

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Gabrielle Cyntia Calera

Produção de biodiesel por hidroesterificação de óleo de frango e óleo bruto de macaúba
(*Acrocomia aculeata*)

Araraquara

2018

GABRIELLE CYNTIA CALERA

Produção de biodiesel por hidroesterificação de óleo de frango e óleo bruto de macaúba
(*Acrocomia aculeata*)

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

Orientador: Prof. Dr. Danilo Luiz Flumignan

Araraquara

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

C148p Calera, Gabrielle Cyntia
Produção de biodiesel por hidroesterificação de óleo de frango e óleo bruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*) / Gabrielle Cyntia Calera. – Araraquara : [s.n.], 2018
101 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Danilo Luiz Flumignan

1. Hidrólise. 2. Óleos e gorduras. 3. Esterificação (Química). 4. Biocombustíveis. 5. Quimiometria. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Produção de biodiesel por hidroesterificação de óleo de frango e óleo bruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*)"

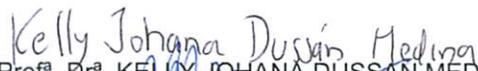
AUTORA: GABRIELLE CYNTIA CALERA

ORIENTADOR: DANILO LUIZ FLUMIGNAN

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



Prof. Dr. DANILO LUIZ FLUMIGNAN
Campus de Matão / Instituto Federal de São Paulo - IFSP - Matão



Profª. Drª. KELLY JOHANA DUSSAN MEDINA
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. ARISTEU GOMES TININIS
Campus de Matão / Instituto Federal de São Paulo - IFSP - Matão

Araraquara, 14 de junho de 2018

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Gabrielle Cyntia Calera

Nome em citações bibliográficas: CALERA, G. C.; CALERA, GABRIELLE CYNTIA

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- 2015- 2018 Mestrado em Química.
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, São Paulo, Brasil
Orientador: Dr. Danilo Luiz Flumignan
- 2011 - 2014 Graduação em Tecnologia em Biocombustíveis.
Instituto Federal de São Paulo, IFSP, São Paulo, Brasil
Título: Influência de parâmetros da reação de transesterificação metílica na obtenção de biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais
Orientador: Dra. Carolina Lourencetti
Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2009 - 2010 Ensino Profissional de nível técnico em Técnico em Informática.
Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, CEETEPS, São Paulo, Brasil
Título: Informatização de uma instituição que acolhe crianças e adolescentes provisoriamente: *Infances*
Orientador: Analder Honório Magalhães

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- 2017 Curso de curta duração em - Matlab.
(Carga horária: 20h).
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2015 Curso de curta duração em - Escrita de artigos científicos de alto impacto.
(Carga horária:8h).
Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência - São Paulo, SBPC, São Paulo, Brasil
- 2015 Curso de curta duração em - Catálise em Processos Industriais.
(Carga horária: 6h).
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, São Paulo, Brasil

- 2015 Curso de curta duração em - Seminário Técnico de Cromatografia: HPLC - GC - PR.
(Carga horária: 8h).
Allcrom, ALLCROM, Brasil
- 2014 Curso de curta duração em - Macronutrientes, agroeconomia e sustentabilidade. (Carga horária: 6h).
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, São Paulo, Brasil
- 2014 Curso de curta duração em - Gestão de qualidade em laboratórios.
(Carga horária: 6h).
Associação Brasileira de Química, ABQ, Brasil
- 2011 Curso de curta duração em Planejamento fatorial aplicado à síntese do Biodiesel (Carga horária: 20h).
Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia de São Paulo, IFSP, Matão, São Paulo, Brasil

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP

- 2014 - 2015 Bolsista, Enquadramento funcional: Treinamento técnico TT3,
Carga horária: 40h, Regime: Dedicção exclusiva

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

TERCINI, A. C. B.; PINESI, M.; CALERA, G. C.; SEQUINEL, R.; HATANAKA, R. R.; DE OLIVEIRA, J. E.; FLUMIGNAN, D. L. Ultrafast gas chromatographic method for quantitative determination of total FAMES in biodiesel: An analysis of 90 s. *Fuel*. v. 222, p. 792 - 799, 2018.

DOS SANTOS, L. K.; CALERA, G. C.; STRINGACI, J. C. S.; VILAÇA, S. M.; VIVIANI, V. E.; FLUMIGNAN, D. L. Estado da arte da aplicação do processo de hidroesterificação na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade. *Principia (João Pessoa)*., v.1, p.178 - 190, 2015.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

CALERA, G.C.; DOS SANTOS, L.K.; TERCINI, A.C.B.; HATANAKA, R.R.; DE OLIVEIRA, J.E.; FLUMIGNAN, D.L. Hydroesterification of Chicken Oil under Subcritical

Pressurized Conditions for Biodiesel Production. In: Brazilian BioEnergy Science and Technology Conference, 2017, Campos do Jordão - SP. Anais do Brazilian BioEnergy Science and Technology Conference, 2017.

CALERA, G.C.; DOS SANTOS, L.K.; HATANAKA, R.R.; DE OLIVEIRA, J.E.; FLUMIGNAN, D.L. Biodiesel Production by Subcritical Hydroesterification of Macauba Crude Oil (*Acrocomia aculeata*), 2017, Campos do Jordão - SP. Anais do Brazilian BioEnergy Science and Technology Conference, 2017.

CALERA, G. C.; LOURENCETTI, C. Influência de parâmetros reacionais na obtenção de biodiesel a partir dos óleos de coco e milho. In: 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Águas de Lindóia. 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015.

CALERA, G. C.; LOURENCETTI, C.; GONCALVES, R. M. Biodiesel: utilização de planejamento fatorial 2^4 na transesterificação dos óleos de canola e girassol In: 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Natal - RN. Anais da 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química., 2014.

CALERA, G. C.; LOURENCETTI, C. Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel: aproveitamento dos produtos em aulas práticas sequenciais In: 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia. Anais da 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

CALERA, G. C.; LOURENCETTI, C.; CHRISTIANI, G.

Implementação dos processos de segregação, coleta e armazenamento dos resíduos químicos dos laboratórios de ensino e pesquisa do Câmpus Avançado de Matão - IFSP In: II Workshop do PGR em Gestão de Resíduos na universidade, 2012, São José do Rio Preto. Anais II Workshop do PGR em Gestão de Resíduos na universidade, 2012.

Apresentação de trabalho e palestra

CALERA, G. C.; LOURENCETTI, C.; INACIO, L. H. Influência de parâmetros da reação de transesterificação metílica na obtenção de biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais, 2014. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

CALERA, G. C.; LOURENCETTI, C.; CHRISTIANI, G. Resíduos Químicos: Segregação, Coleta e Armazenamento, 2014. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

CALERA, G. C.; LOURENCETTI, C. Segregação, Armazenamento e proposta de aulas práticas sequenciais para minimização de resíduos químicos, 2013. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

EVENTOS

Participação em eventos

1. Apresentação de Poster/Painel no Brazilian BioEnergy Science and Technology Conference, 2017. (Congresso). Hydroesterification of chicken oil under subcritical pressurized conditions for Biodiesel production.
2. Apresentação de Poster/Painel no Brazilian BioEnergy Science and Technology Conference, 2017. (Congresso). Biodiesel production by subcritical Hydroesterification of macauba crude oil (*Acrocomia aculeata*).
3. 1ª Semana de Tecnologia em Biocombustíveis (SETECBIO) do IFSP - Matão, 2017. (Encontro).
4. 2º Workshop em Biocombustíveis do PRH44 – Desafios Tecnológicos da Produção de Biocombustíveis: Como Superá-los?, 2016. (Outra)
5. Apresentação de Poster/Painel no 6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2016. (Congresso). Caracterização de Matérias-Primas de Baixa Qualidade com Potencial Utilização na Produção de Biodiesel.
6. 7º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP, 2016. (Congresso)
7. 1º Workshop em Biocombustíveis do PRH44: Tendências Crescentes e Decrescentes do Mercado, 2015. (Outra)

8. Apresentação de Poster/Painel na 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015. (Congresso). Utilização de planejamento fatorial 2^4 na reação de transesterificação dos óleos de coco e milho para produção de biodiesel.
9. Apresentação de Poster/Painel na 67ª Reunião Anual da SBPC, 2015. (Congresso). Influência de parâmetros da reação de transesterificação metílica na obtenção de biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais.
10. Apresentação de Poster/Painel na 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014. (Congresso). Biodiesel: utilização de planejamento fatorial 2^4 na transesterificação dos óleos de canola e girassol.
11. 5º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP, 2014. (Congresso). Influência de parâmetros da reação de transesterificação metílica na obtenção de biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais.
12. 7º Simpósio Nacional de Biocombustíveis, 2014. (Simpósio)
13. Apresentação de Poster/Painel na 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013. (Congresso). Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel: aproveitamento dos produtos em aulas práticas sequenciais.
14. Apresentação Oral no 4º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP, 2013. (Congresso). Segregação, Armazenamento e proposta de aulas práticas sequenciais para minimização de resíduos químicos.
15. Apresentação de Pôster/Painel na II Jornada de Ciência e Tecnologia - Campus Matão, 2013. (Simpósio). Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel: aproveitamento dos produtos em aulas práticas sequenciais.
16. Apresentação Oral no 3º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP, 2012. (Congresso). Resíduos Químicos: Segregação, Coleta e Armazenamento.
17. II Fórum Mundial de Educação Profissional e Tecnológica - Democratização, Emancipação e Sustentabilidade, 2012. (Congresso)
18. Apresentação de Pôster/Painel no(a) II Workshop do PGR em Gestão de Resíduos na universidade, 2012. (Outra). Implementação dos processos de segregação, coleta e armazenamento dos resíduos químicos dos laboratórios de ensino e pesquisa do Câmpus Avançado de Matão - IFSP.
19. Apresentação de Pôster/Painel na Semana Nacional de Ciência e Tecnologia Câmpus Matão, 2012. (Outra). Glicerina: Co-produto do Biodiesel.
20. Apresentação de Pôster/Painel na I Jornada de Ciência e Tecnologia do Câmpus Avançado Matão, 2011. (Outra). Segurança Química em Laboratórios.

Dedico aos meus pais, pelo
apoio e confiança.

AGRADECIMENTOS

Aos meus **pais** pela educação e carinho. Por todo o incentivo e apoio durante este período.

Aos meus **amigos** por sempre torcerem por mim e não deixarem que eu desistisse, por todos os momentos de descontração e alegrias.

Às minhas **amigas** Bruna, Milena e Gabi por iniciarem essa etapa junto comigo, por compartilharmos as alegrias e frustrações, por todos os conselhos, todos as lamentações e todas as vitórias conquistadas juntas. Sem elas essa jornada seria muito mais difícil.

Ao **grupo de pesquisa** do Cempeqc por toda a colaboração e ensinamentos, em especial ao Antônio, Camila, Letícia, Lídia, Maurílio e Weslei, obrigada pela amizade e troca de conhecimentos.

À todos os **funcionários** e **estagiários** do Cempeqc que direta ou indiretamente contribuíram em minha formação.

Ao professor José Eduardo de Oliveira pelo início da orientação, instruções no projeto e por ter me dado a oportunidade de realizar esse estudo.

Ao professor Danilo Luiz Flumignan pela orientação e confiança a mim depositada. Por todas as conversas e obstáculos superados juntos no decorrer do mestrado.

À banca por ter aceitado o convite e por todas as contribuições.

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”.

(George Bernad Shaw)

RESUMO

O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e é apontado como uma fonte alternativa aos combustíveis fósseis, por ser menos poluente e muitas vezes derivado de matérias-primas renováveis. O processo de hidroesterificação surge como uma alternativa processual aos meios reacionais comumente realizados, com a vantagem do uso de matérias-primas de baixa qualidade (alto índice de acidez e umidade) e sem necessidade de tratamento prévio ou refino do óleo. Sua reação é realizada em duas etapas: primeiro ocorre a hidrólise do óleo para obtenção do ácido graxo e glicerina e, em seguida, ocorre a esterificação do ácido graxo com produção de biodiesel e água. Considerando esses aspectos, este estudo teve como objetivo, avaliar a viabilidade da síntese de biodiesel oriundo de óleo de frango e óleo bruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*) empregando planejamento fatorial 2^3 com ponto central na reação de hidrólise, onde as variáveis reacionais estudadas foram razão molar óleo:água, temperatura e tempo reacional, e em seguida, realizar a esterificação com catálise homogênea ácida dos ácidos graxos produzidos da hidrólise. A reação de hidrólise em meio não catalítico, sob condições subcríticas, apresentou rendimentos acima de 90 % m/m de ácidos graxos para as duas matérias-primas (óleo de frango e óleo bruto de macaúba). Nesta etapa as variáveis temperatura e tempo apresentaram efeitos significativos no processo reacional, ao nível de confiança de 95 %. Por fim, os ácidos graxos foram convertidos em biodiesel metílicos e etílicos através da esterificação obtendo-se um teor de éster de 96,7 e 78,1 % m/m nas rotas metílicas e etílicas oriundas do óleo de frango, respectivamente, e 98,2 e 92,2 % m/m nas rotas metílicas e etílicas oriunda do óleo bruto de macaúba.

Palavras-chave: Hidrólise. Esterificação. Planejamento fatorial. Óleos Brutos. Óleos Residuais.

ABSTRACT

Biodiesel is defined as a mixture of alkyl esters of fatty acids. It is regarded as an alternative source to fossils because it is less polluting and is often derived from renewable raw materials. The hydroesterification process appears as a procedural alternative to the commonly performed reaction media, with it has the advantage of using low quality raw materials (high acidity and moisture) without oil refining. The step is carried out in two stages: first the hydrolysis of the oil takes place for the extraction of the fatty acid and glycerine, and then the esterification of the fatty acid with biodiesel and water production takes place. Considering these aspects, this study aimed to evaluate the feasibility of biodiesel synthesis from chicken oil and macaúba crude oil (*Acrocomia aculeata*). Using factorial design 2^3 with a central point in the hydrolysis reaction, where the studied reaction variables were molar ratio oil: water, temperature and reaction time, and then carry out esterification with homogeneous acid catalysis of the fatty acids produced from the hydrolysis. A reaction of hydrolysis in non-catalytic medium, under subcritical reaction, was found above 90 wt% of fatty acids for the raw materials (chicken oil and macaúba oil). First as temperature variables and response time at the beginning of the process, the confidence level of 95%. Finally, the fatty acids were converted to biodiesel by esterification to yield an ester content of 96.7 and 78.1% wt% on the methyl and ethyl routes up to chicken oil, respectively, and 98.2 and 92.2% wt% on methyl and ethyl routes from crude macauba oil.

Keywords: Hydrolysis. Esterification. Factorial design. Crude Oils. Residual Oils.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferentes tipos de catálises para a transesterificação	24
Tabela 2 - Especificação do biodiesel segundo Resolução nº 45/2014	39
Tabela 3 - Principais técnicas utilizadas no planejamento experimental	45
Tabela 4 - Instituições fornecedoras dos óleos ou fruto	48
Tabela 5 - Condições cromatográficas para análise do perfil composicional por CG-DIC....	50
Tabela 6 - Matriz de dados do planejamento composto central da reação de hidrólise	55
Tabela 7 - Condições cromatográficas do teor de éster por CG-DIC	59
Tabela 8 - Condições cromatográficas para análise de mono-, di-, triacilglicerol, glicerina livre e glicerina total	60
Tabela 9 - Perfil composicional dos óleos de frango e macaúba	63
Tabela 10 - Características físico-químicas dos óleos brutos de frango e macaúba	64
Tabela 11 - Matriz do planejamento e rendimento de ácidos graxos livres nas reações de hidrólise de frango e macaúba.	66
Tabela 12 - Efeitos principais e de interações das variáveis estudadas na conversão de ácidos graxos livres na hidrólise do óleo de frango.....	67
Tabela 13 - Análise da variância na hidrólise do óleo de frango.....	68
Tabela 14 - Equação da regressão e valores dos coeficientes na hidrólise do frango	69
Tabela 15 - Efeitos principais e de interações que influenciam na conversão em ácidos graxos livres na hidrólise do óleo bruto de macaúba	72
Tabela 16 - Análise de variância para a hidrólise do óleo bruto de macaúba	73
Tabela 17 - Equação da regressão e valores dos coeficientes na hidrólise do óleo bruto de macaúba.....	73
Tabela 18 - Conversão de AGL para as condições 1, 2 e 3 do gráfico de desejabilidade.....	77
Tabela 19 - Teor de éster do biodiesel de frango e de macaúba provenientes da hidroesterificação.....	81
Tabela 20 - Teor de mono-, di- e triacilgliceróis presentes nos ésteres produzidos.	82
Tabela 21 - Teor de mono, di e triacilgliceróis presentes nos ácidos graxos da hidrólise do óleo de frango e macaúba.	82
Tabela 22 - Caracterização físico-química do biodiesel de frango e macaúba, via rota etílica e metílica.	84

Tabela 23 - Estabilidade oxidativa com e sem adição de antioxidante para os quatro ésteres produzidos.	85
Tabela 24 - Perfil Composicional dos óleos, ácidos graxos e biodieseis.	87
Tabela 25 - Avaliação das conversões de ésteres produzidos a partir de frango e macaúba com diferentes tipos de rotas utilizadas	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de Transesterificação	23
Figura 2 - Reação de hidrólise de um triacilglicerídeo com água	29
Figura 3 - Reação de esterificação do ácido graxo com álcool produzindo éster	30
Figura 4 - Perfil nacional das matérias-primas para produção de biodiesel.....	33
Figura 5 - Distribuição dos abatedouros de frango no Brasil.....	35
Figura 6 - A: Palmeira da macaúba, B: Cacho com frutos, C: Corte transversal do fruto.....	36
Figura 7 - Produtos obtidos através do aproveitamento do glicerol.....	38
Figura 8 - Fluxograma geral da parte experimental da dissertação.....	49
Figura 9 - Reator hidrotérmico de alta pressão e temperatura	56
Figura 10 - Reação de hidrólise simulada no <i>software</i> SuperPro Design.....	57
Figura 11 - Pareto da hidrólise de frango para o teor de ácidos graxos livres (% AGL).....	68
Figura 12 - Valores previstos versus valores experimentais na hidrólise do frango	70
Figura 13 - Superfície de resposta (A) e de Contorno (B) para hidrólise do óleo de frango ..	71
Figura 14 - Pareto na hidrólise do óleo bruto de macaúba.....	72
Figura 15 - Valores previstos versus valores experimentais para macaúba.....	74
Figura 16 - Superfície de resposta (A) e de Contorno (B) para hidrólise de óleo bruto de macaúba.....	75
Figura 17 - Desejabilidade das reações de hidrólise para ambas as matrizes	76
Figura 18 - Hidroesterificação de frango: óleo, ácido graxo e ésteres metílico e etílico.....	80
Figura 19 - Hidroesterificação de macaúba: óleo, ácido graxo e ésteres metílico e etílico.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABPA	Associação Brasileira de Proteína Animal
AGL	Ácidos Graxos Livres
ANOVA	Análise de Variância (do inglês <i>Analysis of Variance</i>)
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BHA	Terbutilhidroxicinisol
CG-DIC	Cromatógrafo gasoso com detector de ionização por chama
EN	Norma Européia (do inglês <i>European Standard</i>)
ISO	Organização Internacional de Normalização (do inglês <i>International Organization for Standardization</i>)
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MSTFA	n-metil-n-trimetilsililtriofluoroacetamida
OGR	Óleo ou gordura residual
TBHQ	Terbutilhidroquinona
TDSP	Transesterificação em duas etapas (do inglês <i>Transesterification double step process</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1	Biocombustíveis.....	21
2.2	Biodiesel.....	22
2.2.1	Reação de Transesterificação	22
2.2.2	Reação de Esterificação	27
2.2.3	Transesterificação em Duas Etapas (TDSP)	28
2.2.4	Reação de Hidroesterificação	29
2.3	Biodiesel: Impactos sociais, ambientais e econômicos	31
2.4	Matérias-Primas Oleaginosas	32
2.4.1	Óleo de Frango	34
2.4.2	Óleo bruto de macaúba	35
2.5	Glicerina: Coproduto da produção de biodiesel	37
2.6	Controle de Qualidade do Biodiesel	38
2.6.1	Aspecto.....	40
2.6.2	Massa Especifica a 20 °C	40
2.6.3	Viscosidade Cinemática a 40 °C.....	40
2.6.4	Teor de éster	40
2.6.5	Glicerina livre e total	41
2.6.6	Ponto de fulgor	41
2.6.7	Ponto de entupimento de filtro a frio	42
2.6.8	Teor de Água	42
2.6.9	Índice de acidez	42
2.6.10	Índice de Iodo	42
2.6.11	Estabilidade Oxidativa	42
2.6.12	Teor de Metanol e Etanol.....	43
2.6.13	Corrosividade ao Cobre	43
2.6.14	Contaminação Total.....	43
2.6.15	Cinzas sulfatadas	43
2.6.16	Sódio e potássio	44
2.6.17	Número de Cetano	44
2.6.18	Teor de Fósforo e Enxofre	44

2.6.19	Teor de Cálcio e Magnésio.....	45
2.7	Planejamento Fatorial.....	45
3	OBJETIVOS.....	47
3.1	Objetivos Gerais.....	47
3.2	Objetivos Específicos.....	47
4	METODOLOGIA	48
4.1	Procedimento Geral	48
4.2	Coleta e Armazenamento das Matérias-Primas.....	48
4.3	Características Físico-Químicas das Matérias-Primas	50
4.3.1	Perfil Composicional	50
4.3.2	Determinação dos Teores de Ácidos Graxos Livres e do Índice de Acidez	51
4.3.3	Determinação do Teor de Água.....	52
4.3.4	Determinação do Índice de Saponificação	52
4.3.5	Determinação do Índice de Iodo.....	52
4.3.6	Determinação da Massa Específica a 20 °C	53
4.3.7	Determinação da Viscosidade Cinemática a 40 °C.....	53
4.4	Planejamento Fatorial para Avaliação das Variáveis Reacionais	54
4.5	Reação de Hidrólise (Primeira Etapa da Hidroesterificação)	55
4.6	Avaliação da Reação de Hidrólise	56
4.7	Avaliação do custo energético da reação de hidrólise	57
4.8	Reação de Esterificação (Segunda Etapa da reação de Hidroesterificação)	57
4.9	Purificação do Biodiesel	58
4.10	Análise de Qualidade do Biodiesel.....	58
4.10.1	Determinação do Teor de Ésteres	59
4.10.2	Determinação de Mono-, Di-, Triacilglicerol, Glicerina Livre e Glicerina Total	60
4.10.3	Determinação do Índice de Acidez	61
4.10.4	Determinação do Ponto de Fulgor	61
4.10.5	Determinação do Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	61
4.10.6	Determinação da Estabilidade Oxidativa	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	Análise das Matérias-Primas	62
5.1.1	Perfil Composicional das Matérias-Primas	62
5.1.2	Caracterização Química dos Óleos de Frango e Macaúba.....	63
5.2	Hidrólise: Primeira Etapa da Hidroesterificação	65
5.3	Planejamento Fatorial.....	66

5.3.1 Hidrólise do Óleo de Frango	66
5.3.2 Hidrólise do Óleo Bruto de Macaúba	71
5.3.3 Gráfico de Desejabilidade	76
5.4 Custo energético da reação de hidrólise	78
5.5 Reação de Esterificação: Segunda Etapa da Hidroesterificação	78
5.6 Conversão da Esterificação.....	80
5.6.1 Teor de éster	81
5.6.2 Teor de Mono-, Di- e Triacilgliceróis.....	82
5.7 Qualidade do Biodiesel produzido.....	83
5.8 Perfil composicional do óleo, ácido graxo e biodiesel	86
5.9 Avaliação do processo de Hidroesterificação	88
6 CONCLUSÕES	92
7 TRABALHOS FUTUROS	93
REFERÊNCIAS.....	94

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da industrialização visando o desenvolvimento humano, a demanda global por energia está crescendo constantemente. Sabendo que a principal fonte de energia utilizada são combustíveis fósseis, o crescimento do consumo levanta importantes questões a nível social, econômico e ambiental^(1,2).

As energias renováveis são de grande importância para responder as preocupações sobre meio ambiente e a segurança dos suprimentos de energia. Dada essas circunstâncias, a busca por alternativas para substituir os combustíveis derivado do petróleo torna-se necessária, logo os biocombustíveis, como biodiesel e etanol desempenham um papel fundamental na resolução desses problemas⁽¹⁾.

O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e é apontado como uma fonte alternativa aos combustíveis fósseis, por ser menos poluente e derivado de matérias-primas renováveis. Sua obtenção pode ser realizada pela reação de transesterificação ou esterificação de óleos e/ou gorduras animal ou vegetal com um álcool de cadeia curta⁽¹⁻³⁾.

O método convencional de obtenção de biodiesel é através da reação de transesterificação com catálise básica, porém para altas conversões em éster, torna-se necessário a utilização de matérias-primas com baixa acidez e teor de água, o que encarece o produto final por necessitar de um pré-tratamento (refino da matéria-prima)^(2,4).

O processo de hidroesterificação para obtenção do biodiesel, surge com uma alternativa promissora, visto que pode ser realizado com matérias-primas brutas, ou seja, com alta acidez e umidade, sem interferir nos rendimentos em éster. Essa reação é realizada em duas etapas, onde primeiro ocorre a hidrólise do óleo com água, produzindo ácidos graxos e glicerina. Na segunda etapa, os ácidos graxos na presença de um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) são convertidos em ésteres (biodiesel) e água⁽⁴⁻⁶⁾.

A utilização da reação de hidroesterificação amplia as possibilidades de matérias-primas aplicadas na matriz energética brasileira, já que qualquer fonte de óleo pode ser utilizada sem a necessidade de tratamento, o que possibilita a inclusão de matérias-primas advindas da agricultura familiar e o reaproveitamento de resíduos industriais ou domésticos, como sebo bovino, óleo ou gordura de frango e óleo de fritura.

Sendo assim, este trabalho propõe o estudo da hidroesterificação do óleo bruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*) e do óleo de frango na produção do biodiesel.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Devido as atividades industriais utilizadas na civilização moderna, os níveis atmosféricos de CO₂ passou de 280 partes por milhão para 400 partes por milhão nos últimos 150 anos, onde a emissão dos gases do efeito estufa são os maiores responsáveis por esse aumento. Além disso, essas altas emissões são as principais responsáveis pela maior temperatura da Terra nos últimos anos⁽⁷⁾.

Com o esgotamento das reservas de petróleo e a crescente preocupação com as mudanças climáticas, a busca por energias renováveis tornou-se uma das prioridades da comunidade científica. Uma das maneiras encontradas para diminuir a dependência dos combustíveis fósseis, é a utilização dos combustíveis derivados em sua maior parte de fontes renováveis, os chamados biocombustíveis⁽⁸⁾.

2.1 Biocombustíveis

Com a crise do petróleo iniciada no final de 1973, muitos países importadores deste tipo de combustível fóssil foram prejudicados devido ao alto preço do seu barril, entre eles o Brasil^(2,9).

O governo brasileiro, em busca de fontes alternativas aos combustíveis fósseis, criou em 1975 o PROÁLCOOL (Programa Nacional do Álcool), incentivando a produção e uso do biocombustível como alternativa a diminuição do uso da gasolina derivada de petróleo⁽¹⁰⁾.

O Brasil foi pioneiro no uso do etanol combustível, entretanto, ainda não havia alternativas para os veículos de grande porte, como os caminhões e ônibus movidos em grande parte por diesel. Considerando esse aspecto, em 1983, o Governo Federal lançou o Programa de Óleos Vegetais (OVEG), responsável por testar o uso de biodiesel puro e misturas de biodiesel e diesel de diferentes proporções em veículos de motores a diesel. Embora a viabilidade técnica tenha sido comprovada, os altos custos de produção do biodiesel na época fizeram o Brasil abandonar sua produção por um tempo^(2,11).

O Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação lançou em 2005 o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que prevê a produção de combustíveis a partir de fontes renováveis, como óleos e gorduras residuais^(9,12,13). A adição de 2% de biodiesel ao diesel passou a ser obrigatória no Brasil a partir de janeiro de 2008 sendo essa adição aumentada com o passar do tempo. Em julho de 2008, essa adição passou para 3%, 4% em julho de 2009, 5% em janeiro de 2010, 6% em julho de 2014 e 7% em novembro de 2014⁽¹⁴⁾.

Atualmente, a Resolução nº 11 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), determina a adição de 8% de biodiesel ao óleo diesel comercial, com previsão de aumento para 10% em março de 2019⁽¹⁴⁾.

2.2 Biodiesel

Em 1898, Rudolf Diesel apresentou na Feira Mundial de Paris um dos primeiros trabalhos relacionados com combustíveis de óleo vegetal. No trabalho, Diesel propôs um motor abastecido com óleo de amendoim cuja eficiência era maior que a dos motores a vapor utilizados na época^(15,16).

A utilização direta do óleo *in natura* pode causar danos aos motores de ciclo diesel como a ocorrência de depósitos de carbono, obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores, diluição parcial do combustível no lubrificante e comprometimento da durabilidade do motor, uma vez que eles apresentam alta viscosidade, logo torna-se necessário que o óleo (triacilglicerídeo) seja convertido em éster (biodiesel)^(2,15,17).

O biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzidos a partir das reações de transesterificação de triglicerídeos ou esterificação de matérias graxas de gorduras de origem vegetal ou animal, ou ainda de óleo residual⁽³⁾.

As vantagens do biodiesel em comparação ao diesel fóssil deve-se ao fato dele ser derivado de matérias-primas renováveis, como óleos vegetais e gordura vegetal ou animal, logo independe dos combustíveis derivados de petróleo, que muitas vezes são poluentes e apontados como geradores dos gases causadores do efeito estufa^(13,16,18).

O processo mais comumente utilizado na produção de biodiesel é a reação de transesterificação com catálise homogênea básica, porém, para um bom rendimento da reação, são necessários óleos refinados ou óleos que apresentem índice de acidez abaixo de 2 mg KOH/g e teor de água inferior a 0,1% m/m. Valores acima podem acarretar em reações secundárias e diminuir a conversão em ésteres⁽¹⁹⁾.

2.2.1 Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação para produção de biodiesel, ocorre na presença de um álcool de cadeia curta (etanol ou metanol) utilizado em excesso e um catalisador, que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático, de caráter básico e ácido, ou ainda em meio não catalítico, porém com altas condições de temperatura e pressão^(16,20,21).

Nessa reação, 1 mol de triacilglicerídeos (óleo) reage com 3 mol de álcool, formando 3 mol de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e 1 mol de glicerol, conforme pode ser observado na **Figura 1**. Devido ao caráter reversível da reação, normalmente emprega-se excesso de álcool para que a reação ocorra no sentido de maior formação do biodiesel⁽²²⁻²⁴⁾.

O biodiesel produzido pelo processo de transesterificação, também conhecido como alcoólise de triacilgliceróis de origem vegetal ou animal, produz uma mistura de ésteres de ácidos graxos, cuja estrutura molecular apresenta semelhança as propriedades físico-químicas do óleo diesel⁽¹⁶⁾. O processo de transesterificação consiste em uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, onde os monoacilgliceróis e os diacilgliceróis são os componentes intermediários^(16,25), conforme pode ser observado na **Figura 1**.

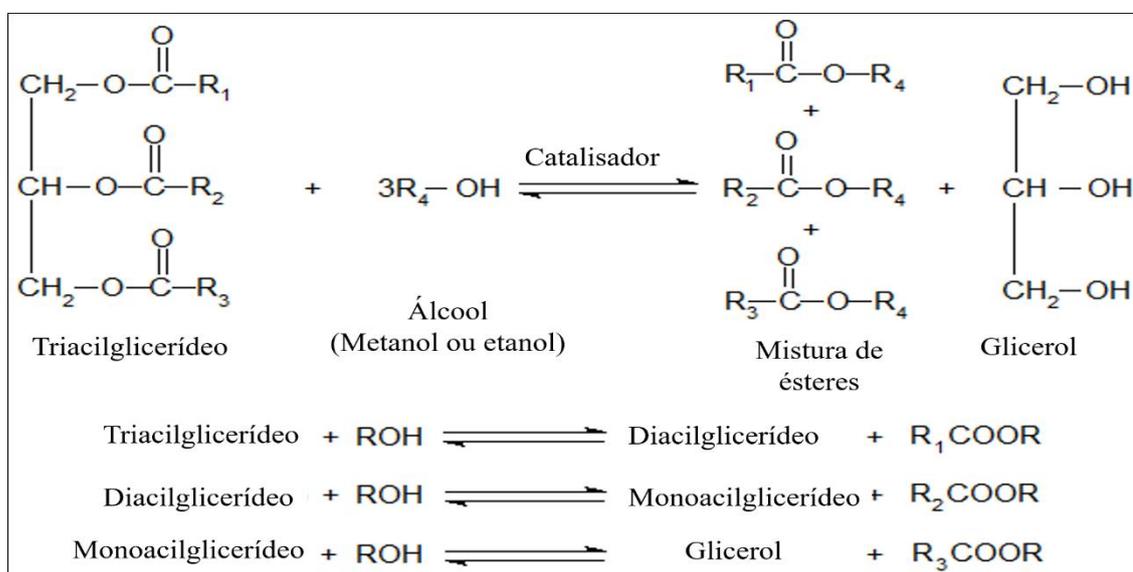


Figura 1 - Reação de Transesterificação

Fonte: Adaptado de TARIQ; ALI; KHALID (2012)⁽²⁵⁾

Existem diversos fatores que podem afetar a conversão da reação de transesterificação, em especial, fatores atribuídos a quatro grupos: composição e qualidade da matéria-prima, condições do meio reacional (como razão molar, tipo e concentração do catalisador:solvente), condições externas da reação (como temperatura, tempo reacional e agitação) e impurezas (como, por exemplo, altas concentrações de água e ácidos graxos livres (AGL))^(22,24,25).

Conforme dito anteriormente, as reação de transesterificação podem ser realizadas utilizando catalisadores homogêneos, heterogêneos, enzimáticos ou ainda em meio não catalítico. Cada processo apresenta vantagens e desvantagens, conforme pode ser observado na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Diferentes tipos de catálises para a transesterificação

Tipo de catálise	Especificações		Condições reacionais	Etapa de Purificação
	Vantagens	Desvantagens		
Homogênea Básica	Processo difundido na literatura, método convencional	Matérias-primas: baixa acidez (2 mg KOH/g) e teor de água (inferior a 0,1% m/m)	Tempo: 30 a 120 minutos	Necessária a etapa de lavagem do biodiesel
	Catalisadores de baixo custo (KOH e NaOH)	Altas concentrações de AGL podem reagir com o catalisador e formar sabão		Não é possível o reuso do catalisador
	Curto tempo reacional	A presença de água pode realizar a hidrólise do éster em AGL	1% a 2 % m/m de catalisador	Glicerol pode conter contaminantes do catalisador
		Matérias-primas refinadas apresentam maior custo	Temperatura em torno de 60 °	Formação de sabão pode dificultar a separação das fases (éster/glicerol)
Homogênea Ácida	Catalisador de baixo custo (HCl e H ₂ SO ₄)	Maior tempo reacional que a catálise homogênea básica	Tempo: 60 a 180 minutos	Necessária a etapa de lavagem do biodiesel
	Matérias-primas com alta acidez podem ser utilizadas	Catalisador ácido pode corroer equipamentos		Não é possível o reuso do catalisador
	AGL presentes podem ser esterificados	Presença de água pode favorecer a hidrólise, diminuindo a conversão em éster	Pode ser necessária maiores condições de temperatura e pressão	Glicerol pode conter contaminantes do catalisador

Continuação Tabela 1 - Diferentes tipos de catálises para a transesterificação

Tipo de catálise	Especificações		Condições reacionais	Etapa de Purificação
	Vantagens	Desvantagens		
Enzimática	Matérias-primas com alta acidez podem ser utilizadas	Alto custo dos catalisadores	Tempo: 8 a 72 horas	Necessária a separação do catalisador, porém ele pode ser reutilizado
	AGL presentes podem ser esterificados	Longos tempos reacionais		
		Escolha de enzimas capazes de suportar acidez, temperatura e a possível presença de água	Temperatura irá depender da condição ótima da enzima	
Heterogêneo Ácido ou básico	Catalisador pode se adequar as necessidades da matéria-prima	Condições elevadas de temperatura e pressão	Tempo, temperatura semelhantes aos catalisadores homogêneos	Necessária a separação do catalisador, porém ele pode ser reutilizado
	Reuso do catalisador	Catalisador muitas vezes apresenta maior custo que os homogêneos		
Não-catalítico (sub ou supercrítico)	Matérias-primas com alta acidez podem ser utilizadas	Altas condições de temperatura e pressão, o que pode aumentar o gasto energético	Temperatura: acima de 250 °C.	Não há catalisador a ser separado das fases
	Sem necessidade de catalisador			
	Menor tempo reacional			

Fonte: Elaborada pela autora

Os catalisadores são utilizados afim de acelerar as reações. A catálise é dita homogênea quando o catalisador está em solução com um dos reagentes da reação. O uso de catalisadores homogêneos apresenta como vantagem o baixo custo, já como desvantagem a dificuldade de separação do meio reacional, não é possível sua reutilização e algumas vezes podem ser mais tóxicos e corrosivos do que materiais heterogêneos^(16,24).

Com o uso das matérias-primas propostas neste trabalho, Bhatti e colaboradores avaliaram a síntese de biodiesel a partir da gordura de frango através da transesterificação homogênea ácida, obtendo-se um teor de éster metílico de 99,0 %. A reação foi conduzida a 50 °C durante 24 horas com razão molar gordura:metanol de 1:30 e 25 % m/v de ácido sulfúrico (H₂SO₄)⁽²⁶⁾. No mesmo estudo, também foi avaliado a conversão dos ésteres metílicos da gordura de frango, porém, utilizando a transesterificação homogênea básica, a reação foi conduzida a 30 °C durante 1 hora porém com 1 % m/m de hidróxido de potássio (KOH), convertendo-se 88,1 % de éster metílico⁽²⁶⁾.

Hoque também realizou a produção do éster metílico de gordura de frango utilizando 1,25 % m/m de KOH, com temperatura de 65 °C e razão molar 1:6 durante duas horas, obtendo-se uma conversão de 89,2 % de éster⁽²⁷⁾.

Na catálise heterogênea o catalisador encontra-se em uma fase diferente dos reagentes utilizados. Nesse tipo de reação, normalmente utiliza-se catalisador sólido e reagentes líquidos. Uma das maiores vantagens da utilização de catalisadores heterogêneos é a seu reuso em reações futuras, além disso os catalisadores podem ser sintetizados com diferentes estruturas, tamanho de poros e hidrofobicidade, dependendo da polaridade dos reagentes⁽²⁸⁾. Como desvantagem, na catálise heterogênea são necessárias condições reacionais elevadas, como altas temperaturas e pressão^(29,30).

As reações ainda podem ser realizadas utilizando enzimas, que são catalisadores biológicos de alta eficiência, uma vez que possuem alto grau de especificidade pelos substratos desejados acelerando as reações. Os catalisadores enzimáticos mais utilizados são as lipases isoladas ou imobilizadas. Essas lipases são encontradas em diversos animais, plantas e microrganismos, elas apresentam atividade catalítica em uma faixa de pH de 4 a 9 e catalisam em temperatura ambiente até aproximadamente 70 °C. A maior vantagem das enzimas, é que elas são biodegradáveis, tornando-se menos poluente do que os catalisadores químicos, porém para maiores conversões, são necessários maiores tempos reacionais, além de possuírem maior custo quando comparado aos demais catalisadores e podem desativar, ou seja, perder sua atividade catalítica^(4,31).

Por último, as reações de transesterificação ainda podem ser realizadas em meio não-catalítico, ou seja, em condição subcrítica (acima de 250 °C) ou supercrítica (acima de 300 °C) com altas temperaturas e pressão.

Como exemplo desta aplicação, Diaz e colaboradores realizaram a transesterificação de óleo de macaúba e atingiu 78,5 % de conversão em éster metílico, trabalhando com temperatura de 375 °C e 69,6 % de éster etílico aos 325 °C⁽³²⁾.

Marulanda e demais pesquisadores avaliaram a síntese de biodiesel a partir de gordura de frango através da transesterificação com metanol supercrítico. Nesse estudo a conversão em éster metílico foi de 88,0 % após 6 min com temperatura de 400 °C e razão molar óleo:metanol de 1:6⁽³³⁻³⁵⁾.

2.2.2 Reação de Esterificação

Outra maneira de obter o biodiesel é pela reação de esterificação, na qual um ácido graxo reage com o álcool, também na presença de catalisador, dando origem a ésteres de ácidos graxos⁽²⁸⁾. A escolha pela transesterificação ou esterificação é definida pelas características da matéria-prima, principalmente no que se refere a % AGL (porcentagem de ácidos graxos livres)⁽³⁶⁾.

Esse tipo de reação é aconselhável quando a matéria-prima a ser utilizada na produção de biodiesel, apresente teores de ácidos graxos livres superiores a 40 mg KOH/g, porém com baixo teor de água⁽²²⁾.

Quando comparada à reação de transesterificação, a reação de esterificação possui a vantagem de ocorrer de forma mais rápida, visto que é realizada em uma única etapa, já a transesterificação é realizada em três etapas consecutivas, com formação de intermediários.

Com este processo, Souza e colaboradores realizou a esterificação etílica de óleo da polpa da macaúba, obtendo-se um teor de éster de 93,9 %. Nesse trabalho foi realizado planejamento fatorial, onde a condição ótima foi utilizando 1,3 % de ácido sulfúrico como catalisador ácido, temperatura 114 °C e razão molar óleo:etanol de 1:3⁽³⁷⁾.

Muitas vezes a esterificação ácida é utilizada como uma forma de pré-tratamento da matéria-prima, para em seguida, ser realizada a transesterificação básica, assim os ácidos graxos são convertidos em ésteres monoalquílicos, como forma de minimizar reações secundárias, como por exemplo, a saponificação.

Machado avaliou a produção de biodiesel utilizando óleo da amêndoa da macaúba, para isso ele realizou a esterificação ácida com 2 % m/m de ácido sulfúrico, razão molar óleo:etanol

de 1:9 a 50 °C, afim de garantir a maior conversão em ésteres, em seguida realizou uma transesterificação homogênea básica com hidróxido de potássio, razão molar 1:6 e temperatura de 45 °C, obtendo-se um teor de éster etílico próximo a 100 %, no entanto a metodologia utilizada para avaliar o teor de éster, foi pela análise de RMN, método não oficial⁽³⁸⁾.

Teixeira utilizou a lipase comercial (*Lipozyme 435*) na esterificação de macaúba, com um rendimento reacional de 97,22 % de diminuição da acidez inicial da matéria-prima. O teor de ésteres metílicos final foi de 55 %⁽³⁹⁾.

Silveira também realizou um estudo da produção de biodiesel utilizando a esterificação, seguida de transesterificação. Nesse trabalho foi possível obter 97,8 % de éster metílico. A reação de esterificação foi conduzida a 82 °C durante 90 min com ácido sulfúrico, seguido da transesterificação alcalina com 2 % de hidróxido de potássio a 45 °C por uma hora⁽⁴⁰⁾.

Alptekin e colaboradores avaliaram a produção de biodiesel (éster metílico) utilizando óleo de frango. Nesse estudo primeiramente realizou-se um pré-tratamento (esterificação), seguido da transesterificação básica com hidróxido de potássio. Na etapa de esterificação utilizou-se razão molar óleo:metanol de 1:30, durante 60 minutos a 60 °C e 20 % de catalisador (H₂SO₄). A esterificação foi realizada duas vezes, para então seguir para a transesterificação alcalina com 1% de KOH e razão molar 1:6, obtendo-se uma conversão de aproximadamente 81 % de éster metílico⁽⁴¹⁾. Em um segundo estudo, Alptekin obteve-se 87,4 % de éster metílico, utilizando as mesmas condições na reação de esterificação, porém com uma transesterificação de quatro horas⁽⁴²⁾.

2.2.3 Transesterificação em Duas Etapas (TDSP)

Ainda é possível produzir biodiesel através do método de transesterificação em duas etapas, do inglês TDSP (*Transesterification double step process*). Desse modo, é realizado uma transesterificação homogênea básica, seguida de uma esterificação ácida. Assim, mesmo que haja a saponificação durante a transesterificação alcalina, os sabões formados são esterificados na presença do catalisador ácido, podendo assim aumentar a conversão em ésteres⁽⁴³⁾.

Com a utilização do método TDSP, podem ser utilizadas matérias-primas de alta acidez, porém o alto teor de água ainda continua sendo um empecilho nos rendimentos reacionais, tornando-se necessário um pré-tratamento do óleo para retirada de água.

Guzatto e colaboradores realizaram a transesterificação em duas etapas para quatro óleos (girassol, linhaça, soja e OGR). As reações foram conduzidas a 65 °C durante quatro horas (duas horas para cada etapa). Ao final das reações, foi possível obter uma conversão em éster etílico

de 94 % para os biodieseis provenientes dos óleos de girassol e de linhaça, 92 % para óleo de soja e 84 % para o OGR^(43,44).

Samios e demais pesquisadores também avaliaram a produção de biodiesel de girassol e de linhaça utilizando o método TDSP com as mesmas condições reacionais. Neste estudo a conversão em ésteres metílicos foi superior a 97 %⁽⁴³⁾.

2.2.4 Reação de Hidroesterificação

Muitos estudos estão sendo desenvolvidos com o intuito de se conseguir uma redução de custos operacionais através da otimização dos processos de produção de biodiesel, um exemplo seria o uso de processos contínuos e a utilização de óleos brutos ou residuais, as chamadas matérias-primas de baixa qualidade, que podem reduzir significativamente os custos de produção^(1,45).

Em busca de métodos alternativos visando o biodiesel, a utilização da reação de hidroesterificação surge como um processo promissor aos meios convencionais de produção, visto que pode ser realizada com o uso de matérias-primas de baixa qualidade, em especial, óleos brutos que apresentam alto índice de acidez e umidade. Esse processo permite o uso de matéria-prima graxa (gordura animal, óleo vegetal, óleo de fritura, borras ácidas de refino de óleos vegetais, entre outros), que serão transformadas em biodiesel independente da acidez e umidade que possuem^(4,5,30,45,46).

A reação de hidroesterificação é um processo realizado em duas etapas, hidrólise seguida de esterificação. A hidrólise consiste em uma reação química entre a gordura ou o óleo e a água, gerando-se glicerina e ácidos graxos, conforme pode ser observado na **Figura 2**.

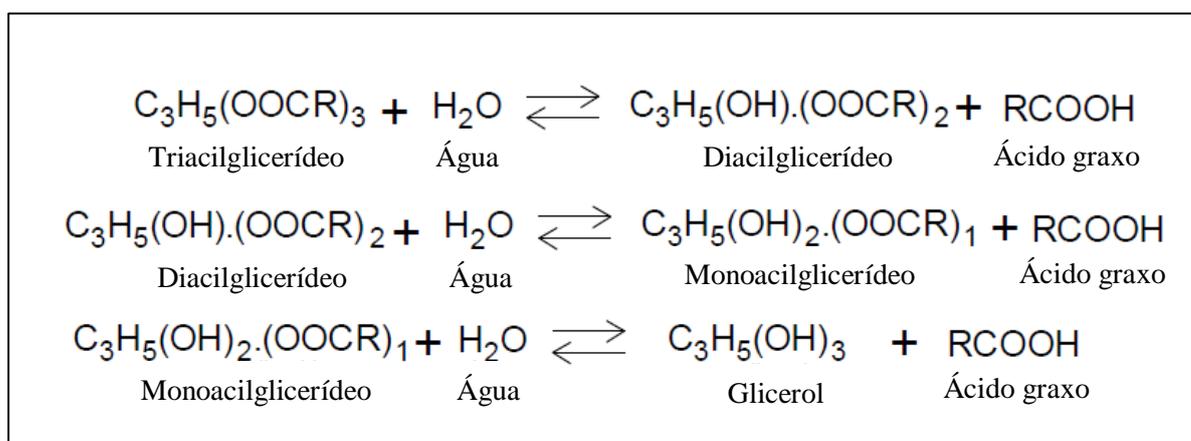


Figura 2 - Reação de hidrólise de um triacilglicerídeo com água
 Fonte: Adaptado de Dos Santos, 2016⁽⁴⁷⁾

Assim como na transesterificação, a hidrólise é realizada em três etapas consecutivas, com formação de intermediários. Na primeira etapa, os triacilglicerídeos são hidrolisados em diacilglicerídeos e ácido graxo, na segunda etapa, os diacilglicerídeos são convertidos em monoacilglicerídeos e ácido graxo e na terceira etapa, os monoacilglicerídeos são então hidrolisados, formando glicerol e ácido graxo. A quantidade de ácidos graxos livres é a somatória dos três ácidos graxos produzidos.

Na segunda etapa reacional ocorre a esterificação dos ácidos graxos, obtidos anteriormente (processo de hidrólise), com a produção de biodiesel (éster) e água como subproduto, na presença de um álcool de cadeia curta e catalisador^(4,5), como exemplificado na **Figura 3**. Nesta reação, o ácido carboxílico protonado facilita o ataque nucleofílico do álcool à carbonila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre um rearranjo, ocorrendo a perda de uma molécula de água e resultando no éster.

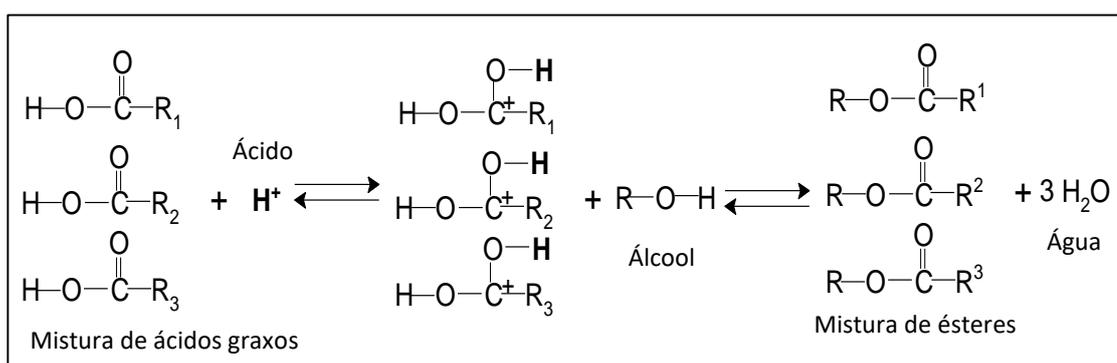


Figura 3 - Reação de esterificação do ácido graxo com álcool produzindo éster

Fonte: Adaptado de Dos Santos, 2016⁽⁴⁷⁾

As reações de hidrólise e esterificação, podem ser catalisadas assim como as reações de transesterificação apresentadas anteriormente, ou seja, podem ser realizadas na presença de catalisadores homogêneos, heterogêneos ou enzimas, porém, novos estudos propõem reações em sistemas não-catalíticos, ou seja, em condições sub ou supercríticas, uma vez que os catalisadores podem agir como contaminantes dos produtos finais, aumentar os tempos reacionais, dificultar a separação das fases e encarecer os custos de produção⁽⁵⁾.

As reações de hidrólise (primeira etapa da hidroesterificação), em condição subcrítica ocorrem entre 250 e 373 °C e pressão aproximada de 50 atm, enquanto em meio supercrítico, as temperaturas são superiores à 374 °C, podendo atingir uma pressão de até 218 atm⁽⁴⁸⁾.

Nessas condições, a água (reagente na hidrólise) se assemelha a um solvente orgânico à temperatura ambiente, onde sua densidade, solubilidade e constante dielétrica são alteradas,

logo, a polaridade da água diminui, devido a redução da constante dielétrica, tornando-se mais fácil a homogeneização do óleo e água^(5,32,48).

Diferentemente do processo de refino realizado em óleos e gorduras visando a reação de transesterificação, a hidrólise aumenta a acidez, gerando uma alta conversão em ácidos graxos⁽⁵⁾.

Além da vantagem da utilização de matérias-primas de baixa qualidade, outro fator que deve ser levado em consideração é a obtenção de co-produtos com maior grau de pureza, como por exemplo, a glicerina, a qual no processo de hidroesterificação estará isenta de sais inorgânicos, álcool e outros contaminantes advindos do processo produtivo^(5,45,49).

Na reação de esterificação obtém-se biodiesel e água, uma forma de diminuir custos e tornar o processo mais eficiente, seria a reutilização da água obtida em uma posterior reação de hidrólise. Assim como a glicerina, o biodiesel possui alto grau de pureza, não necessitando do processo de lavagem, comumente realizado no processo de transesterificação^(30,50).

Aguieiras e colaboradores realizaram o estudo da hidroesterificação de óleo de macaúba, porém, utilizando um biocatalisador na reação de hidrólise e na esterificação e obteve um teor de éster etílico de 95,9 % após seis horas de hidrólise e oito horas de esterificação⁽⁴⁾.

Cárdenas utilizou o óleo da polpa de macaúba na reação de hidroesterificação utilizando dois catalisadores heterogêneos, uma enzima comercial (zeólita) e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5). Foi possível obter a conversão de 83,62 % de ácidos graxos na hidrólise, seguido de 90,1 % de éster metílico para a utilização da zeólita tanto na reação de hidrólise, como na esterificação. Já com a nióbia fosfatada, houve uma conversão de 85,04 % de ácidos graxos e 93,5 % de éster metílico⁽³⁰⁾.

2.3 Biodiesel: Impactos sociais, ambientais e econômicos

A substituição do diesel mineral pelo biodiesel, geram impactos ambientais, sociais e econômicos significativamente positivos, tanto na redução de emissões dos gases do Efeito Estufa e outros materiais particulados, como na utilização de resíduos para a produção do biodiesel (sebo bovino, óleo de fritura, óleo ou gordura de frango) ou ainda, por ações desenvolvidas e aplicadas pelo governo, afim de desenvolver à cadeia de produção desse biocombustível através da agricultura familiar^(9,13,51,52).

Comparado ao óleo diesel, a combustão do biodiesel elimina a emissão de dióxido de enxofre (SO_2); diminui a emissão da fuligem em 60%; monóxido de carbono (CO) em 44%; hidrocarbonetos, redução de 50-68% e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), redução

de 80-90%. Outro parâmetro apontado é a menor emissão de gás carbônico (CO₂), desde a produção agrícola até à queima do biocombustível no motor, sendo de 15,7% menor utilizando B20 (20% de biodiesel no diesel) e 78,5% para B100 do que quando utilizado o diesel. Porém, a emissão de alguns gases é maior durante a combustão do biodiesel, como a de óxidos de nitrogênio (NO_x), cuja liberação aumenta em 2,6% na mistura B20 e em 13% no B100^(10,11,17,21,53).

Segundo estudo realizado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, com a utilização do biodiesel nos anos de 2008 a 2013, aproximadamente 22 milhões de toneladas de emissão de CO₂ foram evitados. Esse número seria equivalente ao plantio de 158 milhões de árvores, logo com a utilização da maiores quantidade de biodiesel as emissões seriam ainda menores⁽⁵¹⁾.

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) prevê a produção do biocombustível através de 3 diretrizes principais, implantar um programa sustentável, promovendo a inclusão social, através do desenvolvimento regional e geração de emprego e renda; garantir preço competitivo aos combustíveis fósseis; e produzir através de diferentes fontes de óleo, afim de fortalecer as potencialidades regionais^(9,14).

Para que o biodiesel seja viável economicamente, ele deve ser produzido a partir de matérias-primas com grande abundância no país e que apresentem baixo custo, visto que a matéria-prima é responsável pelo maior custo no processo de obtenção do biocombustível^(2,52).

Segundo a Lei nº 13.033, as matérias-primas para a produção de biodiesel devem ser preferencialmente produzidas pela agricultura familiar⁽⁵⁴⁾. Afim de incentivar o comércio de oleaginosas da agricultura familiar, além do selo social o produtor pode conseguir uma redução de 68 % das taxas fiscais e aumentar esse valor para até 100 % quando adquire óleo das palmeiras nativas do Norte e Nordeste brasileira⁽²⁾.

2.4 Matérias-Primas Oleaginosas

O Brasil possui grande diversidade climática, estando apto a produzir inúmeras oleaginosas com potencial para a produção de biodiesel, podendo diminuir os custos de produção quando utilizadas matérias-primas brutas ou ainda resíduos industriais e domésticos^(2,26).

Em 2017, o Brasil produziu aproximadamente 4 milhões de metros cúbicos de biodiesel, onde a região Centro-oeste e Sul se destacam como os maiores produtores do biocombustível⁽³⁾, entretanto, essa ainda não é a capacidade máxima de produção do país, uma vez que o Brasil

possui uma grande extensão territorial, onde essa área poderia ser aumentada, sem interferir nas regiões de pastagem ou de cultivos alimentares⁽²⁾.

Dentre as matérias-primas mais utilizadas na matriz energética brasileira, a soja é a principal fonte de óleo, seguido pela gordura bovina (sebo) e o óleo de fritura, como pode ser observado na **Figura 4**.

O uso de óleos considerados de baixa qualidade, ou seja, com alto índice de acidez e umidade, possibilita a inclusão de diferentes oleaginosas, ampliando as opções de matérias-primas na matriz energética brasileira e fornece selo social aos produtores que compram essa matéria-prima advinda de pequenos produtores⁽¹¹⁾. Além das vantagens citadas da utilização de matérias-primas de baixa qualidade, o uso de resíduos domésticos e industriais, torna-se necessário, pois quando descartados indevidamente poluem o meio ambiente.

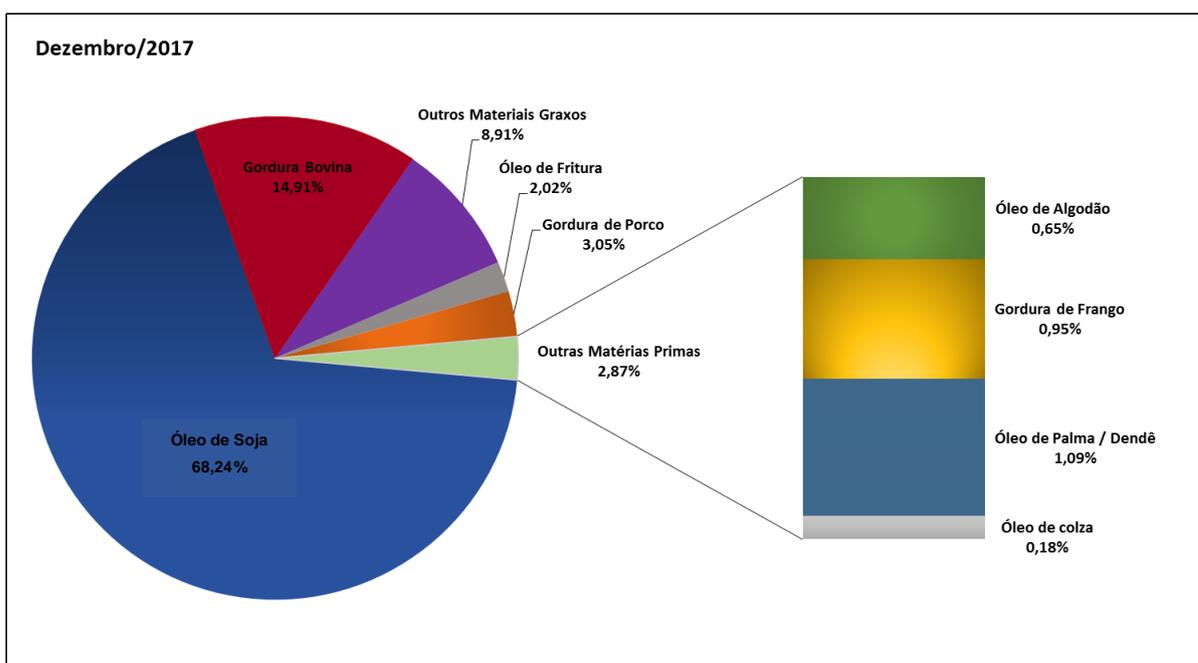


Figura 4 - Perfil nacional das matérias-primas para produção de biodiesel.

Nota: Outros materiais graxos: mistura de matérias-primas tradicionais em tanque e reprocessamento de subprodutos gerados na produção de biodiesel.

Fonte: ANP (2018)⁽³⁾

O uso destas matérias-primas representa um menor custo de produção, já que cerca de 70 a 80% do custo de produção do biodiesel é devido ao custo da matéria-prima, logo o processo de hidroesterificação permite um menor custo, uma vez que pode ser realizada com óleos brutos sem qualquer refino ou tratamento prévio ou ainda resíduos domésticos e/ou industriais, como o OGR (óleo ou gordura residual) proveniente dos processos de fritura dos alimentos ou o óleo de frango, provenientes das vísceras advindos de abatedouros de frangos^(4,16,30,55,56).

Para condução da pesquisa, optou-se por trabalhar com duas matérias-primas que podem ser consideradas de baixa qualidade, são elas, o óleo de frango e o óleo bruto de macaúba. Sendo a primeira um resíduo da indústria de alimentos sem valor comercial e a segunda uma oleaginosa com grande potencial de óleo e que pode ser adquirida da agricultura familiar.

2.4.1 Óleo de Frango

De acordo com Alptekin e colaboradores, o óleo de frango pode ser considerado uma matéria-prima de baixo custo para a produção de biodiesel, quando comparada aos óleos vegetais de alta qualidade⁽⁴²⁾. Além disso, a poluição causada pelos resíduos industriais provenientes das indústrias de carne, aumenta de acordo com a geração desses resíduos, uma vez que não há um mercado para essa matéria-prima^(41,57).

Normalmente as matérias-primas provenientes de animais, são chamadas de gordura ou sebo, pois são sólidas a temperatura ambiente devido à grande quantidade de ácidos graxos saturados presentes em suas moléculas, como por exemplo, o ácido esteárico (C18:0). No entanto, denomina-se óleo de frango, uma vez que esta matéria-prima apresenta características composicionais semelhantes ao óleo de soja, com baixos teores de ácidos graxos saturados, o que faz com que o óleo de frango seja líquido a temperatura ambiente⁽⁵⁸⁾.

Segundo dados publicados no Relatório anual da ABPA (Associação Brasileira de Proteína Animal) de 2017, referentes ao ano de 2016, o Brasil produziu 12,90 milhões de toneladas de carne de frango, onde 66 % foi destinado ao mercado interno e 34 % para exportações⁽⁵⁹⁾.

É chamada gordura de frango quando o triacilglicerídeo é extraído apenas da pele do frango. A gordura é sólida a temperatura ambiente⁽⁶⁰⁾.

O óleo de frango é obtido através do processamento das partes não comestíveis do frango (vísceras) que correspondem a aproximadamente 7,3 % da massa do frango, além das vísceras, algumas indústrias também processam penas, sangue e miudezas que não vão para o comércio alimentício, logo é possível ter uma noção de quanto resíduo de frango é produzido anualmente no Brasil e que muitas vezes são incorretamente descartados^(38,41,58,60).

Na **Figura 5** é possível observar a presença de abatedouros espalhados pelo país, logo tal óleo poderia atender a demanda de matéria-prima de boa parte do território nacional.

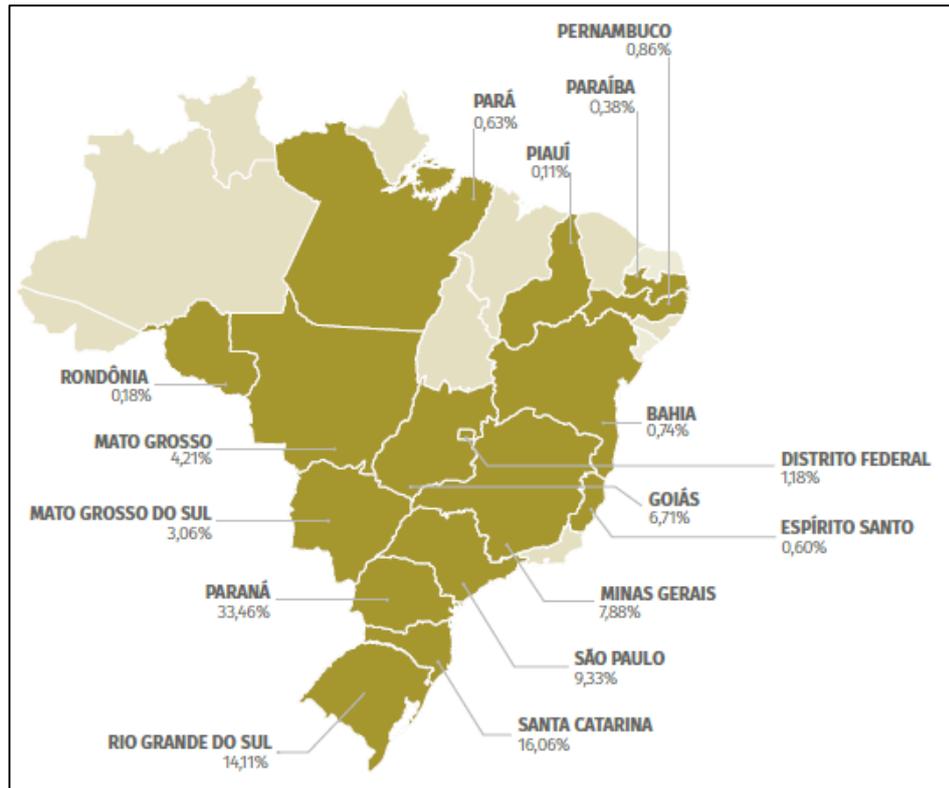


Figura 5 - Distribuição dos abatedouros de frango no Brasil
Fonte: Relatório Anual da ABPA⁽⁵⁹⁾

2.4.2 Óleo bruto de macaúba

A macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma palmeira nativa da América do Sul, encontrada em florestas tropicais. No Brasil, ela pode ser encontrada no Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais e Goiás, normalmente cultivadas em regiões de cerrado^(4,32,61,62).

A macaúba ainda pode receber outras denominações dependendo da região em que se encontra, como por exemplo, bocaiúva, mocajá, macaiba, coco de espinhos, entre diversos outros^(30,32,50,63).

A palmeira é resistente à variações de temperatura e capaz de crescer em áreas com baixa precipitação, logo seu cultivo pode ser realizado em diversas áreas brasileiras, facilitando a agricultura familiar^(4,32,40).

Após o plantio, sua frutificação inicia-se depois do quarto ou quinto ano, atingindo uma alta produtividade, que pode chegar à uma produção em torno de 4000 a 6000 kg de óleo por hectare, composto majoritariamente por ácido oleico (C18:1) e palmítico (C16:0), sendo uma das matérias-primas de produtividade no Brasil⁽⁶²⁻⁶⁴⁾. A soja (*Glycine max*) é atualmente a principal fonte de óleo do Brasil, porém apresenta 3000 kg de óleo por hectare.

Além das vantagens citadas, novos estudos propõem o cultivo da macaúba em sistema de consórcio com grãos e leguminosas que podem ser utilizadas na alimentação ou na produção de biocombustíveis ou ainda em consórcios com áreas de pastagem, visto que a palmeira fornece sombra para os animais e matéria orgânica para o solo^(65,66).

Conforme pode ser observado na **Figura 6**, a macaúba é uma palmeira onde seu estipe pode atingir até 20 metros de altura, possui folhagem densa e é recoberta de espinhos, o que dificulta o ataque de pragas⁽⁶⁷⁾.

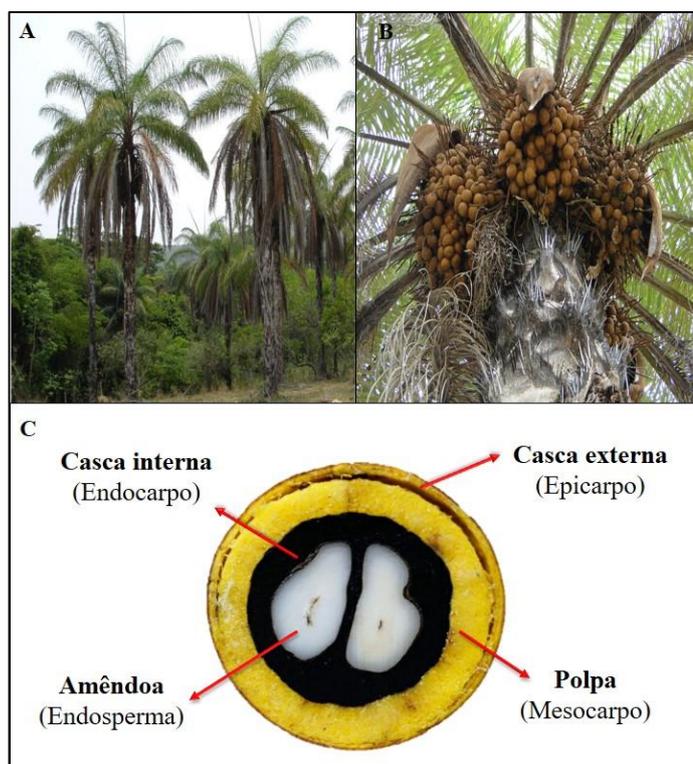


Figura 6 - A: Palmeira da macaúba, B: Cacho com frutos, C: Corte transversal do fruto
Fonte: Portal da Macaúba, modificada pela autora

O óleo de macaúba pode ser extraído de sua amêndoa e de sua polpa, o teor de óleo na polpa da macaúba varia de 40 a 70 %, já na amêndoa em torno de 50 % de óleo. Normalmente o óleo da semente da macaúba por ser mais nobre que o advindo de sua polpa, é utilizado em indústrias alimentícias, farmacêuticas e cosmética, enquanto que o da polpa pode ser utilizado na produção de biocombustíveis^(30,32).

O óleo da polpa da macaúba não é comestível, logo, não interfere na indústria de alimentos, tornando-se uma boa opção de matéria-prima, visto que um dos maiores obstáculos para a produção do biodiesel através de óleos vegetais é devido a competição entre produzir alimentos ou energia.

Após a extração do óleo da polpa é possível utilizar a torta residual, uma vez que ainda pode apresentar uma pequena quantidade de lipídeos e proteínas que podem ser aproveitados na produção de ração animal⁽³⁰⁾.

2.5 Glicerina: Coproduto da produção de biodiesel

Durante as produções de biodiesel, seja por meio da reação de transesterificação ou hidroesterificação, é possível obter a glicerina, como um coproduto destas reações. A cada 3 mol de éster (biodiesel) produzido, 1 mol de glicerina bruta é gerada, o que representa aproximadamente 10 % v/v na massa total dos produtos^(68,69).

Segundo Quintella e colaboradores, a glicerina pode ser considerada um coproduto da reação, pois de modo geral, define-se como coproduto o que tem mercado para venda, subproduto o que pode ser vendido se compensar economicamente e resíduo o que é descartado e muitas vezes tem que ser tratado antes do descarte, gerando prejuízo^(22,36).

Sob o ponto de vista da pesquisa e desenvolvimento da cadeia do biodiesel, a reutilização da glicerina pode reduzir os impactos ambientais e maximizar os resultados da energia aplicada, mesmo sendo necessário realizar um pré-tratamento, sua venda pode agregar valor e constituir uma fonte de renda importante para os produtores agrícolas e industriais⁽⁶⁸⁾.

Somente em Janeiro de 2018, já foram produzidas 27,4 mil toneladas de glicerina, boa parte desse volume foram destinados para exportações⁽⁷⁰⁾, porém ela pode ser aproveitada em diferentes setores comerciais.

Com a alta demanda de biodiesel, houve um excesso na geração de glicerol bruto, que devido às impurezas presentes, tornam-se necessários processos de refinação que muitas vezes apresentam altos custos, porém indispensáveis para que a glicerina bruta possa ser utilizadas nas mesmas aplicações que o glicerol puro^(68,71). Logo, torna-se necessária a busca por métodos de purificação de baixo custo para para posterior utilização desse co-produto.

O glicerol pode ser utilizado como uma fonte de energia sustentável (**Figura 7**), seja na síntese de produtos químicos, na indústria de combustíveis para a geração de gás hidrogênio e também como aditivo de combustível para melhorar sua qualidade, no desenvolvimento de células de combustível, na pirólise e gaseificação, visando a produção de metanol e para tratamento de águas residuais^(22,68,69,71,72).

Tais métodos apresentam como vantagem a utilização da glicerina para síntese de novos produtos, porém ainda apresentam altos custos operacionais, o que muitas vezes pode inviabilizar sua produção.

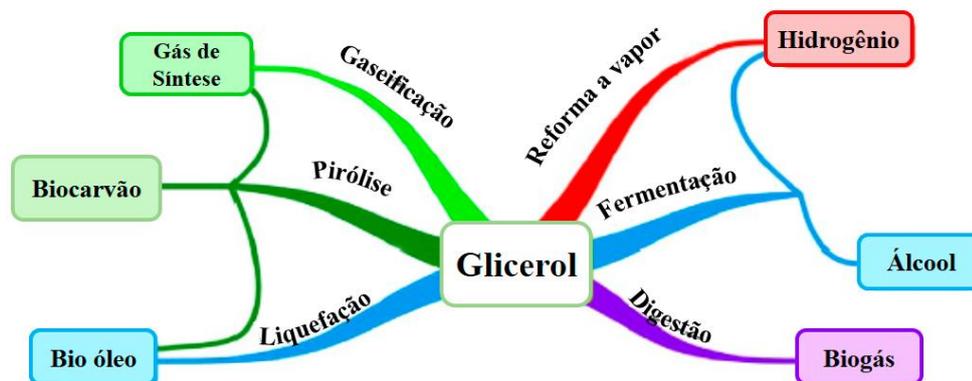


Figura 7 - Produtos obtidos através do aproveitamento do glicerol
Fonte: Modificado de He; McNutt; Yang (2017)⁽⁷¹⁾

O glicerol ainda pode ser utilizado na indústria farmacêutica e de cosmética, entretanto para tais aplicações, são necessárias maiores etapas de refino, devido à alta pureza requerida^(22,68,71).

Logo, o aproveitamento da glicerina pode gerar um mercado rentável, o que ajuda a viabilizar ainda mais a economia da produção dos biocombustíveis, porém são necessários maiores estudos na área, principalmente devido aos custos operacionais para realização dessas rotas de aproveitamento.

Conforme citado anteriormente, a glicerina obtida pela reação de hidroesterificação possui maior pureza que a advinda das rotas convencionais, já que é obtida na primeira etapa reacional, não entrando em contato com álcool e catalisadores que podem agir como contaminantes. Sendo assim, apresenta um menor custo de purificação para ser reaproveitada e gerar novos produtos^(5,45,49).

2.6 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 2014⁽³⁾.

A determinação dessas características físico-químicas são realizadas conforme as normas nacionais (NBR) da ABNT, e de normas internacionais americanas (ASTM) e europeias (EN). Na **Tabela 2** estão discriminados as análises necessárias para garantir a qualidade do biodiesel, além dos seus limites máximos ou mínimos.

A qualidade do biodiesel pode ser prejudicada devido a presença de contaminantes na matéria-prima, ou ainda que podem surgir durante o processo industrial e de estocagem. Além disso as estruturas moleculares dos ésteres constituintes do biodiesel, podem influenciar em alguns parâmetros, devido ao tamanho de suas cadeias e quantidades e posições das insaturações, essas variações podem ocorrer devido as diversas fontes de óleo que podem ser utilizadas⁽⁷³⁾.

Segundo Lôbo e colaboradores existem quatro grupos principais que devem ser analisados para avaliar a qualidade do biodiesel, são eles: 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 armazenamento⁽⁷³⁾.

Tabela 2 - Especificação do biodiesel segundo Resolução nº 45/2014

Parâmetros	Unidade	Limite
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20 °C	Kg/m ³	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0 a 6,0
Teor de Água, máx.	mg/Kg	200,0
Contaminação total, máx.	mg/Kg	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0
Teor de éster, mín.	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg/Kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/Kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/Kg	5
Fósforo, máx.	mg/Kg	10
Corrosividade ao cobre, máx.	-	1
Número de Cetano	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. *	°C	19
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Índice de iodo	g/100 g	Anotar
Estabilidade à oxidação	h	8

Fonte: ANP⁽³⁾, modificada pela autora.

* Nota: O ponto de entupimento de filtro a frio pode variar de acordo com o estado e clima, onde o máximo exigido é de 5 °C nos meses de maio a setembro para o Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, para demais estados admite-se 19 °C.

2.6.1 Aspecto

Análise preliminar do biodiesel onde é observado 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. Na ausência destes contaminantes, o biodiesel é classificado como límpido e isento de impurezas.

2.6.2 Massa Específica a 20 °C

A massa específica está diretamente ligada à estrutura de suas moléculas, ou seja, quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do éster, maior será sua massa específica, além disso esse valor decresce com o aumento do número de insaturações presentes na molécula. A presença de contaminantes, como álcool ou triacilgliceróis também podem influenciar na massa específica do éster^(24,73,74).

Torna-se necessária a análise da massa específica, uma vez que valores abaixo ou acima da massa específica determinada pela norma (850-900 Kg/m³) podem diminuir a eficiência da combustão. Valores acima podem aumentar a emissão de poluentes, enquanto que valores abaixo provocam perda de potência e aumento do consumo de combustível⁽⁷⁵⁾.

2.6.3 Viscosidade Cinemática a 40 °C

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e seu grau de saturação. Através dela é possível medir a resistência do biodiesel ao escoamento^(73,74).

Altos valores de viscosidade sugerem a existência de mono-, di- e triacilgliceróis não reagidos, o que diminui a combustão^(73,75). Uma viscosidade fora dos limites estabelecidos pode ocasionar perda da potência do motor^(22,74).

O biodiesel produzido a partir de gorduras animais, como o óleo de frango, normalmente apresenta uma alta viscosidade, o que pode diminuir a atomização do combustível, vaporização e afetar a combustão no motor, reduzindo assim a eficiência⁽²⁴⁾.

2.6.4 Teor de éster

A determinação do teor de éster é fundamental para avaliar a qualidade do biodiesel produzido, uma vez que o que não for éster, pode ser um contaminante da reação. 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⁽⁴⁷⁾.

2.6.5 Glicerina livre e total

Durante a produção de biodiesel seja pela reação de transesterificação ou pela hidroesterificação, obtêm-se glicerina como coproduto. Uma maneira de avaliar a eficiência da purificação dessas reações, é através das determinações de glicerina livre. Esse coproduto pode permanecer suspenso ou parcialmente solúvel no biodiesel, o que acarretaria danos ao motor, uma vez que podem formar depósitos e entupir os bicos injetores dos automóveis⁽⁷⁵⁾.

Além disso, na queima da glicerina emite-se aldeídos, que podem ocasionar prejuízos à saúde humana⁽⁷⁵⁾. Além da glicerina livre, ainda torna-se necessário a determinação da glicerina combinada, ou seja a somatória das quantidades de mono-, di- e triacilgliceróis. Tais componentes são encontrados quando ocorrem reações incompletas, logo tal parâmetro ainda pode ser utilizado para avaliar a conversão da reação de transesterificação/hidroesterificação⁽⁷³⁾.

Altas concentrações de mono-, di- e triacilglicerol podem aumentar a viscosidade do biodiesel, e conseqüentemente diminuir a eficácia da combustão, provocando a formação de depósitos no bicos injetores, pistões, válvulas e entupimento dos filtros^(73,75). Glicerina total é a soma da glicerina livre e a combinada.

2.6.6 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é a temperatura mínima em que pode ser observada a liberação de vapores em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável na presença de ar. Logo esse parâmetro está diretamente ligado com a segurança no armazenamento e transporte do combustível⁽⁷⁴⁾.

A presença de álcool não reagido ou em excesso na reação (metanol ou etanol) diminui o ponto de fulgor, logo tal determinação também pode ser realizada para avaliar a eficiência da purificação do biodiesel^(73,75). Segundo a Resolução ANP nº 45/2014⁽³⁾, quando o ponto de fulgor for maior que 130 °C, a análise de teor de metanol ou etanol pode ser dispensada.

2.6.7 Ponto de entupimento de filtro a frio

O ponto de entupimento de filtro a frio é a temperatura em que o combustível perde a filtrabilidade quando resfriado⁽⁷⁴⁾.

O biodiesel tende a solidificar-se parcialmente a baixas temperaturas (0 a 2 °C) e diminuir sua fluidez, o que pode ocasionar a interrupção do fornecimento do combustível ou o entupimento dos sistemas de filtração⁽⁷⁵⁾.

2.6.8 Teor de Água

O biodiesel precisa ser seco antes de ser armazenado, visto que uma pequena quantidade de água, pode acarretar na corrosão de peças metálicas e está relacionado à proliferação de microrganismos. Além disso, a água pode ocasionar a hidrólise do biodiesel em ácidos graxos livres, diminuindo o teor de éster e aumentando sua acidez⁽⁷³⁾.

2.6.9 Índice de acidez

Como dito anteriormente, a acidez pode acelerar a degradação do combustível e corroer as peças metálicas dos tanques de armazenamento. Logo, deve ser monitorada^(73,74).

2.6.10 Índice de Iodo

O índice de iodo está relacionado a quantidade de insaturações presente na molécula do éster, e pode variar de acordo com a matéria-prima utilizada na produção do biodiesel^(73,74).

Quanto maior o número de insaturações, mais susceptível está a molécula à sofrer degradação, seja ela térmica ou oxidativa, formando produtos insolúveis que podem ocasionar depósitos e entupimento do sistema de injeção do combustível no motor⁽⁷⁵⁾.

2.6.11 Estabilidade Oxidativa

Assim como o índice de iodo (2.6.10), a estabilidade oxidativa está diretamente ligada ao número de insaturações presentes no éster (biodiesel) e a posição em que estão essas ligações^(73,75,76).

Um biodiesel com baixa estabilidade oxidativa está mais susceptível a sofrer degradação térmica ou oxidativa, logo pode formar produtos insolúveis que podem entupir os sistemas de injeção de combustível no motor automotivo⁽⁷⁵⁾.

2.6.12 Teor de Metanol e Etanol

Como citado anteriormente, altas quantidades de álcool no biodiesel, podem reduzir o ponto de fulgor, além da lubricidade e do número de cetano, o que poderia ocasionar a corrosão de peças de alumínio e zinco e diminuir a segurança no armazenamento do combustível^(74,75).

2.6.13 Corrosividade ao Cobre

As matérias-primas (óleos vegetais) podem conter enxofre ou serem ácidas, quando essas características estão presentes também no biodiesel, elas podem ocasionar a corrosão das peças metálicas dos motores ou dos tanques de armazenamento do combustível, uma forma de avaliar a presença desses contaminantes, é através da análise de corrosividade ao cobre.

2.6.14 Contaminação Total

A contaminação total é a presença de substâncias insolúveis no combustível. Essas substâncias podem acarretar o entupimento dos filtros do automóvel⁽⁷³⁾.

2.6.15 Cinzas sulfatadas

O teor de cinzas sulfatadas pode indicar a presença de contaminantes inorgânicos no biodiesel, sendo assim também pode ser utilizado para avaliar a eficiência da purificação do biocombustível. Esses contaminantes muitas vezes são advindos da utilização de catalisadores (sódio e potássio) nas reações de transesterificação ou hidroesterificação ou da não realização da degomagem do óleo (fósforo)⁽⁷³⁾.

Altos teores de cinzas sulfatadas podem acarretar na formação de depósitos nos bicos injetores, pistões e válvulas, afetando o desempenho e durabilidade do motor⁽⁷⁵⁾.

2.6.16 Sódio e potássio

A presença de sódio e potássio é resultado da purificação incompleta do biodiesel, quando utilizados catalisadores básicos. Nesse trabalho, não será utilizado catalisadores contendo sódio ou potássio durante as reações de hidrólise e esterificação.

2.6.17 Número de Cetano

O número de cetano é um indicativo do tempo de atraso da ignição do combustível para motores do ciclo Diesel, refletindo a qualidade da ignição. Quanto maior o número de cetano, menor o tempo de ignição, assim um combustível que apresenta alto número de cetano deve inflamar-se com mais facilidade, tornando uma combustão mais eficiente^(22,73,75).

Quando comprado ao óleo diesel puro, o biodiesel geralmente possui um número de cetano mais alto, já que apresenta uma maior porcentagem de oxigênio em sua composição. O número de cetano ainda está relacionado ao maior tamanho da cadeia carbônica e quantidade de saturações⁽⁷⁴⁾.

2.6.18 Teor de Fósforo e Enxofre

Tanto os óleos vegetais como animais podem apresentar fosfolipídios em sua constituição. A presença de altos teores de fósforo no combustível é indesejável, uma vez que estes podem ser adsorvidos pelo catalisador do automóvel degradando-o. Além disso, eles podem se aderir as válvulas, pistões e no sistema de injeção do automóvel diminuindo o desempenho e durabilidade dos motores⁽⁷⁵⁾.

Uma maneira de evitar os altos teores de fósforo é realizar a degomagem do óleo, ou seja um pré-tratamento que visa eliminar os contaminantes presentes na matéria-prima, como ceras, substâncias coloidais, íons metálicos e os fosfolipídios. A degomagem consiste na lavagem do biodiesel com água aquecida⁽⁷³⁾.

Assim como o fósforo, a presença de enxofre está associada à emissão de material particulado e à corrosão de partes do motor, além disso pode ocasionar danos à saúde (vias respiratórias).

2.6.19 Teor de Cálcio e Magnésio

O cálcio e o magnésio podem estar presentes nas matérias-primas, porém quando utilizados agentes secantes ($MgSO_4$ e CaO) durante o processo de purificação de biodiesel, esses teores podem ser aumentados.

Esses íons podem reagir com outros contaminantes, como por exemplo água e ácido graxo, formando sal de ácido graxo (sabão), que por sua vez, podem formar depósitos e causar o entupimento dos filtros e sistema de injeção prejudicando o desempenho do motor do automóvel^(73,75).

2.7 Planejamento Fatorial

O planejamento experimental é uma ferramenta capaz de estudar o efeito conjunto de vários fatores sobre uma variável resposta de interesse⁽⁷⁷⁾.

Uma das principais técnicas é o planejamento fatorial composto de k fatores ou variáveis, onde cada um deles pode estar presente em diferentes níveis, normalmente maior e menor (+1 e -1), assim torna-se possível determinar qual ou quais variáveis influenciam na resposta de interesse⁽⁷⁷⁻⁷⁹⁾.

Os planejamentos do tipo 2^k são os mais comuns, ou seja k variáveis serão analisadas em 2 níveis. Assim, serão executados ensaios de forma aleatórias afim de avaliar o efeito de cada variável no sistema e da interação entre essas variáveis.

Os níveis de um planejamento podem ser quantitativos ou qualitativos. Os dados experimentais obtidos são correlacionados através da equação matemática $Y = f(X)$, sendo X uma variável independente (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.

A **Tabela 3** discrimina as técnicas que podem ser utilizadas na realização de um planejamento experimental.

Tabela 3 - Principais técnicas utilizadas no planejamento experimental

Objetivo	Técnica
Triagem de variáveis (Acima de 5 variáveis)	Planejamentos fracionários
Avaliação da influência de variáveis (Até 4 variáveis)	Planejamentos fatoriais completos
Construção de modelos empíricos	Modelagem por mínimos quadrados

Fonte: Adaptado de BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS (2010)⁽⁷⁷⁾.

O principal objetivo do planejamento fatorial é extrair do sistema em estudo, o máximo de informação útil, realizando o mínimo de experimentos possíveis e assim determinar a interação entre as variáveis com base em princípios estatísticos^(77,78).

Afim de minimizar o número de experimentos, não há a necessidade de realizar réplicas, porém, para a estimativa do erro dos experimentos, devem ser realizadas réplicas no ponto central do planejamento (nível 0). Esse tipo de estudo é chamado de planejamento com pontos centrais⁽⁷⁹⁾.

Além das formas de planejamento já citadas, ainda é possível realizar o planejamento composto central (do inglês CCD- *Central composite design*). Nesse tipo de planejamento, além dos níveis +1, -1 e 0, adicionam-se experimentos nos níveis -1,68 e +1,68, assim torna-se possível obter a curvatura do plano. Com essa curvatura é possível verificar a existência de termos quadráticos no modelo de regressão proposto⁽⁷⁹⁾.

Com a utilização do planejamento composto central, podem ser testados quatro tipos de modelos de regressão:

- Termos lineares dos efeitos principais;
- Termos lineares e quadráticos dos efeitos principais;
- Termos lineares dos efeitos principais e de interação entre as variáveis e
- Termos lineares e quadráticos dos efeitos principais e de interações.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

Desenvolver e otimizar as melhores condições reacionais para produção de biodiesel por hidroesterificação utilizando as matérias-primas de baixa qualidade, óleo de frango e óleo bruto de macaúba. Por fim, caracterizar e avaliar a qualidade do biodiesel obtido segundo Resolução ANP nº 45.

3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os óleos a serem utilizados na reação de hidrólise para avaliar sua qualidade através dos ensaios de: índice de acidez, teor de água, índice de saponificação, índice de iodo, perfil composicional, massa específica a 20 °C e viscosidade cinemática a 40 °C;
- Otimizar as condições experimentais nas reações de hidrólise utilizando planejamento composto central rotacional (DCCR);
- Avaliar o rendimento da reação de hidrólise através da determinação de teor de ácidos graxos livres e estabelecer a melhor condição reacional;
- Produzir biodiesel metílico e etílico usando a reação de esterificação;
- Avaliar a qualidade do biodiesel produzido através das análises físico-químicas de determinação de massa específica a 20 °C, teor de ésteres, teor de água, teor de glicerol livre e total, teor de mono-, di- e triglicerídeos, índice de acidez, viscosidade cinemática a 40 °C e aspecto.

4 METODOLOGIA

4.1 Procedimento Geral

Primeiramente realizou-se a busca pelas matérias-primas de baixa qualidade e sua caracterização, através das análises de ácidos graxos livres (% AGL), teor de água, índice de saponificação, índice de iodo, massa específica a 20 °C e viscosidade a 40 °C, além da determinação dos seus perfis composicionais.

Em seguida, as reações de hidrólise dos óleos de frango e macaúba foram executadas separadamente de acordo com o planejamento fatorial estabelecido, seguido da esterificação do ácido graxo obtido na primeira etapa, visando a produção do biodiesel.

Por fim, o biodiesel foi caracterizado a fim de avaliar sua qualidade através das análises de aspecto, determinação de massa específica a 20 °C, teor de ésteres, teor de água, teor de glicerol livre e total, teor de mono-, di- e triglicerídeos, índice de acidez, viscosidade cinemática a 40 °C segundo resolução ANP nº 45 de 2014⁽³⁾.

Na **Figura 8** é possível observar um fluxograma contendo todas as etapas do trabalho, e nos itens seguintes as descrições detalhadas de todas as etapas utilizadas na condução do estudo.

4.2 Coleta e Armazenamento das Matérias-Primas

As reações de hidroesterificação foram realizadas com os óleos brutos de frango e macaúba para avaliar se eles podem ser considerados matérias-primas de baixa qualidade.

A **Tabela 4** relaciona as instituições que forneceram os óleos de frango e macaúba. As amostras foram armazenadas em frascos de polietileno, em ambiente com temperatura de 22 ± 2 °C sem exposição à luz.

Tabela 4 - Instituições fornecedoras dos óleos ou fruto

Matéria-Prima	Instituição/Empresa
Óleo de Frango	UFPR - Campus Palotina (Palotina - PR)
Óleo de Macaúba	UFLA - Campus Lavras (Lavras - MG)

Fonte: Elaborada pela autora

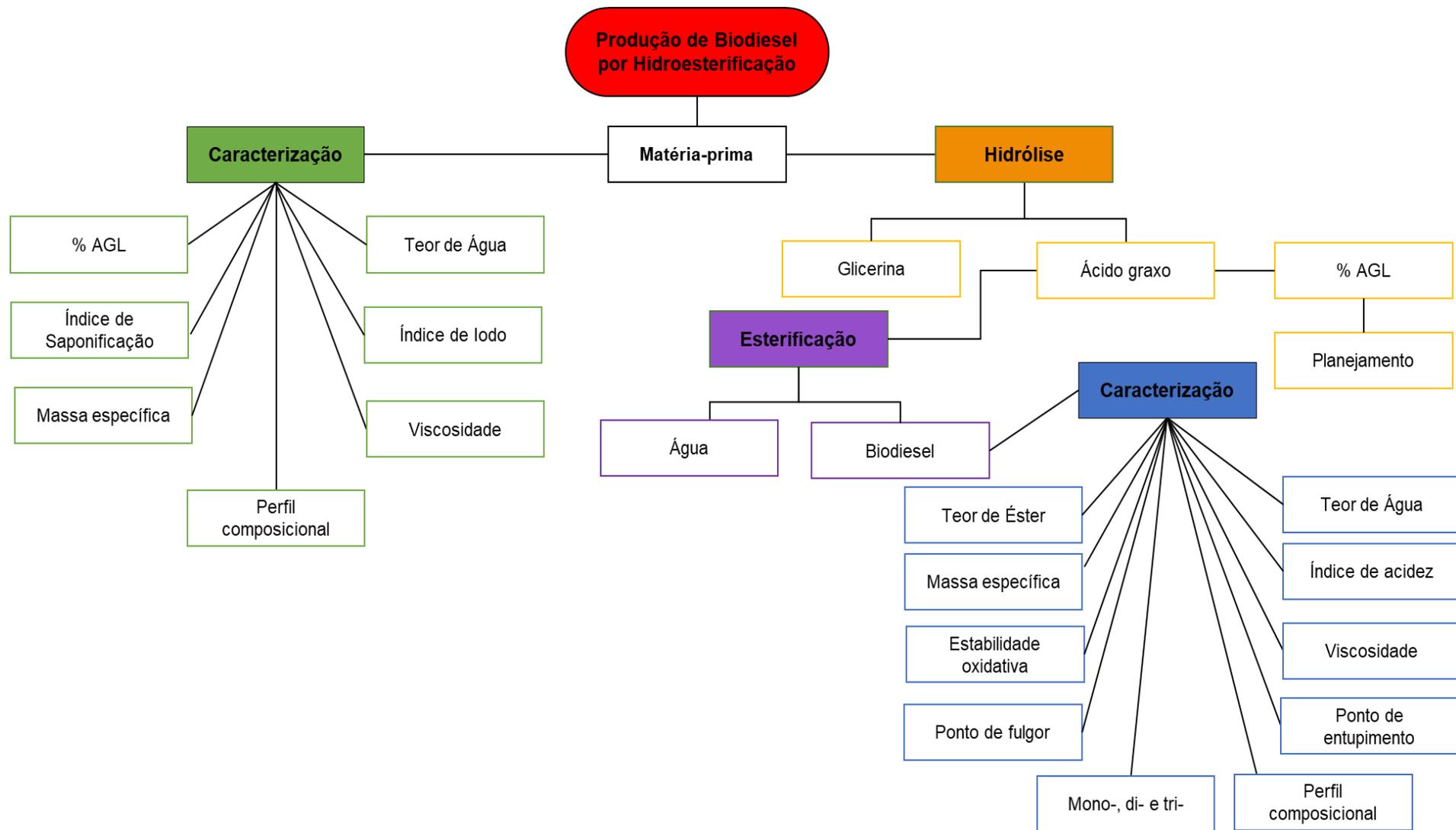


Figura 8 - Fluxograma geral da parte experimental da dissertação
Fonte: Elaborada pela autora

4.3 Características Físico-Químicas das Matérias-Primas

4.3.1 Perfil Composicional

O perfil composicional das matérias-primas (óleo de frango e macaúba), foram determinados conforme método ISO 12966-1:2014⁽⁸⁰⁾, onde torna-se necessária a realização da reação de transesterificação seguida de esterificação dos triglicerídeos em ésteres, para sua posterior identificação e quantificação.

Na transesterificação das matérias-primas, uma amostra de aproximadamente 50 mg de óleo foi transferida a um balão de 10 mL e adicionaram-se 2 mL de solução metanólica de NaOH 0,2 mol.L⁻¹ (Metanol - Sigma-Aldrich, Lote: SHBC0287V; NaOH - Labsynth, Lote: 179174). A solução foi aquecida até a sua ebulição em balão de fundo chato acoplado a um condensador de refluxo com agitação constante.

A reação permaneceu em refluxo por 5 minutos. Após, foi adicionado ao sistema à solução de fenolftaleína 1% e solução metanólica de H₂SO₄ (Química Moderna Lote:00757) até o desaparecimento da coloração rosa e mais 0,2 mL, em excesso.

A reação foi novamente levada ao sistema de refluxo, permanecendo em aquecimento por mais 5 minutos. Após o aquecimento, foram adicionados 4,0 mL de solução de NaCl 4% m/v (Labsynth, Lote: 186538) e 1,0 mL de isooctano (Panreac, Lote: 453419). Após separação das fases, recolheu-se a fase superior e analisou-a por cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização por chama (CG-DIC).

As condições cromatográficas da análise estão descritas na **Tabela 5**.

Tabela 5 - Condições cromatográficas para análise do perfil composicional por CG-DIC

Parâmetros		Condições
Temperatura do injetor		260 °C
Programação de temperatura da coluna	Inicial	140 °C durante 5 min
	Rampa	4 °C.min ⁻¹ até atingir 240 °C, permanecer por 13 min
Temperatura do detector (DIC)		260 °C
Gás de arraste		Hélio
Modo de injeção		Split 50:1
Velocidade linear do gás de arraste		19,8 cm/s
Fluxo na coluna		1,10 mL/min
Pressão		275,7 kPa
Tempo de análise		30 min
Cromatógrafo a gás Shimadzu - Modelo GC 2010		
Coluna cromatográfica SP 2560, Supelco (100 m × 0,25 mm × 0,20 μm), fase estacionária de polibicianopropil siloxano		

Fonte: Elaborada pela autora.

Para cálculo da porcentagem individual dos ácidos graxos na composição do triglicerídeo, utilizou-se a Equação 1.

$$C_i = \frac{A_i}{\sum A} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Sendo:

C_i = Concentração do ácido graxo i , em %;

A_i = Área do pico correspondente ao componente i ;

$\sum A$ = Soma da área de todos os picos.

4.3.2 Determinação dos Teores de Ácidos Graxos Livres e do Índice de Acidez

A determinação dos teores de ácidos graxos livres (% AGL) foi realizado conforme método AOCS Ca 5a-40⁽⁸¹⁾ para os óleos brutos de frango e macaúba e posteriormente para os ácidos graxos produzidos nas reações de hidrólise.

Na condução dos ensaios, mediu-se aproximadamente $5,0 \pm 0,1$ g da amostra de óleo em um erlenmeyer de 250 mL e adicionaram-se 75,0 mL de solução etanólica 95% (Neon, Lote: 34889), previamente neutralizada com solução aquosa de NaOH $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ (Labsynth, Lote: 200470). A amostra foi titulada com NaOH $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ previamente padronizado com biftalato de potássio (Vetec, Lote: 178288), conforme recomendado no método para a faixa de acidez esperada.

Nas análises dos ácidos graxos produzidos, realizou-se o mesmo procedimento, porém devido sua maior acidez, pesou-se $3,52 \pm 0,01$ g da amostra e titulou-se com solução de NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

A Equação 2 foi utilizada na determinação da % AGL.

$$\text{AGL (\%)} = \frac{(V \times M \times AG)}{\text{Massa de amostra}} \quad \text{Equação (2)}$$

Sendo:

V: volume da solução titulante (mL);

M: molaridade padronizada da solução titulante (mol.L^{-1});

Massa de amostra (g);

AG: ácido graxo majoritário na amostra, para ácido oleico atribuir valor 28,2, para ácido láurico 20,0, ácido palmítico 25,6 e ácido linoleico 28,0, tais valores correspondem a massa molar dos ácidos graxos.

Para converter a %AGL em índice de acidez, basta multiplicar o valor encontrado por 1,99. O resultado será expresso em mg KOH/g óleo.

4.3.3 Determinação do Teor de Água

O teor de água foi determinado por titulação coulométrica em Karl Fisher (Metrohm, modelo 831) segundo método ASTM D6304⁽⁸²⁾. Para realização do ensaio, uma amostra de 2,0 mL de óleo foi inserida no equipamento com o auxílio de uma seringa descartável. Realizou-se a determinação do teor de água em triplicata.

4.3.4 Determinação do Índice de Saponificação

Na determinação do índice de saponificação foi utilizado método oficial AOCS Cd 3-25⁽⁸³⁾. Na análise, pesaram-se aproximadamente 5,0 g de óleo em um balão de fundo redondo de 125 mL e foram adicionadas 50 mL de solução alcoólica de KOH 4% m/v (Etanol Neon, Lote: 34889; KOH Labsynth, Lote: 179174).

A amostra foi levada a sistema de refluxo e fervida de forma branda e contínua durante 60 minutos, após a saponificação da amostra, adicionou-se o indicador (fenolftaleína) e titulou-se com solução padronizada de HCl 0,5 mol.L⁻¹ (Quimis, Lote:PRPA01405).

Paralelamente as análises, realizadas em triplicata, foi conduzido um ensaio em branco (sem amostra). O índice de saponificação foi calculado segundo a Equação 3.

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{[(B - A) \times M \times 56,1]}{\text{massa da amostra}} \quad \text{Equação (3)}$$

Sendo:

A = volume de HCl gasto na titulação da amostra (mL);

B = volume de HCl gasto na titulação do branco (mL);

M = molaridade padronizada do HCl (mol.L⁻¹);

Massa da amostra (g).

4.3.5 Determinação do Índice de Iodo

O índice de iodo foi realizado com base no método AOCS Cd 1c-85⁽⁸⁴⁾, que leva em consideração a porcentagem de cada ácido graxo insaturado presente na molécula e multiplica-

se por um fator de correção com base na massa molar média do ácido graxo, conforme pode ser observado na Equação 4. As análises foram realizadas em triplicata para cada matéria-prima.

O perfil composicional dos ácidos graxos foi calculado conforme demonstrado no item 4.3.1.

$$\begin{aligned} \text{Iodo} = & (A \times 1,2029) + (B \times 1,0617) + (C \times 0,9502) + (D \times 0,8599) \\ & + (E \times 1,7315) + (F \times 2,6151) + (G \times 0,7853) \end{aligned} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:

A = porcentagem (%) de laurólico (C12:1);

B = porcentagem (%) de miristoléico (C14:1);

C = porcentagem (%) de palmitoleico (C16:1);

D = porcentagem (%) de oleico (C18:1);

E = porcentagem (%) de linoleico (C18:2);

F = porcentagem (%) de linolenico (C18:3);

G = porcentagem (%) de gadolêico (C20:1).

4.3.6 Determinação da Massa Específica a 20 °C

A massa específica é definida como massa por unidade de volume de uma substância, a uma dada temperatura. O ensaio foi realizado em densímetro digital (Anton Paar modelo DMA 4500), conforme norma ABNT NBR 14065⁽⁸⁵⁾.

Na determinação da massa específica, aproximadamente 1,5 mL da amostra foram introduzidas com auxílio de uma seringa descartável no densímetro digital e registrou-se o resultado. As análises foram realizadas em triplicata para cada matéria-prima.

4.3.7 Determinação da Viscosidade Cinemática a 40 °C

A viscosidade foi determinada em Viscosímetro Digital (Stabinger Anton Paar modelo SVM 3000) em triplicata, segundo método ASTM D7042⁽⁸⁶⁾. Na determinação da viscosidade, aproximadamente 5,0 mL da amostra foi introduzida com auxílio de uma seringa descartável no viscosímetro digital e registrou-se o resultado. As análises foram realizadas em triplicata para cada matéria-prima.

4.4 Planejamento Fatorial para Avaliação das Variáveis Reacionais

O principal objetivo do planejamento de experimentos é através de princípios estatísticos, extrair do sistema em estudo, o máximo de informação útil, realizando o mínimo de experimentos possíveis⁽⁷⁷⁾.

Foi realizado um planejamento composto central rotacional com réplicas somente no ponto central.

Nas reações de hidrólise, realizou-se planejamento fatorial 2^3 , sendo avaliados os seguintes parâmetros: razão molar óleo:água (RM), temperatura (T) e tempo reacional (H). Todos os parâmetros foram avaliados empregando dois níveis, maior (+1) e menor (-1). Após a execução do planejamento fatorial foram realizados experimentos na região axial (-1,68 e +1,68). A variável dependente (resposta) foram os teores de ácidos graxos (% AGL), onde quanto maior o resultado, melhor a eficiência da reação.

As razões molares 1:50 e 1:100 (óleo:água) foram escolhidas uma vez que Minami e Saka observaram que utilizando razão 1:50 durante uma hora de reação, foi possível obter altas conversões de ácidos graxos⁽⁴⁸⁾. A razão 1:100 foi devido ao maior excesso de água no sistema, visto que Alenezi e colaboradores (2010) observaram que quanto mais diluída a solução, favorece o deslocamento químico no sentido de maior formação de produtos⁽⁸⁷⁾.

Além disso, Dos Santos observou que a utilização de uma maior razão molar proporciona maior produção de ácidos graxos. Como foi proposto um planejamento na região estrela (níveis -1,68 e 1,68), as razões 1:33 e 1:117 também foram avaliadas nesse trabalho, com o objetivo de se obter a condição ótima da reação⁽⁴⁷⁾.

Minami e Saka em seu estudo, também observou que 200 °C foi a menor temperatura onde ocorreu a formação de ácidos graxos através da hidrólise. O reator hidrotérmico utilizado para realizar as reações de hidrólise possui como limitação a utilização de temperaturas abaixo de 270 °C, logo, optou-se por trabalhar no maior nível aos 250 °C, para quando realizado o planejamento na região axial não ultrapassasse o limite do equipamento⁽⁴⁸⁾.

Dos Santos realizou planejamento fatorial avaliando o tempo reacional da reação de hidrólise utilizando os tempos de 30 e 120 minutos. Em seu trabalho o maior tempo reacional ocasionou um efeito positivo na geração de ácidos graxos, logo optou-se por trabalhar com maiores tempos, 60 e 120 minutos, e no axial 40 e 140 minutos. Devido o maior gasto energético quando utilizado maiores tempos reacionais e temperaturas, optou-se por não ultrapassar os valores já estipulados, uma vez que tais gastos podem invalidar o custo-benefício da reação⁽⁴⁷⁾.

A **Tabela 6** discrimina a matriz de dados das condições de estudo levando em consideração os parâmetros e níveis do planejamento fatorial das reações de hidrólise.

Tabela 6 - Matriz de dados do planejamento composto central da reação de hidrólise

Exp.	Etapa	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
		RM	T	H	RM	T	H
1	Planejamento 2 ³	-1	-1	-1	1:50	200	60
2		1	-1	-1	1:100	200	60
3		-1	1	-1	1:50	250	60
4		1	1	-1	1:100	250	60
5		-1	-1	1	1:50	200	120
6		1	-1	1	1:100	200	120
7		-1	1	1	1:50	250	120
8		1	1	1	1:100	250	120
9	Ponto Central	0	0	0	1:75	225	90
10		0	0	0	1:75	225	90
11		0	0	0	1:75	225	90
12		0	0	0	1:75	225	90
13	Região axial (Estrela)	-1,68	0	0	1:33	225	90
14		1,68	0	0	1:117	225	90
15		0	-1,68	0	1:75	183	90
16		0	1,68	0	1:75	267	90
17		0	0	-1,68	1:75	225	40
18		0	0	1,68	1:75	225	140

RM: razão molar; T: temperatura (°C); H: tempo (min)

Fonte: Elaborada pela autora

O tratamento estatístico dos resultados e avaliação dos efeitos principais e de suas interações, além da obtenção dos modelos matemáticos foram realizados utilizando o *software STATISTICA 12*.

4.5 Reação de Hidrólise (Primeira Etapa da Hidroesterificação)

Nas reações de hidrólise, pesou-se a massa de óleo de acordo com a razão molar estabelecida pelo planejamento fatorial em cada experimento. Foi adicionado a cada experimento o volume de água destilada necessário de modo que todas as reações ocorressem sempre com o mesmo volume no sistema reacional, aproximadamente 280 mL, de forma a minimizar variações nos resultados devido à cinética reacional.

As reações de hidrólise foram executadas em um reator hidrotérmico de alta pressão e temperatura (Alpha-Tec Brasil modelo RH-830) com agitação fixa em 700 rpm (**Figura 9**).

Os ensaios foram realizados de forma aleatória com base no planejamento fatorial 2^3 com réplicas somente no ponto central. Além disso, visando uma maior otimização do processo, foram realizados ensaios na região axial.



1. Registrador de dados;
2. Controlador de Temperatura;
3. Registrador de Pressão;
4. Controlador de Agitação;
5. Amostrador;
6. Copo do reator + Manta térmica;
7. Agitador mecânico com barra magnética.

Figura 9 - Reator hidrotérmico de alta pressão e temperatura
Fonte: Arquivo de pesquisa, 2018.

Após a reação de hidrólise, o produto obtido foi deixado em repouso em funil de separação, onde ocorreu a separação das fases de ácido graxo e glicerina. A parte superior (ácido graxo) foi armazenada em frasco de vidro de 250 mL para posterior análise dos teores de ácidos graxos livres (% AGL).

4.6 Avaliação da Reação de Hidrólise

Foram realizadas análises dos teores de ácidos graxos livres (% AGL), conforme demonstrado no item 4.3.2, para avaliar a eficácia da produção dos ácidos graxos. Essas análises foram realizadas em triplicatas e os resultados obtidos foram utilizados na análise multivariada

para avaliação dos efeitos significativos (variáveis) que influenciam o rendimento reacional e para elaboração da equação de rendimento.

Após avaliação dos resultados obtidos no planejamento fatorial 2^3 , foi possível determinar a condição ótima da reação de hidrólise. Realizou-se réplicas da condição ótima, afim de se obter um maior volume de ácido graxo que posteriormente foram encaminhados para a reação de esterificação.

4.7 Avaliação do custo energético da reação de hidrólise

Realizou-se uma simulação da reação de hidroesterificação no *software* SuperPro Design.

Nessa simulação são inseridas no software as condições reacionais como temperatura, tempo e agitação, matérias-primas utilizadas, estequiometria reacional e produtos obtidos, tornando-se possível estimar o custo energético da reação.

Na **Figura 10** é demonstrado o sistema utilizado na simulação reacional.

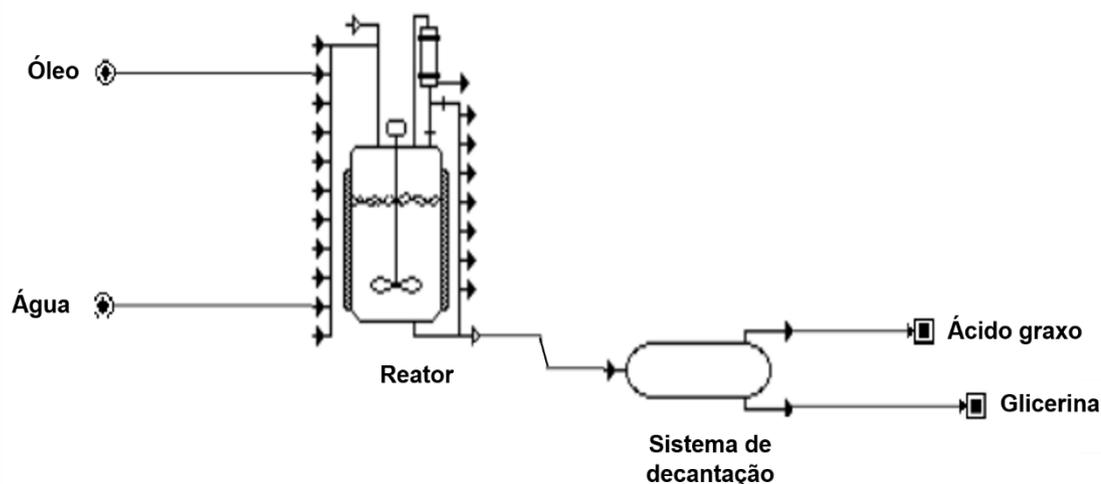


Figura 10 - Reação de hidrólise simulada no *software* SuperPro Design
Fonte: Arquivo de pesquisa, 2018

4.8 Reação de Esterificação (Segunda Etapa da reação de Hidroesterificação)

Na reação de esterificação, optou-se por realizar a catálise homogênea ácida com ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalisador. Foram realizadas duas reações de esterificação para cada ácido graxo, uma utilizando metanol (Sigma-Aldrich, Lote: SHBC0287V) e uma com etanol (Neon, Lote: 32682), totalizando quatro biodieseis: frango rota metílico e etílico e macaúba metílico e etílico.

As reações de esterificação foram realizadas em um balão de fundo chato de três bocas acoplado a um condensador de refluxo. Utilizou-se chapa de aquecimento (Fisatom, modelo 752A) com agitação constante, conduzidas à 65 °C para as rotas metílicas e 75 °C para as rotas etílicas, ambas durante 60 minutos, utilizando razão molar ácido graxo:álcool (metanol e etanol) de 1:3 com 1% de H₂SO₄ (Química Moderna, Lote: 00757) como catalisador⁽⁹⁵⁾.

Após o término da reação, os produtos obtidos foram levados à funil de separação, onde deixou-se em repouso por aproximadamente 30 minutos para separação das fases aquosa (H₂O) e ésteres (biodiesel metílico/etílico).

4.9 Purificação do Biodiesel

Devido ao catalisador ácido utilizado na reação de esterificação, realizou-se a lavagem do biodiesel com água destilada. Essa etapa foi realizada até o pH da água de lavagem encontrar-se próximo do neutro, aproximadamente após 6 lavagens.

Por fim, o biodiesel foi levado a estufa à 100 °C durante 60 minutos para secagem dos ésteres, onde pode haver a presença de água oriunda tanto da reação como da lavagem utilizada, ou ainda excesso de álcool.

Conforme dito anteriormente, a presença de água no biodiesel traz danos ao combustível e ao motor, logo optou-se por utilizar sulfato de sódio (Sigma-Aldrich, Lote: MKBP3690V) como agente secante, para garantir a maior eficácia da eliminação de água dos ésteres.

Após realização da purificação do biodiesel, o mesmo foi armazenado em frasco âmbar com tampa de 500 mL e vedado devido ao seu caráter higroscópico. Em seguida, deu-se início as análises de caracterização para avaliar a qualidade do biodiesel, através das determinações de massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, teor de éster, teor de mono-, di- e triacilgliceróis, ponto de fulgor, ponto de entupimento, teor de água, estabilidade oxidativa, índice de acidez e corrosão ao cobre.

4.10 Análise de Qualidade do Biodiesel

O teor de água, massa específica e viscosidade foram realizados seguindo as mesmas metodologias utilizadas para as análises dos óleos, conforme demonstrado anteriormente nos itens 4.3.3, 4.3.6, 4.3.7, respectivamente. As demais análises estão descritas a seguir.

4.10.1 Determinação do Teor de Ésteres

O teor de éster foi realizado conforme EN 14103⁽⁸⁸⁾. Pesaram-se aproximadamente 100 mg de amostra (biodiesel) e 100 mg de nonadecanoato de metila (C19:0, Sigma-Aldrich, Lote: BCBL2549V) em um balão de 10 mL. Adicionou-se 8,0 mL de tolueno (Sigma-Aldrich, Lote: SZBC114DV) e a amostra foi homogeneizada.

Uma alíquota dessa amostra foi transferida para vial para injeção no cromatógrafo gasoso com detector de ionização por chama (CG-DIC). As condições cromatográficas da análise estão descritas na **Tabela 7**.

Tabela 7 - Condições cromatográficas do teor de éster por CG-DIC

Parâmetros		Condições
Temperatura do injetor		250 °C
Programação de temperatura da coluna	Inicial	60 °C durante 2 min
	Rampa	10 °C.min ⁻¹ até atingir 200 °C, 5 °C. min ⁻¹ até atingir 240 °C, permanecer por 7 min.
Temperatura do detector (DIC)		250 °C
Gás de arraste		Hélio
Modo de injeção		Split 100:1
Velocidade linear do gás de arraste		
Fluxo na coluna		1 mL/min
Pressão		70 kPa
Tempo de análise		30 min
Cromatógrafo a gás Thermo Scientific - Modelo Trace GC Ultra		
Coluna cromatográfica Carbowax, (30 m × 0,32 mm × 0,25 µm), fase estacionária de polibicianopropil siloxano		

Fonte: Elaborada pela autora

O teor de éster, expresso como uma percentagem em massa, foi calculado utilizando a Equação 5.

$$\text{Teor de éster} = \frac{\Sigma A - A_{C19}}{A_{C19}} \times \frac{M_{C19}}{M_{amostra}} \times 100 \quad \text{Equação (5)}$$

Sendo:

ΣA = Soma da área de todos os picos (C6:0 a C24:1);

A_{C19} = Área do pico do nonadecanoato de metila (C19:0);

M_{C19} = massa (mg) de nonadecanoato de metila (C19:0);

$M_{amostra}$ = massa de amostra (mg).

4.10.2 Determinação de Mono-, Di-, Triacilglicerol, Glicerina Livre e Glicerina Total

A determinação do teor de glicerina livre, glicerina total, mono-, di-, e triacilglicerol foi realizada conforme método ABNT NBR 15908⁽⁸⁹⁾.

Pesou-se aproximadamente 100 mg de amostra em um vial de 10,0 mL, foram adicionados 100 mg de etilenoglicol (Sigma-Aldrich, Lote: SZBA2720) e tricapina (Supelco, Lote: LCO9338), ambos são os padrões internos da análise e 100 µL de MSTFA (Fluka, Lote: BCBJ8652V) como agente derivatizante. Após 30 minutos, adicionaram-se 8,0 mL de n-heptano (Neon, Lote: 31556), a mistura reacional foi analisada em cromatógrafo gasoso com detector de ionização por chama (CG-DIC).

Antes da quantificação da amostra, torna-se necessária a realização de uma curva com os padrões de monoleína (Supelco, Lote: 44893), dioleína (Supelco, Lote: S7BA291X) e trioleína (Supelco, Lote: XA14708V), tais padrões são diluídos em piridina (Sigma-Aldrich, Lote: SHBB9439V) e analisados seguindo as mesmas condições cromatográficas. Assim como para as amostras, há a adição de 100 µL de MSTFA e após decorridos 30 minutos, completa-se o balão com 8,0 mL de n-heptano.

As condições cromatográficas da análise estão descritas na **Tabela 8**.

Tabela 8 - Condições cromatográficas para análise de mono-, di-, triacilglicerol, glicerina livre e glicerina total

Parâmetros		Condições
Programação de temperatura da coluna	Inicial	50 °C durante 1 min
	Rampas	15 °C.min ⁻¹ até atingir 180 °C, 7 °C.min ⁻¹ até atingir 230 °C, 20 °C.min ⁻¹ até atingir 380 °C e permanecendo nessa temperatura por 10 minutos.
Temperatura do detector (DIC)		380 °C
Gás de arraste		Hélio
Modo de injeção		On-column
Velocidade linear do gás de arraste		54,0 cm/s
Fluxo do gás de arraste		2,0 mL/min
Pressão		1001,1 kPa
Tempo de análise		30 min
Cromatógrafo a gás Shimadzu - Modelo GC 2010		
Coluna cromatográfica ZB -5HT INFERNO, Zebron de (30 m × 0,32 mm × 0,10 µm), com fase estacionária de 95% dimetilpolisiloxano e 5% de fenilmetilpolisiloxano		

Fonte: Elaborada pela autora

4.10.3 Determinação do Índice de Acidez

O índice de acidez dos ésteres produzidos foram determinados conforme ABNT NBR 14448⁽⁹⁰⁾ utilizando um titulador potenciométrico Kyoto (KEM, modelo AT-500N).

Neste ensaio, a amostra foi dissolvida em álcool *iso*-propílico (Química Moderna, Lote:002800) e titulada com solução de hidróxido de potássio (Labsynth, Lote: 179174) em álcool *iso*-propílico, utilizando um eletrodo indicador de vidro e um eletrodo de referência.

4.10.4 Determinação do Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor foi aferido conforme método ASTM - D93⁽⁹¹⁾. Neste ensaio, uma alíquota de 75 mL é inserida num recipiente adequado e o ponto de fulgor é medido em um aparelho de vaso fechado Pensky-Martens automático (Petrotest PMA-4).

4.10.5 Determinação do Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

O ponto de entupimento foi determinado em um Aparelho automático de medida (Tanaka modelo AFP-102), segundo método ASTM D6371⁽⁹²⁾. Na determinação aproximadamente 45,0 mL da amostra foram introduzidas no equipamento onde a temperatura decresce até o biodiesel deixar de escoar. A temperatura atingida é registrada.

4.10.6 Determinação da Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa foi realizada em Rancimat (Metrohm, modelo 893), segundo método EN 14112⁽⁹³⁾, onde uma alíquota de aproximadamente 3,0 g é aquecida a 110 °C com fluxo de oxigênio. Realizou-se a análise do biodiesel puro. Porém, devido às insaturações presentes na molécula do éster, acredita-se que o biodiesel não atinja ao limite mínimo de oito horas especificado pela resolução ANP nº 45/2014⁽³⁾.

Sendo assim, foram testados a adição de 500 ppm de dois oxidantes sintéticos utilizados comercialmente na cadeia de biodiesel, são eles: TBHQ (tercbutilhidroquinona) e BHA (tercbutilhidroxicinisol), realizaram-se novamente as análises de estabilidade oxidativa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise das Matérias-Primas

5.1.1 Perfil Composicional das Matérias-Primas

Na determinação do perfil composicional dos óleos, foi necessário que os ácidos graxos dos óleos fossem convertidos em ésteres. Para isso realizou-se uma reação de transesterificação seguida de esterificação, afim de garantir que todo o óleo produzisse ésteres. A separação e identificação dos compostos foi realizada em cromatógrafo gasoso acoplado a detector de ionização por chama (CG-DIC).

Foi determinado o perfil composicional de cada matéria-prima (óleo) usada no desenvolvimento do projeto, afim de avaliar quais ácidos graxos estão presentes na molécula. Com a análise do perfil composicional foi possível quantificar a massa molar dos triacilglicerídeos, o qual gerou subsídio no cálculo da quantidade de óleo necessário na reação de hidrólise de acordo com a razão molar do experimento.

O perfil composicional de cada matéria-prima está apresentado na **Tabela 9**, com destaque aos ácidos graxos majoritários, bem como o perfil composicional encontrados em dados na literatura^(4,32,94,95).

Na composição do óleo de frango, os ácidos graxos majoritários são o ácido oleico (C18:1), o linoleico (C18:2) e o palmítico (C16:0), os quais contribuem com 86,52% da composição total do óleo. Resultado semelhante foi encontrado no óleo de macaúba, onde os mesmos ácidos graxos correspondem a 92,19%. Além disso, pode-se observar que o óleo de macaúba apresenta uma pequena quantidade de ácidos graxos de menor cadeia carbônica, como o caprílico (C8:0) e láurico (C12:0), fato não observado no óleo de frango.

Tabela 9 - Perfil composicional dos óleos de frango e macaúba

Identificação	Massa molar (g/mol)	Composição Química (% m/m)			
		Frango		Macaúba	
		Estudo	Literatura ^(94,95)	Estudo	Literatura ^(4,32)
Caprílico (C8:0)	144,21	nd	-	0,08	-
Cáprico (C10:0)	172,26	nd	-	nd	0,10
Láurico (C12:0)	200,32	nd	-	0,37	1,20 0,70
Mirístico (C14:0)	228,38	0,48	0,50 -	0,19	0,40 0,30
Palmítico (C16:0)	256,43	20,56	24,00 22,20	19,22	19,10 22,20
Palmitoleico (C16:1)	254,40	3,99	5,80 8,40	3,67	4,10 4,20
Esteárico (C18:0)	284,48	5,81	5,80 5,10	1,63	1,30 1,90
Oleico (C18:1)	282,47	36,61	38,20 42,50	58,30	53,70 58,00
Linoleico (C18:2)	280,45	29,35	23,80 19,30	14,67	18,80 9,70
Linolênico (C18:3)	278,44	2,02	1,90 1,00	0,88	1,30 0,60
Outros	-	1,18	-	0,99	-
Massa Molar do Triacilglicerol (g/mol)		850,1		856,5	

* nd: não detectado.

Fonte: Elaborada pela autora.

5.1.2 Caracterização Química dos Óleos de Frango e Macaúba

Para avaliar a qualidade dos óleos de frango e macaúba a serem utilizados nas reações de hidroesterificação e determinar suas características de qualidade (alta ou baixa), foram realizados análises de massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática, ácidos graxos livres (% AGL), teor de água, índice de saponificação e índice de iodo, conforme pode ser observado na **Tabela 10**. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Para ambos os óleos avaliados o teor de água e o índice de acidez estão acima do desejável para o bom desempenho da reação de transesterificação na produção de biodiesel, onde aconselha-se valores abaixo de 0,1% m/m para o teor de água e 2 mg KOH/g no índice de acidez. Logo, tais matérias-primas podem ser consideradas de baixa qualidade, não estando aptas a produzir biodiesel com altas conversões pela reação de transesterificação (processo convencional), tornando-se necessária a utilização de processos alternativos, como por exemplo, a hidroesterificação.

Tabela 10 - Características físico-químicas dos óleos brutos de frango e macaúba

Características Físico-Químicas	Frango	Macaúba
Massa Específica a 20 °C (g/cm ³)	0,9030	0,9067
Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	36,877 ± 0,009	45,813 ± 0,005
Teor de Água (% m/m)	0,758 ± 0,038	3,121 ± 0,703
Ácidos Graxos Livres (% m/m)	1,494 ± 0,002	40,27 ± 0,08
Índice de Acidez (mg KOH/g)	2,973 ± 0,002	80,14 ± 0,16
Índice de Iodo (g I ₂ /100g)	91,37	81,32
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	192,67 ± 0,45	199,47 ± 0,87

Fonte: Elaborada pela autora

Os resultados de teor de água e acidez, revelam o estado de conservação das matérias-primas, visto que sua decomposição pode ser acelerada com a presença de luz, calor e umidade. Os óleos estudados passaram por longos períodos de estocagem (6 meses), fato que pode proporcionar altos valores encontrados.

Além disso, frutos provenientes de palmeiras, como por exemplo, a macaúba, apresentam uma enzima hidrolítica em seu fruto que permanece ativa mesmo após a colheita, dando origem à ácidos graxos livres e diacilglicerídeos. Os microrganismos conseguem penetrar na polpa da macaúba e devido a elevada presença de água, favorece as reações de hidrólise enzimática, aumentando ainda mais sua acidez⁽³²⁾.

A viscosidade cinemática em óleos e gorduras está relacionada ao comprimento das cadeias carbônicas dos ácidos graxos presentes no triglicerídeo e ao menor número de insaturações presentes na molécula. Ambas as matérias-primas apresentam predominância de ácidos graxos saturados e monoinsaturados.

O índice de saponificação é definido como o número em miligramas de hidróxido de potássio, necessário para neutralizar os ácidos graxos presentes na amostra, logo os resultados encontrados estão de acordo com o teor de ácidos graxos livres presentes, visto os altos teores de matéria saponificável, resultados semelhante aos óleos comumente utilizados na produção de biodiesel.

O índice de iodo presente nos óleos e gorduras está relacionado à quantidade de insaturações (duplas ligações) presente nas moléculas de triglicerídeos, logo os valores encontrados estão de acordo com o perfil composicional de cada óleo, uma vez que os óleos

de frango e macaúba apresentam majoritariamente ácidos graxos de cadeias carbônicas monoinsaturadas.

5.2 Hidrólise: Primeira Etapa da Hidroesterificação

Neste estudo, as variáveis independentes selecionadas nas reações de hidrólise foram: razão molar, temperatura e tempo, enquanto a variável dependente foi o teor de ácidos graxos livres (% AGL) no produto gerado.

As reações foram realizadas no reator hidrotérmico de alta pressão conforme as condições propostas no planejamento (**Tabela 6**). Os parâmetros e níveis avaliados foram pré-estabelecidos de acordo com dados da literatura e de resultados obtidos anteriormente pelo grupo de pesquisa.

Após a produção dos ácidos graxos conforme o planejamento proposto, realizou-se a determinação de ácidos graxos livres (% AGL), os resultados obtidos para os óleos de frango e macaúba estão apresentados na **Tabela 11**.

Tabela 11 - Matriz do planejamento e rendimento de ácidos graxos livres nas reações de hidrólise de frango e macaúba.

Planejamento 2 ³				Frango	Macaúba
Exp.	RM	T	H	% AGL	% AGL
1	-1	-1	-1	18,39 ± 0,40	73,75 ± 0,59
2	1	-1	-1	11,57 ± 0,44	72,99 ± 0,63
3	-1	1	-1	78,18 ± 0,69	93,97 ± 0,42
4	1	1	-1	89,00 ± 0,48	94,37 ± 0,11
5	-1	-1	1	33,35 ± 0,44	82,93 ± 0,62
6	1	-1	1	29,61 ± 1,09	80,72 ± 0,19
7	-1	1	1	85,04 ± 0,27	92,29 ± 0,42
8	1	1	1	90,36 ± 0,57	94,59 ± 0,55
9	0	0	0	75,83 ± 0,61	90,00 ± 0,33
10	0	0	0	75,44 ± 0,05	90,03 ± 0,78
11	0	0	0	74,62 ± 0,39	90,16 ± 0,82
12	0	0	0	74,15 ± 0,10	90,14 ± 0,83
13	-1,68	0	0	72,03 ± 0,31	90,03 ± 1,74
14	1,68	0	0	49,90 ± 0,43	91,31 ± 1,56
15	0	-1,68	0	8,93 ± 0,43	69,26 ± 0,91
16	0	1,68	0	86,81 ± 0,51	93,20 ± 0,99
17	0	0	-1,68	35,29 ± 0,39	84,85 ± 1,27
18	0	0	1,68	85,60 ± 0,83	92,91 ± 0,25

RM: razão molar; T: temperatura; e H: tempo.

* Em destaque experimento com maior produção de ácidos graxos livres (% AGL).

Fonte: Elaborada pela autora

Pelos resultados do planejamento experimental foi possível observar que as reações de hidrólise apresentaram comportamentos semelhantes para as duas matérias-primas avaliadas. As melhores condições que resultaram em maior % AGL foram as mesmas. O ácido graxo proveniente do óleo de frango, apresentou % AGL menor quando comparado aos ácidos graxos dos óleos de macaúba, porém vale ressaltar que sua acidez inicial era menor.

5.3 Planejamento Fatorial

5.3.1 Hidrólise do Óleo de Frango

Os valores calculados de todos os efeitos principais, interações e desvio padrão do efeito para os ácidos graxos proveniente óleo de frango em função da conversão (%) de ácidos graxos livres, estão apresentados na **Tabela 12**. Os efeitos significativos estão em destaque.

Como pode ser observado na **Tabela 12**, na hidrólise do óleo de frango, as variáveis temperatura e tempo são significativas ao nível de confiança de 95% na conversão em ácidos graxos livres, pois apresentam valores de p menores que 0,05. A razão molar não apresentou efeito significativo nos níveis avaliados.

Na análise do Pareto (**Figura 11**), podemos confirmar os efeitos que influenciam na % AGL, onde quanto mais à direita da reta ($p=0,05$), mais significativo é esse efeito principal ou de interação entre as variáveis. As variáveis podem ser significativas em termos lineares ou quadráticos, conforme observado na **Tabela 12** e na **Figura 11**.

Tabela 12 - Efeitos principais e de interações das variáveis estudadas na conversão de ácidos graxos livres na hidrólise do óleo de frango.

Termos	Valores dos efeitos	Desvio padrão	t	p
Média	75,05	4,75	15,79104	0,000000
Efeitos principais				
Razão Molar (L)	-4,63	5,15	-0,89822	0,395297
Razão Molar (Q)	-10,27	5,36	-1,91723	0,091505
Temperatura (L)	55,77	5,15	10,81615	0,000005
Temperatura (Q)	-19,55	5,36	-3,64777	0,006515
Tempo (L)	18,45	5,17	3,56751	0,007320
Tempo (Q)	-10,81	5,43	-1,99209	0,081509
Interações				
Razão Molar - Temperatura (L)	6,67	6,73	0,99163	0,350417
Razão Molar - Tempo (L)	-0,60	6,73	-0,08969	0,930739
Temperatura - Tempo (L)	-6,19	6,73	-0,92026	0,384344

L: Termos lineares; Q: Termos quadráticos

p: probabilidade de significância ($p=0,05$)

Fonte: Elaborada pela autora

Quando um efeito principal é positivo, admite-se que a utilização do maior nível (+1) proporciona uma melhor resposta, neste caso, maior produção de ácidos graxos livres (% AGL). O inverso ocorre quando o efeito é negativo, porém tal fato só pode ser atribuído aos termos lineares.

Quando trata-se de um termo quadrático, como ocorreu para a temperatura (Q), entende-se que as variáveis podem estar ambas no maior ou menor nível, devido a multiplicação dos sinais codificados.

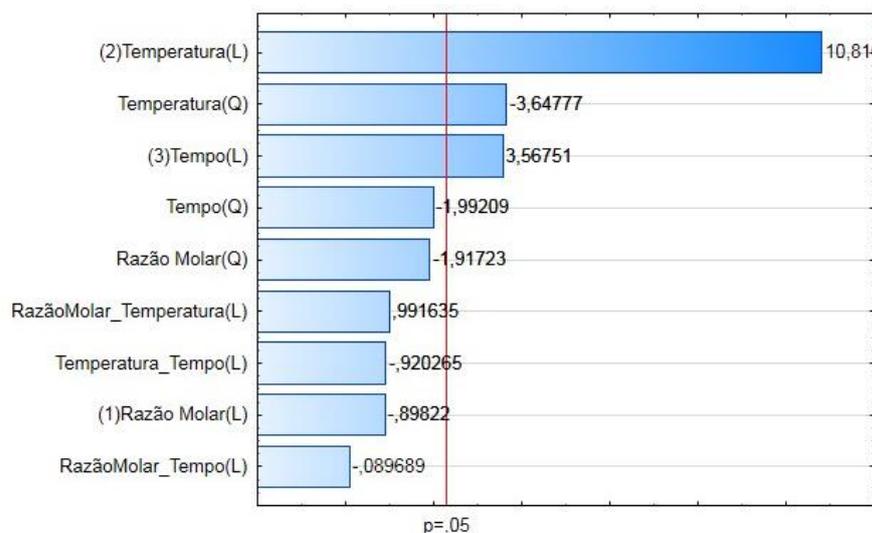


Figura 11 - Pareto da hidrólise de frango para o teor de ácidos graxos livres (% AGL)
Fonte: Arquivo de pesquisa, 2018

Após avaliar os efeitos significativos na reação de hidrólise, foi realizado ajuste fino das variáveis com o intuito de propor um modelo de regressão, assumindo como resposta a maior conversão de ácidos graxos livres (% AGL). Esse ajuste foi realizado através da análise das variâncias (ANOVA - *Analysis of Variance*) e os resultados encontrados estão expressos na **Tabela 13**.

Tabela 13 - Análise da variância na hidrólise do óleo de frango

Fator	Soma Quadrática	G.L.	Média Quadrática	F _{calc.}	p
Razão Molar (L)	73,17	1	73,17	0,8068	0,395297
Razão Molar (Q)	333,35	1	333,35	3,6758	0,091505
Temperatura (L)	10609,67	1	10609,67	116,9892	0,000005
Temperatura (Q)	1206,73	1	1206,73	13,3062	0,006515
Tempo (L)	1154,21	1	1154,21	12,7271	0,007320
Tempo (Q)	359,89	1	359,89	3,9684	0,081509
Razão Molar - Temperatura (L)	89,18	1	89,18	0,9833	0,350417
Razão Molar - Tempo (L)	0,73	1	0,73	0,0080	0,930739
Temperatura - Tempo (L)	76,80	1	76,80	0,8469	0,384344
Erro	725,51	8			
Total	14170,62	17	90,69		

G.L.: grau de liberdade

Fonte: Elaborada pela autora

Analisando os valores de F_{calc} . e p, podemos observar que as variáveis temperatura (termo linear e quadrático) e tempo (linear) são estatisticamente significativos a 95% de confiança, pois apresentam valores de p menores que 0,05. Logo, na construção do modelo de regressão somente devem ser considerados esses coeficientes.

A **Tabela 14** apresenta os valores dos coeficientes significativos e o modelo de regressão proposto na hidrólise do frango.

Tabela 14 - Equação da regressão e valores dos coeficientes na hidrólise do frango

Fator	Coefficiente	Intervalo de confiança
Média	75,05	64,09 a 86,00
T	27,88	21,94 a 33,83
T ²	-9,77	-15,95 a -3,59
H	9,23	3,26 a 15,19

Equação da regressão
 $\% \text{ AGL} = 75,05 - 9,77T^2 + 27,88T + 9,23H$

T: temperatura (linear); T²: temperatura (quadrática); H: tempo
 $R^2 = 0,9488$
Fonte: Elaborada pela autora

No modelo, o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 0,9488, isto é, 94,88% da conversão em ácidos graxos livres podem ser explicados pelo modelo ajustado. A **Figura 12** apresenta o gráfico de resposta prevista *versus* resposta experimental, onde é possível observar a linearidade dos dados e ajuste do modelo, logo a equação de regressão apresenta boa adequação aos resultados obtidos.

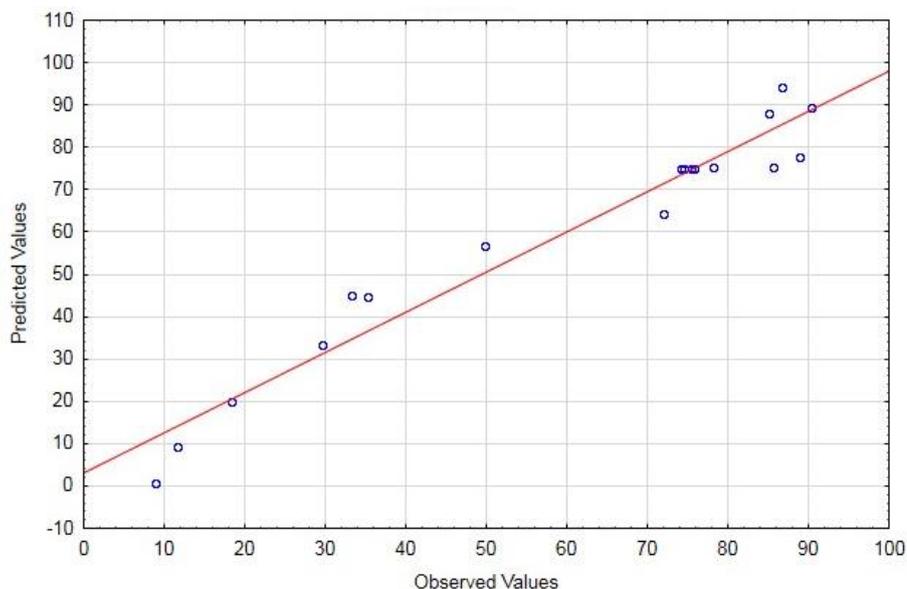


Figura 12 - Valores previstos versus valores experimentais na hidrólise do frango

Fonte: Arquivo de pesquisa, 2018

Com a análise da superfície de resposta, é possível definir as condições mais adequadas que maximizam o maior rendimento em produção de ácidos graxos livres (% AGL).

Como somente as variáveis temperatura e tempo são significativas no modelo proposto, já que a utilização do maior ou menor nível da razão molar não altera significativamente a resposta, somente essas variáveis são utilizadas na superfície de resposta e de contorno (**Figura 13**). A inclinação da curva permite a avaliação do efeito da variável sobre a conversão dos ácidos graxos.

O experimento 8 (todas as variáveis no maior nível), foi o que produziu uma maior % AGL (90,36 %), tal resultado está de acordo com o encontrado, uma vez que os efeitos da temperatura e tempo são significativos e positivos. Quando comparado ao experimento 7 (menor razão molar e demais no maior nível), o resultado apresentou uma % AGL menor, porém não tão significativa, confirmando que a razão molar não está influenciando na produção dos ácidos graxos livres.

O experimento 4 (maior temperatura e menor tempo) apresentou % AGL de 89,0%, apesar do resultado ser próximo ao obtido no experimento 8, confirma que tal efeito é significativo porém em menor magnitude que o efeito da temperatura.

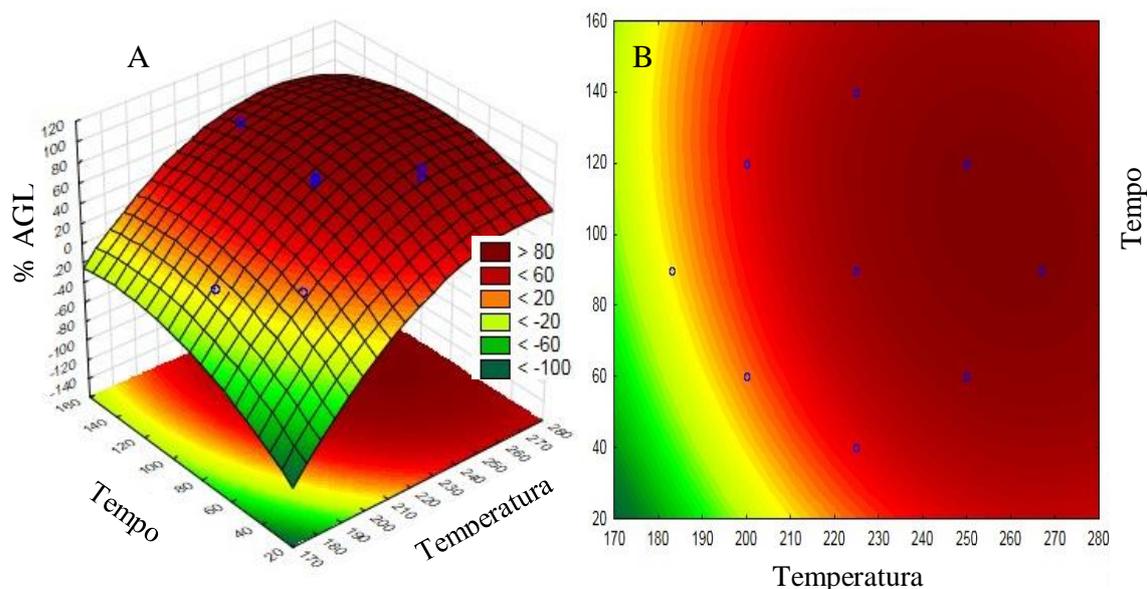


Figura 13 - Superfície de resposta (A) e de Contorno (B) para hidrólise do óleo de frango

Fonte: Arquivo de pesquisa, 2018

Quando observado de forma geral, os experimentos conduzidos com maior tempo apresentaram conversões maiores, esse fato pode ser observado com maior influência na região axial, onde com utilização do nível, -1,68 diminui a conversão em AGL.

Assim como observado por Dos Santos a razão molar não é uma variável significativa na reação de hidrólise. Em seu trabalho foi possível obter 86,5% de ácidos graxos provenientes da hidrólise do óleo de palma e 95,8% de OGR (óleos ou gorduras residuais), essas reações foram conduzidas à 250 °C durante 120 minutos, condições semelhantes a encontrada para o óleo de frango⁽⁴⁷⁾.

Aleneze e colaboradores realizaram a hidrólise de óleo de girassol (*Helianthus annuus*) utilizando água subcrítica para a produção de ácidos graxos. Em seu estudo, verificou-se que a hidrólise é fortemente favorecida pelo tempo e temperatura reacional. Foi possível obter 90 % de ácidos graxos a 350 °C durante 15 min com razão óleo água de 50/50 % v/v^(87,96).

Não foram encontrados até o momento trabalhos na literatura que relatem a hidrólise em meio não-catalítico utilizando o óleo de frango como matéria-prima.

5.3.2 Hidrólise do Óleo Bruto de Macaúba

Assim como observado anteriormente na hidrólise do frango, as variáveis, temperatura e tempo e a interação entre as variáveis temperatura e tempo apresentaram efeitos significativos

na produção de ácidos graxos livres (% AGL) na hidrólise do óleo bruto de macaúba (**Tabela 15**), com destaque aos efeitos significativos.

Tabela 15 - Efeitos principais e de interações que influenciam na conversão em ácidos graxos livres na hidrólise do óleo bruto de macaúba

Termos	Valores dos efeitos	Desvio padrão	T	p
Média	90,13	0,53	167,9372	0,000000
Efeitos principais				
Razão Molar (L)	0,27	0,58	0,4749	0,647555
Razão Molar (Q)	-0,03	0,60	-0,0458	0,964588
Temperatura (L)	15,39	0,58	26,4458	0,000000
Temperatura (Q)	-6,71	0,60	-11,0959	0,000004
Tempo (L)	4,26	0,58	7,2921	0,000085
Tempo (Q)	-1,32	0,61	-2,1551	0,063267
Interações				
Razão Molar - Temperatura (L)	1,41	0,76	1,8642	0,099295
Razão Molar - Tempo (L)	0,11	0,76	0,1482	0,885858
Temperatura - Tempo (L)	-4,59	0,76	-6,0410	0,000309

Fonte: Elaborada pela autora

A **Figura 14** demonstra o gráfico de Pareto da hidrólise do óleo bruto de macaúba, confirmando as variáveis significativas, que estão a direita da reta ($p=0,05$).

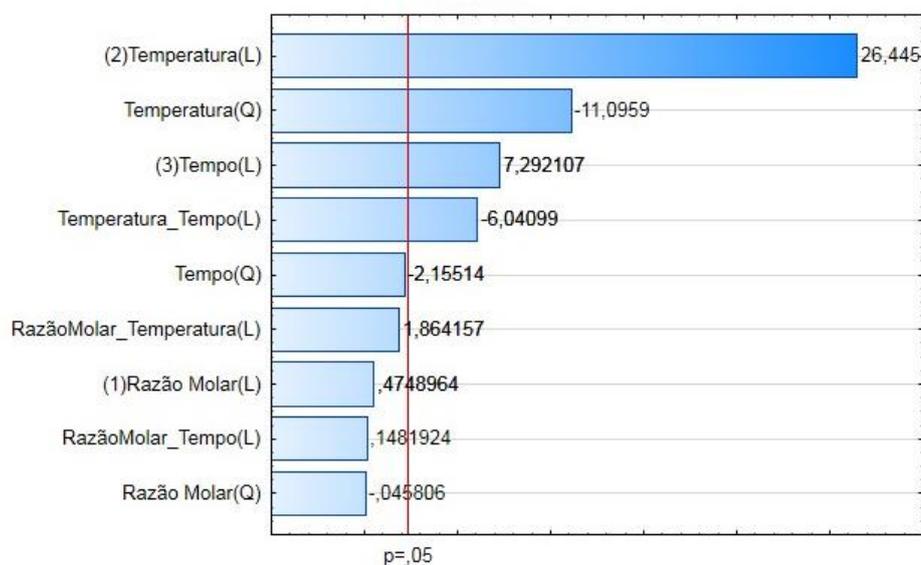


Figura 14 - Pareto na hidrólise do óleo bruto de macaúba

Fonte: Arquivo de pesquisa, 2018

Após avaliar os efeitos significativos na reação de hidrólise do óleo bruto de macaúba, foi realizado ajuste fino das variáveis com o intuito de propor a equação da regressão, assumindo como resposta a maior rendimento de ácidos graxos livres (% AGL). Esse ajuste foi realizado através da análise de variância (ANOVA - *Analysis of Variance*), conforme observado na **Tabela 16**.

Tabela 16 - Análise de variância para a hidrólise do óleo bruto de macaúba

Fator	Soma Quadrática	G.L.	Média Quadrática	F _{calc.}	p
Razão Molar (L)	0,261	1	0,2608	0,2255	0,647555
Razão Molar (Q)	0,002	1	0,0024	0,0021	0,964588
Temperatura (L)	808,901	1	808,9010	699,3815	0,000000
Temperatura (Q)	142,398	1	142,3978	123,1181	0,000004
Tempo (L)	61,502	1	61,5017	53,1748	0,000085
Tempo (Q)	5,372	1	5,3719	4,6446	0,063267
Razão Molar - Temperatura (L)	4,019	1	4,0193	3,4751	0,099295
Razão Molar - Tempo (L)	0,025	1	0,0254	0,0220	0,885858
Temperatura - Tempo (L)	42,208	1	42,2083	36,4936	0,000309
Erro	9,253	8	1,1566		
Total	1074,791	17			

G.L.: grau de liberdade

Fonte: Elaborada pela autora

Analisando os valores de F_{calc.} e p, podemos observar que as variáveis temperatura (termo linear e quadrático) e tempo (linear), bem como sua interação, são estatisticamente significativos a 95 % de confiança, pois apresentam valores de p menores que 0,05.

Construiu-se a equação da regressão utilizando somente os coeficientes significativos, conforme apresentado na **Tabela 17**.

Tabela 17 - Equação da regressão e valores dos coeficientes na hidrólise do óleo bruto de macaúba.

Fator	Coefficiente	Intervalo de confiança	
Média	90,13	88,89	91,37
T (L)	7,70	7,03	8,37
T (Q)	- 3,36	- 4,05	- 2,66
H (L)	2,13	1,45	2,80
TH (L)	- 2,29	- 3,17	- 1,42

Equação da regressão

$$\% \text{ AGL} = 90,13 - 3,36T^2 + 7,70T + 2,13H - 2,29TH$$

T: temperatura (linear); T²: temperatura (quadrática); H: tempo; TH: interação temperatura e tempo

Fonte: Elaborada pela autora

No modelo o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 0,9914, isto é, 99,14% da conversão de ácidos graxos livres podem ser explicados pelo modelo ajustado. A **Figura 15** apresenta a resposta prevista *versus* resposta experimental, onde é possível observar a linearidade dos dados e ajuste do modelo, logo a equação de regressão apresenta boa adequação aos resultados obtidos.

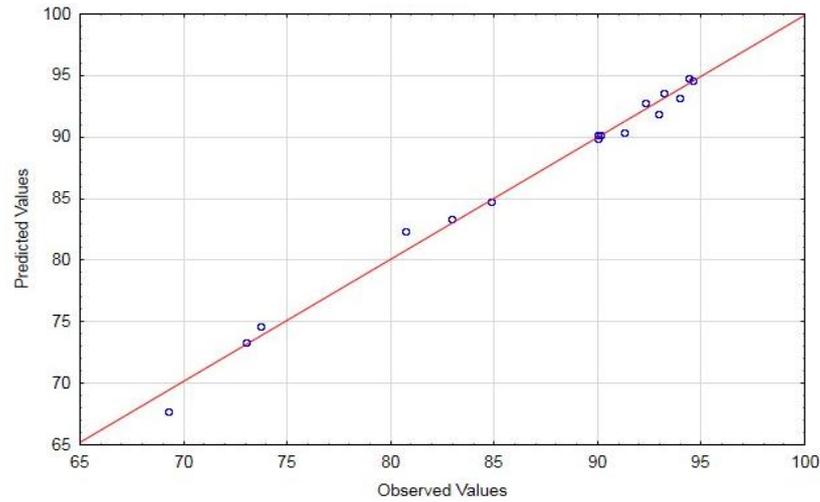


Figura 15 - Valores previstos versus valores experimentais para macaúba
Fonte: Arquivo de Pesquisa, 2018

Assim como observado na hidrólise do óleo de frango, somente a temperatura e tempo são significativas na superfície de resposta e de contorno dessas variáveis (**Figura 16**).

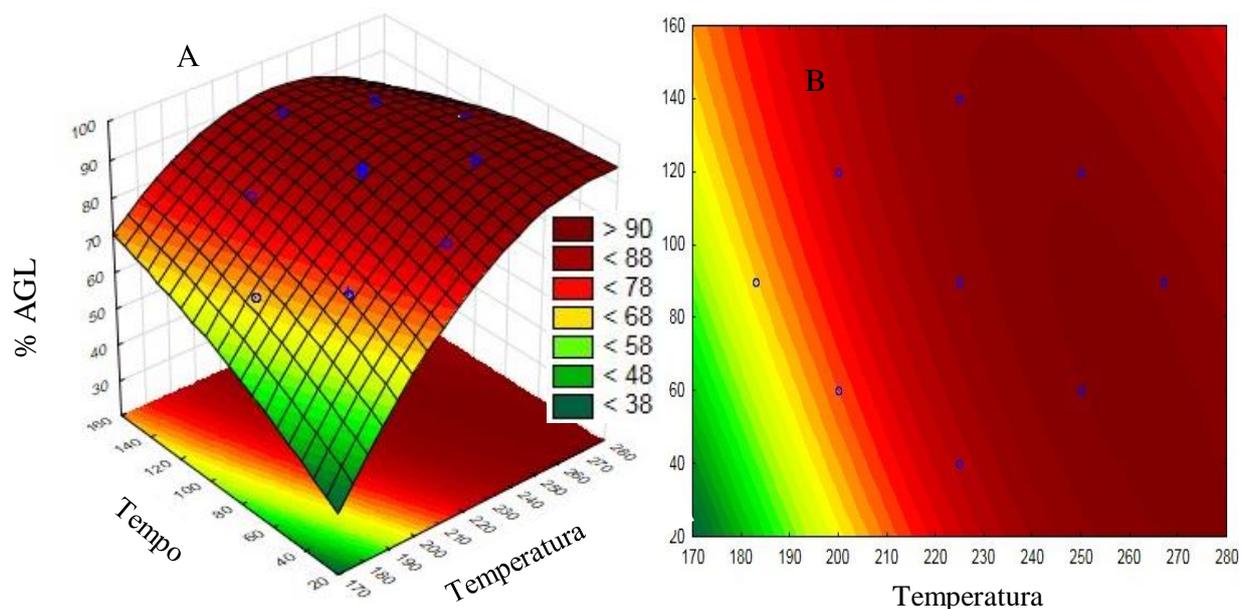


Figura 16 - Superfície de resposta (A) e de Contorno (B) para hidrólise de óleo bruto de macaúba

Fonte: Arquivo de pesquisa, 2018

O experimento 8 (todas as variáveis no maior nível), foi o que produziu uma maior rendimento de ácidos graxos livres (% AGL de 94,59%), apresentando o mesmo comportamento encontrado para a hidrólise de frango.

Este experimento foi realizado nos maiores níveis da temperatura e tempo reacional, o que corrobora com os efeitos positivos encontrados para essas variáveis. Assim como observado para o óleo de frango, o efeito da temperatura é maior que o tempo reacional, logo o experimento 4 também apresentou uma boa conversão de ácidos graxos (94,37%), mas de maneira geral, os demais experimentos foram melhores utilizando o maior tempo.

Aguieiras e colaboradores conseguiram produzir 76,7% de ácidos graxos após 60 minutos de reação e 99,6% após 360 minutos utilizando lipase como catalisador da reação de hidrólise⁽⁴⁾.

Cárdenas encontrou teor de ácidos graxos livres de 83,62% utilizando-se a zeólita H-USY como catalisador e 85,04 % utilizando-se a nióbia fosfatada. Essas reações foram conduzidas a 300 °C durante 60 minutos⁽³⁰⁾.

5.3.3 Gráfico de Desejabilidade

Elaborou-se o gráfico de desejabilidade (**Figura 17**) para obtenção dos fatores exatamente na condição ótima, o que poderia resultar em um maior rendimento na produção de ácidos graxos livres (% AGL)(79).

Com a análise desses dados, acredita-se que seja possível otimizar ainda mais o modelo aumentando a % AGL para valores próximos a 100,0%. Portanto, demonstrou-se necessário a realização de novos experimentos utilizando tais parâmetros.

O gráfico de desejabilidade foi semelhante para ambas as matérias-primas avaliadas, uma vez que os efeitos significativos para os dois óleos foram os mesmos, temperatura e tempo.

Pode-se observar que a variável temperatura aumenta a conversão de ácidos graxos, justificando o efeito positivo dessa variável. Devido a limitação do reator não será possível avaliar a conversão em maiores temperaturas que as já estudadas.

Com a análise do tempo reacional, nota-se que na região axial (140 minutos) a conversão em % AGL começa a cair, logo o modelo propõe um tempo de aproximadamente 115 minutos, valor um pouco inferior ao maior nível estipulado no planejamento fatorial (120 minutos), porém maior que o menor nível (60 minutos). Desta forma, optou-se por realizar três novos experimentos:

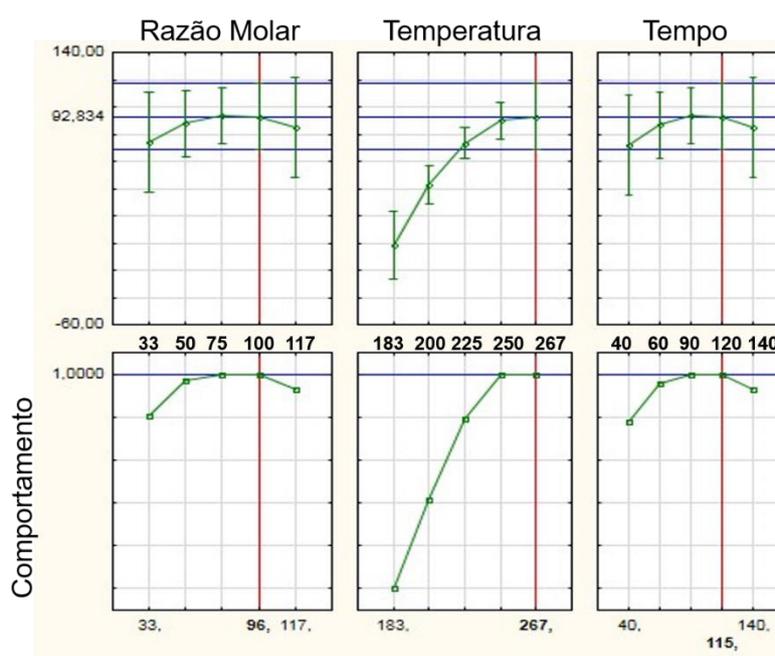


Figura 17 - Desejabilidade das reações de hidrólise para ambas as matrizes

Fonte: Arquivo de pesquisa, 2018

Condição 1: utilizando razão molar óleo:água 1:96, temperatura 267 °C e tempo reacional de 115 minutos, condições ótimas estabelecida pelo gráfico de desejabilidade;

Condição 2: utilizando razão molar óleo:água 1:96, temperatura 250 °C e tempo reacional de 90 minutos. Pode-se observar no gráfico de desejabilidade que o acréscimo da temperatura de 250 °C para 267 °C não ocasionou um aumento significativo no rendimento da reação, o mesmo ocorreu para o tempo. Segundo Alenize e colaboradores, um sistema mais diluído favorece o deslocamento químico da reação no sentido de maior formação de produtos, logo optou-se por permanecer na condição ótima estipulada pela desejabilidade ao invés da razão molar 1:75⁽⁹³⁾.

Condição 3: utilizando razão molar óleo:água 1:96, temperatura 267 °C e tempo reacional de 60 minutos. Optou-se por avaliar a utilização da maior temperatura, porém com um menor tempo. Uma vez que o efeito da maior temperatura era mais significativo que o tempo reacional. Uma reação mais rápida, pode ser um atrativo numa escala industrial.

Os resultados dos novos experimentos estão apresentados na **Tabela 18**, bem como a comparação dos valores obtidos no Experimento 8 do planejamento fatorial.

Com o resultados das novas reações, verificou-se o aumento da conversão em ácidos graxos, assim como evidenciado pelo gráfico de desejabilidade, utilizando as variáveis em sua condição ótima. Não houve grande variações nos resultados, uma vez que as mudanças nas temperaturas foram pequenas.

Tabela 18 - Conversão de AGL para as condições 1, 2 e 3 do gráfico de desejabilidade.

Reação	Frango	Macaúba
Condição 1 - Desejabilidade (RM 1:96; 267 °C; 115 min)	92,47 ± 0,14	97,04 ± 0,72
Condição 2 - Análise crítica (RM 1:96; 250 °C; 90 min)	89,25 ± 0,55	93,06 ± 0,48
Condição 3 - Análise crítica (RM 1:96; 267 °C; 60 min)	91,03 ± 0,23	95,72 ± 0,67
Experimento 8 - Planejamento (RM 1:100; 250 °C; 120 min)	90,36 ± 0,57	94,59 ± 0,55

Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com o planejamento proposto, a variável tempo influencia de forma significativa no resultado, porém acredita-se que essa influência seja devido a utilização da

região axial, já que no experimento onde foi utilizado o nível -1,68, houve menores conversões para ambas as matérias-primas.

Comparado com os resultados obtidos nas reações realizadas nas condições ótimas, o tempo não apresentou um aumento significativo. Onde pode ser observado com maior facilidade no gráfico da desejabilidade (**Figura 17**). É nítido a maior conversão quando há o aumento da temperatura, enquanto que para razão molar e tempo, observa-se um aumento no rendimento, porém de forma menos expressiva.

Com base nos resultados, acredita-se que mesmo o planejamento mostrando que o maior tempo é melhor para a conversão em AGL, a utilização de uma reação de 60 min traz ganhos em escala industrial, o que não justifica prolongar por mais tempo a reação para tão pequeno ganho na conversão.

5.4 Custo energético da reação de hidrólise

A fim de avaliar o custo energético da reação de hidrólise, realizou-se simulação no software *SuperPro Design*.

Com o resultado obtido foi possível observar que a utilização da temperatura de 250 °C durante 120 minutos (experimento 8 do planejamento) ou 267 °C por 60 minutos (condição 3 estipulada), não altera de forma significativa o custo energético da reação, em torno de 4,94 kJ para 5,02 kJ, respectivamente, visto que o maior gasto energético ocorre para atingir as altas temperaturas exigidas na reação de hidrólise.

Logo, mais uma vez a Condição 3 demonstra ser a mais eficiente na reação de hidrólise tanto para o frango como para a macaúba. Pois nessas condições é possível obter altas conversões de ácidos graxos em um menor tempo reacional sem aumentar significativamente o gasto energético.

5.5 Reação de Esterificação: Segunda Etapa da Hidroesterificação

A reação de esterificação ocorre com a reação de 1 mol de ácido graxo com 1 mol de álcool, produzindo éster (biodiesel) e água. Nesta etapa, foi realizado as reações de esterificação utilizando os ácidos graxos obtidos pela hidrólise da condição ótima estabelecida pelo estudo quimiométrico (RM 1;96 - 267 °C - 60 min). Na esterificação foram usados dois álcoois de cadeia curta, o metanol e o etanol.

O metanol é o álcool comumente utilizado na indústria de produção de biodiesel, porém, ele apresenta características tóxicas e é obtido através dos combustíveis fósseis⁽⁶⁷⁾. Para que o biodiesel seja integralmente proveniente de fontes renováveis de energia, optou-se por realizar a produção dos ésteres utilizando o etanol, que é obtido no Brasil através da fermentação dos açúcares presentes na cana-de açúcar (matéria-prima também renovável).

A reação de esterificação para produção de biodiesel, diferente da hidrólise, já é um processo difundido na literatura. Logo, a temperatura de 65 °C, tempo reacional de 60 minutos e razão molar ácido graxo:álcool de 1:3 são as comumente utilizadas⁽⁹⁷⁾.

Sendo assim, optou-se por realizar a esterificação nessas condições ao invés de realizar um planejamento fatorial, como foi realizado para a hidrólise, com a produção de quatro diferentes tipos de ésteres (biodiesel):

- Biodiesel de frango via rota metílica e via rota etílica;
- Biodiesel de macaúba via rota metílica e via rota etílica.

Todos os biodieseis foram produzidos nas mesmas condições reacionais. Após a reação de esterificação, realizou-se as etapas de purificação (lavagem e secagem) separadamente, conforme descritos no item 4.9.

A fim de avaliar a conversão dos ácidos graxos em ésteres (biodiesel), foi realizada a determinação do teor de éster conforme estabelece a EN 14103⁽⁸⁸⁾(item 4.10.1). Ao final, foram realizadas as análises de caracterização química de cada biodiesel.

Na **Figura 18** é possível observar os óleos utilizados inicialmente na reação de hidrólise, os ácidos graxos produzidos e ésteres obtidos após a esterificação quando utilizado óleo de frango como matéria-prima inicial.

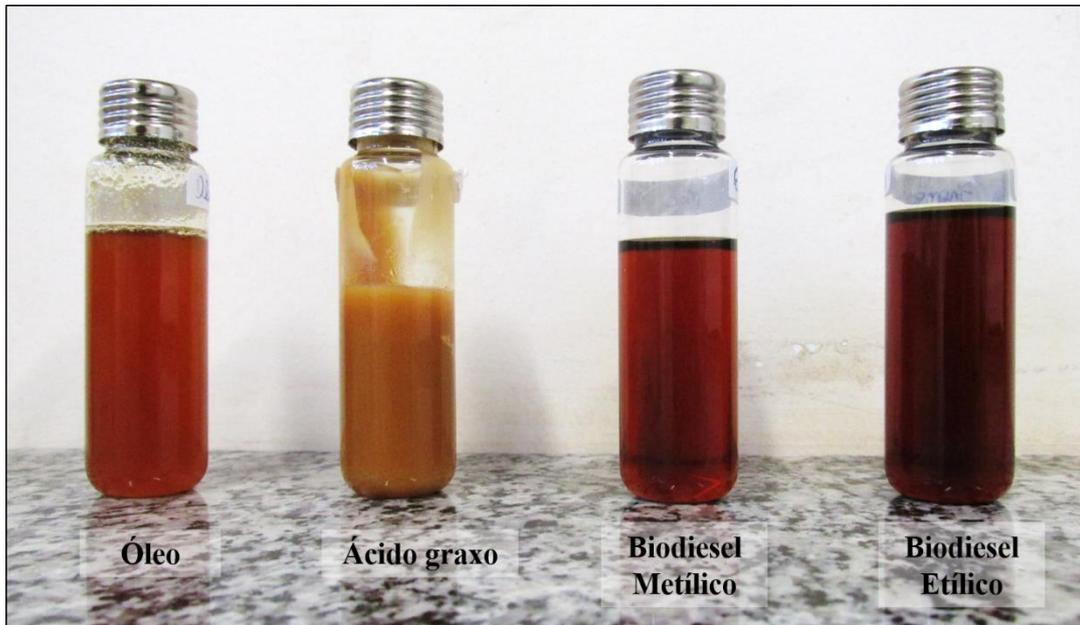


Figura 18 - Hidroesterificação de frango: óleo, ácido graxo e ésteres metílico e etílico
Fonte: Arquivo de pesquisa, 2018

Na **Figura 19** é possível observar o óleo bruto de macaúba, o ácido graxo produzido na hidrólise e os ésteres metílico e etílico da esterificação.

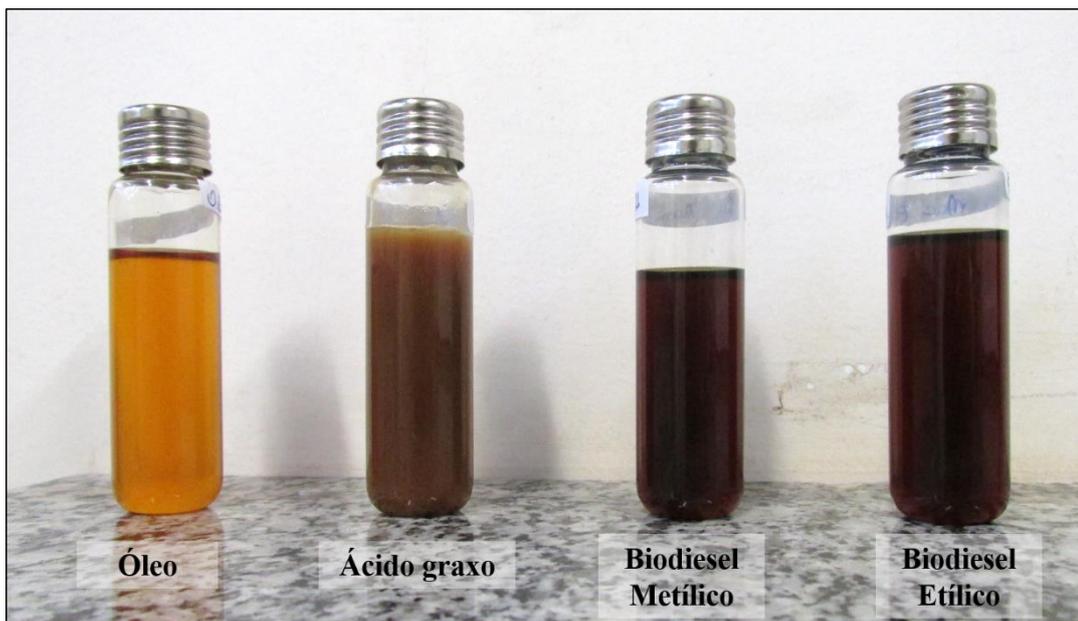


Figura 19 - Hidroesterificação de macaúba: óleo, ácido graxo e ésteres metílico e etílico
Fonte: Arquivo de pesquisa, 2018

5.6 Conversão da Esterificação

A conversão da reação de esterificação foi avaliada segundo o teor de éster obtido. Além disso posteriormente foram avaliadas a presença de triacilgliceróis não reagidos.

5.6.1 Teor de éster

O teor de éster é o principal parâmetro a ser avaliado no biodiesel, segundo a resolução ANP, o biodiesel deve apresentar um teor mínimo de 96,5% (m/m) de éster. Os resultados encontrados nas quatro esterificações realizadas estão apresentados na **Tabela 19** é possível observar que as rotas metílicas tanto utilizando o óleo de frango como matéria-prima inicial da hidroesterificação, quanto a macaúba estão de acordo com a especificação, porém não foi possível atingir os 96,5% de éster para as rotas etílicas.

Tabela 19 - Teor de éster do biodiesel de frango e de macaúba provenientes da hidroesterificação.

Biodiesel via Hidroesterificação	Teor de Éster (% m/m)
Éster Metílico de Frango	96,7 ± 0,2
Éster Etílico de Frango	78,1 ± 0,5
Éster Metílico de Macaúba	98,2 ± 0,1
Éster Etílico de Macaúba	92,2 ± 0,4

Fonte: Elaborada pela autora

Para quantificação do teor de éster, foi utilizado o método EN 14103⁽⁸⁸⁾. Para condução do ensaio, adiciona-se C19 (padrão interno) à uma alíquota de biodiesel. Essa amostra é então analisada por cromatografia gasosa, conforme descrito no item 4.10.1.

Durante o decorrer da análise, observou-se que os ésteres etílicos apresentavam coeluição de um éster com o padrão interno. Sendo assim, realizou-se a análise seguindo os mesmos parâmetros, porém, sem adicionar o C19, onde foi possível observar a presença de um sinal cromatográfico no mesmo tempo de retenção.

A fim de confirmar que não havia a mesma coeluição na rota metílica, realizou-se um ensaio sem a adição do padrão interno, onde não houve a presença de sinal cromatográfico no mesmo tempo de retenção.

Na determinação do teor de éster, realiza-se um cálculo onde são utilizadas as área totais de todos os sinais cromatográficos e a área do padrão interno. Sendo assim, para quantificação real do éster etílico, subtraiu-se da área do padrão interno, a área encontrada do éster quando não havia sua adição.

5.6.2 Teor de Mono-, Di- e Triacilgliceróis

Outro ponto importante a ser avaliado na conversão da reação de esterificação, é a análise de mono-, di- e triacilgliceróis (**Tabela 20**), onde é possível observar a presença de produtos oriundos das reações incompletas, tanto da hidrólise, como da esterificação.

Tabela 20 - Teor de mono-, di- e triacilgliceróis presentes nos ésteres produzidos.

Biodiesel	Monoacilgliceróis	Diacilgliceróis	Triacilgliceróis
Éster Metílico de Frango	0,35 ± 0,05	0,56 ± 0,05	2,63 ± 0,13
Éster Etílico de Frango	0,08 ± 0,18	0,58 ± 0,01	2,67 ± 0,02
Éster Metílico de Macaúba	0,05 ± 0,01	0,88 ± 0,01	1,60 ± 0,04
Éster Etílico de Macaúba	0,03 ± 0,00	0,80 ± 0,21	1,48 ± 0,06

Fonte: Elaborada pela autora

Com base nos resultados é possível observar que há a presença de mono-, di- e triacilgliceróis não reagidos. Tais resultados estão de acordo com os teores de ésteres encontrados, uma vez que não foi possível atingir 100% de conversão em éster.

Realizou-se a análise de mono-, di- e triacilgliceróis para os ácidos graxos produzidos anteriormente afim de verificar se esses produtos também estavam presentes no ácido graxo, os resultados dessas análises estão na **Tabela 21**.

Tabela 21 - Teor de mono, di e triacilgliceróis presentes nos ácidos graxos da hidrólise do óleo de frango e macaúba.

Biodiesel	Monoacilgliceróis	Diacilgliceróis	Triacilgliceróis
Ácido Graxo do Frango	0,39 ± 0,03	0,38 ± 0,17	2,38 ± 0,06
Ácido Graxo da Macaúba	0,09 ± 0,01	0,39 ± 0,08	1,62 ± 0,12

Fonte: Elaborada pela autora

Os valores encontrados tanto para os ésteres, como para os ácidos graxos são semelhantes, o que demonstra que esses gliceróis não reagidos já estavam presentes no ácido graxo quando realizada as reações de esterificação. Durante a reação de esterificação, não foi possível converte-los em ésteres. Como não foi realizada nenhuma forma de purificação do ácido graxo antes da reação de esterificação, essa presença já era esperada.

5.7 Qualidade do Biodiesel produzido

O biodiesel foi caracterizado por diversos ensaios físico-químicos estabelecidos pela Resolução ANP nº 45/2014⁽³⁾, afim de avaliar a sua qualidade. Os ensaios são as determinações de massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, teor de éster, teor de mono-, di- e triacilgliceróis, ponto de fulgor, ponto de entupimento, teor de água, estabilidade oxidativa e índice de acidez. Os resultados obtidos de todas as análises realizadas estão na **Tabela 22**.

Tabela 22 - Caracterização físico-química do biodiesel de frango e macaúba, via rota etílica e metfílica.

Característica	Unidade	Limite	Frango		Macaúba	
			Metfílico	Etílico	Metfílico	Etílico
Aspecto	-	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido
Massa Específica a 20 °C	Kg/m ³	850 a 900	887,0 ± 0,0	881,2 ± 0,0	883,8 ± 0,0	877,1 ± 0,0
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0 a 6,0	7,4 ± 0,0	7,0 ± 0,0	7,3 ± 0,0	6,5 ± 0,0
Teor de Água, máx.	mg/Kg	200,0	274,4 ± 3,8	271,5 ± 0,1	307,5 ± 2,1	330,8 ± 1,3
Ponto de Fulgor, mín.	°C	100,0	168,1	188,3	202,0	205,0
Teor de Éster, mín.	% massa	96,5	96,7 ± 0,2	78,1 ± 0,5	98,2 ± 0,1	92,2 ± 0,4
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, máx.	°C	19	10,0	10,0	3,0	-5,0
Índice de Acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,12 ± 0,0	0,20 ± 0,0	0,12 ± 0,0	0,30 ± 0,0
Glicerol Livre, máx.	% massa	0,02	0	0	0,01 ± 0,0	0,01 ± 0,0
Glicerol Total, máx.	% massa	0,25	0,46 ± 0,04	0,43 ± 0,05	0,28 ± 0,05	0,27 ± 0,02
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	0,35 ± 0,05	0,08 ± 0,18	0,05 ± 0,01	0,80 ± 0,21
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	0,56 ± 0,04	0,58 ± 0,01	0,88 ± 0,01	0,80 ± 0,21
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	2,63 ± 0,13	2,67 ± 0,02	1,60 ± 0,04	1,48 ± 0,06
Estabilidade a Oxidação ¹	h	8	1,1 ± 0,1	0,66 ± 0,03	3,51 ± 0,04	0,95 ± 0,01

Fonte: Elaborada pela autora

Os valores de massa específica dos biodieseis estão dentro do limite estabelecido, assim como o índice de acidez. Foram encontrados teores de água acima do estipulado pela norma, porém esses valores podem ser facilmente corrigidos com maiores tempo de secagem, uma vez que o teor de água mesmo acima do exigido pela ANP, ainda são baixos.

A viscosidade cinemática foi mais alta que a estipulada pela resolução brasileira, tal fato pode ser atribuído a presença de mono-, di- e triacilgliceróis presentes no biodiesel que aumentam a viscosidade.

Os altos resultados encontrados para o ponto de fulgor estão de acordo com o estipulado pela ANP. Além disso, como apresentam ponto de fulgor maior que 130 °C a análise de teor de metanol ou etanol pode ser dispensada, visto que uma pequena quantidade de álcool acarretaria em baixos resultados.

O ponto de entupimento de filtro a frio para os quatro biodieseis estão de acordo com os limites estabelecidos, porém nos meses de Junho a Setembro, para as regiões do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, o limite passa a ser 5 °C, sendo assim os ésteres de frango não se adequam. Os resultados encontrados para o biodiesel de frango, mesmo estando acima do exigido pela norma nessa região, já era um resultado esperado, visto que matérias-primas de origem animal apresentam tal comportamento⁽²⁴⁾.

Quanto a estabilidade à oxidação do biodiesel, assim como o esperado, o biodiesel puro não atingiu as oito horas exigidas⁽⁷⁶⁾, logo optou-se por adicionar antioxidantes comerciais nas amostras e realizar novas análises. Os antioxidantes avaliados foram o TBHQ (tercbutilhidroquinona) e o BHA (tercbutilhidroxicinisol). Os resultados obtidos antes e depois da adição de 500 ppm de cada antioxidante estão apresentados na **Tabela 23**.

Tabela 23 - Estabilidade oxidativa com e sem adição de antioxidante para os quatro ésteres produzidos.

Biodiesel	Sem antioxidante	Adição de TBHQ	Adição de BHA
Éster Metílico de Frango	1,1 ± 0,1	1,74 ± 0,06	4,93 ± 0,03
Éster Etilico de Frango	0,66 ± 0,03	1,55 ± 0,04	5,06 ± 1,35
Éster Metílico de Macaúba	3,51 ± 0,04	5,63 ± 0,03	5,19 ± 0,03
Éster Etilico de Macaúba	0,95 ± 0,01	6,89 ± 0,93	6,99 ± 0,05

Fonte: Elaborada pela autora

Não foi possível atingir as oito horas estabelecidas pela resolução ANP nº 45/2014 mesmo com a adição dos antioxidantes, porém é possível observar que tanto a adição do TBHQ, quanto do BHA aumentam sua estabilidade significativamente.

O antioxidante BHA ocasionou um maior aumento na estabilidade de todas os ésteres com a adição de 500 ppm, pode ser que se utilizado uma maior concentração, seja possível atingir as oito horas.

Os biodieseis produzidos tanto utilizando o frango como a macaúba, apresentaram coloração mais escura quando comparado ao biodiesel de soja comumente utilizado, o que dificulta a análise de aspecto. Entretanto, é possível observar que todos estavam límpidos e isentos de impureza.

5.8 Perfil composicional do óleo, ácido graxo e biodiesel

Foram avaliados o perfil composicional dos ácidos graxos obtidos das reações de hidrólise do óleo de frango e de macaúba, e dos quatro ésteres produzidos, afim de compará-los com os perfis iniciais das matérias-primas e identificar se durante as reações de hidrólise e esterificação, ocorrem mudanças no perfil dos ácidos graxos constituintes.

A análise foi realizada seguindo o mesmo método utilizado para o óleo, conforme pode ser observado no item 4.3.1. Na **Tabela 24** podem ser observados os ácidos graxos majoritários dos produtos hidrolisados e dos quatro ésteres, assim como os resultados obtidos anteriormente na caracterização dos óleos de frango e macaúba.

Quando comparado o perfil composicional das matérias-primas iniciais, óleo de frango e macaúba, os mesmos possuem diferenças significativas, onde o óleo de frango apresenta um perfil bem diversificado, contendo tanto ácidos graxos saturados, quanto mono e polinsaturados. Já a macaúba, apresenta uma pequena quantidade de monoinsaturados e quase a mesma quantidade de saturados e polinsaturados.

Quando realizada a hidrólise desses óleos, produzindo ácidos graxos, o perfil passa a ser semelhante para ambos os produtos, composto majoritariamente de ácidos graxos saturados e polinsaturados. Demonstrando que a hidrólise ocorre de forma semelhante independente do perfil inicial.

Outro ponto a ser observado é a mudança do perfil inicial dos óleos quando comparados aos ácidos graxos produzidos na hidrólise.

Após realizada a esterificação dos ácidos graxos, os ésteres obtidos possuem perfil composicional semelhante ao óleo utilizado inicialmente, demonstrando que na reação da esterificação as quebras nas ligações também interferem na composição do éster. Os ésteres metílicos e etílicos possuem perfil semelhantes para a mesma matéria-prima.

Tabela 24 - Perfil Composicional dos óleos, ácidos graxos e biodieseis.

Identificação	Composição (% m/m)							
	Frango				Macaúba			
	Óleo	Ácido graxo	Éster metílico	Éster etílico	Óleo	Ácido graxo	Éster metílico	Éster etílico
Láurico (C12:0)	nd	nd	0,04	0,04	0,37	1,39	0,41	0,41
Mirístico (C14:0)	0,48	0,77	0,49	0,51	0,19	0,69	0,20	0,20
Palmítico (C16:0)	20,56	37,60	21,18	21,96	19,22	43,32	12,89	13,25
Palmitoleico (16:1)	3,99	6,54	4,01	4,05	3,67	8,78	2,11	0,07
Esteárico (C18:0)	5,81	10,32	5,81	5,98	1,63	nd	1,89	1,97
Oleico (C18:1)	36,61	0,53	37,37	37,13	58,30	0,77	71,73	73,62
Linoleico (C18:2)	29,35	40,33	27,87	28,77	14,67	41,15	9,48	9,80
Linolênico (C18:3)	2,02	1,70	1,41	1,06	0,88	1,93	0,53	0,58
Outros	1,18	2,21	1,82	0,5	1,07	1,97	0,76	0,10
Saturados	27,08	49,08	27,99	28,52	21,89	45,88	15,82	15,93
Monoinsaturados	40,84	7,73	41,84	41,29	62,11	10,15	73,87	73,69
Polinsaturados	32,08	42,59	29,82	28,46	16,00	43,20	9,82	10,38

Fonte: Elaborada pela autora

5.9 Avaliação do processo de Hidroesterificação

A reação de hidroesterificação para obtenção de biodiesel mostrou-se uma maneira eficaz e promissora, visto que foi possível obter biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade e custo.

As matérias-primas utilizadas, óleo de frango e de macaúba não passaram por nenhum tratamento prévio e foi possível obter-se altos rendimentos de ácidos graxos na reação de hidrólise, acima de 90% de conversão para ambas as matérias-primas. Na segunda etapa, reação de esterificação, gerou-se um teor de éster de 96,7 e 78,1% para as rotas metílicas e etílica oriundas do frango, respectivamente e 98,2% para o éster metílico de macaúba e 92,2% para os ésteres etílicos.

É possível encontrar na literatura, outros estudos que utilizam a reação de hidroesterificação para a síntese de biodiesel e que também encontraram bons resultados na conversão de éster. Não foram encontrados trabalhos na literatura que realizassem a hidroesterificação através da gordura ou do óleo de frango.

Como citado anteriormente, Aguiéiras e colaboradores realizaram a hidroesterificação de óleo de macaúba, utilizando biocatalisador nas reações de hidrólise e esterificação e obtiveram um teor de éster etílico de 95,9% após seis horas de hidrólise e oito horas de esterificação⁽⁴⁾.

Já Cárdenas sintetizou o biodiesel através do óleo da polpa de macaúba utilizando dois catalisadores heterogêneos, zeólita e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5). Nesse trabalho, obteve-se a conversão de 83,62% de ácidos graxos na hidrólise, seguido de 90,1% de éster metílico para a utilização da zeólita tanto na reação de hidrólise, como de esterificação. Já com a nióbia fosfata, houve uma conversão de 85,04% de ácidos graxos e 93,5% de éster metílico⁽³⁰⁾.

Alves e colaboradores utilizaram nanopartículas magnéticas compostas por óxidos mistos de ferro/cádmio (ICdO) e ferro/estanho (ISnO) para hidrolisar e esterificar o óleo de macaúba e seus ácidos graxos. Ao final da reação obteve-se um teor de ésteres metílicos de 90 % após 3 horas de reação⁽⁹⁸⁾.

Mello e colaboradores utilizaram óleo de crambe (*Crambe abyssinica H.*) na reação de hidroesterificação para obtenção de biodiesel e atingiram aproximadamente 98,0% de éster etílico em condições supercríticas tanto para a hidrólise, como para a esterificação, porém, na reação de hidrólise, utilizou-se a adição de hexano como co-solvente e observaram que ele favorece a conversão dos ácidos graxos⁽⁵⁾.

Dos Santos avaliou a hidroesterificação de óleo residual (OGR) obtendo-se uma conversão em ácidos graxos de 95,8% realizando a hidrólise em meio não catalítico a 250 °C

durante 120 min e posteriormente um teor de éster de 98,0%, através da esterificação ácida com H_2SO_4 com temperatura 65 °C durante 60 minutos⁽⁶⁾.

Talukder e colaboradores estudaram a síntese de biodiesel de óleo residual (OGR) por hidroesterificação utilizando hidrólise enzimática com a lipase *Candida rugosa* e catalisador comercial *Amberlyst 15* para a esterificação. A lipase hidrolisou 99,0% do óleo após 10 h de reação e por fim, houve uma conversão de 99,0% em éster metílico após 2 horas. Houve uma perda da atividade enzimática na hidrólise e o rendimento caiu para 92,0% depois de quatro ciclos⁽⁹⁹⁾.

Vescovi e colaboradores realizaram a hidroesterificação de óleo residual (OGR) utilizando a lipase (*Thermomyces lanuginosus*). Em seu estudo foi possível obter 94% de ácidos graxos após 12 horas de reação e 91,8% de éster etílico após 6 horas⁽¹⁰⁰⁾.

A hidroesterificação do óleo de palma (*Elaes guineensis*) foi avaliada por Dos Santos, onde foi possível obter 86,5% de ácidos graxos realizando a hidrólise em meio subcrítico a 250 °C por 120 minutos. Posteriormente os ácidos graxos foram convertidos em ésteres através da esterificação ácida com H_2SO_4 , temperatura de 65 °C durante 60 minutos com teor de éster de 99,1%⁽⁴⁷⁾.

Sousa e colaboradores realizaram a hidroesterificação para diversas matérias-primas utilizando catalisadores heterogêneos. Foram realizadas as hidrólises enzimática do óleo de palma bruto e refinado (*Elaes guineensis*), óleo de oliva (*Olea europaea*), óleo de mamona bruto (*Ricinus communis*), óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas*), óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) e sebo animal. Para todas as matérias-primas a conversão em ácidos graxos foi maior que 90% em duas horas de reação de hidrólise. Na esterificação dos ácidos graxos foi utilizado um catalisador heterogêneo Nb_2O_5 . O processo de hidroesterificação utilizando a combinação de catalisador enzima/químico resultou em teores de ésteres metílicos maiores que 97%⁽¹⁰¹⁾.

Minami e Saka sintetizaram biodiesel de óleo de canola (*Brassica napus*) por hidroesterificação utilizando condições subcrítica da água (hidrólise) e metanol (esterificação), com temperatura em torno de 270 °C. Os resultados demonstraram que é possível produzir mais que 90% m/m de ácidos graxos com 60 minutos de reação na etapa da hidrólise, e 94% m/m de éster com 40 minutos na reação de esterificação⁽⁴⁸⁾.

Díaz e colaboradores avaliaram a hidroesterificação de óleo extraído da microalga (*Scenedesmus dimorphus*). A hidrólise foi realizada em meio não-catalítico até 300 °C por 11 horas, obtendo-se conversão de ácidos graxos de 84%. Já na reação de esterificação utilizaram

o catalisador heterogêneo óxido de nióbio (Nb_2O_5), onde a conversão em éster metílico foi de 95%⁽¹⁰²⁾.

Cavalcanti-Oliveira e demais pesquisadores avaliaram o processo de produção de biodiesel de soja (*Glycine max*) por meio da hidrólise enzimática com a lipase *Thermomyces lanuginosus* - Novozymes e da esterificação com catalisador heterogêneo Nb_2O_3 . A lipase converteu 89% dos triacilglicerídeos em ácidos graxos, e na esterificação obteve-se um teor de éster metílico de 92%⁽¹⁰³⁾.

Rocha e seus colaboradores utilizaram óxido de nióbio na hidroesterificação de biodiesel proveniente de soja (*Glycine max*) e mamona (*Ricinus communis*) com rendimento de hidrólise de 83% para mamona e 85% para soja. Os ácidos graxos obtidos do processo de hidrólise foram esterificados obtendo conversão de éster metílico de 88% para mamona e 85% para soja⁽¹⁰⁴⁾.

A **Tabela 25** compila os resultados de trabalhos encontrados na literatura utilizando óleo/gordura de frango e óleo de macaúba para produção de biodiesel, seja por meio da hidroesterificação, esterificação ou ainda utilizando a transesterificação.

Em comparação aos outros trabalhos que utilizam tais matérias-primas, a hidroesterificação demonstra seu alto potencial na produção de biodiesel, visto que apresenta altas conversões em ésteres.

Tabela 25 - Avaliação das conversões de ésteres produzidos a partir de frango e macaúba com diferentes tipos de rotas utilizadas

Autor, ano	Matéria-prima	Teor de éster (%)	Rota utilizada
Este trabalho	Frango	96,7 Metílico 78,1 Etílico	Hidroesterificação: Hidrólise subcrítica seguida de Esterificação ácida
Alptekin, 2011 ⁽⁴²⁾	Frango	81,0 Metílico	Esterificação ácida seguida de Transesterificação básica
Alptekin, 2014 ⁽⁴¹⁾	Frango	87,4 Metílico	Esterificação ácida seguida de Transesterificação básica
Marulanda, 2010 ⁽³⁴⁾	Gordura de Frango	88,0 Metílico	Transesterificação supercrítica
Hoque, 2011 ⁽²⁷⁾	Gordura de Frango	89,2 Metílico	Transesterificação ácida
Bhatti, 2008 ⁽²⁶⁾	Gordura de Frango	99,0 Metílico	Transesterificação ácida
Este trabalho	Macaúba	98,2 Metílico 92,2 Etílico	Hidroesterificação: Hidrólise subcrítica seguida de Esterificação ácida
Aguieiras, 2014 ⁽⁴⁾	Macaúba	95,9 Etílico	Hidroesterificação: Biocatalisador em ambas as etapas
Cárdenas, 2013 ⁽³⁰⁾	Macaúba	90,1 Metílico	Hidroesterificação: Zeólita em ambas as etapas
	Macaúba	93,5 Metílico	Hidroesterificação: Nióbia fosfatada em ambas as etapas
Alves, 2014 ⁽⁹⁸⁾	Macaúba	90,0 Metílico	Hidroesterificação: Óxido misto de ferro/cádmio e ferro/estanho em ambas as etapas
Navarro-Díaz, 2014 ⁽³²⁾	Macaúba	78,5 Metílico 69,6 Etílico	Transesterificação supercrítica
Souza, 2016 ⁽³⁷⁾	Macaúba	93,9 Etílico	Esterificação ácida
Teixeira, 2017 ⁽³⁹⁾	Macaúba	55,0 Metílico	Esterificação com lipase (<i>Lipozyme 435</i>)

Fonte: Elaborada pela autora

6 CONCLUSÕES

As matérias-primas avaliadas neste trabalho são consideradas de baixa qualidade, pois apresentam índice de acidez acima de 2 mg KOH/óleo e teor de água maior que 0,1% (m/m), conforme observado nos ensaios de caracterização físico-química.

O processo de hidroesterificação para produção de biodiesel demonstrou-se uma maneira eficaz, visto que obteve-se produtos com altas conversões. Foi possível obter ácidos graxos provenientes destas matérias-primas através da hidrólise em processo não catalítico em meio subcrítico com altos teores (90,36%, para o óleo de frango, 94,59% para a macaúba).

Os modelos propostos para essas reações apresentaram bons ajustes e coeficientes de determinação (R^2) de 0,9488 para o frango, 0,9914 para a macaúba. Com base nos resultados obtidos, acredita-se que a melhor condição da reação de hidrólise para os frango e óleo bruto de macaúba, seja razão molar óleo:água de 1:96, temperatura de 267 °C e tempo reacional de 60 minutos.

As reações de esterificação foram realizadas durante 60 minutos a 65 °C para rota metílica e 75 °C para a rota etílica, ambas com 1 % m/m de ácido sulfúrico como catalisador. Onde foi possível obter 96,7% de éster metílico e 78,1% de éster etílico para o biodiesel proveniente do óleo de frango e 98,2% de éster metílico e 92,2 % de éster etílico para os biodieseis provenientes do óleo bruto de macaúba.

As análises de caracterização do biodiesel foram realizadas, onde boa parte dos parâmetros estão de acordo com a Resolução ANP n °45. Os parâmetros fora de especificação podem ser adequados após a purificação de forma mais completa do biodiesel, como por exemplo com a utilização de colunas de adsorção, o que poderia reter os triacilgliceróis não reagidos e a maior presença de água, ou ainda com a adição de uma maior concentração de agente oxidante para corrigir a estabilidade oxidativa do biodiesel.

De forma geral, a hidroesterificação de matérias-primas de baixa qualidade apresenta inúmeras vantagens, visto que diversifica a matriz energética brasileira, fornece selo social aos produtores (macaúba), aproveita resíduos industriais (óleo de frango), o que proporciona impactos sócios-econômicos e ambientais.

7 TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros como uma forma de continuação do estudo, ficam as seguintes ideias:

- Avaliar a purificação do ácido graxo, para retirada de mono-, di- e triacilgliceróis não reagidos, afim de melhorar o rendimento reacional;
- Avaliar a purificação do produto final (biodiesel);
- Testar maiores quantidades de antioxidantes ou outros tipos de produtos, sejam eles químicos ou naturais;

REFERÊNCIAS

- 1 TAN, K. T.; LEE, K. T. Biodiesel production in supercritical fluids. In: PANDEY, A. et al. (1. ed.). **Biofuels: alternative feedstocks and conversion processes**. Amsterdam: Elsevier, 2011. Chap. 14, p. 339-352
- 2 BERGMANN, J.C. et al. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411–420, Feb. 2013.
- 3 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 45, de 25 de outubro de 2014. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 maio 2012. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>>. Acesso em: 05 mar. 2018.
- 4 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, Jul. 2014.
- 5 MELLO, B. T. F. et al. Hydroesterification of crambe oil (*Crambe abyssinica* H .) under pressurized conditions. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 110–119, Dec. 2017.
- 6 SANTOS, L.K. DOS. et al. Experimental factorial design on hydroesterification of waste cooking oil by subcritical conditions for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 114, p. 574–580, Jul. 2017.
- 7 INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Climate Change 2014 Synthesis Report Summary Chapter for Policymakers. **Ipcc**, 2014. Disponível em: <http://ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/AR5_SYR_FINAL_SPM.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2018.
- 8 SHALABY, E. A. A review of selected non-edible biomass sources as feedstock for biodiesel production. In: BIERNAT, K. **Biofuels: Status and perspective**. Croatia: Intech, 2015. Chap. 1, p. 3-19.
- 9 RICO, J.A.P.; SAUER, I.L. A review of Brazilian biodiesel experiences. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 513–529, Feb. 2015.
- 10 SILVA, P.R.F. Da; FREITAS, T.F.S. De. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, v. 38, p. 843–851, Mai. 2008.
- 11 COSTA, A.O. et al. Sustainability analysis of biodiesel production: A review on different resources in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 407–412, Jul. 2013.
- 12 TAPANES, N.D.L.C.O. et al. Biodiesel No Brasil: Matérias Primas E Tecnologias De Produção. **Acta Scientiae e Technicae**, v. 1, n. 1, p. 119–125, 2013.

- 13 OLIVEIRA, F.C. DE; COELHO, S.T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, n. October 2016, p. 168–179, Oct. 2017.
- 14 SECRETARIA DA AGRICULTURA FAMILIAR E DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO. **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel - Inclusão Social e Desenvolvimento Territorial**. p. 48, Jul. 2011. Disponível em: <http://www.mda.gov.br/sitemda/sites/sitemda/files/user_arquivos_64/Biodiesel_Book_final_Low_Completo.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2018.
- 15 FAROBIE, O.; MATSUMURA, Y. State of the art of biodiesel production under supercritical conditions. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 63, p. 173–203, Aug. 2017.
- 16 DEMIRBAS, A. **Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines**. 1nd ed. Spain: London, 2008.
- 17 YUSUF, N.N.A.N. et al. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 7, p. 2741–2751, Mar. 2011.
- 18 KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: Standards and other methods. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 10, p. 823–833, 2006.
- 19 KNOTHE, G. et al. **Manual Do Biodiesel**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2006. 340 p.
- 20 ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A.K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446–471, Jan. 2014.
- 21 TALEBIAN-KIAKALAIEH, A. et al. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v. 104, p. 683–710, Dec. 2013.
- 22 HANIF, M.A. et al. Optimized production and advanced assessment of biodiesel: A review. **International Journal of Energy Research**, p. 1–14, Oct. 2018.
- 23 SHAHID, E.M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4732–4745, Sep. 2011.
- 24 KIRUBAKARAN, M.; ARUL MOZHI SELVAN, V. A comprehensive review of low cost biodiesel production from waste chicken fat. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. October 2017, p. 390–401, 2018.
- 25 TARIQ, M. et al. Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 6303–6316, Aug. 2012.
- 26 BHATTI, H.N. et al. Biodiesel production from waste tallow. **Fuel**, v. 87, p. 2961–2966, May. 2008.
- 27 HOQUE, M.E. et al. Biodiesel from low cost feedstocks: The effects of process parameters on the biodiesel yield. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 4, p. 1582–1587, Feb. 2011.

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

29 HAJJARI, M. et al. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 445–464, Oct. 2017.

30 CÁRDENAS, D. A. V. **Produção de biodiesel de óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) via hidroesterificação**. 2013. 184 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

31 MACHADO, G.D. et al. Computer simulation of biodiesel production by hydro-esterification. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 103, p. 37–45, Oct. 2016.

32 NAVARRO-DÍAZ, H.J. et al. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 93, p. 130–137, Nov. 2014.

33 MARULANDA, V.F. et al. Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 54, n. 1, p. 53–60, Oct. 2010.

34 MARULANDA, V.F. et al. Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 54, n. 1, p. 53–60, Apr. 2010.

35 MARULANDA, V.F. Biodiesel production by supercritical methanol transesterification: process simulation and potential environmental impact assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 33, p. 109–116, May. 2012.

36 QUINTELLA, C. M. et al. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793–808, Mar. 2009.

37 SOUZA, G.K. et al. Synthesis of ethyl esters from crude macauba oil (*Acrocomia aculeata*) for biodiesel production. **Fuel**, v. 165, p. 360–366, Oct. 2016.

38 GOMES, M.A. (2013). **Obtenção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos obtidos de gordura animal – vísceras de frango**. 2010. 55 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

39 TEIXEIRA, D.A.; Motta, C.R. da; et al. A rapid enzyme-catalyzed pretreatment of the acidic oil of macauba (*Acrocomia aculeata*) for chemoenzymatic biodiesel production. **Process Biochemistry**, v. 53, p. 188–193, Feb. 2017.

40 SILVEIRA, S.D. **Produção de biodiesel de óleo de macaúba (*acrocomia aculeata*) via esterificação seguida de transesterificação metílica com catalisador básico**. 2014. 121 f.

Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

41 ALPTEKIN, E. et al. Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 2146–2154, Aug. 2014.

42 ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat. **Fuel**, v. 90, n. 8, p. 2630–2638, Apr. 2011.

43 GUZATTO, R. et al. Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 197–203, Aug. 2012.

44 GUZATTO, R. ET al. The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 2082–2088, Jun. 2011.

45 POURZOLFAGHAR, H. et al. A review of the enzymatic hydroesterification process for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 61, p. 245–257, 2016.

46 LEÃO, L.S. **Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nióbico**. 2009. 84 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

47 SANTOS, L.K. **Avaliação da aplicação do processo de Hidroesterificação na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade**. 2016. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.

48 MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. **Fuel**, v. 85, n. 17–18, p. 2479–2483, May. 2006.49

49 SAMIOS, D. et al. A Transesterification Double Step Process — TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 599-605, 2009.

50 ENCARNAÇÃO, A.P.G. **Geração de Biodiesel Pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação: Uma Avaliação Econômica**. 2007. 144 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

51 MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Benefícios ambientais da produção e do uso do biodiesel. p. 36, Out. 2013. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2014/02/relatorio-do-biodiesel-ja-pode-ser-acessado-no-portal-do-mapa>>. Acesso em 15 mar. 2018.

52 LIN, L. et al. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 1020–1031, 2011.

53 DATTA, A.; MANDAL, B.K. A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 799–821, 2016.

54 BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Lei nº 13.033 de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final; altera as Leis nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 dez. 2014. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm>. Acesso em: 15 mar. 2018.

55 FAROOQ, M.; RAMLI, A. Biodiesel production from low FFA waste cooking oil using heterogeneous catalyst derived from chicken bones. **Renewable Energy**, v. 76, p. 362–368, Dec. 2014.

56 BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. **Applied Energy**, v. 87, n. 6, p. 1815–1835, Feb. 2010.

57 ALPTEKIN, E. et al. Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 2146–2154, 2014.

58 GOMES, L.F.S. et al. Biodiesel produzido com óleo de frango. **Acta Scientiarum - Technology**, v. 30, n. 1, p. 57–62, 2008.

59 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL. Relatório Anual da ABPA. **Associação Brasileira de Proteína Animal**, p. 134, 2017. Disponível em: <<http://abpa-br.com.br/setores/avicultura/publicacoes/relatorios-anuais>>. Acesso em 20 mar. 2018.

60 CENTENARO, G.S. et al. Gordura de frango: alternativas tecnológicas e nutricionais. **Semina**, v. 29, n. 3, p. 619–630, Jul. 2008.

61 LOPES, D. De C. et al. Economic feasibility of biodiesel production from Macauba in Brazil. **Energy Economics**, v. 40, p. 819–824, Oct. 2013.

62 PLATH, M.; Moser, C.; et al. A novel bioenergy feedstock in Latin America? Cultivation potential of *Acrocomia aculeata* under current and future climate conditions. **Biomass and Bioenergy**, v. 91, p. 186–195, May. 2016.

63 TELES, H.D.F. et al. Ambientes De Ocorrência Natural De Macaúba. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 41, n. 4, p. 595–601, Out. 2011.

64 MOURA, E.F. et al. Anatomy, histochemistry and ultrastructure of seed and somatic embryo of *Acrocomia aculeata* (*Arecaceae*). **Scientia Agricola**, v. 67, n. 4, p. 399–407, Aug. 2010.

65 PORTALMACAUBA. **A utilização de consorcio da macauba com pastagens em sistemas agrossilvopastoril**. 2014. Disponível em: <http://www.portalmacauba.com.br/2014/07/a-utilizacao-de-consorcio-da-macauba_14.html>. Acesso em 19 de junho de 2018.

- 66 EMBRAPA. **Macauba é aposta para gerar energia e rende no Nordeste**. 2017. Disponível em <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/22662938/macauaba-e-aposta-para-gerar-energia-e-renda-no-nordeste>>. Acesso em 19 de junho de 2018.
- 67 CÉSAR, A.D.S. et al. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 1213–1220, May. 2015.
- 68 ANITHA, M. et al. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 119–130, Mar. 2016.
- 69 RAHMAN, M.S. et al. Biotransformation of biodiesel-derived crude glycerol using newly isolated bacteria from environmental consortia. **Process Biochemistry**, v. 63, n. 6, p. 177–184, Jun. 2017.
- 70 BIODIESELBR. **Exportações de glicerina abriam 2018 embaladas**. 2018. Disponível em:<<https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/exportacoes-glicerina-abriam-2018-embaladas-080218.htm>>. Acesso em 16 mar. 2018.
- 71 HE, Q. S. et al. Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, n. 12, p. 63–76, Dec. 2016.
- 72 PUNA, J.F.; GOMES, J.F.; et al. Advances on the development of novel heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides in biodiesel Catalyst. **Fuel**, v. 89, n. 11, p. 3602–3606, 2010.
- 73 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.
- 74 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.
- 75 VISENTAINER, J. V.; SANTOS JÚNIOR, O. de O. **Produção e Controle de Qualidade do Biodiesel de Óleos e Gorduras**. 21. ed. Maringá: Eduem, 2013.
- 76 SALUJA, R.K. et al. Stability of biodiesel – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 166–181, May. 2016.
- 77 BARROS NETO, B. et al. Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.
- 78 PEREIRA FILHO, E. R. **Planejamento fatorial em química**: maximizando a obtenção de resultados. São Carlos: Ed. Ufscar, 2015. 88 p.
- 79 CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de experimentos usando o estatística**. Rio de Janeiro: E-papers, 2003. 260 p.

80 INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 12966-1:2014**: Animal and vegetable fats and oils -- Gas chromatography of fatty acid methyl esters -- Part 1: Guidelines on modern gas chromatography of fatty acid methyl esters. Genebra, 2014. 7 p.

81 AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Ca5a-40**: Free Fatty Acids in Crude and Refined Fats and Oils. Champaign, 2017. 3 p.

82 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6304**: standard test method for determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration. West Conshohocken, 2007. 6 p.

83 AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Cd 3-25**: Saponification Value of Fats and Oils. Champaign, 2017. 2p.

84 AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Cd 1c-85**: Calculated Iodine Value. Champaign, 2017. 2p.

85 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 14065**: destilados de petróleo e óleos viscosos - determinação de massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital. Rio de Janeiro, 2013. 13 p.

86 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7042**: Standard test method for dynamic viscosity and density of liquids by stabinger viscometer (and the calculation of kinematic viscosity). West Conshohocken, 2014. 10 p.

87 DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN EN 14103**: Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. German, 16 p.

88 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15908**: biodiesel: determinação do glicerol livre, mono-, di-, triacilgliceróis e glicerol total por cromatografia gasosa. Rio de Janeiro, 2015. 20 p.

89 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 14448**: óleo lubrificantes, produtos de petróleo e biodiesel: determinação do número de acidez pelo método de titulação potenciométrica. Rio de Janeiro, 2013. 22 p.

90 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D93**: Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. West Conshohocken, 2016. 18 p.

91 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6371-17a**: S Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels, ASTM International, West Conshohocken, 2017. 10 p.

92 DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN EN 14112**: Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). German, 2016. 22 p.

- 93 BANKOVIĆ-ILIĆ, I.B. et al. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 238–254, Jan. 2014.
- 94 ADEWALE, P. et al. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 574–588, Feb. 2015.
- 95 ALENEZI, R. et al. Continuous Flow Hydrolysis of Sunflower Oil for Biodiesel. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 32, n. 5, p. 460–468, Dec. 2010.
- 96 ALENEZI, R. et al. Hydrolysis kinetics of sunflower oil under subcritical water conditions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 6, p. 867–873, 2009.
- 97 HASSAN, S. Z.; VINJAMUR, M. Parametric effects on kinetics of esterification for biodiesel production: a Taguchi approach. **Chemical Engineering Science**, v. 110, p. 94–104, May 2014.
- 98 ALVES, M.B. et al. Cadmium and tin magnetic nanocatalysts useful for biodiesel production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 12, p. 2304–2313, Dec. 2014.
- 99 TALUKDER, M.M.R. et al. Conversion of waste cooking oil to biodiesel via enzymatic hydrolysis followed by chemical esterification. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 3, p. 2016–2019, 2010.
- 100 VESCOVI, V. et al. Lipase - Catalyzed Production of Biodiesel by Hydrolysis of Waste Cooking Oil Followed by Esterification of Free Fatty Acids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, n. 12, p. 1615–1624, Sep. 2016.
- 101 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.
- 102 DÍAZ, G.C. et al. Biodiesel by hydroesterification of oil from the microalgae *scenedesmus dimorphus*. **Letters in Organic Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 263–268, Feb. 2013.
- 103 CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. d'Avila. et al. Study of Soybean Oil Hydrolysis Catalyzed by *Thermomyces lanuginosus* Lipase and Its Application to Biodiesel Production via Hydroesterification. **Enzyme Research**, v. 2011, p. 1–8, Jan. 2011.
- 104 ROCHA, L.L.L. et al. Production of Biodiesel by a Two-Step Niobium Oxide Catalyzed Hydrolysis and Esterification. **Letters in Organic Chemistry**, v. 7, n. 7, p. 571–578, Aug. 2010.