxila garante sua natureza higroscópica. Foi descoberto em 1799 pelo químico sueco Carl W.Scheele, durante suas pesquisas sobre a natureza de óleos e sabões, quando realizava a saponificação do azeite de oliva ⁸. A fórmula estrutural do glicerol é apresentada a seguir na **Figura 8**.



Glicerol

Figura 8 - Representação da estrutura química do glicerol

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Principal coproduto da hidrólise, o glicerol deve ter um rendimento em torno de 5% da massa do óleo hidrolisado. Na transesterificação, também há uma produção de glicerol, porém esse coproduto será menos puro que o proveniente da hidrólise, já

que a transesterificação é um processo de uma única etapa, ou seja, haverá mistura entre o excesso de álcool e o glicerol produzido.

Glicerol é comumente comercializado como glicerina, que deve conter 95% (em massa) de glicerol. Com esse valor em mente, o glicerol produzido durante a produção de biodiesel por transesterificação é em torno de 80% puro, contendo álcool, água, e um pouco de biodiesel misturados ⁴⁴. Portanto, esse glicerol tem de ser purificado antes de poder ser comercializado, o que nem sempre é rentável.

O glicerol, possui uma gama de aplicações, é utilizado na indústria farmacêutica na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes, antibióticos e antissépticos. É aplicado como emoliente e umectante em cremes dentais, hidratantes para a pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens. Amacia e aumenta a flexibilidade das fibras têxteis. É empregado no processamento de tabaco, na composição dos filtros de cigarro e como veículo de aromas. É utilizado também, como lubrificantes de máquinas processadoras de alimentos, na fabricação de tintas e resinas, na fabricação de dinamites, etc ⁴⁵.

O glicerol proveniente da hidrólise é consideravelmente mais puro que o proveniente da transesterificação, sendo apenas glicerol com água que será facilmente separado da mistura final.

O mercado, nos últimos anos, continuamente diminuiu o valor da cotação do glicerol, atualmente sendo muito pouco lucrativo a venda do coproduto de glicerol das indústrias de biodiesel. Por tais motivos pesquisas são realizadas para poder converter o glicerol em um produto de maior valor agregado ⁴⁴.

O glicerol já tem uma ampla gama de usos e utilidades para a sociedade, especialmente como fonte de combustíveis ⁴⁶. Algumas das principais utilidades e suas rotas de obtenção são apresentadas na **Figura 9**.

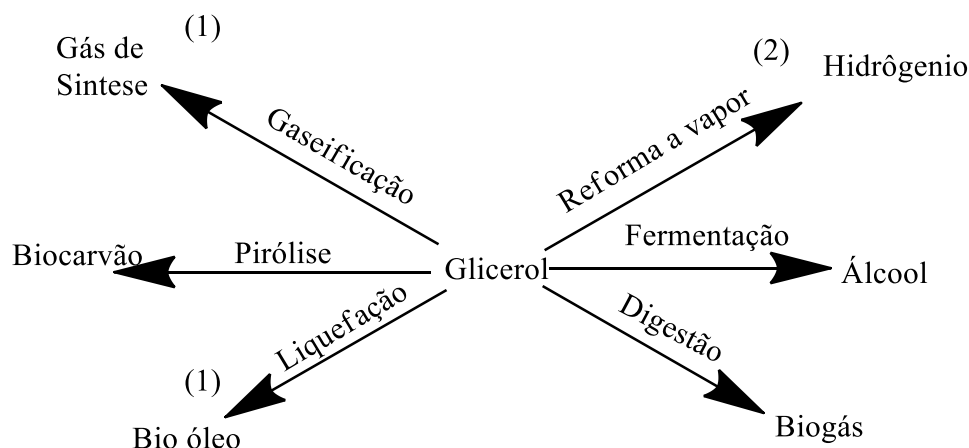


Figura 9 - Produtos energéticos derivados de glicerol

Fonte: Elaborado pelo autor (2022), baseado no trabalho de HE; MCNUTT; E YANG ⁴⁶

Notas: (1) O processo de pirólise também produz gás de síntese e bio óleo.

(2) O processo de fermentação também produz hidrogênio.

Com base nessas várias rotas de aproveitamento é possível afirmar que quanto mais pesquisa for realizada na área, a fim de diminuir os custos operacionais e maximizar a eficiência dessas rotas, maior será o aproveitamento do glicerol podendo gerar um mercado mais rentável.

2.3.5 Hidroesterificação comparada a transesterificação

Quando comparada a técnica de hidroesterificação com a transesterificação, podem ser constatadas certas vantagens, tal como a ampla gama de matérias primas oleaginosas que podem ser utilizadas na hidroesterificação que não são utilizáveis na transesterificação sem tratamentos prévios, alguns dos quais são resíduos incômodos a sociedade.

Outra grande vantagem está nas possibilidades de catalisadores para hidroesterificação, podendo utilizar catalisadores heterogêneos que diminuem as etapas de separação e purificação, produzindo um biodiesel e subprodutos mais puros e aptos a serem comercializados ^{40, 41, 47}.

As vantagens em geral da hidroesterificação comparativamente à transesterificação podem ser observadas na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Hidroesterificação versus Transesterificação

HIDROESTERIFICAÇÃO	TRANSESTERIFICAÇÃO
Uso de qualquer tipo de matéria-prima graxa, com qualquer acidez e umidade (custo mais baixo)	Uso de matérias primas refinada, com acidez < 3 mg NaOH/g (custo mais alto)
Custo de insumos é constante e pouco variável.	Custo de insumos, e por consequência de produção, é sensível ao preço de mercado de óleos vegetais refinados, tal como o óleo de soja.
Maior velocidade de reação, capacidade produtiva maior	Menor velocidade de reação, capacidade produtiva menor
Na esterificação apenas água é gerada como subproduto, sendo ainda totalmente reaproveitada	Gera sabões, o que afeta o rendimento da produção e dificulta a separação biodiesel/glicerol.
Maior pureza do biodiesel obtido, sem a necessidade de lavagem, requerendo apenas secagem	O biodiesel contém contaminantes (sabões) e requer purificação (etapa de lavagem e secagem)
Alta pureza do glicerol obtido, reduzindo custo de purificação	Glicerol contém contaminantes (sabões, sais, álcool, resíduos graxos) os quais são de difícil separação, alto custo no processo.
O glicerol obtido pode ser adicionado in natura em farelos ou rações.	O glicerol obtido no processo não pode ser adicionada em farelos ou rações (contaminação com álcool e sais).
Custo operacional menor, mesmo com maior custo de utilidades, o menor valor dos insumos assegura um menor custo de produção.	Alto custo de produção
Não requer tratamento de efluentes, pois não tem resíduos líquidos e sólidos.	Requer tratamento de efluentes
Poucos equipamentos (baixo índice de manutenção).	Muitos equipamentos (requer manutenção especializada).
Grande simplicidade de operação (poucos operadores).	Requer grande quantidade de operadores
Facilidade para ampliação da capacidade da unidade produtiva	Pouca disponibilidade para ampliação da capacidade produtiva.

Fonte: Adaptado de DOS SANTOS⁴⁸

Dentre as desvantagens a serem citadas da hidroesterificação, o custo de utilidades como água e energia elétrica é muito maior perante uma indústria que visa utilizar a transesterificação³⁰. Sendo duas reações em sequência, é consideravelmente mais lenta. O processo de hidrólise aumenta a acidez da matéria prima oleaginosa, dessa forma são necessários reservatórios resistentes a corrosão. E por fim, a hidroesterificação é muito mais recente e inexplorada que a transesterificação, dessa forma ainda há muito que não sabemos para maximizar a eficiência desse processo nas indústrias^{33, 34}.

2.4 Catálise e fotocatálise

2.4.1 Princípios de catálise

De acordo com Figueiredo e Ribeiro⁴⁹, os processos químicos consistem na transformação de matérias-primas em produtos por meio de reações químicas. Reações com interesse industrial têm que ser rápidas, o que se consegue frequentemente à custa de um catalisador. Por outro lado, a escolha criteriosa do catalisador permite muitas vezes obter produtos intermediários, menos estáveis termodinamicamente. Isto quer dizer que, o uso de catalisadores pode ser considerado como uma das variáveis (além da temperatura, pressão, composição e cinética) que permite controlar a velocidade e direção de uma reação química.

O fenômeno da catálise é todo processo no qual uma reação química é acelerada pela presença de uma substância ou material denominado catalisador, que não é consumido durante a reação sendo estranho para a estequiometria. O seu análogo é chamado de inibidor catalítico, caso seja reversível, ou veneno catalítico caso seja irreversível⁵⁰.

Toda reação química tem tendência de ocorrer espontaneamente até o equilíbrio. A equação fundamental que liga as quantidades termodinâmicas (energia livre de Gibbs, G) e a composição de um sistema em equilíbrio é ilustrada na **Equação 3**.

$$.Keq = e^{\frac{-\Delta Gr}{RT}} \quad (\text{Equação 3})$$

Essa equação termodinâmica é extremamente importante para averiguar a natureza de qualquer reação química, principalmente porque a constante de equilíbrio K_{eq} informa se a concentração de produtos em equilíbrio será alta ou baixa ^{50, 51}.

A atuação do catalisador não afeta de forma alguma o equilíbrio, ou seja, K_{eq} será o mesmo com ou sem catalisador e o ponto de equilíbrio não é deslocado, pois tanto a variação da entropia quanto a variação da entalpia da reação não mudam. O catalisador afeta apenas a cinética da reação, acelerando a reação direta e inversa ao mesmo tempo, por meio de alterar o percurso reacional providenciando uma rota de menor energia de ativação ^{50, 51}. Portanto o ponto de equilíbrio não é deslocado, apenas é atingido mais rapidamente.

Esse processo é ilustrado na **Figura 11**.

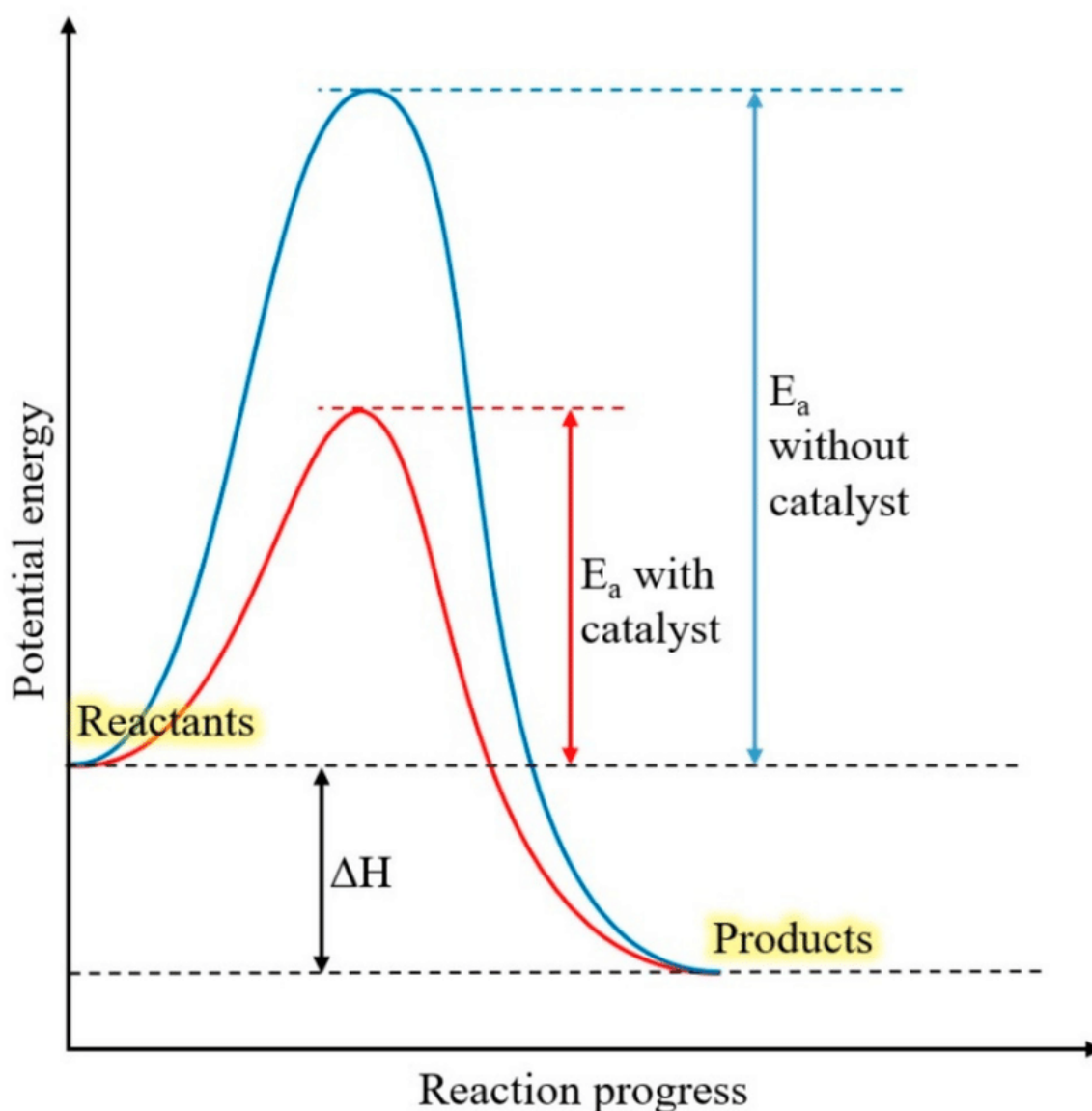


Figura 10 - Representação da ação de um catalisador sob o percurso reacional de uma reação química.

Fonte: SINAR MASHURI *et al.* 2020⁵¹

Como pode ser observada na imagem, a única diferença está na energia de ativação, que de acordo com a equação de Arrhenius (**Equação 4**)

$$K = K_0 * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Equação 4}$$

Em que K é a constante cinética e E_a a energia de ativação. Dessa forma uma diminuição na energia de ativação permite a reação chegar ao ponto de equilíbrio mais rapidamente^{50, 51}.

Com isso é possível afirmar que o uso de um catalisador é muito útil para processos industriais, não por aumentar o rendimento máximo possível de uma determinada reação, mas sim por chegar a esse rendimento máximo mais rapidamente e com menor uso de energia, permitindo assim uma produção mais rápida e eficiente.

O fenômeno de catálise pode ser dividido em muitas subcategorias, como seu estado físico perante os reagentes, seu mecanismo de ativação, dentre outras divisões.

Quando o catalisador tem o mesmo estado físico que os reagentes, o processo catalítico é chamado de catálise homogênea, do contrário o processo é chamado de catálise heterogênea. Ambos são consideravelmente diferentes, e necessitam de adaptações diferentes para maximizar sua eficiência^{50, 51}.

Enquanto a catálise homogênea é um processo químico relativamente simples, a catálise heterogênea é um fenômeno de superfícies relativamente complexo com etapas cruciais de adsorção e dessorção que podem ser as limitantes do processo. Cada um tem suas vantagens e desvantagens, tal como o uso de catalisadores homogêneos exige uma etapa de purificação para remover dito catalisador do produto. Catalisadores heterogêneos são normalmente de difícil preparação, pois exigem superfícies catalíticas e porosidades específicas as quais demandam tratamentos químicos complexos⁵⁰.

Outra forma de catálise distinta é a biocatálise, comumente referida como catálise enzimática, na qual o catalisador é uma enzima especializada. As enzimas são proteínas de grande massa molar, sendo constituídas por longas cadeias de aminoácidos unidas por ligações peptídicas e articuladas em estruturas tridimensionais, as quais são altamente eficientes em acelerar certas reações. Ditas enzimas são extremamente seletivas, catalisando apenas uma reação específica com uma gama de possíveis substratos muito restrita⁴⁴.

Outra importante distinção dos fenômenos de catálise está no meio de ativação do catalisador. A catálise clássica não exige a ativação do catalisador. Quando um material ou substância catalisa uma reação apenas quando está em contato com luz (a partir de certa frequência mínima) este fenômeno é chamado de fotocatálise ocorrendo pela ação de um fotocatalisador. A eletrocatalise segue o mesmo princípio da fotocatalise, exceto que sua ativação é por uma corrente elétrica, ambos

os processos são similares. Certos catalisadores apresentam atividade fotocatalítica e eletrocatalítica, podendo ser ativado por eletricidade e luz ao mesmo tempo. Desta forma o processo é chamado de fotoeletrocatalise^{50, 52, 53}.

Todos esses processos catalíticos citados são passíveis de serem utilizados na produção de biodiesel por hidroesterificação em uma ou ambas etapas^{34, 35, 39, 40, 41}, a exemplo na etapa de hidrólise, podem ser utilizadas lipases em uma catálise enzimática, ou ácido sulfúrico em uma catálise clássica. E na etapa de esterificação, um fotocatalisador sólido de TiO_2 pode ser utilizado para uma fotocatalise heterogênea, ou novamente ácido sulfúrico pode ser utilizado para uma catalise clássica^{34, 39, 41}.

2.4.2 Princípios de fotocatalise

A fotocatalise é um processo pelo qual um catalisador, comumente um semicondutor, é ativado pela absorção de fótons de energia suficiente, desta ativação surge um par elétron livre (e^-) e um buraco na estrutura eletrônica (h^+) chamados de portadores de carga. Tanto o e^- quanto o h^+ tendem a formar espécies radiculares, produzindo em meio aquoso o radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) e o radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet -}$) os quais são poderosos agentes oxidativos^{52, 53}.

A energia de um fóton é uma função do seu comprimento de onda, sendo representada pela seguinte equação:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Equação 5}$$

Onde E é a energia do fóton, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo e λ é o comprimento de onda do fóton, a **Equação 5** pode ser simplificada utilizando-se a frequência do fóton (f) que é o produto da divisão da velocidade da luz pelo comprimento de onda ($f = \frac{c}{\lambda}$) o que leva a equação:

$$E = hf \text{ ou } E = h\nu \quad \text{Equação 6}$$

Com a letra grega ν (ni) sendo equivalente a frequência.

Tais equações demonstram que dois fótons de mesmo comprimento de onda, independente da intensidade da fonte luminosa, terão a mesma energia de fóton.

A energia necessária que o fóton necessita ($h\nu$) para promover o par elétron lacuna é denominada de “bandgap” o qual define a frequência mínima que a luz necessita ter para ativar o semicondutor e dessa forma assegurar a fotocatalise ^{52, 53}. Esse processo de fotoexcitação de um semicondutor pode ser visualizado na **Figura 11**.

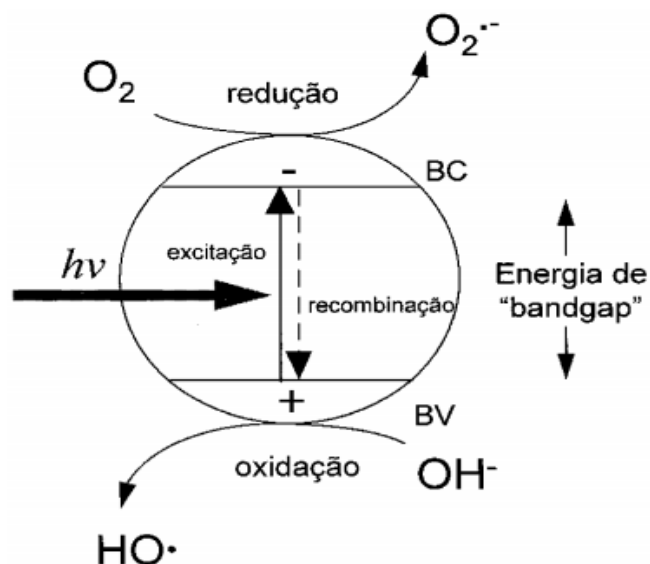


Figura 11 - Mecanismo de fotoexcitação eletrônica na estrutura de um semicondutor

Fonte – NOGUEIRA *et al.* ⁵⁴

Dentre as dificuldades encontradas na fotocatalise, está no fato que os buracos (lacunas h^+) e elétrons livres (e^-) podem interagir um com o outro, sendo o resultado líquido disso a aniquilação das duas espécies, portanto um desperdício de energia (a energia se dissipa como calor), desta forma são necessárias formas de prolongar o tempo de vida de ambos. Dito tempo de vida é proporcional ao bandgap e a certas características intrínsecas do material utilizado, esse tempo de vida tende a estar entre 10 ms e 100 ms ^{54, 55}.

Dentre as várias formas de aumentar o tempo de vida dos portadores de carga, a dopagem é uma das mais viáveis e utilizadas, a presença de átomos de outros elementos na rede cristalina do semicondutor permite que os elétrons livres ou lacunas sejam temporariamente “presos” nestes átomos desta forma não permitindo que se reencontrem com tanta facilidade, e assegurando que tenha maior disponibilidade desses portadores para interagir com o meio.

Outro efeito desejável da dopagem é de que as impurezas causam uma alteração do valor do band-gap, no caso de dopar um semiconductor com uma espécie com mais elétrons na camada de valência, como dopar silício com fósforo, a impureza vai agir como um doador de elétrons, facilitando a excitação de elétrons de um nível para outro já que seu nível de energia está na região do band-gap, formando assim um semiconductor do tipo-n de menor band-gap que o semiconductor intrínseco. Do contrário, isto é adicionando uma espécie com menos elétrons na camada de valência, como dopar silício com boro, a impureza vai agir como um acceptor de elétrons, dessa forma formando um semiconductor tipo-p de menor band-gap que o semiconductor intrínseco. A **Figura 12** logo abaixo ilustra os níveis de energia de um semiconductor tipo-n na sua fotoativação.



Figura 12 - Representação da excitação de um elétron do nível doador para a banda de condução em um semiconductor extrínseco tipo-n.

Fonte: CALLISTER JR.⁵⁵

Outra forma de aprimorar a fotoatividade e controlar o band-gap é pela combinação de dois ou mais semicondutores para a formação de heteroestruturas, o que promove uma melhor separação espacial das cargas, em que os elétrons fotogerados migram da banda de condução do semiconductor I para a banda de condução do semiconductor II ao passo que os buracos eletrônicos gerados na banda de valência do semiconductor II migram para banda de valência do semiconductor I. Esta separação permite que as reações de oxidação e redução ocorram em diferentes semicondutores além de evitar significativamente a recombinação das cargas, aumentando a foto atividade do material^{54, 56}.

A junção de um mesmo semiconductor de formas cristalinas diferentes também pode formar uma heteroestrutura, tal como a junção de TiO₂ anatase com rutilo. Logo

abaixo a **Figura 13** ilustra o funcionamento de uma heteroestrutura formada por dois diferentes semicondutores.

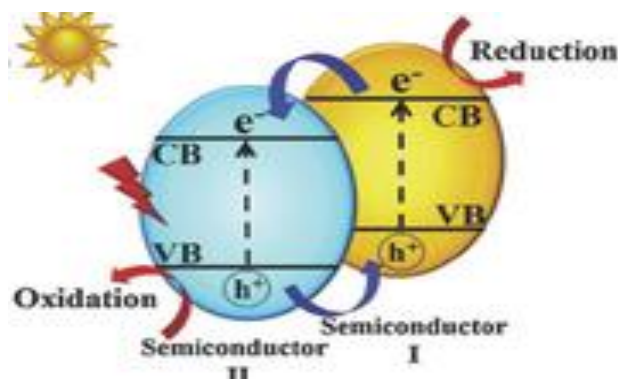


Figura 13 - Ilustração do mecanismo de transferência eletrônica em heteroestrutura com diferentes semicondutores.

Fonte: LOW, CHENG, YU ⁵⁶.

Certas características são consideradas vantajosas para um fotocatalisador sólido ter uma melhor fotoatividade, tais como: alta área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula e ausência de porosidade interna. Esses fatores asseguram uma maior quantidade de sítios redox para catalisar as reações desejadas, e uma maior área para coletar a luz necessária para a fotoativação do semicondutor ⁵⁷.

Durante o processo de esterificação dos ácidos graxos livres, os buracos (h^+) podem formar superfícies catalíticas para a conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos, adsorvendo ambos os reagentes em sua superfície, e convertendo o metanol em sua forma radicalar ($CH_3OH \cdot$) e os ácidos graxos livres em espécies radiculares, ambos extremamente reativos que reagem com muito maior facilidade e velocidade, desta forma produzindo mais eficientemente os ésteres metílicos desejados ^{41, 47}. Esse mecanismo é representado nas **Figuras 14 e 15**.

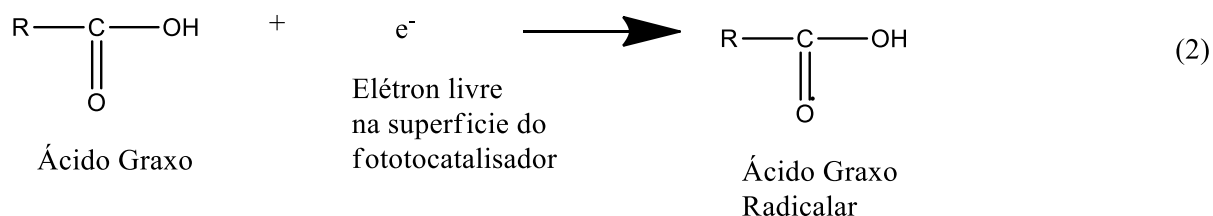
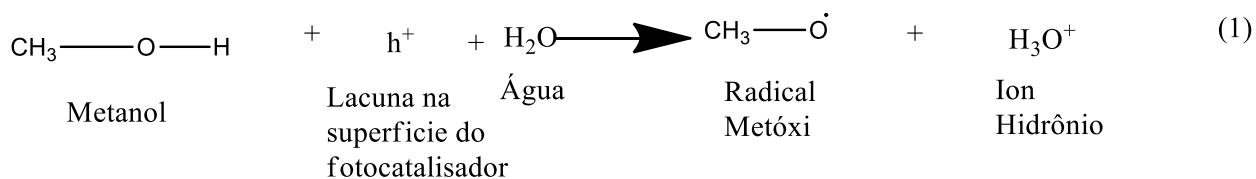


Figura 14 - Mecanismo de formação de espécies radiculares pela fotocatalise durante a esterificação

(1) Formação do radical metóxi

(2) Formação do ácido graxo radicalar

Fonte: Elaborado pelo autor (2022), baseado no trabalho de CORRO⁴¹

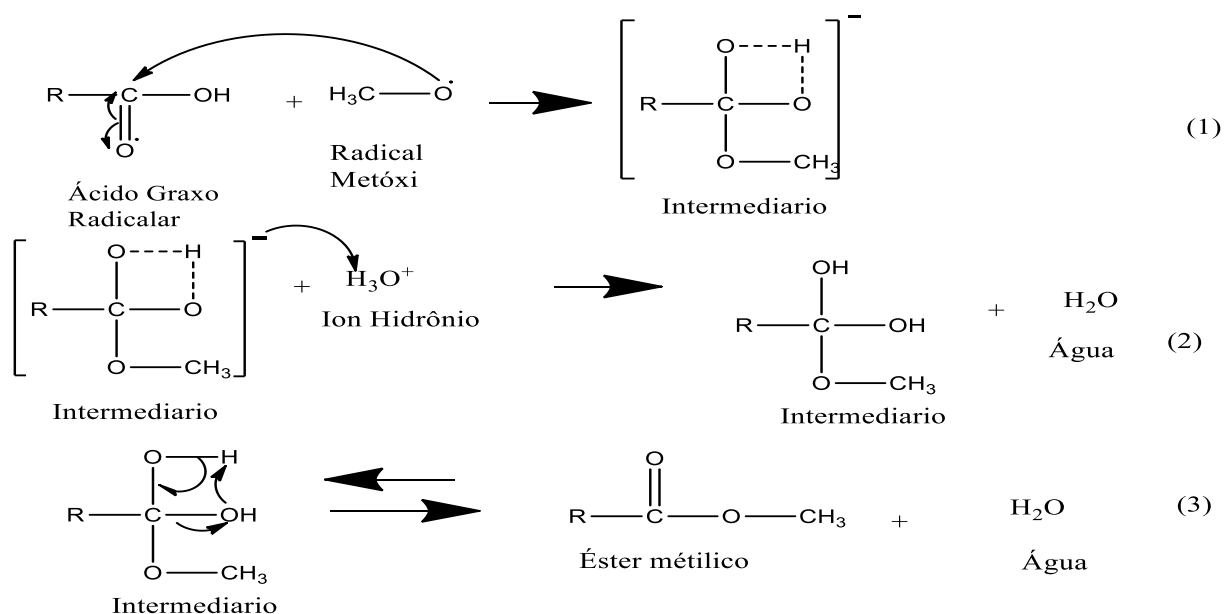


Figura 15 - Mecanismo de formação do éster metílico pelas espécies radiculares

(1) Reação entre o Ácido Graxo Radicalar e Ion hidrônio

(2) Reação entre o Intermediário e o radical metóxi

(3) Rearranjo do intermediário resultando no éster metílico

Fonte: Elaborado pelo autor (2022), baseado no trabalho de CORRO⁴¹

Note-se que uma molécula de água é utilizada na primeira etapa da formação dos radicais produzindo um íon hidrônio, e posteriormente na segunda etapa da

formação dos ésteres uma água é produzida a partir de um íon hidrônio, portanto apenas uma molécula de água é produzida nesse processo.

Todos esses mecanismos representados ocorrem enquanto os reagentes estão adsorvidos na superfície do fotocatalisador, ou seja, a primeira e última etapa são a adsorção e a dessorção respectivamente. Desta forma, dependendo do fotocatalisador e dos reagentes utilizados, as etapas de adsorção/dessorção podem demorar ainda mais que a própria reação química ocorrendo na superfície do catalisador, e por tanto podem ser os fatores limitantes desse processo^{50, 52, 53}.

É importante ressaltar que a fotocatalise é um campo relativamente novo, portanto de grandes possibilidades. Mesmo que desde o começo da década de 1950 já se soubesse que semicondutores podiam ser fotoativados, o primeiro grande trabalho publicado acerca da fotocatalise ocorreu no início da década de 70 com o trabalho de (FUJISHIMA; HONDA, 1972)⁵⁸ o qual teve o intuito de criar sistemas mais eficientes de produção de energia, em que observou a oxidação da água utilizando uma suspensão de TiO_2 irradiada por luz ultravioleta gerando oxigênio e hidrogênio. Desde que aquele trabalho revolucionário foi publicado, muitas pesquisas foram realizadas a fim de encontrar mais materiais com atividade fotocatalítica, testar suas qualidades e possíveis alterações que melhorem seu uso, e testar suas utilidades em especial na área de tratamento de água e efluentes^{52, 53}.

Com isso, é possível afirmar que ainda há muito ainda por conhecer sobre a fotocatalise, ou seja, ainda há muito que possa ser pesquisado sobre o assunto que pode levar a grandes avanços para a ciência e a sociedade.

2.4.3 Fotocatalise utilizando dióxido de titânio

Dentre os muitos fotocatalisadores já elaborados e utilizados, o dióxido de titânio (TiO_2) é o mais estudado por suas várias características atrativas, tal como resistência a corrosão em meios básicos e ácidos, resistência a fotocorrosão, não toxicidade, insolubilidade em água, dentre outras qualidades⁵³.

Outro fator importante é a adaptabilidade do TiO_2 como fotocatalisador, diferentes estudos apontam que a forma cristalina, a presença de impurezas e defeitos (dopagem), tamanho de partículas, dentre outros fatores, todos afetam a atividade

fotocatalítica do TiO_2 ⁵³, desta forma permitindo amplo controle sobre suas qualidades.

O dióxido de titânio pode ser utilizado como eletrocatalisador, ainda assim seus rendimentos tendem a ser inferiores que seu uso como fotocatalisador, portanto também pode ser utilizado como um fotoeletrocatalisador ⁵³.

Existe uma grande gama de utilidades para o TiO_2 como fotocatalisador, apresentando ótimos resultados no tratamento de águas e efluentes, tanto para contaminantes orgânicos quanto inorgânicos ^{53, 54}. Pode ser utilizado para propósitos de geração de energia, por meio da geração de hidrogênio ^{53, 54}. E claro no seu uso para melhorar a eficiência da esterificação de ácidos graxos livres ^{40, 41}.

O TiO_2 se apresenta em três formas cristalinas: anatase, rutilo e bruquita. Dentre as três formas, a anatase e o rutilo são as mais estudadas em fotocatalise devido a sua estabilidade e facilidade de síntese. Com estudos apontando que a fase anatase é mais fotoativa que o rutilo, por possuir um maior tempo de recombinação e menor capacidade de adsorção em sua superfície ^{54, 56}.

A produção de um fotocatalisador de TiO_2 é relativamente simples, sem necessidade de equipamentos únicos ou reagentes caros. O método de produção do TiO_2 determina a sua forma cristalina, sendo adaptável para alterar as estruturas formadas e qualidades esperadas ⁵⁶.

É importante ressaltar que o band-gap do TiO_2 , a depender de sua fase cristalina, está em torno de 3,2 eV, consequentemente o espectro visível começa no fim do espectro da luz ultravioleta (10 a 400 nm) em 380nm o que corresponde a 3,26 eV, com isso é difícil fotoativar o TiO_2 sem o uso de luz UV já que seu band gap se encontra no limiar da luz visível. Por tal motivo, a dopagem, escolha da fase cristalina, e formação de heteroestruturas do TiO_2 podem ser muito úteis, visto que podem reduzir o band-gap permitindo assim o uso de luz apenas no espectro visível ^{54, 56}.

2.5 Propriedades referentes ao controle de qualidade do biodiesel

Para que o biodiesel possa ser comercializado no território nacional, ele deve atender a diversas especificações para garantir sua qualidade e que o mesmo não irá trazer danos aos motores, tais parâmetros estão estabelecidos na Resolução ANP nº 45 de 2014²¹. Ditos parâmetros estão compilados na **Tabela 2**.

A qualidade do biodiesel, como combustível, pode ser diminuída por diversos motivos inerentes a todo o processo produtivo, isto é, contaminantes que podem surgir provenientes da matéria prima, do processo industrial, ou da estocagem. A própria estrutura molecular dos ésteres pode ser prejudicial à qualidade do combustível, o tamanho da cadeia e suas insaturações podem causar problemas técnicos na sua combustão^{34, 59, 60}.

Segundo Lôbo e colaboradores, existem quatro grupos principais que devem ser analisados para avaliar a qualidade do biodiesel: contaminantes provenientes das matérias-primas, avaliação do processo produtivo, avaliação das propriedades inerentes às estruturas moleculares dos ésteres e avaliação de sua qualidade durante o armazenamento⁵⁹. A seguir são apresentadas na **Tabela 2** as especificações do biodiesel de acordo com a resolução ANP nº 45²¹.

Tabela 2 - Especificações do Biodiesel conforme a Resolução ANP nº. 45

CARACTERÍSTICA	Unidade	Limite	Propriedades dependentes			
			Matéria Prima	Processo Produtivo	Estrutura Molecular	Armazenamento
Aspecto	-	LII (1) (2)		X		
Massa específica a 20°C	kg/m³	850 a 900			X	
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0 a 6,0			X	
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)				X
Contaminação Total, máx	mg/kg	24		X		
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0		X		
Teor de éster, mín	% massa	96,5		X		
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020		X		
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	X			
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5		X		
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	X			
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	X			
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. (6)	-	1	X			
Número Cetano (6)	-	Anotar			X	
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)			X	
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50				X
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02		X		
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25		X		
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,70		X		
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20		X		
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20		X		
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20		X		
Índice de Iodo	g/100g	Anotar			X	
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	Horas	8				X

Fonte: Elaborado pelo autor (2020) baseado no trabalho de DOS SANTOS⁴⁸

2.5.1 Propriedades inerentes a matéria prima

2.5.1.1 *Corrosividade ao cobre*

Tendo em vista que o biodiesel deve ficar longos períodos de tempo dentro de motores ou tanques de armazenamento, cujas peças metálicas contêm teores consideráveis de cobre, é impraticável que esse combustível corroa este metal. Certas matérias primas oleaginosas são ácidas e/ou contêm enxofre, e tais características podem ser passadas para o biodiesel produzido, ocasionando a corrosividade ao cobre ^{59, 60, 61}.

2.5.1.2 *Teor de fósforo e enxofre*

Como previamente mencionado, tanto os óleos vegetais como as gorduras animais podem apresentar fosfolipídios em sua constituição, podendo ter até 4,5% em peso só de fosfolipídios. Pela dificuldade em se trabalhar com os fosfolipídios, durante o processo de refino de óleos vegetais essas substâncias são removidas por degomagem aquosa, onde o óleo quente é lavado com água, removendo ceras, substâncias coloidais e grande parte dos fosfolipídios ^{59, 61, 62}.

Dependendo da qualidade da degomagem, fosfolipídios podem continuar no óleo vegetal, dessa forma ao ser utilizado para produzir biodiesel, independente da rota reacional escolhida, o combustível terá alta concentração de fósforo. É prejudicial ter altas concentrações de fósforo no combustível, pois durante seu uso no motor, haverá maior emissão de materiais particulados, que podem se aderir às válvulas, pistões e no sistema de injeção do automóvel diminuindo o desempenho e durabilidade dos motores, além de poderem se adsorver no catalisador do automóvel, degradando-o ^{60, 62}.

Assim como o fósforo, a presença de enxofre está associada à emissão de material particulado e à corrosão de partes do motor, sendo um inibidor de catalisadores ainda mais problemático que o fósforo, além de causar poluição e por extensão problemas pulmonares ^{63, 64, 65, 66}.

2.5.1.3 *Teor de cálcio e magnésio*

A presença de cálcio e magnésio no biodiesel é proveniente da matéria prima oleaginosa utilizada e/ou do uso de agentes de secagem como CaO ou MgSO_4 na etapa de purificação do biodiesel. A presença desses íons pode causar severos problemas operacionais, visto que podem reagir com ácidos graxos, um contaminante esperado no biodiesel, e formar sabão e água. Por sua vez a água vai hidrolisar os ésteres produzindo mais ácidos graxos livres, desta forma possibilitando que ocorra mais saponificação, e o sabão pode formar depósitos e causar o entupimento dos filtros e sistema de injeção prejudicando o desempenho do motor do automóvel ^{59, 61, 62}.

2.5.2 Propriedades inerentes ao processo produtivo

2.5.2.1 *Aspecto*

Análise preliminar do biodiesel cujo propósito é checar a presença de impurezas que possam ser identificadas visualmente, como materiais em suspensão, sedimentos ou mesmo turvação, que pode ser decorrente da presença de água, bem como da sua degradação natural durante a estocagem. Na ausência destes contaminantes, o biodiesel é classificado como límpido e isento de impurezas ^{59, 61}.

2.5.2.2 *Contaminação total*

A contaminação total é a presença de substâncias insolúveis no combustível. Essas substâncias podem acarretar o entupimento dos filtros do automóvel ⁵⁹.

2.5.2.3 *Teor de cinzas sulfatadas*

Método utilizado para avaliar a concentração de impurezas inorgânicas no combustível, uma alta concentração de cinzas sulfatadas indica um biocombustível com processo de purificação inadequado ou matéria prima oleaginosa que não foi apropriadamente degomada. Esses contaminantes, comumente sódio e potássio, muitas vezes são advindos da utilização de catalisadores nas reações de transesterificação ou hidroesterificação, ou fósforo oriundo da matéria prima^{59, 62}.

Essas cinzas sulfatadas, em concentração suficiente, podem gerar depósitos nas estruturas do motor, impedindo seu funcionamento apropriado e o danificando com uso contínuo^{60, 61}.

2.5.2.4 *Teor de sódio e potássio*

Se há presença de sódio e potássio no biodiesel, estes vieram do uso de catalisadores básicos (tal como NaOH e KOH) durante o processo produtivo. Portanto grandes concentrações indicam um uso inadequado dos catalisadores ou mais provável um processo de purificação ineficiente⁵⁹.

Na hidroesterificação, costumeiramente não é utilizada catálise básica, mas sim catálise ácida, portanto este aspecto não é um problema nesta rota de produção de biodiesel.

2.5.2.5 *Ponto de fulgor*

Parâmetro muito importante de ser averiguado e obedecido, o ponto de fulgor é a temperatura mínima na qual há liberação suficiente de vapores que podem se misturar com o ar e formar uma mistura capaz de inflamar-se com o contato com uma faísca. Está característica é indicativa dos cuidados necessários de armazenamento, transporte e uso para o combustível. O ponto de fulgor de biodiesel puro está entre 130 e 170 °C⁴.

O principal fator que define esse valor no biodiesel, está nos restos de álcoois (metanol ou etanol) não reagidos que não foram separados apropriadamente, a

presença desses álcoois diminui consideravelmente o ponto de fulgor. Como muitos outros parâmetros, o ponto de fulgor é um indício se a purificação do produto final, o biodiesel, está sendo eficiente ^{4, 61, 62}. Exatamente por esses fatos que a Resolução ANP nº 45/2014 dita que quando o ponto de fulgor for maior que 130 °C, a análise de teor de metanol ou etanol pode ser dispensada ²¹.

2.5.2.6 *Teor de éster*

Teoricamente o parâmetro mais importante e crucial para a qualidade do biodiesel, visto que ditos ésteres são o biodiesel, todo o resto da mistura pode ser contaminantes. Quanto mais alta a pureza do biodiesel, maior será a eficiência da combustão, ou seja, melhor rendimento do motor, gases de exaustão mais limpos e maior tempo de vida útil do motor ^{4, 59, 60, 61, 62, 63}.

2.5.2.7 *Glicerina livre*

Sendo o principal co-produto da produção de biodiesel, tanto pela transesterificação quanto a hidroesterificação, o glicerol deve ser removido do combustível, e sendo parcialmente solúvel e podendo se manter suspenso no biodiesel, um processo de purificação eficiente deve ser realizado para removê-lo, e portanto sendo mais um parâmetro que verifica a qualidade dessa purificação ⁶³.

A queima de biodiesel com glicerol traz certos problemas, como formar depósitos e entupir os bicos injetores dos automóveis, e na sua queima há produção de aldeídos que podem causar danos à saúde humana ^{61, 63}. Motivos mais que suficientes para manter esse parâmetro no mínimo possível.

2.5.2.8 *Glicerina total e mono-, di-, e triacilgliceróis*

Tendo em mente que a reação de produção de biodiesel pode ser resumida a transformação de triacilgliceróis em ésteres de álcoois, passando por di- e monoacilgliceróis, é de se esperar que parte dos reagentes não reaja e continue no

produto final ⁶³. Portanto é um parâmetro que indica a eficiência na conversão da reação de transesterificação tanto quanto da hidroesterificação.

Estes acilgliceróis são problemáticos do ponto de vista que aumentam a viscosidade do biodiesel, o que causa perdas consideráveis na eficiência de sua combustão e dano a longo prazo no motor por formação de depósitos em seus componentes ^{59, 63}. Como esses acilgliceróis contêm glicerol na sua estrutura, a somatória dos mono-, di-, e triacilgliceróis compõe o que é conhecido como glicerina combinada. A glicerina total é apenas o somatório do glicerol livre com a glicerina combinada ⁵⁹.

2.5.2.9 *Teor de etanol e metanol*

Como mencionado anteriormente, a presença de álcool não reagido no biodiesel, diminui consideravelmente seu ponto de fulgor, além de diminuir seu número de cetano (explicado adiante) e lubricidade, o que pode causar corrosão em peças de alumínio e zinco.

Parâmetro importante, visto que pode aumentar a periculosidade da estocagem, transporte e uso do combustível ^{59, 63}.

2.5.3 Propriedades inerentes às estruturas moleculares

2.5.3.1 *Índice de iodo*

Este parâmetro está relacionado a quantidade de insaturações presente na molécula do éster, que por sua vez depende em grande parte da matéria-prima oleaginosa utilizada no processo produtivo. Além de afetar a viscosidade cinemática e massa específica, o número de insaturações está diretamente relacionado a estabilidade do éster, facilitando degradação oxidativa ou térmica, ou seja, piorando sua eficiência como combustível e dificultando sua estocagem ^{60, 61}.

2.5.3.2 *Massa específica a 20 °C*

A massa específica está diretamente ligada à estrutura de suas moléculas, sendo assim, uma maior cadeia carbônica do éster terá uma maior massa específica. Concomitantemente, quanto mais insaturações, menor será a massa específica, isso ocorre principalmente pelas insaturações dificultarem o empacotamento das

moléculas. Contaminantes, como álcoois ou triacilgliceróis não reagidos e excesso de catalisador, causam alterações na massa específica^{59, 60, 61, 62}.

A massa específica estipulada pela ANP²¹ é de 850-900 Kg/m³, esse parâmetro tende a não ser considerado um parâmetro de qualidade. Sendo útil analisa-la ao longo do tempo, pois variações indicam um possível aumento do teor de água e/ou ocorrência de oxidações⁵⁹.

2.5.3.4 Viscosidade cinemática a 40 °C

Propriedade que indica a resistência do biodiesel ao escoamento, a viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e seu grau de saturação. Como muitos biocombustíveis, uma viscosidade excessiva causa perdas de eficiência no motor Diesel projetado para a viscosidade esperada de óleo diesel, além de causar maior emissão de poluentes particulados e danos no motor em longo prazo^{4, 60, 67}. O biodiesel precisa ter viscosidade suficiente para ocasionar o escoamento do combustível no tanque até a câmara de combustão, execute a função de lubrificante do diesel em relação aos componentes do sistema de injeção e promova a boa pulverização do diesel injetado na câmara^{60, 67}.

Uma viscosidade excessivamente alta pode ser causada pela presença de acilgliceróis(mono-, di- e triacilgliceróis) não reagidos no biodiesel, também podendo ser causada por certas matérias-primas, em especial as gorduras animais cujos os ácidos graxos tendem a ser de cadeias longas e com poucas insaturações, assim produzindo um biocombustível de alta viscosidade^{60, 61, 62, 63, 67}.

2.5.3.5 Ponto de entupimento de filtro a frio

Parâmetro que analisa a temperatura na qual há perda de filtrabilidade do combustível, em baixas temperaturas (0 a 2 °C) o biodiesel tende a parcialmente se solidificar, podendo diminuir sua fluidez ao ponto que será interrompido o fornecimento do combustível ao motor e junto disso pode haver o entupimento do sistema de filtração, ambos causando severas perdas de eficiência⁶¹.

Junto desse parâmetro, outros ensaios de laboratório foram desenvolvidos para analisar o uso do combustível em condições de baixas temperaturas. Esses são o ponto de névoa, que mede a que temperatura o biodiesel começa a se cristalizar, e o ponto de fluidez que analisa o comportamento de fluido (fluidez) do biodiesel em temperaturas decrescentes medindo a que temperatura o combustível perde sua fluidez ⁵⁹.

2.5.3.6 Número de cetano

O número de cetano é um indicativo do tempo de atraso da ignição do combustível para motores do ciclo Diesel. Quando utilizado em um motor Diesel, o tempo entre a injeção do combustível e sua combustão inicial é referido como atraso de ignição o qual é inversamente proporcional a qualidade da ignição e ao número de cetano. Um combustível com alto número de cetano representa baixo atraso de ignição e portanto facilidade em inflamar-se e por extensão uma combustão de alta eficiência. Em comparação o biodiesel geralmente apresenta maior número de cetano que o óleo diesel, isso é proveniente da sua maior porcentagem de oxigênio em sua estrutura. Agora comparando biodiesel de diferentes procedências, o número de cetano aumenta conforme o comprimento e saturações da cadeia carbônica aumentam ⁴.

Este parâmetro, também conhecido como índice de cetano, é uma comparação da velocidade de queima de um combustível perante o hexadecano, hidrocarboneto de fórmula $C_{16}H_{34}$ comumente encontrado no óleo diesel, também conhecido como cetano ou n-cetano. O tempo de ignição do cetano puro é definido na escala como tendo um número de cetano de 100 enquanto a queima de iso-cetano tem número de cetano 15, havendo outros compostos utilizados para a construção da escala do número de cetano. O tempo de ignição do combustível testado definirá o valor de seu número de cetano baseado na comparação com o tempo de ignição do cetano puro e ou do iso-cetano ⁶⁸.

2.5.4 Propriedades inerentes ao armazenamento

2.5.4.1 *Teor de água*

A etapa final no processo produtivo de biodiesel comumente é sua secagem e imediatamente depois sua estocagem. Isso é realizado, pois a presença de água no combustível leva a problemas consideráveis, com níveis suficientes de água o biodiesel causa corrosão de peças metálicas, especialmente em tanques de armazenamento onde o combustível fica estocado a longos prazos, e está relacionado à proliferação de microrganismos. A presença de água possibilita a hidrólise do biodiesel de volta a ácidos graxos livres, principalmente nas altas temperaturas esperadas de seu uso em um motor Diesel, ocasionando uma queda no seu teor de ésteres e aumentando sua acidez, ou seja, empobrecendo sua qualidade como combustível ^{59, 60, 63, 67}.

O biodiesel é relativamente higroscópico, sendo capaz de adsorver a umidade do ar, com isso o simples contato com o ar pode elevar consideravelmente o seu teor de água.

2.5.4.2 *Estabilidade oxidativa a 110 °C*

Como o nome constata, este parâmetro dita por quanto tempo o biodiesel pode ser estocado antes de se degradar, e por extensão o quanto ele se degrada ao longo do tempo, a estabilidade oxidativa está diretamente ligada ao número de insaturações presentes na estrutura dos alquilésteres e a posição em que estão essas ligações, isto é, quanto mais insaturações, menor a sua estabilidade. Uma baixa estabilidade oxidativa indica um combustível mais susceptível a sofrer degradação térmica ou oxidativa, assim podendo formar produtos insolúveis que podem entupir os sistemas de injeção de combustível no motor Diesel ⁶¹.

2.5.4.3 *Índice de acidez*

Como toda substância de alta acidez, um biodiesel de alta acidez corrói peças metálicas tanto de tanques de armazenamento quanto motores diesel, em especial o sistema injetor, além de poder acelerar a degradação do combustível ⁵⁹. Por tais motivos práticos é importante controlar e junto disso monitorar durante sua estocagem tal parâmetro com frequência já que, como mencionado logo acima, um aumento na acidez é indicativo de presença de água e/ou degradação oxidativa ^{62, 63}.

2.6 Análises estatísticas

Na química e outras áreas de pesquisa, para averiguar informações e dados sobre um processo, produto, ou evento, é necessária a realização de experimentos que sejam capazes de levar à compreensão e identificação das características e natureza do objeto de estudo. Durante a realização dos experimentos, questionamentos de múltiplas naturezas podem ser conduzidos simultaneamente possibilitando averiguar como diferentes características influenciam o processo, singularmente e juntas, possibilitando o desenvolvimento de novos procedimentos experimentais, auxiliando a otimização do produto e procedimento ^{69, 70, 71, 72}.

2.6.1 Planejamento de experimentos

Na atualidade, em decorrência das necessidades da sociedade moderna, a pesquisa científica tem promovido grandes avanços para a ciência como um todo, por meio de averiguações que produzem um nível enorme de dados e informações, os quais exigem tratamentos estatísticos e uso de ferramentas estatísticas para poderem ser corretamente interpretados e explorados ^{70, 71, 72}.

Planejamento fatorial é um tipo de planejamento experimental de grande utilização em investigações preliminares, especialmente em indústrias, quando se deseja estudar o efeito das variáveis envolvidas sobre uma ou mais respostas de um

mesmo processo, ou seja, é uma ferramenta capaz de estudar o efeito conjunto de vários fatores sobre uma variável resposta de interesse ^{70, 71, 72}.

Uma das principais técnicas é o planejamento fatorial composto de k fatores ou variáveis, onde cada um deles pode estar presente em diferentes níveis, qualitativos ou quantitativos, comumente sendo níveis maior e menor (+1 e -1), permitindo assim averiguar como determinadas variáveis afetam uma mesma resposta, singularmente e juntas ^{70, 71, 72}.

O planejamento fatorial de dois níveis é o mais comumente utilizado, ou seja, k variáveis serão experimentados em dois níveis totalizando 2^k experimentos. Com isso os 2^k experimentos serão realizados em ordem aleatória confirmando como cada variável afeta a resposta e como interação entre si para afetar o processo ^{69, 70}.

Os dados experimentais obtidos devem ser correlacionados através de uma equação matemática do tipo $Y(0) = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$, em que X_i são os fatores, onde os níveis são os diferentes valores atribuídos a estas variáveis e Y a variável dependente (resposta) que corresponde à medida quantitativa da influência que os níveis escolhidos exercem sobre o processo em estudo ^{69, 71}.

O principal intuito desse tipo de planejamento é conseguir o máximo de dados e informações de um sistema de estudo, realizando o mínimo de experimentos possíveis, e assim determinar a interação das variáveis por meio de técnicas estatísticas ^{69, 70, 71, 72}.

2.6.2 Planejamento fatorial composto central

Como o intuito desse tipo de planejamento é a minimização de experimentos, não há necessidade de realizar réplicas, porém, sem réplicas não há como ter uma estimativa do erro experimental (0 graus de liberdade), portanto para poder ter uma estimativa do erro dos experimentos devem ser realizadas réplicas no ponto central do planejamento (nível 0). Esse tipo de estudo é chamado de planejamento fatorial com pontos centrais ^{70, 72}.

Quanto mais réplicas forem feitas no ponto central, maiores serão os graus de liberdade para calcular o erro puro, desta forma dando mais confiança para o método, comumente 3 a 5 réplicas são o bastante para os planejamentos fatoriais.

Outro tipo de planejamento que inclui réplicas apenas no ponto central é o planejamento fatorial composto central, o qual além dos pontos centrais adiciona pontos axiais (alfa α) além da região experimental definida pelos pontos fatoriais. Esses pontos axiais adicionam pontos de $+\sqrt{k}$ e $-\sqrt{k}$, ou seja, em um planejamento com $k = 2$, serão realizados experimentos nos níveis +1, -1, as réplicas em 0, + 1,41 e - 1,41 ($\sqrt{2} = 1,41$), assim torna-se possível obter a curvatura do plano com a qual é possível verificar a existência de termos quadráticos no modelo de regressão proposto. É importante ressaltar que esses pontos axiais são sempre testados com um dos níveis sendo 0, ou seja no caso de $k = 2$, os pontos axiais são 4 (+1,41, 0), (0, +1,41), (-1,41, 0), (0, -1,41), por este motivo esses pontos indicam a curvatura do plano^{70, 71}.

Caso houver pequena diferença entre os resultados (a resposta) da média dos pontos centrais com a média dos pontos do planejamento fatorial, considera-se que não haverá curvatura. Do contrário, é de se esperar que a superfície de resposta apresente uma curvatura^{70, 71, 72}.

Um design de superfície de resposta é utilizado para o propósito de investigar o formato da dependência da resposta perante fatores quantitativos (variáveis), podendo ser utilizado para estimar pontos de máxima ou mínima resposta. Esse formato pode ser representado (aproximadamente) por uma equação quadrática, e com essa equação é possível determinar o ponto crítico da resposta⁷⁰.

2.6.3 Análise de variância (anova)

Como todo modelo ou hipótese, um modelo ajustado baseado nos experimentos é propenso a erros, por tal é necessário o uso de ferramentas estatísticas para avaliar numericamente se o ajuste foi bem-feito. A análise de variância, abreviada por ANOVA (Analysis of Variance), é uma ferramenta estatística apropriada para esse propósito, essa técnica avalia afirmações sobre as médias de populações. A análise visa, fundamentalmente, verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente^{69, 70, 71, 72}.

A análise de variância pelo método dos mínimos quadrados de um modelo linear nos parâmetros é descrito resumidamente na **Tabela 3** logo abaixo.

Tabela 3 - Descrição de uma tabela ANOVA

Fonte de variação	Soma quadrática	Número de graus de liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão	$SQr = \sum_{i=1}^n (\hat{y} - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MQr = \frac{SQr}{p-1}$
Resíduos	$Sqres = \sum_{i=1}^n (y - \hat{y})^2$	$n - p$	$MQres = \frac{SQres}{n-p}$
Falta de ajuste	$SQfaj = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$MQfaj = \frac{SQfaj}{m-p}$
Erro puro	$SQep = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$n - p$	$MQep = \frac{SQep}{n-p}$
Total	$SQt = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (y - \bar{y})^2$	$n - 1$	-
% de variação explicada = $R^2 =$			$= \frac{SQr}{SQt}$
% máxima de variação explicável			$= \frac{SQt - SQep}{SQt}$

Fonte: Adaptado de Pereira *et al.* 2018⁶⁹

Para facilitar o entendimento da **Tabela 3**, os seguintes termos representam:

i e j = níveis de experimentação;

n_i = número de repetições no nível i;

m = número de níveis distintos da variável independente;

$n = \sum n_i$ = número total de observações;

p = número de parâmetros do modelo;

$\hat{y}_i$ = valor estimado ou previsto pelo modelo ajustado, para a variável resposta em função do nível do fator;

y_i = valor experimental observado na variável resposta ou variável dependente, em função do nível da variável independente;

$\bar{y}_i$ = valor médio de y_i ;

Soma Quadrática da Regressão (SQr): representa a soma dos desvios das previsões feitas pelo modelo, em relação à média global.

Soma Quadrática Residual (SQres): representa a soma das diferenças entre os valores observados e os valores previstos.

Soma Quadrática Total (SQt): representa a soma dos desvios dos valores observados, em relação à média global.

E junto disso temos as equações para o teste F

$F = \frac{MQr}{MQres}$ apontando se a regressão é significativa.

$F = \frac{MQfaj}{MQep}$ apontando se há diferença significativa entre o erro puro e a falta de ajuste.

Como pode ser observado pelas equações, SQt pode ser expresso como SQR + SQres, dessa forma o quanto menor for SQres, ou seja, quanto mais SQt for representado apenas por SQR, maior será a percentagem de variância explicada pelo modelo. O coeficiente de determinação do modelo (R^2) é equivalente ao valor numérico da percentagem de variância explicada.

Realizando os procedimentos e cálculos da ANOVA, é possível realizar o teste para comparação de duas variâncias, também conhecido como teste F, que junto da percentagem de variância explicada e a percentagem máxima de variância explicável, vão apontar a qualidade do modelo a ser elaborado.

2.7 Possíveis impactos deste projeto

Nos últimos anos, a questão dos gases estufas e consequentemente das alterações climáticas tem sido extensivamente analisadas e debatidas ¹, com projeções cada vez mais catastróficas ² dos resultados do efeito estufa. Isso evidencia a necessidade de pesquisar e desenvolver novas tecnologias associadas ao conceito de desenvolvimento sustentável, as quais minimizam as emissões de gases estufa. Tal como o biodiesel, que se encaixa nos quesitos de desenvolvimento sustentável e de química verde ^{4, 32} que como muitos biocombustíveis tem atraído atenção de governos e meios de pesquisa ⁷³.

2.7.1 Impactos ambientais

O intuito chave do desenvolvimento e uso de biocombustíveis é exatamente o seu impacto ambiental, isto é sua sustentabilidade. Ter ar puro é um requisito básico para a saúde e bem-estar, sendo comprovadamente muito danoso a saúde viver em áreas de alta concentração de ar poluído ⁷⁴, portanto a poluição do ar e as mudanças climáticas apresentam uma ameaça a saúde de todo o mundo. A produção de gases poluentes, tais como NOX, CO, CO₂, SO₂ são derivados do uso intensivo de combustíveis fósseis que ainda constituem as principais fontes de energia mundial ^{75, 76}.

Sendo um biocombustível, o uso do biodiesel traz muitas vantagens, do ponto de vista ambiental, perante o uso do diesel mineral. Dentre essas vantagens uma das que mais se destaca é a redução da emissão de gases poluentes, tais como: CO, HPAs (Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) de alto potencial carcinogênico, materiais particulados, SOx e CO₂. A substituição total do óleo diesel por ésteres monoalquílicos, diminui as emissões de CO₂, CO, HPAs, MP e SOx, esse mesmo efeito é observado em misturas de diesel com biodiesel, mas em menor escala dependendo da concentração do biodiesel ^{65, 66}. Ainda assim, é importante ressaltar que esses gases produzidos podem ser drasticamente reduzidos com o uso de filtros especializados, tanto para o diesel quanto o biodiesel ^{65, 66}.

Tendo em vista a redução na emissão dos gases estufas quando utilizado o biodiesel sobre o diesel, os gases gerados serão muito mais facilmente integrados ao ecossistema local por meio do ciclo do carbono e do ciclo do enxofre, dentre outros, desta forma contendo o avanço das alterações climáticas e ajudando a cumprir com os acordos e metas estipuladas pelo protocolo de Kyoto ⁷⁶ e do COP 21 2015 em Paris.

Como anteriormente mencionado o fato que sua matéria prima é biomassa, dos quais OGRs podem ser reaproveitados e convertidos em biodiesel, indica que com a produção e uso extensivo de biodiesel haverá muito maior coleta desse resíduo e desta forma, um menor nível de OGRs contaminará corpos hídricos ou redes de esgoto, reduzindo o impacto ambiental que esse resíduo largamente produzido tem no meio ambiente.

Há uma enorme produção de óleos e gorduras residuais em matadouros todo ano, isto é, banha de baixa qualidade, óleos de penas de aves, restos gordurosos do processo de curtimento do couro, sebo não-comestível, dentre outros ^{78, 79, 80, 81}.

Esses subprodutos, mesmo possuindo um mercado próprio, são produzidos em quantidade enormemente maior que sua demanda ^{77, 78}. E portanto precisam ser tratados, é relativamente normal que esses rejeitos sejam despejados, ilegalmente, em corpos hídricos ou aterros ^{80, 81} a fim de evitar o custo desses tratamentos. Portanto é de se esperar que conforme se amplie o conhecimento e eficiência da hidroesterificação, esses subprodutos de matadouros adquiram novas utilidades podendo ser convertidos em produtos de maior valor agregado, AGLs ou biodiesel, assim evitando que esses rejeitos cheguem a poluir o meio ambiente.

2.7.2 Impactos tecnológicos

A produção de biodiesel por hidroesterificação traz consigo grandes vantagens tecnológicas, sua versatilidade e adaptabilidade quanto a seu insumo, isto é, ésteres alquílicos de ácidos graxos podem ser produzidos de qualquer matéria-prima oleaginosa, o que possibilita o reciclo de resíduos de diversos setores produtivos, tais como OGRs, sebo bovino, gorduras de frangos e de suínos, óleos de vísceras de peixes, etc. ⁷⁴.

Mesmo com essa ampla gama de resíduos que podem ser convertidos em biodiesel, as propriedades físico-químicas do produto final dependem da matéria-prima utilizada o que significa que nem toda matéria-prima oleaginosa produzirá biodiesel que atenda às especificações internacionais ⁷⁴. O que pode tornar inviável economicamente o uso de tais matérias primas, pois o processo produtivo teria de ter mais etapas para melhorar o biodiesel já produzido. Mesmo assim, a viabilidade econômica depende de muitos fatores, um dos quais é a tecnologia disponível, portanto estudos devem ser conduzidos antes de concluir se uma matéria prima é apropriada ou não.

Os OGRs apresentam características de uma matéria-prima de produção sustentável de biocombustíveis verdes. Ainda sim, há muitos obstáculos e desafios no caminho de tornar a produção de biodiesel por hidroesterificação em larga escala

uma realidade. Grande parte das pesquisas do assunto focam em desenvolvimento de tecnologias economicamente baratas e de grande otimização.

Os subprodutos de uma planta de hidroesterificação, em especial o glicerol, podem ser utilizados como insumo para outros processos de geração de energia, tornando assim o processo totalmente sustentável.

2.7.3 Impactos sociais

O biodiesel oriundo do processo de hidroesterificação de OGRs, pode trazer muitas oportunidades de trabalho, especialmente nos grandes centros, por meio da formação de cooperativas de coleta de óleo usado e a expansão de plantas de reciclagem, que podem receber e destinar o óleo usado às refinarias.

Tendo em mente a colossal quantidade de espécies vegetais que produzem óleos não comestíveis passíveis de serem convertidos em biodiesel, isto é, Karanja ⁸², Jatropha ⁸³, Neem ⁸⁴, Jojoba ⁸⁵, Seringueiras (*Hevea brasilienses*) ⁸⁶, Mahua ⁸⁷, etc. Essas plantas são, em grande parte, tenazes e adaptativas podendo ser plantadas em terras pouco-aráveis e/ou esgotadas de nutrientes por exploração excessiva (monocultura por muitos anos na mesma terra). Todas essas espécies produzem óleos não-comestíveis passíveis de serem convertidos em biodiesel pela transesterificação alcalina, a maior parte exigindo pré-tratamentos para lidar com excesso de acidez ou outros problemas técnicos, e também pela hidroesterificação.

Com base nessas informações, mais pesquisas na área de produção de biodiesel podem levar a um maior interesse em utilizar terras devastadas ou excessivamente secas, tal como muitas das terras do nordeste Brasileiro, o que levaria à produção de vários empregos, a revitalização de terras desertificadas, e uma muito maior capacidade de suprir as necessidades energéticas do povo.

Em localidades mais pobres, sem amplo acesso à eletricidade, projetos humanitários podem ser realizados para montar uma refinaria de baixa escala que reciclaria o óleo usado pela população e retornaria a eles biodiesel para ser utilizado em geradores de eletricidade por diesel. As questões mais importantes dessa possibilidade, é que ditos projetos teriam de ser financiados e mantidos por

organizações internacionais como a ONU ou Cruz Vermelha, e pode não ser a solução mais econômica de longo prazo para esses povoados.

2.7.4 Impactos econômicos

Um dos maiores obstáculos para a comercialização do biodiesel está em seu preço perante o diesel, atualmente o preço do biodiesel direto das refinarias tem o valor médio de 6,58 R\$ pelo litro enquanto o diesel está em torno de aproximadamente 5,04 R\$ por litro ^{88, 89}. É importante ressaltar que nos últimos três anos houve uma enorme variação no custo do diesel, o qual estava em 3,71 R\$ em meados de 2020 ⁹⁰. Evidenciando claramente um dos principais problemas de depender tanto do diesel de petróleo para suprir as demandas energéticas da população, isto é, como toda commodity seu valor pode variar muito.

Com o advento de novas tecnologias e técnicas para produzir biodiesel, seu custo de produção deve cair e com isso o povo brasileiro estará menos a mercê da cotação do petróleo para atender suas necessidades, fato que nos dias atuais constitui um enorme peso sobre o brasileiro médio visto que o preço da gasolina afeta todos os custos de vida, isto é, transportes públicos e privados, alimentos e bens de consumo, produtos importados, custo do KWh, etc.

Segundo Encarnação ³⁵, com a metade das gorduras animais, ácidos graxos e óleos residuais produzidos no território nacional já seria possível atender a mais de 80% da demanda de biodiesel no Brasil. Em especial, o óleo residual que apresenta um preço significativamente mais baixo, permitindo a produção de biodiesel mais barato que o óleo diesel.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

Desenvolver e otimizar as condições reacionais para produção de biodiesel por hidroesterificação utilizando matérias-primas de baixa qualidade, óleos residuais oriundos de atividades culinárias urbanas. Testar a qualidade de um fotocatalisador de TiO_2 para ser utilizado em ambas as etapas da hidroesterificação, e avaliar a qualidade do biodiesel obtido baseado no seu teor de ésteres.

3.2 Objetivos específicos

- Avaliar a qualidade e caracterizar o óleo residual nos seguintes parâmetros físico-químicos: Acidez e teor de ácidos graxos livres.
- Otimizar as condições experimentais das reações de hidrólise, conduzidas em um reator de bancada, utilizando planejamento fatorial composto central, testando temperaturas e tempos reacionais variados.
- Avaliar o rendimento da reação de hidrólise através da determinação de teor de ácidos graxos livres e estabelecer a melhor condição reacional;
- Avaliar o uso de titanato de sódio em ambas as etapas da hidroesterificação, o utilizando como catalisador heterogêneo na hidrólise e fotocatalisador na esterificação.
- Analisar e determinar as condições ideais para a esterificação fotocatalisada com titanato de sódio, avaliando o teor de ésteres obtidos para cada condição.

4 EXPERIMENTAL

4.1 Coleta e armazenamento das amostras

Com o intuito de utilizar matérias primas de baixa qualidade como matéria prima, optou-se pelo uso de óleo residual oriundo de atividade culinária.

O óleo residual foi coletado em residências. A amostra de óleo residual, em torno de 3 L, foi armazenada em um frasco de polietileno de 5 L e guardada em um armário sem exposição a luz.

4.2 Análises da matéria prima

4.2.1 Análise de acidez e teor de AGLs

Equipamentos e materiais utilizados

- Balança analítica
- Erlenmeyer 250 mL
- Bureta 50 mL
- Proveta 75 mL
- Proveta 500 mL

Reagentes e soluções

- Álcool etílico pureza mínima 99,5 %
- Álcool metílico pureza mínima 99,9 %
- Biftalato de potássio P.A
- Hidróxido de sódio P.A (em pastilhas)
- Solução de hidróxido de sódio 1,0 M. Padronizada com o biftalato de potássio.
- Solução de hidróxido de sódio 0,1 M. Preparada pela diluição da solução padronizada.
- Solução aquosa de fenolftaleína 1 mg/mL

Procedimento

O ensaio foi realizado de acordo com as determinações da AOCS Ca 5a-40-12⁹², que consiste na determinação do teor de ácidos graxos e acidez. Inicialmente foi preparada 500 mL de solução etanólica 95% (95% etanol 5% metanol), em sequência tomou-se 75 mL dessa solução e adicionou-se algumas gotas de fenolftaleína, essa mistura foi neutralizada com NaOH 0,1M até um ponto levemente rosado. Dando continuidade, $7,05 \pm 0,01$ g do óleo foi pesado dentro do erlenmeyer na balança analítica, e esse óleo foi dissolvido com os 75 mL de álcool neutralizado, e finalmente iniciou-se a titulação com o titulante sendo a solução de NaOH 0,1 M.

O volume de titulante utilizado revela o valor da % de ácidos graxos livres, sendo calculado pela **Equação 7**, expressada normalmente como porcentagem de ácido oleico, láurico ou palmítico. No caso os OGRs são comumente expressados pelo ácido oleico.

$$\text{Ácidos graxos livres (em \%)} = \left(\frac{M \times V}{ma} \right) \times K \quad \text{Equação 7}$$

Com

M = Molaridade da solução de NaOH;

V = Volume da solução de NaOH gasto na titulação da amostra de óleo;

ma = Massa da amostra;

K = Tipo de óleo: Oleico - 28,2; Láurico - 20,0 ou Palmítico - 25,6.

A acidez pode ser expressa em termos de ácidos graxos livres através da **Equação 8**.

$$\text{Índice de Acidez} = 1,99 \times \% \text{ de ácidos graxos livres (mg NaOH g}^{-1}\text{)} \quad \text{Equação 8}$$

4.3 Planejamento fatorial

Antes de iniciar os experimentos, primeiramente foi realizado um planejamento fatorial de dois níveis o qual permite a combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se a análise de uma variável, sujeita ao efeito conjunto das outras variáveis. Esse planejamento teve o intuito de determinar os efeitos de uma ou mais variáveis que exerçam maior influência no desempenho do processo.

Foram estipulados planejamentos fatoriais tanto para as reações de hidrólise quanto de esterificação. As variáveis escolhidas para cada uma foram definidas com base em trabalhos da área que afirmam que certas características são mais impactantes que outras^{33-36, 39, 40, 41}.

Para a hidrólise foi estipulado um planejamento fatorial composto central de apenas duas variáveis, 2², com quatro réplicas do ponto central totalizando 12 experimentos. Das condições ditas por pesquisadores como importantes para a reação de hidrólise, isto é, temperatura (T), tempo reacional(t), agitação, e proporção água:óleo, muitos trabalhos afirmam que as condições mais importantes são a temperatura e tempo e portanto apenas essas duas variáveis foram analisadas no planejamento fatorial. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória sem réplicas, exceto pelo ponto 0 com 4 réplicas. Os níveis e valores reais utilizados nos experimentos estão compilados na **Tabela 4**.

Para esse planejamento o parâmetro estipulado como resposta, foi o valor final de ácidos graxos livres (em % e índice de acidez).

Tabela 4 - Níveis do planejamento fatorial composto central para a reação de hidrólise

Variáveis	Ponto axial inferior (-1,41)	Nível inferior (-1)	Ponto central (0)	Nível superior (+1)	Ponto axial superior (+1,41)
Temperatura (°C)	140	152	182	212	225
Tempo (minutos)	30	43	75	107	120

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Para a esterificação, a metodologia escolhida foi o planejamento Box-Behnken, que é baseado em um planejamento fatorial fracionário em três níveis. O número de experimentos é dado por $N = 2k(k-1) + C0$, onde k é o número de variáveis e $C0$ o número de replicatas no ponto central. A literatura considera ^{34, 39, 40} que para a reação de esterificação as condições mais relevantes são, temperatura, tempo reacional, proporção (molar) álcool:óleo, e agitação, sendo a temperatura e proporção álcool:óleo as mais importantes para o rendimento dos ésteres metílicos e portanto essas duas variáveis foram escolhidas para serem analisadas. Para poder averiguar a importância da fotoativação do fotocatalisador para o rendimento da reação, foi adicionada uma terceira variável de irradiação ao planejamento. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória sem réplicas, exceto pelo ponto 0 com 4 réplicas, totalizando 16 experimentos. Os níveis utilizados, e valores reais, estão detalhados na **Tabela 5**.

O valor estabelecido para a massa molar do OGR, para uso nos cálculos da proporção álcool:óleo, foi de 875 g mol^{-1} , valor que foi estipulado baseado em artigos ^{48,91} que constam que o valor médio da massa molar de um OGR está na faixa de $850\text{-}900 \text{ g mol}^{-1}$.

Tabela 5 - Níveis do planejamento Box-Benken para a reação de esterificação

Variável	Nível inferior	Nível inferior Valor real	Ponto 0	Ponto 0 valor real	Nível superior	Nível superior valor real
Temperatura (°C)	50	50 ± 5	60	60 ± 5	70	70 ± 5
Irradiação	0	Sem irradiação. Lâmpada desligada	1/2	Metade da lâmpada ligada era recoberta com papel alumínio	1	Lâmpada ligada e desobstruída
Proporção Álcool: óleo (volume adicionado e mols adicionados)	3:1	10,5 mL 0,256 mol	6:1	21 mL 0,512 mol	9:1	31,5 mL 0,768 mol

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

4.3.1 Tratamento estatístico dos resultados

Tanto para estipular os pontos dos planejamentos fatoriais quanto para o tratamento estatístico dos resultados e avaliação dos efeitos principais e das interações, bem como a obtenção dos modelos matemáticos das reações de hidrólise, foram utilizados os softwares Design-Expert 7.0 (empresa Stat-Ease), e Microsoft Office Excel 2010.

4.4 Reações de hidrólise

As reações de hidrólise foram realizadas em dois reatores hidrotérmico de alta pressão e alta temperatura, o motivo disso foi principalmente a limitação de um dos reatores e a indisponibilidade do outro (ocasionado pela pandemia de covid-19).

O primeiro reator constituído de aço inoxidável, Reator Termo-Parr, possui valor máximo de temperatura, pressão e volume iguais a 225 °C ± 5 ° C , 100 bar e 150

mL, respectivamente, e um controle eletrônico das principais variáveis: temperatura, pressão e velocidade de agitação. Utilizado em todas as etapas do projeto, exceto nos experimentos Steepest Ascent (apresentado posteriormente). Este reator pertence ao departamento de engenharia do Instituto de Química, sob a coordenação do Professor Doutor Leandro Martins. Dito reator pode ser visualizado na **Figura 16** e **Figura 17**.



Figura 16 - Reator hidrotérmico de alta pressão e alta temperatura Termo-Parr montado

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).



Figura 17 - Reator hidrotérmico de alta pressão e alta temperatura Thermo-Parr desmontado

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O segundo reator (modelo RH-830 – Alpha-Tec Brasil), também constituído de aço inoxidável, possui valor máximo de temperatura, pressão e volume iguais a $270^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, 100 bar e 300 mL, respectivamente, e um controle eletrônico das variáveis: tempo, temperatura, pressão e velocidade de agitação. Utilizado apenas nos experimentos Steepest Ascent. Esse reator pertence ao CEMPEQC do Instituto de Química, sob a coordenação do Doutor Rodrigo Marques.

Independente do reator utilizado, o procedimento geral era o mesmo, primeiramente o reator foi aberto e o copo foi removido para ser lavado, após ser limpo e seco, 50 mL de óleo e 50 mL de água destilada foram adicionados ao copo que em sequência foi devolvido ao reator, por fim o reator era hermeticamente fechado por meio de parafusos. Com o meio reacional preparado, o reator era ligado e seu controlador digital ajustado para a temperatura desejada, com isso a temperatura interna subia rapidamente até o valor escolhido, e somente quando era atingida a temperatura certa que era ligado o cronômetro para marcar o tempo. Ao atingir o tempo reacional desejado, o reator era desligado e seu conteúdo era deixado esfriar naturalmente até o dia seguinte onde era coletado o resultado.

O óleo hidrolisado com água e glicerol era transferido do copo do reator diretamente para um funil de separação, e a mistura era deixada em repouso por 30 minutos, do qual ponto as fases água + glicerol se formava no fundo do funil e a fase oleosa no topo, a fase inferior foi descartada enquanto a fase superior foi coletada em um pequeno frasco âmbar e foi guardada em uma geladeira. Quando todas as condições reacionais foram realizadas, as amostras foram descongeladas e os ácidos graxos foram submetidos à determinação do índice de acidez (AOCS Ca 5a-40⁹²) como descrito na seção 4.2.1 (análises da matéria-prima).

4.4.1 Reações de hidrólise catalisada

Para averiguar o uso do titanato de sódio como um catalisador heterogêneo para a hidrólise, foi seguido o mesmo procedimento descrito na **Seção 6.2**. Com a única diferença sendo que antes do início da hidrólise eram adicionados 2,5 mg do titanato de sódio, para ter a concentração de $0,1 \text{ g L}^{-1}$, a mistura óleo residual + água.

Dito catalisador de titanato de sódio foi preparado e caracterizado pelo doutorando Chrystopher Allan Miranda, também sob a orientação do professor doutor Leinig Perazolli.

O catalisador foi previamente desenvolvido pelo grupo de pesquisa. e consiste na mistura das fases monoclinicas de hidrogênio titanato e titanato de sódio: $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 (\text{H}_2\text{O})$ (ICSD 422026), $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, (ICSD 23877). Esse material apresenta uma morfologia de nanofolhas enroladas entre si com uma área de superfície de $355,18 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$.

Sínteses dos fotocatalisadores pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM)⁹³. Foram utilizados 8,42 mg/mL de butóxido de titânio (Aldrich, 97 %), com a concentração de solução mineralizante (NaOH, NEON, 97 %): $1,00 \text{ mol L}^{-1}$. A mistura, butóxido de titânio e solução de NaOH, foi deixada sob agitação à temperatura ambiente por 20 minutos. Em seguida, a mistura foi transferida para um Reator de Teflon® (XP-1500) e aquecida a $160 \text{ }^\circ\text{C}/8$ minutos a uma taxa de aquecimento de $27 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em forno de micro-ondas da marca CEM-Corp (Matthews, NC), modelo MARS -5. O precipitado branco foi separado e lavado várias vezes com H_2O deionizada até pH neutro da suspensão. Os materiais foram obtidos e secos em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 14 horas.

4.5 Reação de esterificação

Equipamentos e materiais utilizados

- Chapa aquecedora com agitação magnética;
- Agitador magnético
- Balão de fundo chato;
- Condensador de bolas;
- Mangueiras de borracha
- Termômetro
- Lâmpada UV-C 11 W
- Garra

Reagentes e soluções

- Ácidos graxos obtidos pela hidrólise de OGR
- Titanato de sódio
- Álcool metílico

Reação de Esterificação (adaptado de Hassan; Vinjamur,2014) ⁹⁴

Em um balão de fundo chato de 250 mL foi pesado o fotocatalisador de titanato de sódio, para que a concentração fosse de $0,1 \text{ g L}^{-1}$, e em sequência foi adicionado 23 g do ácido graxo o equivalente a aproximadamente 25 mL. Esse balão foi levado a uma chapa aquecedora dentro de um reator fotocatalítico, e após ser depositado foi adicionado um agitador magnético, o aquecedor e agitador (300 rpm) eram ligados, e um termômetro foi adicionado dentro do balão.

Quando a temperatura foi atingida, o termômetro foi removido, o metanol foi adicionado em volume dependente da proporção álcool: óleo (10,5, 21, 31,5 mL). E imediatamente o balão foi tampado com o condensador, em sequência a lâmpada UV foi ligada, nas condições com iluminação, e o cronômetro foi ligado até marcar o fim da reação de 60 minutos.

Levando em consideração que mesmo os ácidos graxos estando na temperatura correta ao se adicionar o metanol, que estava a temperatura ambiente, é de se esperar que a temperatura caísse de acordo com o volume adicionado, portanto 90 e 180 segundos, para as condições de proporção álcool:óleo de 6:1 e 9:1 respectivamente, eram contados antes de começar a marcar o tempo, a fim de ter certeza que a reação ocorreu pelo tempo desejado na temperatura correta.

A **Figura 18** e **Figura 19** ilustram fotos de uma das esterificações sendo realizadas.



Figura 18 - Reator fotocatalítico durante a esterificação

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).



Figura 19 - Interior do reator fotocatalítico durante a esterificação

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.6 Caracterizações do biodiesel

4.6.1 Teor de ésteres por HPSEC

O teor de ésteres das amostras esterificadas foi inicialmente analisado pelo Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (EXTRA-E) da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, por meio de uma HPSEC com detector RID, isto é uma cromatografia líquida de alta performance por exclusão de tamanho com detector de índice de refração.

Essa análise foi realizada seguindo a metodologia descrita no trabalho de Ferreira *et al.* (2015) ⁹⁵.

4.6.2 Teor de éster por cromatografia gasosa

O teor de ésteres também foi analisado pelo laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP, por meio de uma GC-FID isto é uma cromatografia gasosa com detector de ionização por chama.

Essa análise foi realizada de acordo com a EN 14103 ⁹⁶.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com os experimentos realizados e os dados colhidos e tratados, agora é possível apresentar e dissertar sobre os resultados obtidos.

5.1 Análises da matéria prima

O óleo adquirido não apresentava nada de anormal, sendo turvo e muito viscoso, tendo aspecto dentro do esperado para OGRs.

5.1.1 Teor de ácidos graxos livres e índice de acidez

No processo clássico de transesterificação alcalina, ácidos graxos livres e umidade são prejudiciais para o bom desempenho do processo de produção do biodiesel, por favorecer reações indesejadas, isto é a hidrólise e a saponificação. Meher, Sagar, Naik (2006) ³⁰ sugerem que a acidez presente nos óleos e gorduras para a produção de biodiesel via transesterificação por catálise alcalina seja inferior a 3 mg NaOH g⁻¹.

O processo de fritura de alimentos causa uma degradação hidrolítica no óleo sendo utilizado, proveniente da interação da água dos alimentos com os triacilgliceróis do óleo, ou seja, durante a fritura de alimentos ocorre hidrólise dos triacilgliceróis produzindo AGLs. Portanto é de se esperar que esse óleo residual tenha maior acidez que as 3mg NaOH g⁻¹ recomendadas, hipótese comprovada pela **Tabela 6** que consta os resultados da análise de acidez e teor de AGLs no óleo residual.

Tabela 6 - Índice de acidez do óleo residual

Amostra	Teor de ácidos graxos livres	Índice de acidez
Óleo residual	2,42 ± 0,02 % (m/m)	4,83 ± 0,06 mg NaOH g ⁻¹

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Só com base no valor da acidez determinado pela análise, esse óleo residual seria considerado de baixa qualidade e inapropriado para a transesterificação alcalina por ocasionar a saponificação do catalisador NaOH. Portanto para essa matéria prima o procedimento da hidroesterificação é mais apropriado e recomendado para produzir biodiesel.

5.2 Reações de hidrólise

Finalizados os experimentos de hidrólise, deu-se início ao tratamento de dados dessa etapa.

5.2.1 Primeiros experimentos de hidrólise

Com as 12 condições reacionais prontas e analisadas, oito experimentos do planejamento composto central 2² e quatro réplicas do ponto 0, foi construída a **Tabela 7**. Na penúltima coluna são apresentadas as respostas em porcentagem (m/m) dos ácidos graxos convertidos na reação da hidrólise e na última coluna da tabela a acidez.

Tabela 7 - Resultados dos experimentos do planejamento fatorial composto central para a reação de hidrólise

Experimento	Etapa do planejamento	Variáveis codificadas		Variáveis valores reais		Teor de ácidos graxos livres (% m/m)	Índice de acidez (mg NaOH.g ⁻¹)
		Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Temperatura (Graus Celsius)		
1	Planejamento 2 ²	-1	-1	43	152	2,60	5,16
2		-1	+1	43	212	14,62	29,07
3		+1	-1	107	152	3,11	6,19
4		+1	+1	107	212	43,99	87,50
5	Ponto Central	0	0	75	182	5,32	10,59
6		0	0	75	182	6,15	12,24
7		0	0	75	182	6,23	12,39
8		0	0	75	182	5,68	11,29
9	Pontos Axiais	-1,41	0	30	182	3,72	7,40
10		0	-1,41	75	140	2,63	5,24
11		+1,41	0	120	182	9,41	18,72
12		0	+1,41	75	225	62,76	124,87

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Na **Figura 20** estão apresentados os produtos das 12 hidrólises realizadas segundo o planejamento fatorial composto central, as amostras estão organizadas baseadas na temperatura reacional, da esquerda, amenas, para a direita, condições mais severas. É importante ressaltar que todas as amostras já tiveram seu glicerol + água apropriadamente separados do produto, a separação foi eficiente para todas as amostras, entretanto as amostras de condições mais amenas exigiam tempos de

separação de fases longos 30-60 minutos enquanto as condições mais severas a separação era quase imediata 3-10 minutos, já evidenciando que houve grande variação nos resultados.



Figura 20 - Foto dos resultados das hidrólises

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

As amostras da **Figura 20** estão organizadas em ordem de quão severas foram as condições da hidrólise, das mais amenas a esquerda até as mais severas a direita.

Como pode ser observado na foto, são consideravelmente diferentes, visualmente, os produtos obtidos. Os produtos das condições mais amenas se assemelham em aparência e aspecto ao óleo residual utilizado na hidrólise, enquanto os produtos das condições mais severas variaram consideravelmente, adquirindo um aspecto mais semelhante a uma gordura, solidificando parcialmente a temperaturas ambientes (abaixo de 25 °C).

Com esses dados em mãos foram realizados testes estatísticos a fim de poder construir um modelo de regressão que explicasse bem os resultados obtidos. Ditos testes foram necessários para julgar e calcular quais eram os valores dos efeitos (temperatura e tempo) sob a resposta (% de AGLs), se eram relevantes, a presença de uma curvatura no modelo, a necessidade de uma transformação de potência, e claro se o modelo obtido é estatisticamente relevante.

5.2.2 Construção de um modelo para a hidrólise

Primeiramente foi construído um modelo linear para tentar explicar os dados obtidos. Os resultados da análise da variância (ANOVA) desse modelo estão apresentados na **Tabela 8**. Tal análise, que usou os valores reais das variáveis (não codificados), evidencia a adequação ou não do modelo à descrição do fenômeno.

Tabela 8 - Análise da Variância para o modelo linear da reação de hidrólise (95% de confiança)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculado	Valor – p Probabilidade > F
T (temperatura)	2378,32	1	2378,32	14,36	0,0043
t (tempo)	179,81	1	179,81	1,09	0,3245
Regressão (Modelo)	2558,12	2	1279	7,73	0,0111
Resíduos	1490,07	9	165,56		
Falta de ajuste	1489,53	6	248,25	1368,8	<0,0001
Erro puro	0,54	3	0,18		
Total	4048,19	11			
Variação explicada (R^2)	0,6319				
Máxima variação explicada	0,99986				

Fonte: Elaborado pelo autor

Visto que o coeficiente de regressão (R^2) é a metade da estimativa do efeito, e também que os coeficientes de regressão medem o efeito de uma variação unitária em x_1 sobre uma média Y , e que a estimativa do efeito está baseada apenas na variação das unidades de -1 a +1⁷². O baixo valor de R^2 indica que esse modelo linear proposto aparenta ser inadequado, e possivelmente pode se beneficiar de ajustes e transformações.

5.2.3 Ajuste do modelo para a hidrólise

Primeiramente, ao se utilizar um modelo linear é ignorada a influência dos termos quadráticos, os quais podem ou não ser relevantes, portanto assume-se que o modelo não possui curvatura, o que pode prejudicá-lo. Segundo Montgomery (2000)⁷², a linearidade do modelo matemático pode ser verificada ao estimar a diferença entre a média das respostas para os pontos fatoriais do experimento ($\bar{y}_f$), e a média dos resultados obtidos de n_c réplicas no ponto central ($\bar{y}_c$). Se a diferença entre ($\bar{y}_f - \bar{y}_c$) for pequena, então assume-se que o ponto central está próximo ao plano que contém as respostas do experimento fatorial (a superfície de resposta é plana) e portanto não há curvatura no sistema. Do contrário, se essa diferença for grande, assume-se que a superfície de resposta na região é não plana (MONTGOMERY, 2000)⁷².

No caso $\bar{y}_f = 16,085$, enquanto $\bar{y}_c = 5,845$, realizando o teste ($\bar{y}_f - \bar{y}_c = 16,085 - 5,845 = 10,240$) conclui-se que a diferença entre as médias é alta, o que evidencia a presença de uma curvatura, portanto é conveniente analisar as variâncias de um modelo quadrático. Tal análise está apresentada na **Tabela 9**.

Tabela 9 - Análise da Variância para o modelo quadrático da reação de hidrólise do OGR (95% de confiança)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculado	Valor – p Probabilidade > F
T (temperatura)	2378,32	1	2378,32	66,55	0,0002
t (tempo)	179,81	1	179,81	5,03	0,0661
Tt	208,22	1	208,22	5,83	0,0523
T ²	1006,01	1	1006,01	28,16	0,0018
t ²	1,78	1	1,78	0,05	0,8308
Regressão (Modelo)	3833,7	5	766,75	21,45	0,0009
Resíduos	214,43	6	35,74		
Falta de ajuste	213,89	3	71,30	393,1	0,0002
Erro puro	0,54	3	0,18		
Total	4048,19	11			
Variação explicada (R ²)	0,94700				
Máxima variação explicada	0,99986				

Fonte: Elaborado pelo autor

5.2.4 Transformação de potência do modelo

Visto que o modelo continua a ter uma razoável falta de ajuste, e que há uma alta proporção entre o valor mínimo e máximo das respostas dos experimentos (24,13 vezes entre a menor e maior resposta), é possível que esse modelo se beneficie de uma transformação ^{71,72}. Uma transformação de potência é uma família de funções que são aplicadas para criar a transformação monotônica de dados usando funções de potência. Esta é uma técnica de transformação de dados útil usada para

estabilizar a variância, tornar os dados mais semelhantes à distribuição normal, melhorar a validade das medidas de associação, etc. Sucintamente a variável dependente Y é transformada em uma forma de potência, como $\sqrt{Y} = aX + bZ$, afim de simplificar e melhorar o modelo ⁷¹.

O método recomendado para definir qual a melhor transformação de potência para um modelo é por meio do gráfico de Box-Cox ⁷², o qual faz uma estimativa de máxima verossimilhança de qual λ , o qual representa o valor da potência com que todos os dados devem ser tratados, é o valor para o qual a soma dos quadrados dos erros, digamos $SSE(\lambda)$, é mínima. Esse valor de λ é geralmente encontrado plotando um gráfico de $SSE(\lambda)$ versus λ (variando entre 5 e -5 ou os valores desejados) e, em seguida, lendo o valor de λ que minimiza o valor de $SSE(\lambda)$ no gráfico, nessas condições o valor de λ dita a transformação recomendada, exemplificando $\lambda = 1$ não é recomendada uma transformação, $\lambda = 0,5$ é recomendada a transformação de raiz quadrática, etc. Caso o intervalo de confiança do menor valor dos $SSE(\lambda)$ inclua $\lambda = 1$, mesmo que $\lambda < 1$ não será recomendado realizar uma transformação de potência. Dito gráfico foi traçado e pode ser visto na

Figura 21.

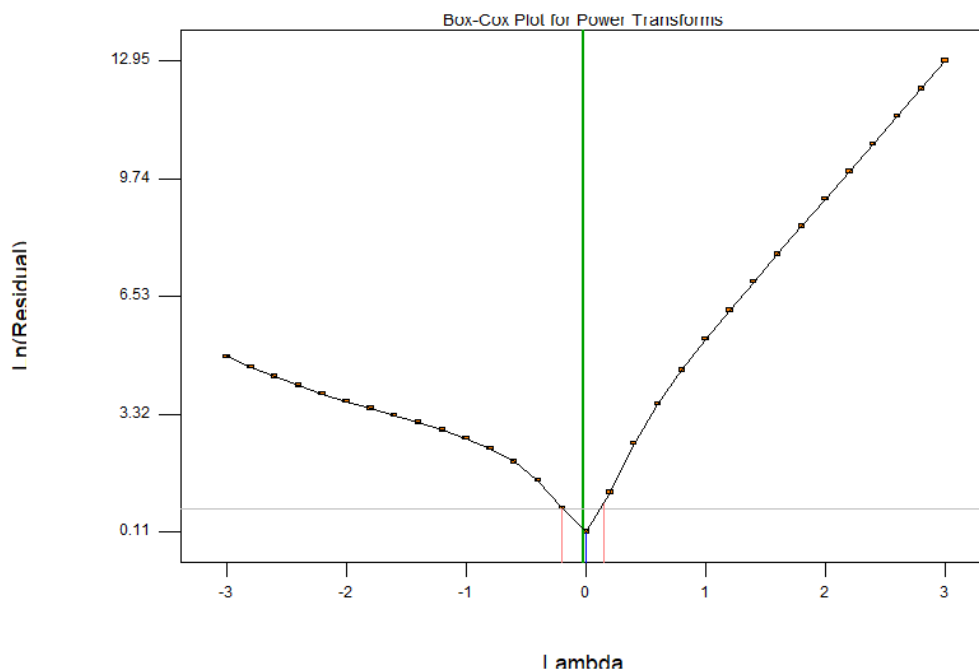


Figura 21 - Gráfico de box-cox para o modelo da reação de hidrólise

Fonte: Elaborado pelo autor

O gráfico aponta o $\lambda \cong 0$, com o intervalo de confiança (linhas vermelhas) não incluindo $\lambda = 1$, portanto a melhor transformação seria uma logarítmica, o que

respeita uma das recomendações de usar a transformação logarítmica quando a relação entre a variável dependente e as variáveis independentes é próxima de exponencial, o que condiz com o fato que a faixa de temperaturas testadas demonstrou um comportamento exponencial perante a resposta, isto é a variação da resposta do aumento de 140° C a 180° C foi linear enquanto de 180° C a 225° C a variação foi exponencial.

Com a transformação logarítmica realizada (para as respostas), a análise de variância desse novo modelo foi realizada e pode ser visualizada na **Tabela 10**.

Tabela 10 - Análise da Variância para o modelo logarítmico quadrático da reação de hidrólise (95% de confiança)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculado	Valor – p Probabilidade > F
T (temperatura)	9,7	1	9,7	3000,83	<0,0001
t (tempo)	0,84	1	0,84	259,99	<0,0001
Tt	0,21	1	0,21	65,80	0,0002
T ²	1	1	1	309,2	<0,0001
t ²	2,12 X 10 ⁻⁵	1	2,12 X 10 ⁻⁵	0,00657	0,9380
Regressão (Modelo)	11,80	5	2,36	729,86	<0,0001
Resíduos	0,019	6	0,00323		
Falta de ajuste	0,0031	3	0,00102	0,19	0,8978
Erro puro	0,016	3	0,00544		
Total	11,82	11			
Variação explicada (R ²)	0,99840				
Máxima variação explicada	0,9986				

Fonte: Elaborado pelo autor

O modelo foi analisado por meio do teste F. Para o modelo ser considerado estatisticamente significativo deve-se cumprir duas condições:

- (i) O valor de F calculado (F_{cal}) da razão ($MQR/MQRes.$) deve ser superior ao tabelado para verificar a significância da regressão, deste modo o modelo pode ser utilizado para fins de predição;
- (ii) O valor de F calculado (F_{cal}) para verificar a falta de ajuste ($MQfar/MQep$) do modelo deve apresentar um valor menor que o valor tabelado.

A análise do Teste F demonstra que o modelo de regressão para a reação de hidrólise do óleo residual foi significativo, visto que os valores calculados de F_{cal} . (729,86) é superior ao $F_{tab.}$ (3,19), com 95 % de confiança, apresentando um coeficiente de determinação R^2 igual a 0,99840, indicando que 99,84% das variâncias na conversão (%) de ácidos graxos livres podem ser explicadas a partir do modelo quadrático logarítmico.

A qualidade do ajuste do modelo, também foi verificada através da resposta prevista versus a resposta experimental (**Figura 22**) sendo possível verificar-se que há uma boa concordância entre as respostas experimentais e as previstas pelo modelo, confirmando assim o ajuste do modelo proposto. Outro parâmetro observado foi o gráfico de resíduos dos valores preditos (**Figura 23**), uma vez que, se os resíduos apresentam-se de forma aleatória, ou seja, homocedáticos, as hipóteses dos resíduos são satisfatórias, podendo-se concluir que os resíduos do modelo ajustado segue uma distribuição normal sem tendência.

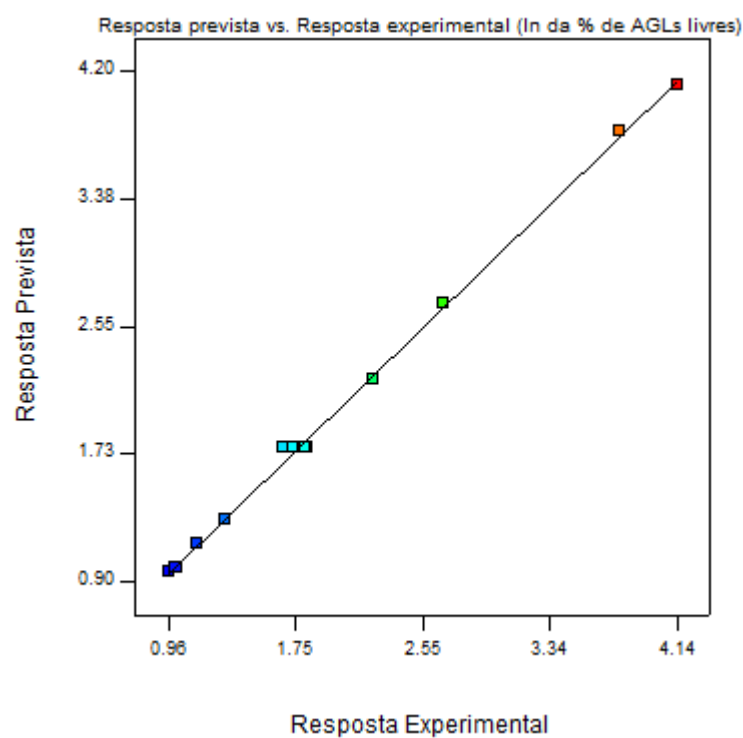


Figura 22 - Resposta prevista versus resposta experimental do modelo de regressão da hidrólise

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

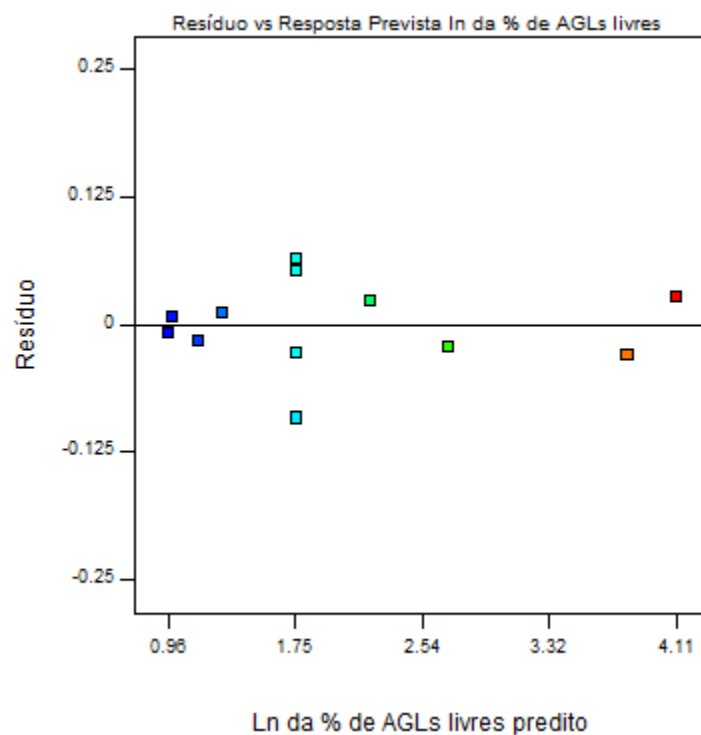


Figura 23 - Resíduo versus resposta prevista do modelo de regressão da hidrólise

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Como pode ser observado no gráfico da **Figura 23**, os resíduos se comportam de forma aleatória, ou seja, os resíduos do modelo são homocedásticos, portanto pode-se concluir que o modelo está bem ajustado não apresentando tendência e seguindo uma distribuição normal.

Na **Tabela 11**, é apresentada a equação (**Equação 9**) que representa a regressão das conversões (em % de AGLs) nas condições experimentais de hidrólise de óleo residual, mostrando os valores dos coeficientes de regressão ao nível de confiança de 95% calculados com base nos valores (fatores) codificados, isto é +1,0,-1,etc, e em sequência a mesma equação (**Equação 10**) só que referente a fatores reais.

Tabela 11 - Equação do modelo de regressão dos experimentos de hidrólise

Coeficientes da equação de regressão		Limites inferiores e superiores dos coeficientes da equação de regressão	
B0	1,76	1,69	1,83
B1(T)	1,10	1,05	1,15
B2(t)	0,32	0,27	0,37
B11(T ²)	0,40	0,34	0,46
B12(Tt)	0,23	0,16	0,30

Equação de regressão fatores codificados

$$\text{Ln}(\% \text{AGL}) = 1,76 + 1,10T + 0,32t + 0,23Tt + 0,40T^2 \text{ (Equação 9)}$$

Equação de regressão fatores reais

$$\text{Ln}(\% \text{AGL}) = 12,14 - 0,141T - 0,0333t + 2,405Tt \times 10^{-4} + 4,391T^2 \times 10^{-4} \text{ (Equação 10)}$$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Exemplo do uso da Equação 10 nas condições do experimento 4 da **Tabela 7**. T = 212 °C, t = 107 min, e Y= 43,99%.

$$\ln (\%AGL) = 12,14 - 0,141 \times 212 - 0,0333 \times 107 + 2,4 \times 212 \times 107 \times 10^{-4} + 4,391 \times 212^2 \times 10^{-4}$$

$$\ln (\%AGL) = 3,82$$

$$\%AGL = 45,60 \%$$

$$\text{Valor real} = 43,99 \%$$

$$\text{Desvio} = 45,60/43,99 - 1 = 1.0366 - 1 = 0,0366 = 3,66\%$$

Tal desvio, baixo, calculado evidencia que o modelo é eficiente em prever os resultados na área experimental testada.

Pelo fato que o modelo foi calculado baseado nos pontos do planejamento fatorial, a área experimental está entre 142 e 212 °C e 40 e 120 minutos, e portanto esse é o intervalo que o modelo está adaptado para prever respostas. As temperaturas e tempos dos pontos axiais extrapolam a área do modelo e desta forma definem a sua curvatura, já tendo um certo desvio entre uma predição e a realidade.

5.2.5 Análise da superfície de resposta para a reação de hidrólise

Com o modelo proposto testado e adequado, foi possível traçar o gráfico de superfície de resposta (**Figura 24**), o qual permite a definição das condições mais adequadas que maximizam as respostas. O formato do gráfico mostra claramente que para maximizar os resultados, de conversão em AGL, é necessário utilizar tempos e temperaturas altas, visto que há uma forte inclinação nos pontos superiores de tempo (t) e temperatura (T).

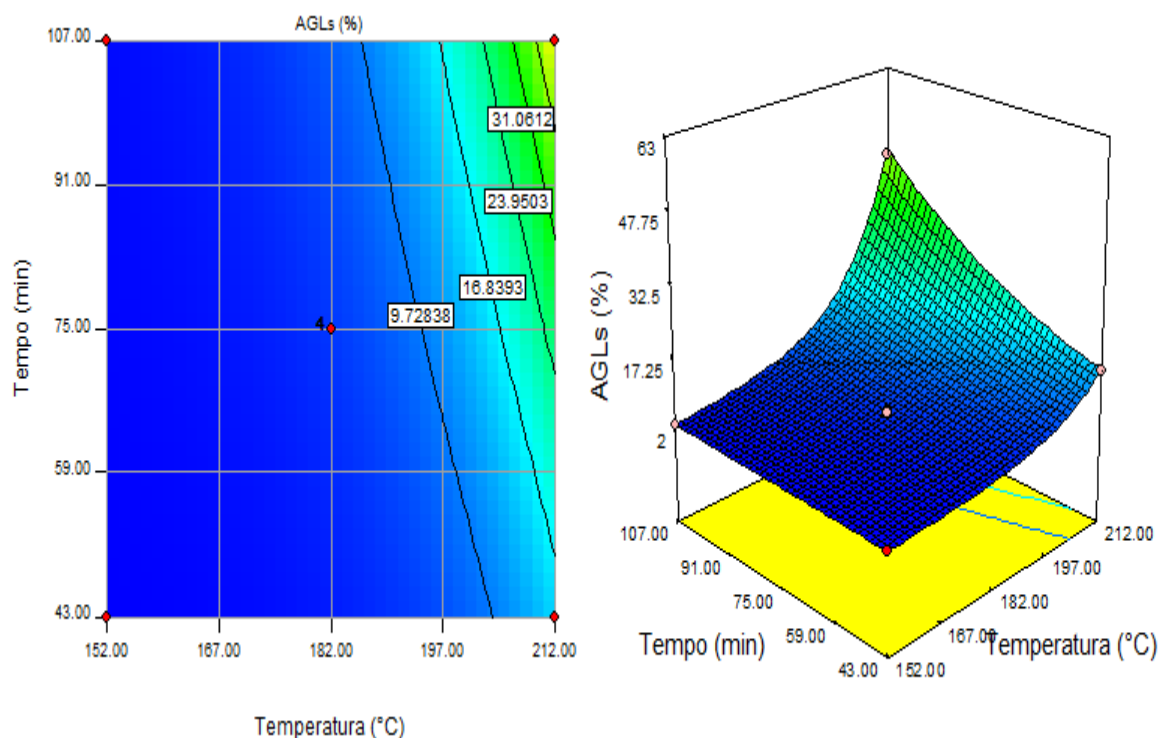


Figura 24 - Superfície de resposta e curvas de contorno dos experimentos de hidrólise.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

5.2.6 Experimentos de hidrólise catalisada por titanato de sódio

Foram repetidas as doze condições reacionais do planejamento fatorial composto central para a hidrólise, só que dessa vez com a adição de titanato de sódio na concentração de $0,1\text{g L}^{-1}$. Os resultados desses experimentos podem ser visualizados na **Tabela 12**.

Tabela 12 - Resultados dos experimentos do planejamento fatorial composto central para a reação de hidrólise utilizando o catalisador de titanato de sódio.

Experimento	Etapa do planejamento	Variáveis codificadas Tempo (minutos)	Variáveis codificadas Temperatura (°C)	Variáveis valores reais Tempo (minutos)	Variáveis valores reais Temperatura (Graus Celsius)	Teor de ácidos graxos livres (% m/m)	Índice de acidez (mg NaOH.g ⁻¹)
1	Planejamento 2 ²	-1	-1	43	152	3,35	6,68
2		-1	+1	43	212	17,93	35,69
3		+1	-1	107	152	4,09	8,15
4		+1	+1	107	212	46,11	91,75
5	Ponto Central	0	0	75	182	6,83	13,59
6		0	0	75	182	7,48	14,88
7		0	0	75	182	6,87	13,67
8		0	0	75	182	6,88	13,69
9	Pontos Axiais	-1,41	0	30	182	3,97	7,91
10		0	-1,41	75	140	2,78	5,54
11		+1,41	0	120	182	9,43	18,72
12		0	+1,41	75	225	68,02	135,36

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

5.2.7 Construção de um modelo para a hidrólise catalisada

Seguindo o mesmo procedimento realizado para os experimentos de hidrólise não catalisada para definir o modelo de regressão, primeiramente foi construído um modelo linear e em sequência realizada a análise de variância, demonstrada na **Tabela 13**, para definir se tal modelo é apropriado.

Tabela 13 - Análise da Variância para o modelo linear da reação de hidrólise catalisada (95% de confiança)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculado	Valor – p Probabilidade > F
T (temperatura)	2769,66	1	2769,66	14,36	0,0038
t (tempo)	167,73	1	167,73	1,09	0,3651
Regressão (Modelo)	2937,40	2	1279	7,73	0,0101
Resíduos	1660,45	9	184,49		
Falta de ajuste	1660,16	6	276,9	2865,32	<0,0001
Erro puro	0,29	3	0,097		
Total	4597,85	11			
Variação explicada (R^2)	0,6389				
Máxima variação explicada	0,99986				

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Novamente a variação explicada R^2 tem um valor baixo e deixa evidente que esse modelo linear é inadequado para explicar a natureza dos resultados obtidos e necessita de alterações.

5.2.8 Ajuste do modelo para a hidrólise catalisada

Realizando o teste de curvatura ($\bar{y}_f - \bar{y}_c = 11,48$), isto é comparando a diferença entre a média dos pontos fatoriais e a média dos pontos centrais, conclui-se que esse modelo provavelmente tem uma curvatura e com isso é melhor o uso de um modelo quadrático.

Construído o modelo quadrático, foi realizada a análise de variância, **Tabela 14**, para verificar a adequação desse modelo.

Tabela 14 - Análise da Variância para o modelo quadrático da reação de hidrólise catalisada (95% de confiança)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculado	Valor – p Probabilidade > F
T (temperatura)	2769,66	1	2769,66	70,49	0,0002
t (tempo)	167,73	1	167,73	4,27	0,0843
Tt	188,1	1	188,1	4,79	0,0713
T ²	1148,65	1	1148,64	29,24	0,0017
t ²	5,81	1	5,81	0,15	0,7137
Regressão (Modelo)	4362,1	5	872,42	22,2	0,0008
Resíduos	235,74	6	39,29		
Falta de ajuste	235,45	3	78,48	812,73	<0,0001
Erro puro	0,29	3	0,097		
Total	4597,85	11			
Variação explicada (R ²)	0,9487				
Máxima variação explicada	0,9986				

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Exatamente como o modelo dos experimentos de hidrólise não catalisada, a mudança para um modelo quadrático melhorou consideravelmente a variação explicada pelo modelo, entretanto a falta de ajuste continua alta. Portanto neste caso este modelo também deve se beneficiar de uma transformação de potência.

5.2.9 Transformação de potência do modelo para a hidrólise catalisada

Como constatado anteriormente, o método recomendado para testar qual a melhor transformação de potência para um modelo, é o do gráfico de Box-Cox, que foi construído e pode ser visualizado na **Figura 25**.

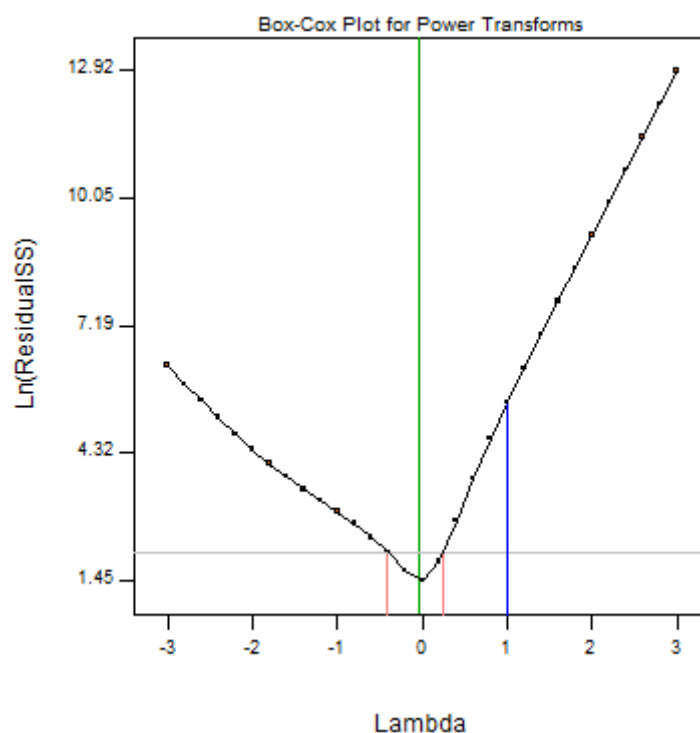


Figura 25 - Gráfico de Box-Cox para o modelo da reação de hidrólise hidrolisada

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Novamente o menor valor foi de $\lambda \cong 0$, com o intervalo de confiança (linhas vermelhas) não incluindo $\lambda = 1$, o teste aponta que esse modelo pode ser tratado com a transformação de potência logarítmica natural, exatamente como o modelo de hidrólise não catalisada.

Com a transformação de potência logarítmica natural aplicada ao modelo quadrático, foi realizada análise de variância, dita análise está compilada na **Tabela 15**.

Tabela 15 - Análise da Variância para o modelo logarítmico quadrático da reação de hidrólise catalisada (95% de confiança)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculado	Valor – p Probabilidade > F
T (temperatura)	9,29	1	9,29	990,36	<0,0001
t (tempo)	0,70	1	0,70	74,67	<0,0001
Tt	0,14	1	0,14	14,78	0,0002
T ²	0,86	1	0,86	91,51	<0,0001
t ²	9,5 X 10 ⁻³	1	9,5 X 10 ⁻³	1,02	0,3519
Regressão (Modelo)	11,07	5	2,21	236,05	<0,0001
Resíduos	0,056	6	9,38 X 10 ⁻³		
Falta de ajuste	0,051	3	0,017	8,97	0,053
Erro puro	5,64 X 10 ⁻³	3	1,88 X 10 ⁻³		
Total	11,13	11			
Variação explicada (R ²)	0,9907				
Máxima variação explicada	0,9945				

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

A análise do Teste F demonstra que o modelo de regressão para a reação de hidrólise do óleo residual foi significativo, visto que os valores calculados de $F_{cal.}$ (236,05) é superior ao $F_{tab.}$ (3,19), com 95 % de confiança, apresentando um coeficiente de determinação R^2 igual a 0,9907, indicando que 99,07% das variâncias na conversão (%) de ácidos graxos livres podem ser explicadas a partir do modelo quadrático logarítmico.

Esse modelo tem razoável maior falta de ajuste que o modelo da hidrólise não catalisada, ainda assim os testes estatísticos atestam sua veracidade e, portanto poderia ser usado para navegar a área experimental testada.

Para averiguar a qualidade do ajuste do modelo, exatamente como realizado para o modelo da hidrólise não catalisada, foram traçados os gráficos da resposta prevista versus a resposta experimental (**Figura 26**), sendo possível verificar-se que há uma boa concordância entre as respostas experimentais e as previstas pelo modelo, confirmando assim o ajuste do modelo proposto, e o gráfico de resíduos dos valores preditos (**Figura 27**), o qual mostra que os resíduos aparentam ter distribuição aleatória não tendenciosa, ou seja, homocedáticos, e portanto houve uma adequada regressão.

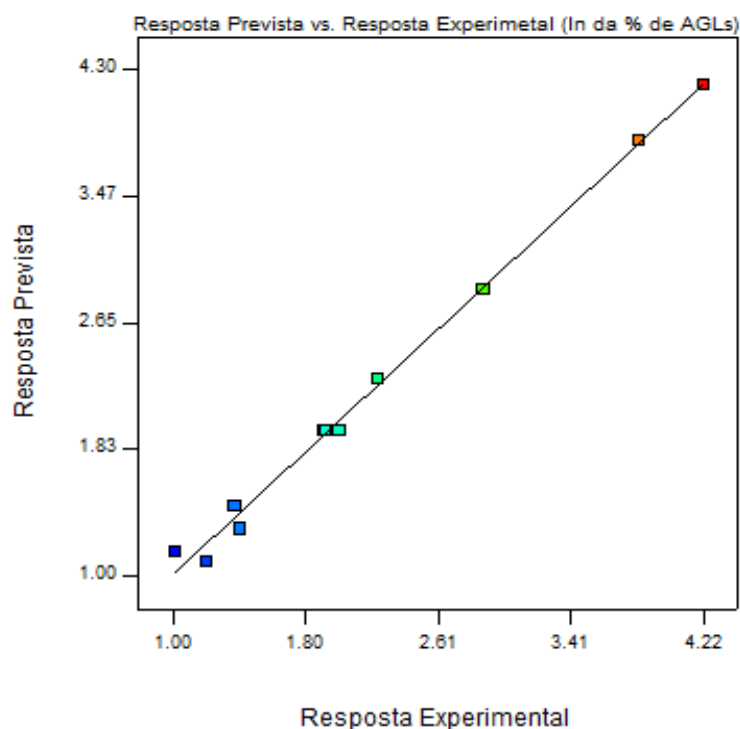


Figura 26 - Gráfico de resposta prevista versus resposta experimental do modelo de regressão da hidrólise catalisada

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

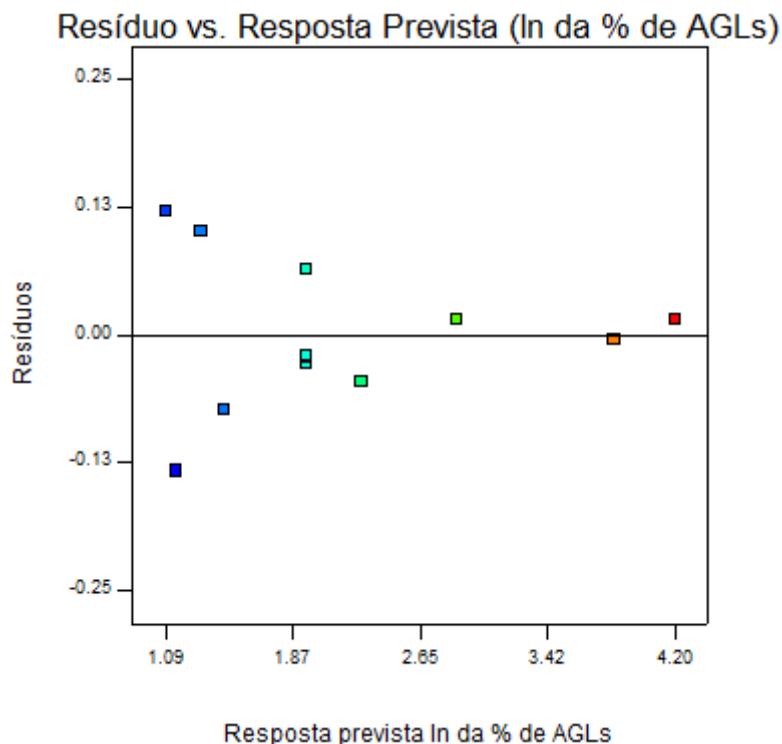


Figura 27 - Gráfico de resíduo versus resposta prevista do modelo de regressão da hidrólise catalisada.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

O gráfico aparenta ter homocedasticidade, a distribuição no geral demonstra um comportamento aleatório e pode-se afirmar que os resíduos seguem uma distribuição normal não tendenciosa.

Com a qualidade do modelo testada e comprovada, foi preparada a equação da regressão ajustada, em termos codificados **Equação 11** e em termos reais **Equação 12**, com os valores dos coeficientes de regressão ao nível de confiança de 95%, calculados para as conversões (%) de ácidos graxos livres obtidas a partir das reações de hidrólise do OGR, para a região experimental. Tais dados estão apresentados na **Tabela 16**.

Tabela 16 - Equação do modelo de regressão dos experimentos de hidrólise catalisada

Coeficientes da equação de regressão		Limites inferiores e superiores dos coeficientes da equação de regressão	
B0	1,95	1,83	2,07
B1(T)	1,08	0,99	1,17
B2(t)	0,30	0,21	0,39
B11(T ²)	0,37	0,27	0,47
B12(Tt)	0,19	0,07	0,31

Equação de regressão fatores codificados

$$\text{Ln}(\% \text{AGL}) = 1,95 + 1,08T + 0,30t + 0,19Tt + 0,37T^2 \text{ Equação 11}$$

Equação de regressão fatores reais

$$\text{Ln} (\% \text{AGL}) = 11,096 - 0,12988T - 0,02605t + 1,9394Tt \times 10^{-4} + 4,155T^2 \times 10^{-4} \\ \text{Equação 12}$$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Exemplo do uso da Equação 12 nas condições do experimento 4 da **Tabela 12**. T = 212 °C, t = 107 min, e Y= 46,11%.

$$\text{Ln} (\% \text{AGL}) = 11,096 - 0,12988 \times 212 - 0,02605 \times 107 + 1,9394 \times 212 \times 107 \times 10^{-4} + 4,156 \times 212^2 \times 10^{-4}$$

$$\text{Ln} (\% \text{AGL}) = 3,85$$

$$\% \text{AGL} = 47,09 \%$$

$$\text{Valor real} = 46,11 \%$$

$$\text{Desvio} = 47,09/46,11 - 1 = 1.0213 - 1 = 0,0213 = 2,13\%$$

5.2.10 Análise da superfície de resposta para a reação de hidrólise catalisada

Com o modelo proposto testado e adequado, foi possível traçar o gráfico de superfície de resposta que pode ser visualizado na **Figura 28**.

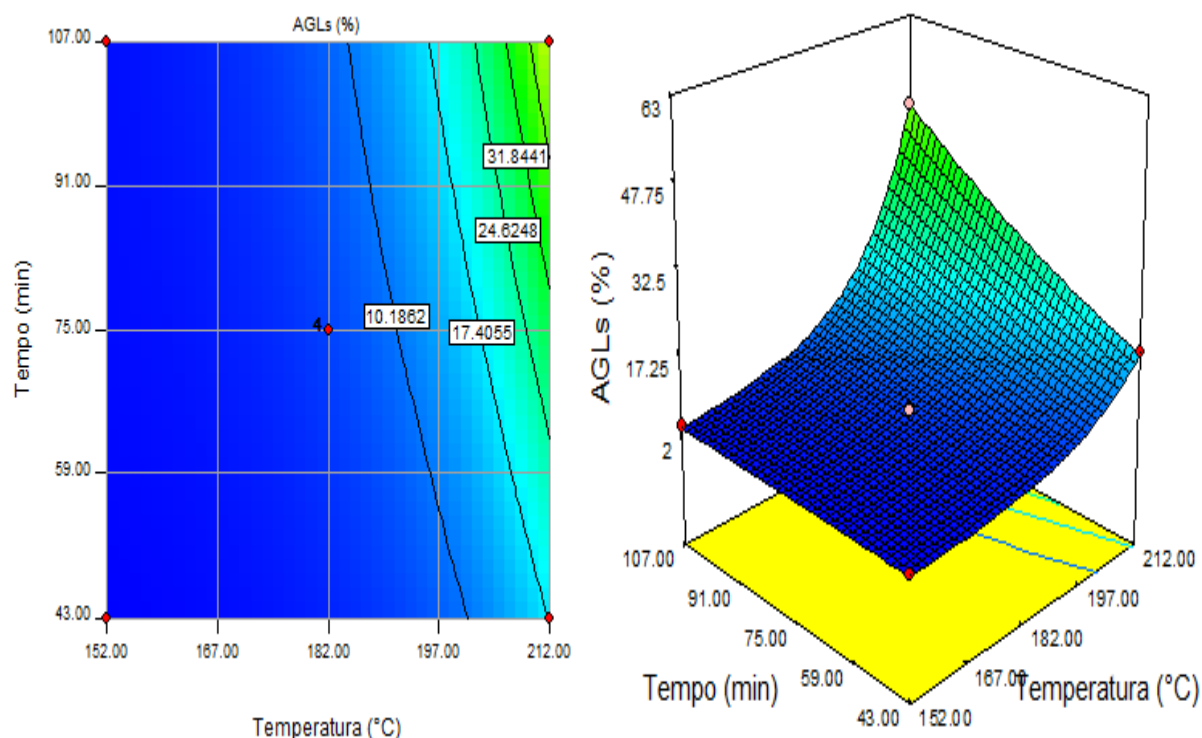


Figura 28 - Gráfico de superfície de resposta e curvas de contorno dos experimentos de hidrólise.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Esses gráficos referentes aos experimentos da hidrólise catalisada são muito similares aos gráficos da **Figura 25**, deixando evidente que o efeito do titanato de sódio sob o sistema foi pequeno. Para averiguar se houve uma diferença estatística entre os resultados obtidos com e sem o catalisador, é possível realizar o teste T não pareado.

5.2.11 Comparação entre a hidrólise catalisada e não catalisada

Primeiramente para realizar o teste T não pareado é necessário realizar o teste F para averiguar se há diferença considerável entre as variâncias dos dois conjuntos de dados.

Primeiro é necessário realizar o Teste F para definir se os resultados têm variâncias iguais ou diferentes, o teste F está demonstrada na **Equação 13**

Teste F

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad \text{Equação 13}$$

Com S_1 sendo o desvio padrão do primeiro grupo de dados

E S_2 sendo o desvio padrão do segundo grupo de dados

Realizando o teste F

$$F_{\text{calc}} = \frac{417,5}{367,87} = 1,134$$

$$F_{\text{tabelado}} = 2,69$$

Como $F_{\text{calc}} < F_{\text{tabelado}}$ a hipótese de que as variâncias são similares é comprovada, portanto o teste T a ser realizado é referente a variâncias iguais, a **Equação 14** demonstra esse teste.

$$T = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}} \quad \text{Equação 14}$$

Com S sendo o desvio padrão conjugado dos dois grupos de dados

Realizando o teste T

$$T_{\text{tabelado}} = 2,09$$

$$T_{\text{calc}} = \frac{15,31 - 13,85}{\sqrt{376 \left(\frac{1}{12} + \frac{1}{12} \right)}} = \frac{1,46}{7,91} = 0,189$$

Já que $T_{\text{calc}} < T_{\text{tabelado}}$ pode ser aceita a hipótese de que a média das duas populações são iguais. Portanto mesmo tendo uma ligeira e notável diferença nos resultados da hidrólise catalisada perante a hidrólise original, a diferença é tão sutil que não é estatisticamente relevante.

Com isso pode-se afirmar que o titanato de sódio catalisou minimamente a hidrólise nas condições reacionais testadas.

5.2.12 Planejamento Steepest Ascent

Visto que o sistema ainda está longe de atingir o ponto ótimo da superfície de resposta, pode-se utilizar o método da ascendência de maior inclinação (Steepest Ascent), que é mover-se sequencialmente ao longo de um caminho em direção ao máximo da resposta. Tal caminho é traçado baseado na curvatura da superfície de área, basicamente caminha-se ascendentemente pela área já analisada até o fim do gráfico do qual ponto extrapola-se além da área conhecida e estipula-se alguns pontos ao longo do caminho. Portanto qualquer ponto a ser extrapolado tem de se basear na proporção entre os coeficientes de interação de cada variável.

No caso os pontos de caminho da ascendência foram calculados, baseado na **Equação 9**, utilizando a razão entre os coeficientes $b_1(\text{TH})/b_2(\text{HH})$, 1,11/0,32, o que significa que a cada incremento de 1 grau da temperatura será acompanhado de um aumento de aproximadamente 0,289 minuto. Novos ensaios foram propostos com o objetivo de encontrar o maior rendimento de conversão (%) de ácidos graxos livres para a hidrólise. Os novos experimentos estipulados, bem como seus resultados perante a conversão em AGLs (%), estão detalhados na **Tabela 17**.

Tabela 17 - Resultados dos experimentos do planejamento Steepest Ascent.

Amostra	Tempo (Minutos)	Temperatura (°C)	Teor de Ácidos graxos livres (% m/m)	Índice de acidez (mg NaOH.g ⁻¹)
1	70	164	5,46	10,87
2	70	164	5,32	10,58
3	70	164	5,78	11,50
4	93	235	75,43	150,11
5	97	249	81,79	162,78
6	101	262	86,99	173,12
7	104	270	90,72	180,54

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Nota o valor original do ponto 7 era de 275° C, entretanto o reator só suportava até a temperatura de 270° C e portanto o último ponto foi alterado para esse valor.

Os valores do fator tempo foram mantidos dentro da área experimental já testada, essa decisão foi tomada com base no fato de que esse tipo de reação prossegue muito rapidamente nos primeiros minutos antes de estabilizar-se e lentamente prosseguir até o rendimento máximo, portanto era de se esperar que aumentos no tempo reacional tivessem uma resposta pequena a partir de certo momento (>120 min)^{40,48}.

Tais resultados apontam claramente que a reação é muito mais eficiente em condições de alta temperatura, o fator mais importante para a ocorrência da reação química da hidrólise é a miscibilidade entre a água e o óleo, a qual é naturalmente baixa por suas diferenças em polaridade, fator que aumenta conforme a temperatura reacional cresce.

Os dados obtidos apontam que a hidrólise térmica de OGRs pode ser conduzida satisfatoriamente no estado subcrítico da água (100-374,2 °C) obtendo bons resultados a partir dos 200 °C.

5.3 Reações de esterificação

Com os resultados dos experimentos de hidrólise em mãos, foi possível determinar uma condição ideal para ser usada para os experimentos de esterificação.

5.3.1 Condições de hidrólise para a matéria prima da esterificação

Por dificuldades de falta de acesso ao reator do CEMPEQC, em virtude da pandemia de Covid-19, foi utilizado o reator que estava disponível, isto é o reator do Departamento de Engenharia, Física e Matemática do IQ/Ar, pertencente ao Laboratório de Catálise sob a coordenação do Professor Doutor Leandro Martins.

Dito reator tinha temperatura máxima segura de 225 °C, portanto tentando assegurar o máximo possível de teor de AGLs para serem esterificados, as condições da hidrólise dos óleos a serem utilizados na esterificação foi o limite da área experimental testada na **Seção 6.4** isto é a temperatura de 225 °C e tempo de 120 minutos.

A **Tabela 18** mostra a média dos resultados das análises de teor de AGLs e acidez de quatro amostras de óleo residual hidrolisadas (sem catalisador) em quatro datas distintas.

Tabela 18 – Resultados da análise da matéria prima para a reação de esterificação.

Amostra	Tempo (Minutos)	Temperatura (°C)	Teor de Ácidos graxos livres (% m/m)	Índice de acidez (mg NaOH.g ⁻¹)
Óleo residual hidrolisado	120	225	77,57 ± 0,14	154,31 ± 0,28

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

5.3.2 Teor de ésteres por HPSEC

Realizadas as dezesseis análises por HPSEC, os cromatogramas foram interpretados utilizando curvas de calibração de metanol, ácido linoleico e ésteres etílicos. A **Figura 29** mostra um dos cromatogramas obtidos nessa análise.

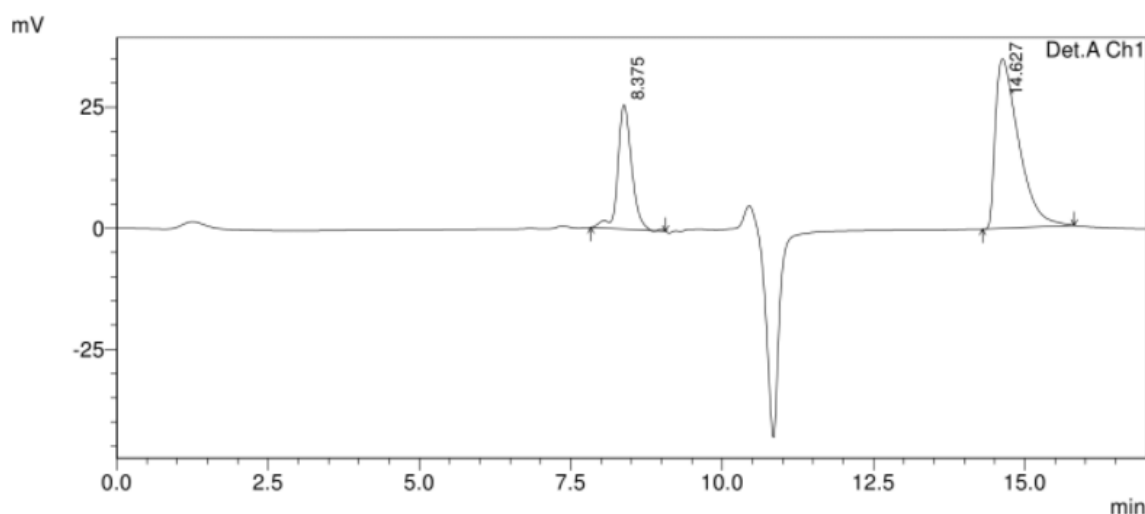


Figura 29 - Cromatograma HPSEC – RID da amostra 11

Fonte: Elaborado pelo Laboratório EXTRAE da UNICAMP (2022)

Baseado no cromatograma obtido, essa análise foi inconclusiva, o segundo pico é referente ao metanol, o primeiro pico é o resultado de co-eluir os ácidos graxos livres não-reagidos junto dos ésteres formados. Essa análise revelou que a fotocatalise aparenta não ter ocorrido, isto é a variação do fator iluminação não trouxe alterações aos cromatogramas, ou seja, não foi um fator relevante, e junto desse fato foi possível averiguar a quantidade de metanol de cada amostra.

Observação: originalmente foi planejado utilizar um padrão de ésteres metílicos, para poder quantizar os picos corretamente, entretanto pelo problema de co-eluição não havia mais motivos para realizar tal análise.

Tal problema de co-eluição ocorreu em todas as dezesseis amostras. Portanto foi necessário o uso de outros métodos para quantificar a eficiência da esterificação.

5.3.3 Teor de éster por cromatografia gasosa

Visto que a análise por HPSEC foi inconclusiva, as amostras foram encaminhadas para a Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP para serem analisadas por cromatografia gasosa.

As amostras ainda continham o metanol não reagido da esterificação, portanto para interpretar corretamente os resultados foi aplicado um fator de correção baseado na massa de metanol detectada na análise HPSEC, isto é o quanto seria a concentração de ésteres se fosse removida essa massa de metanol da amostra.

Tabela 19 - Resultados das análises de teor de éster por cromatografia gasosa

Amostra	Temperatura(°C)	Proporção álcool:óleo	Irradiação	Éster, % (m/m)	Éster, % (m/m) corrigido
1	50	3:1	½	21,1 ± 0,3	28,5%
15	60	6:1	½	15,0 ± 0,1	32,86%
4	70	9:1	½	17,9 ± 0,4	39,25%

Fonte: Elaborado pelo laboratório da central analítica do instituto de química da UNICAMP (2022)

Nota: a amostra 15 teve um nível de metanol ligeiramente superior ao esperado, possivelmente por erros experimentais.

Os resultados da cromatografia gasosa, apontam claramente a dependência da reação aos parâmetros de temperatura e proporção álcool:óleo. Os valores obtidos de teor de ésteres, nas condições testadas, estão muito maiores do que o esperado para uma esterificação não catalisada^{97, 98}, e tendo em mente que a fotoativação do titanato de sódio não ocorreu, é possível que ocorreu catalise heterogênea no lugar da fotocatalise.

5.3.4 Teste de variação no teor de AGLs

Uma forma engenhosa de quantificar a esterificação é por meio de averiguar a diferença na acidez da amostra, isto é, já que a esterificação converte os AGLs em ésteres, uma redução no teor de ditos AGLs representa a produção de ésteres metílicos^{97, 98}. Um fator importante a ser relevado nesse teste, é que mesmo sem um catalisador a esterificação ocorre nas condições testadas^{97, 98}, mesmo que em níveis baixos a temperaturas abaixo de 150° C, e portanto já que os níveis de conversão foram moderados é relevante averiguar a diferença entre a esterificação não-catalisada e a esterificação com titanato de sódio.

Por tais fatos, foi realizado o mesmo procedimento descrito na **seção 6.2.1** e a acidez de cada amostra foi comparada com o óleo residual hidrolisado que foi utilizado como reagente na esterificação. Tais dados estão compilados na **Tabela 20**.

Tabela 20 – Resultados dos experimentos Box-Benkhen 2³ da esterificação de óleo hidrolisado

Amostra	Temperatura (°C)	Proporção álcool:óleo	Irradiação	% de AGLs (m/m)	Resposta (redução da % de AGLs)
0	70	9:1	*	62,37	15,2
1	50	3:1	½	46,47	31,1
2	50	9:1	½	43,07	34,5
3	70	3:1	½	38,47	39,1
4	70	9:1	½	34,37	43,2
5	60	3:1	0	41,77	35,8
6	60	9:1	0	39,77	37,8
7	60	3:1	1	41,97	35,6
8	60	9:1	1	39,57	38,0
9	50	6:1	0	43,77	33,8
10	70	6:1	0	34,87	42,7
11	50	6:1	1	43,47	34,1
12	70	6:1	1	35,17	42,4
13	60	6:1	½	40,07	37,5
14	60	6:1	½	39,97	37,6
15	60	6:1	½	40,37	38,0
16	60	6:1	½	40,07	37,5

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

* A amostra 0 representa uma esterificação não catalisada, nas maiores condições de temperatura e proporção álcool:óleo para averiguar o quanto da queda na acidez foi causada pela presença do titanato de sódio.

Esses resultados apontam claramente que a iluminação não foi um fator significativo, evidenciando que o processo de fotoativação não ocorreu apropriadamente. Mesmo sem uma amostragem apropriada de esterificações não-catalisadas para comparar com a esterificação, é seguro afirmar que o titanato de sódio agiu como um catalisador heterogêneo na esterificação, pela grande diferença entre o resultado da amostra 0 com as demais amostras.

A falha na fotoativação do titanato de sódio pode ser atribuída a algumas possíveis causas tal como: A lâmpada utilizada de UVC tinha duas camadas de vidro a separando da amostra, uma melhor geometria do reator poderia ter sido utilizada que minimiza-se a distancia da lâmpada e do óleo, junto disso os ácidos graxos livres tendem a absorver a luz UV, assim estavam absorvendo a luz dessa forma inibindo a absorção pelo material. Outras possíveis causas podem ter sido que a lâmpada UVC não tinha a potência necessária com apenas 11 W, e que a concentração de titanato de sódio pode ter sido insuficiente.

5.3.5 Construção de um modelo para a reação de esterificação

Tabela 21 - Análise de variância do modelo linear da esterificação (95% de confiança)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculado	Valor – p Probabilidade > F
T (temperatura)	143,65	1	143,65	247,92	<0,0001
H (Proporção álcool:óleo)	17,70	1	17,70	30,56	0,0001
Iluminação	>0,01	1	<0,01	<0,01	1,0
Regressão (Modelo)	161,35	3	53,78	92,84	<0,0001
Resíduos	6,95	12	0,58		
Falta de ajuste	6,78	9	0,75	13,30	0,0282
Erro puro	0,17	3	0,057		
Total	168,3	15			
Variação explicada (R ²)	0,9587				
Máxima variação explicada	0,9916				

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Foi realizado o teste de curvatura, a fim de analisar se os efeitos quadráticos eram significativos. A diferença entre $\bar{y}_f - \bar{y}_c = 0,62$ é um valor pequeno, indicando que não há evidência de curvatura da resposta na região de exploração, e que os fatores que exibem efeitos principais significativos podem ser explicados de forma linear, entretanto a falta de ajuste do modelo linear é considerável e aparenta não poder ser explicado apenas por termos lineares em virtude da não-linearidade do fator proporção álcool:óleo o qual teve um aumento considerável na resposta entre 1:3 e 1:6, mas um aumento pequeno ou nenhum aumento entre 1:6 e 1:9, com base nessas afirmações optou-se por elaborar um modelo quadrático.

5.3.6 Ajuste do modelo para a reação de esterificação

A análise de variância aponta que a iluminação não foi um fator significativo, portanto um modelo de regressão sem esse fator pode explicar tão bem quanto ou até melhor os resultados obtidos. A **Tabela 22** mostra a análise de variância do modelo quadrático sem o fator iluminação.

Tabela 22 - Análise de variância do modelo quadrático ajustado da esterificação (95% de confiança)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculado	Valor – p Probabilidade > F
T (temperatura)	143,65	1	143,65	838,57	<0,0001
H (Proporção álcool:óleo)	17,70	1	17,70	103,33	<0,0001
TH	0,12	1	0,12	0,72	0,4175
T ²	0,60	1	0,60	3,51	0,091
H ²	4,52	1	4,52	26,36	0,0004
Regressão (Modelo)	166,59	5	33,32	194,09	<0,0001
Resíduos	1,71	10	0,17		
Falta de ajuste	1,54	7	0,22	3,89	0,1459
Erro puro	0,17	3	0,057		
Total	168,3	15			
Variação explicada (R ²)	0,9898				
Máxima variação explicada	0,9959				

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

A tabela da análise de variância aponta que os termos significativos são T, H, e H², o que segue a hipótese levantada de que o efeito sobre a resposta referente à proporção álcool:óleo não pode ser explicada satisfatoriamente linearmente.

A análise do Teste F demonstra que o modelo de regressão para a reação de esterificação do óleo hidrolisado foi significativo, visto que os valores calculados de $F_{cal.}$ (194,09) é superior ao $F_{tab.}$ (3,58), com 95 % de confiança, apresentando um coeficiente de determinação R² igual a 0,9898, indicando que 98,98% das variâncias da variação da % de ácidos graxos livres (m/m) podem ser explicadas a partir do modelo quadrático ajustado.

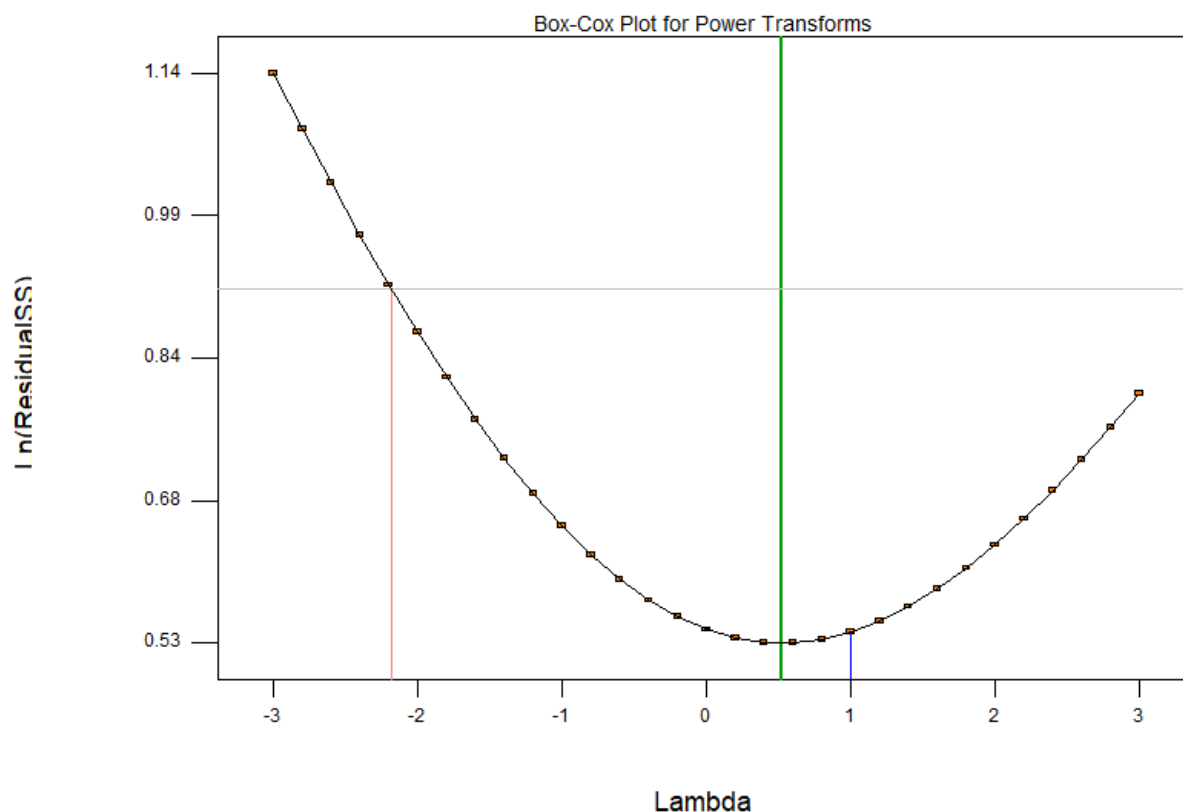


Figura 30 - Gráfico de Box-Cox para o modelo da reação de esterificação

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

O gráfico Box-Cox do modelo de regressão aponta que $\lambda \cong 0,5$ do qual ponto a transformação de potência recomendada seria a de uma raiz quadrada, entretanto como o intervalo de confiança inclui $\lambda = 1$ não é recomendada uma transformação de potência, portanto não foi aplicada qualquer transformação.

O gráfico da resposta prevista versus a resposta experimental (**Figura 31**) e o gráfico de resíduos dos valores preditos (**Figura 32**), apontam que houve boa concordância entre as respostas obtidas e as previstas pelo modelo ajustado, e que os resíduos dos valores preditos não tem uma distribuição tendenciosa, são homocedáticos, portanto o modelo de regressão foi bem ajustado e possui adequada regressão.

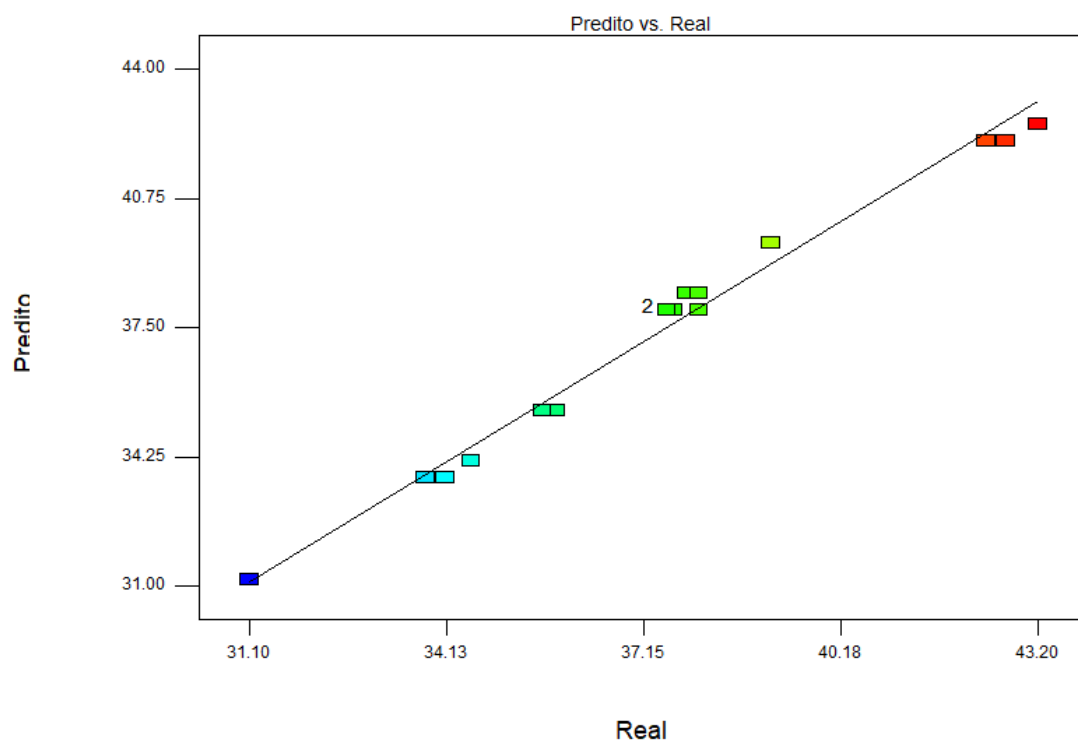


Figura 31 - Gráfico de resposta prevista versus resposta experimental do modelo de regressão da esterificação

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

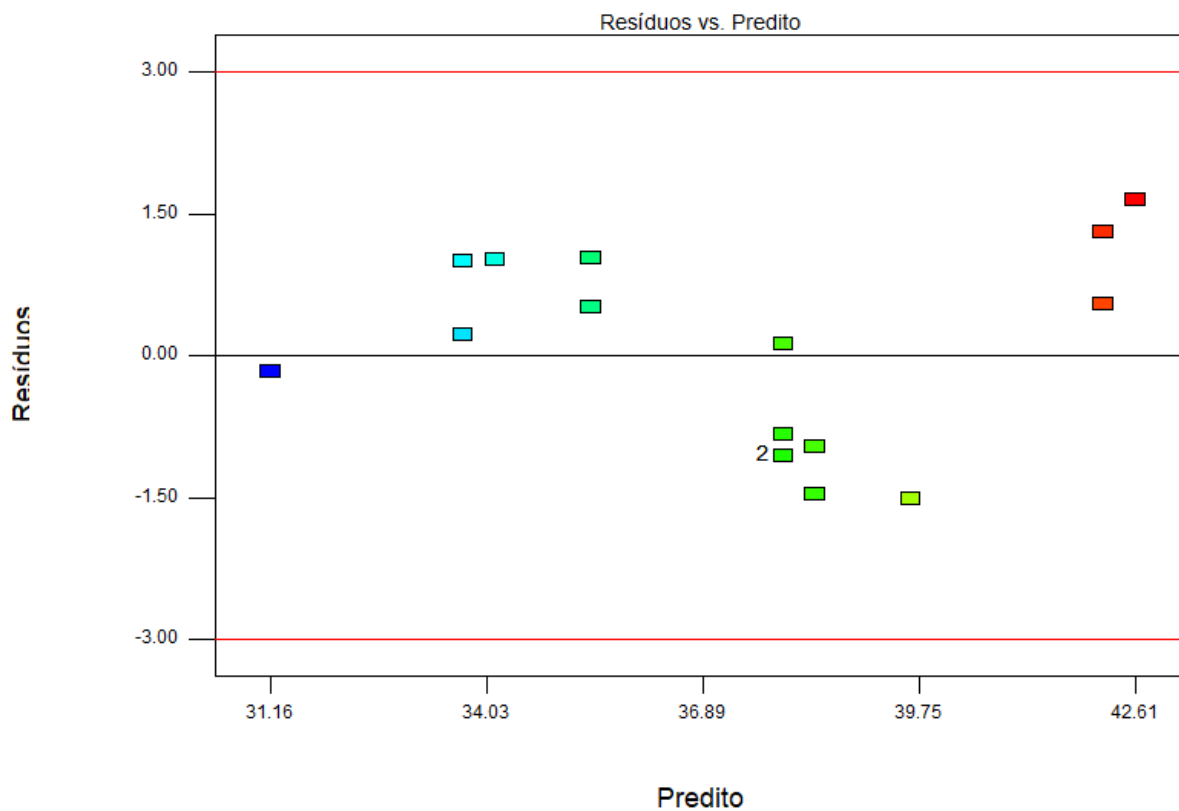


Figura 32 - Gráfico de resíduo versus resposta prevista do modelo de regressão da esterificação

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Com a qualidade do modelo testada e comprovada, foi preparada a equação da regressão ajustada apenas com os termos significativos, em termos codificados **Equação 11** e em termos reais **Equação 12**, com os valores dos coeficientes de regressão ao nível de confiança de 95%, calculados para as variações da % (m/m) de ácidos graxos livres obtidas a partir das reações de esterificação do óleo hidrolisado, para a região experimental. Tais dados estão apresentados na **Tabela 23**.

Tabela 23 - Equação do modelo de regressão dos experimentos de esterificação

Coeficientes da equação de regressão		Limites inferiores e superiores dos coeficientes da equação de regressão	
B0	37,76	35,88	39,65
B1(T)	4,24	4,03	4,45
B2(H)	1,49	1,42	1,56
B11(H ²)	-1,06	1,01	-1,11

Equação de regressão fatores codificados

$$\text{Variação \%AGL (m/m)} = 37,95 + 4,24T + 1,49H - 1,06H^2 \text{ Equação 11}$$

Equação de regressão fatores reais

$$\text{Variação \%AGL (m/m)} = 5,3 + 0,4238T + 1,9125 H - 0,1181 H^2 \text{ Equação 12}$$

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Exemplo do uso da Equação 12 nas condições do experimento 4 da **Tabela 20**. T = 70 °C, H = 9, e Y = 43,2%.

$$\%AGL = 5,3 + 0,4238 \times 70 + 1,9125 \times 9 - 0,1181 \times 9^2$$

$$\%AGL = 42,61$$

$$\text{Valor real} = 43,2 \%$$

$$\text{Desvio} = 43,2/42,61 - 1 = 1,0138 - 1 = 0,0138 = 1,38\%$$

5.3.7 Análise da superfície de resposta para a reação de esterificação

Com o modelo proposto testado e adequado, foi possível traçar o gráfico de superfície de resposta, que está exibido na **Figura 33**.

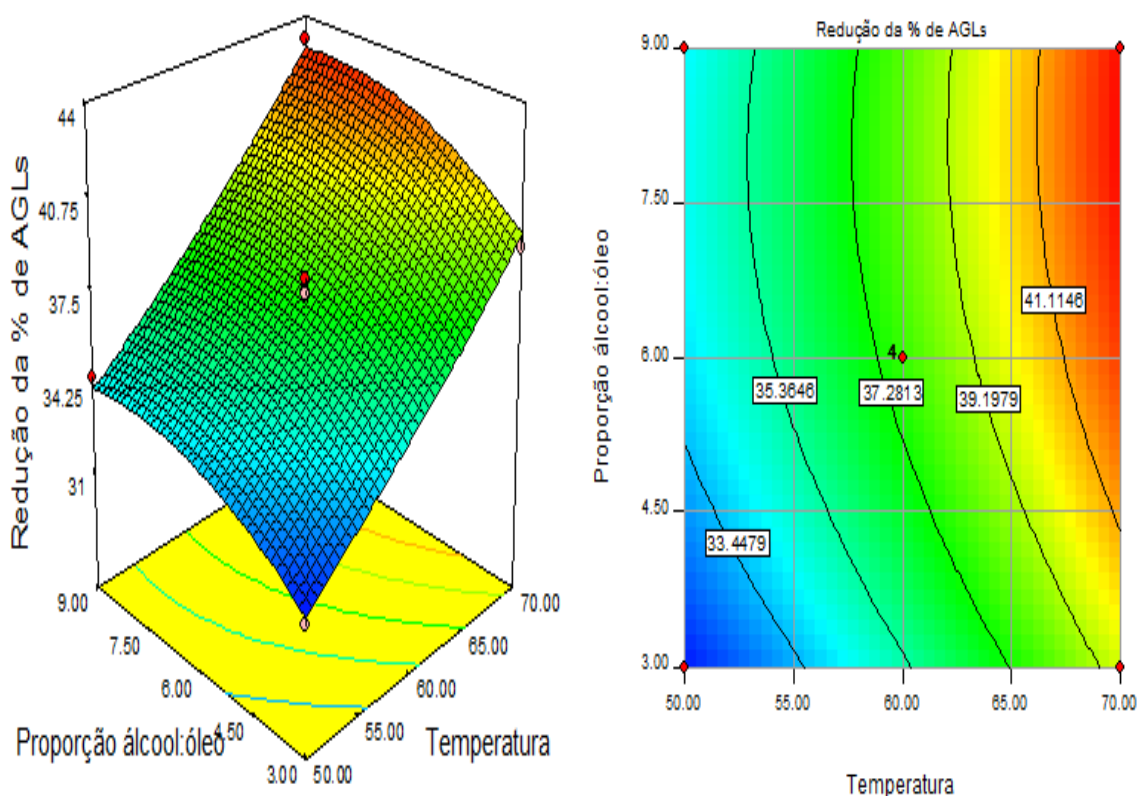


Figura 33 - Gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno dos experimentos de esterificação

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

A resposta ao aumento da temperatura foi linear, as maiores conversões foram e devem ser obtidas nos níveis superiores de temperatura.

O gráfico aponta que a proporção álcool:óleo ideal deve estar entre os valores de 1:6 e 1:9, sendo claramente um fator importante e tão crucial quanto a temperatura reacional.

O titanato de sódio foi capaz de catalisar a reação como um catalisador heterogêneo, obtendo conversões moderadas, e possivelmente pode conseguir resultados ainda melhores em temperaturas maiores.

Levando em conta que a concentração de ésteres, mesmo nas melhores condições, não chegou a 50% (m/m), e que o teor de ésteres é o fator mais importante e relevante para a qualidade do biodiesel, optou-se por não realizar as análises dos outros parâmetros de qualidade estipulados pela ANP nº 45 ²¹.

6 CONCLUSÕES

Ainda há grandes barreiras a serem ultrapassadas para criar um sistema sustentável para a produção de biodiesel a partir do uso de matérias-primas de baixa qualidade.

A hidroesterificação demonstrou ser uma opção promissora para o reciclo de óleos residuais, pois os problemas técnicos da transesterificação alcalina, altos teores de água e ácidos graxos livres na matéria prima, são vantajosos na primeira etapa (hidrólise), sendo um reagente e produto dessa etapa. Além disso, o glicerol, co-produto da primeira reação, pode ser facilmente separado com uma pureza elevada e possui inúmeras aplicações na indústria química.

Os modelos de regressão construídos a partir do planejamento fatorial para a reação de hidrólise, com ou sem o catalisador titanato de sódio, mostraram claramente a dependência dessa reação com a temperatura e tempo reacional na conversão dos triacilgliceróis em ácidos graxos livres. As condições reacionais ótimas ocorreram nos níveis mais altos avaliados (temperatura de 270 °C e tempo de 104 minutos, não-catalítico), onde foi obtida a conversão de 90,4% (m/m) de ácidos graxos livres do óleo residual. A hidrólise utilizando titanato de sódio como um catalisador heterogêneo levou a resultados ligeiramente melhores que a reação não-catalisada, especialmente a altas temperaturas, entretanto serão necessárias mais pesquisas nesse campo para poder afirmar se seu uso é apropriado ou não para esse tipo de reação, o que pode vir a trazer muitos benefícios em especial a indústria óleoquímica visto que a produção de ácidos graxos é de extrema relevância e de alto valor agregado.

A esterificação dos ácidos graxos livres catalisada pelo titanato de sódio levou a resultados moderados, isso ocorreu pela falha em fotoativar o material em virtude de o sistema fotocatalítico ter sido ineficiente, a provável causa sendo uma geometria do reator era inadequada (a lâmpada tinha que estar ainda mais próxima do óleo).

Mesmo sem a fotoativação, o titanato de sódio foi capaz de catalisar a reação de esterificação, portanto não houve fotocatalise, mas sim catalise heterogênea, obtendo a melhor conversão, cujo o produto teve teor de éster (m/m) 39,25%, na maior condição de temperatura e proporção álcool:óleo (70 °C e 1:9), sendo evidente a dependência da reação com esses dois fatores. O fato que o titanato de sódio conseguiu agir como um catalisador heterogêneo para a esterificação é um indício que ele pode funcionar como um fotocatalisador para essa reação, contanto que ocorra a fotoativação do material, o que deve produzir resultados melhores nas mesmas condições testadas.

A hidroesterificação proporciona uma estratégia inovadora para alavancar a cadeia produtiva do biodiesel, incentivando a produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade, pois possibilita o uso de óleos brutos e óleos residuais sem a necessidade de pré-tratamento.

A produção de biodiesel por hidroesterificação pode trazer muitos benefícios a sociedade e ao meio ambiente, podendo converter óleos residuais em uma fonte de energia verde que ajudaria a conter a poluição de corpos hídricos, reduzir a dependência da matriz energética (nacional e mundial) de combustíveis fósseis, e contribuindo em conter o avanço das alterações climáticas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a elaboração do projeto, foi possível notar alguns pontos que poderiam ser melhorados ou estudados a fundo em futuros trabalhos a cerca do assunto, tais como:

Na hidrólise catalisada por titanato de sódio, não houve grandes diferenças entre os resultados com e sem catalisador a baixas temperaturas, entretanto houve razoável diferença nas temperaturas mais altas testadas onde a hidrólise é mais eficiente, portanto trabalhos futuros podem explorar essa possibilidade do catalisador produzir maiores efeitos na faixa de temperatura de 200-275 °C .

As condições reacionais testadas para os experimentos de hidrólise, sempre operavam com a mesma velocidade de agitação 350 rpm, uma velocidade modesta, entretanto em temperaturas altas, isto é acima de 200 °C, a miscibilidade da água e do óleo aumenta conforme a constante dielétrica dos dois líquidos se iguala, portanto nessas condições a velocidade de agitação deve se tornar mais relevante por favorecer a mistura dos dois líquidos. Dessa forma futuras pesquisas podem se beneficiar em analisar o efeito da variação da velocidade de agitação da hidrólise térmica de OGRs a altas temperaturas.

Nos experimentos de esterificação, não foi possível fotoativar o titanato de sódio, portanto não foi possível testar seu uso como fotocatalisador para a esterificação, mas tendo em vista que ocorreu o fenômeno de catálise heterogênea, é possível que esse fenômeno seja tão promissor e útil quanto a fotocatalise, pois mesmo tendo menor eficiência, não é necessário o uso de luz, desta forma facilitando as operações. Portanto trabalhos futuros podem realizar uma análise voltada ao uso do titanato de sódio como catalisador heterogêneo na esterificação de AGLs.

A concentração de titanato de sódio usada nas esterificações pode não ter sido apropriada para a fotocatalise, desta forma uma investigação sobre o efeito da variação dessa concentração nas diferentes condições de fotocatalise pode obter dados uteis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 THOMAN, R. L.; RICHTER-MENGE, J.; DRUCKENMILLER, M. L. Arctic Report Card 2020. **Washington, DC: NOAA**, v. 10, 2020.
- 2 NASA; NOAA. Find 2014 warmest year in modern record. Washington, DC, 2015. Disponível em: <http://www.nasa.gov/press/2015/january/nasa-determines-2014warmest-year-in-modern-record/#.VL5RekfF91Y>. Acesso em: 4 mar. 2019.
- 3 SAYEGH, M. A. *et al.* Trends of European research and development in district heating technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 1183-1192, 2017.
- 4 KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, Jon (Ed.). **The biodiesel handbook**. Elsevier, 2015.
- 5 COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO (SABESP). **Programa de reciclagem de óleo de fritura da SABESP**. Disponível em: http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp_doctos/programa_reciclagem_oleo_completo.pdf. Acesso em 11 de maio de 2020.
- 6 KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oil an economical source for biodiesel: a review. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 45, n. 9, p. 2901-2913, 2006.
- 7 GUNSTONE, F. **The chemistry of oils and fats: sources, composition, properties and uses**. John Wiley & Sons, Boca Raton, FL, 2009.
- 8 PAHL, G. **Biodiesel: growing a new energy economy**. Chelsea Green Publishing Company, 2005.
- 9 MACEDO, I.; NOGUEIRA, L. A. H. **Avaliação do biodiesel no Brasil**. In: NAE (Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República). Biocombustíveis. Cadernos NAE, nº 2, Seção 1, Brasília: NAE, 2004.
- 10 DIJKSTRA, A. J. How Chevreul (1786-1889) based his conclusions on his analytical results. **Oléagineux, Corps gras, Lipides**, v. 16, n. 1, p. 8-13, 2009.
- 11 CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, v. 44, n. 6, p. 1429, 2001.
- 12 AKOH, C. C. (Ed.). **Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology**. [S.]: CRC press, 2017.
- 13 DE ROBERTIS, E. D. P.; HIB, J.; PONZIO, R. **Biología celular y molecular de De Robertis**. [S.]: El Ateneo: 2000.
- 14 SWERN, Daniel. **Bailey's industrial oil and fat products**. 1982.
- 15 MORETTO, E. FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.

- 16 SÃO PAULO. Secretaria de Saúde. **Animais Sinantrópicos: Baratas** Disponível em: https://www.prefeitura.sp.gov.br/cidade/secretarias/saude/vigilancia_em_saude/controle_de_zoonoses/animais_sinantropicos/index.php?p=4487. Acesso em: 28 de mar de 2020.
- 17 NUNES, S. P. Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil. **Conjuntura Agrícola**, n. 159, 2007.
- 18 ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. USDA.gov - United States Department of Agriculture. **Oilseeds: World Markets and Trade**. Disponível em: [oilseeds.pdf \(usda.gov\)](#) . Acesso em: 30 de maio de 2022.
- 19 ZUÑIGA, A. D. G. *et al.* Revisão: propriedades físico-químicas do biodiesel. **Pesticidas**, p. 55-72, 2011.
- 20 GHAZALI, W. N. M. WAN *et al.* Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 585-602, 2015.
- 21 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 45, de 25 de outubro de 2014. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 maio 2012. Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20%202012.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20%202012.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0). Acesso em: 30 mar. 2019.
- 22 HOEKMAN, S. K; ROBBINS, C. Review of the effects of biodiesel on NOx emissions. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 237-249, 2012.
- 23 SOUZA, C. D. R. de *et al.* Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas. **Acta Amazonica**, v. 39, n. 2, p. 383-387, 2009.
- 24 GOVERNO reafirma decisão de manter teor de biodiesel no diesel em 10% para 2022. **Biodiesel.com.br**. Janeiro 2022. Disponível em: [Governo reafirma decisão de manter teor de biodiesel no diesel em 10% para 2022 | BiodieselBR.com](#). Acesso em: 23/05/2022
- 25 AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 90, p. 356-369, 2018.
- 26 GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. **Energy**, v. 33, n. 11, p. 1646-1653, 2008.
- 27 ALAM, F.; MOBIN, S.; CHOWDHURY, H. Third generation biofuel from algae. **Procedia Engineering**, v. 105, p. 763-768, 2015.
- 28 PINZI, S. *et al.* Latest trends in feedstocks for biodiesel production. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 8, n. 1, p. 126-143, 2014.

- 29 VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 3, p. 297-305, May 2004.
- 30 MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, June 2006.
- 31 HAAS, M. J. *et al.* A process model to estimate biodiesel production costs. **Bioresource technology**, v. 97, n. 4, p. 671-678, 2006.
- 32 DEMIRBAS, A.; DINCER, K. Sustainable green diesel: a futuristic view. **Energy Sources Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects**, v. 30, n. 13, p. 1233-1241, May 2008.
- 33 AGUIEIRAS, E. C. G. *et al.* Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process: use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts. **Fuel**, v. 135, p. 315-321, Nov. 2014.
- 34 DOS SANTOS, L. K. *et al.* Estado da arte da aplicação do processo de hidroesterificação na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade. **Revista Principia-Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB**, v. 1, n. 28, p. 178, 2016.
- 35 ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação**: uma avaliação econômica. 2008. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- 36 KUSDIANA, D.; SAKA, S. Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production. In: Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, 25, 2003, Breckenridge, CO. **Proceedings** [...]. Totowa, NJ: Humana Press, 2004. p. 781-791.
- 37 AKERLOF, G. Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, p. 4125-4139, Sept./Dec. 1932.
- 38 SASAKI, M. *et al.* Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 8, p. 2883-2890, 2000.
- 39 DE SOUSA, J. S. *et al.* 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, n. 1-4, p. 133-137, 2010.
- 40 ALMARALES, Á. *et al.* Hydroesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's biomass to biodiesel on Al₂O₃ supported Nb₂O₅ catalyst. **Natural Science**, v. 4, n. 04, p. 204-210, 2012.
- 41 CORRO, G.; PAL, U.; TELLEZ, N. Biodiesel production from *Jatropha curcas* crude oil using ZnO/SiO₂ photocatalyst for free fatty acids esterification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 39-47, 2013.

- 42 SONNTAG, N. O. V. New developments in the fatty-acid industry in america. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 61, n. 2, p. 229-232, Fev. 1984.
- 43 DAVID, J. A. *et al.* Fatty acids. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Verlag Chemie, Weinheim. 2006.
- 44 MOTA, C. JA; DA SILVA, C. XA; GONÇALVES, V. LC. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
- 45 PEITER, G. C. *et al.* Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 5, n. 4, 2016.
- 46 MCNUTT, J. *et al.* Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 63-76, 2017.
- 47 MANIQUE, M. C. *et al.* Utilização da fotocatalise na etapa de esterificação de ácidos graxos para a produção de biodiesel. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 13816-13823, 2015.
- 48 DOS SANTOS, L. K. **Avaliação da Aplicação do Processo de Hidroesterificação na Produção de Biodiesel a partir de Matérias-Primas de Baixa Qualidade**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.
- 49 FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise Heterogênea**. Portugal, Lisboa. Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- 50 CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. Ed. da USP, São Paulo, 1981.
- 51 SINAR MASHURI, S. I. *et al.* Photocatalysis for organic wastewater treatment: From the basis to current challenges for society. **Catalysts**, v. 10, n. 11, p. 1260, 2020.
- 52 NOGUEIRA, R. FP; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
- 53 BESSEGATO, G. G. *et al.* Achievements and trends in photoelectrocatalysis: from environmental to energy applications. **Electrocatalysis**, v. 6, n. 5, p. 415-441, 2015.
- 54 NOGUEIRA, M. V. Obtenção de filmes fotocatalíticos à base de TiO₂ modificados com Nb, Ta, W e Pt. 2018.
- 55 CALLISTER JR. W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.
- 56 LOW, J.; CHENG, B.; YU, J. Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review. **Applied Surface Science**, v. 392, p. 658-686, 2017.

- 57 HOFFMANN, Michael R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.
- 58 FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.
- 59 LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos Ivon. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, Jul. 2009.
- 60 FLUMIGNAN, D. L. et al. Avanços brasileiros no desenvolvimento de normas técnicas analíticas para certificação e controle da qualidade de biodiesel. In: LEMOS, E. G. M.; STRADIOTTO, N. R. (Org.). **Bioenergia: desenvolvimento, pesquisa e inovação**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012. Cap. 25, p. 889-943.
- 61 VISENTAINER, J. V.; SANTOS JÚNIOR, O. de O. **Produção e controle de qualidade do biodiesel de óleos e gorduras**. 21. ed. Maringá: Eduem, 2013.
- 62 MITTELBAACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 56 p. 7-11, Apr. 1996
- 63 MONTEIRO, M. R. et al. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, v. 77, p. 590-605, Dec. 2008.
- 64 BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. The pollution from diesel engines: the particulate matter current experiences and future needs. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 472-482, maio/jun. 2004.
- 65 SAKTHIVEL, R. et al. A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiesels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, n. 5, p. 2970– 2992, Jan. 2018.
- 66 KOZERSKI, G. R.; HESS, S. C. Estimativa dos poluentes emitidos pelos ônibus e microônibus de Campo Grande/MS, empregando como combustível diesel, biodiesel ou gás natural. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 11, n. 2, p. 113-117, 2006.
- 67 ALLEN, C. A. W. et al. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition. **Fuel**, v. 78, n. 11, p. 1319-1326, Sept. 1999.
- 68 BEZAIRE, N. et al. Limitations of the use of cetane index for alternative compression ignition engine fuels. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3807-3813, 2010.
- 69 PEREIRA, F. M. V.; PEREIRA-FILHO, E. R. Aplicação de programa computacional livre em planejamento de experimentos: um tutorial. **Química Nova**, v. 41, p. 1061-1071, 2018.
- 70 KRAMER, R. **Chemometric techniques for quantitative analysis**. Dekker, New York, NY , 1998.
- 71 COX, D. R.; REID, N. **The theory of the design of experiments**. London: Chapman and Hall. 2000.

72 MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; CALADO, V. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros** . Grupo Gen-LTC, 2000.

73 ELLIOTT, J. **An introduction to sustainable development**. [S.L]:Routledge, 2012.

74 MATUS, K. *et al.* Health damages from air pollution in China. **Global environmental change**, v. 22, n. 1, p. 55-66, 2012

75 JEONG, C. *et al.* Generating efficiency and emissions of a spark-ignition gas engine generator fuelled with biogas-hydrogen blends. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 23, p. 9620-9627, Dec. 2009.

76 FRANKE, B.; REINHARDT, G. Environmental impacts of Biodiesel use. *In*: **Proceedings, BioEnergy**. BioEnergy '98: Expanding BioEnergy Partnerships.1998. p. 1032-1041.

77 RAMOS, Luiz P. *et al.* Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Revista virtual de química**, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

78 KIRUBAKARAN, M.; SELVAN, V. A. M. A comprehensive review of low cost biodiesel production from waste chicken fat. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 390-401, 2018.

79 TOLDRÁ-REIG, F.; MORA, L.; TOLDRÁ, F. Trends in biodiesel production from animal fat waste. **Applied Sciences**, v. 10, n. 10, p. 3644, 2020.

80 MATA, T. M. *et al.* Sustainable production of biodiesel from tallow, lard and poultry fat and its quality evaluation. **Chemical Engineering Transactions**, v. 19, p. 13-18, 2010.

81 BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B. *et al.* Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 32, p. 238-254, 2014.

82 SHARMA, Y. C.; SINGH, B. Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India. **Fuel**, v. 87, n. 8-9, p. 1740-1742, 2008.

83 AKBAR, E. *et al.* Characteristic and composition of Jatropha curcas oil seed from Malaysia and its potential as biodiesel feedstock feedstock. **European journal of scientific research**, v. 29, n. 3, p. 396-403, 2009.

84 KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, Souti. Biodiesel production from neem towards feedstock diversification: Indian perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 1050-1060, 2012.

85 CANOIRA, L. *et al.* Biodiesel from Jojoba oil-wax: Transesterification with methanol and properties as a fuel. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 1, p. 76-81, 2006.

86 AHMAD, J. *et al.* Study of fuel properties of rubber seed oil based biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 78, p. 266-275, 2014.

87 GHADGE, S.V.; RAHEMAN, Hifjur. Biodiesel production from mahua (Madhuca indica) oil having high free fatty acids. **Biomass and bioenergy**, v. 28, n. 6, p. 601-605, 2005

88 PREÇOS da gasolina e do diesel sobem nos postos do país. G1 notícias, São Paulo, 24 de jan. 2022. Economia. Disponível em: [Preços da gasolina e do diesel sobem nos postos do país | Economia | G1 \(globo.com\)](#). Acesso em: 29/01/2022.

89 PREÇO do biodiesel ficou estável na última semana. **BIODIESELBR**. São Paulo 18 de Fevereiro de 2022. Disponível em: [Preço do biodiesel ficou estável na última semana | BiodieselBR.com](#). Acesso em: 20/02/2022.

90 PETROBRAS eleva diesel em 8% na refinaria; gasolina sobe 5%. **Uol notícias**, São Paulo 18 de junho de 2020. Economia. Disponível em: <https://economia.uol.com.br/noticias/reuters/2020/06/18/petrobras-eleva-diesel-em-8-na-refinaria-gasolina-sobe-5.htm?cmpid=copiaecola>

91 KOCHEPKA, D. M. *et al.* Production of fatty acid ethyl esters from waste cooking oil using Novozym 435 in a solvent-free system. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 12, p. 8074-8081, 2015.

92 AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Ca5a-40: free fatty acids. *In*: Official Methods and Recommended Practices by the American Oil Chemists' Society. Champaign, 2012.

93 IANI, I. M. *et al.* IANI, Isabela Marcondelli. Nanomateriais de titanato de sódio: estrutura, morfologia e propriedades fotocatalíticas. 2021.

94 HASSAN, S. Z.; VINJAMUR, M. U. Parametric effects on kinetics of esterification for biodiesel production: a Taguchi approach. **Chemical Engineering Science**, v. 110, p. 94-104, 2014.

95 FERREIRA, M. C. *et al.* Liquid–liquid equilibrium of systems containing triacylglycerols (canola and corn oils), diacylglycerols, monoacylglycerols, fatty acids, ester and ethanol at T/K= 303.15 and 318.15. **Fluid Phase Equilibria**, v. 404, p. 32-41, 2015.

96 DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **EN 14103**: fat and oil derivatives – fatty acid methyl esters (FAME) – determination of ester and Linolenic acid methyl ester contents. Berlin, 2003. 10 p.

97 CHO, H. J. *et al.* A single step non-catalytic esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) for biodiesel production. **Fuel**, v. 93, p. 373-380, 2012.

98 RANI, K. N. P. *et al.* Kinetics of non-catalytic esterification of free fatty acids present in Jatropha oil. **Journal of Oleo Science**, p. 15255, 2016.

