

UFRRJ

**INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE

**NOVA PROPOSTA EXPERIMENTAL DE SÍNTESE DO
BIODIESEL: AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO INVERTIDA DOS
REAGENTES NA METANÓLISE ALCALINA DO ÓLEO DE
SOJA A 25,0 °C**

ANDREZA DUARTE MEMELLI MENDONÇA

2022



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**NOVA PROPOSTA EXPERIMENTAL DE SÍNTESE DO
BIODIESEL: AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO INVERTIDA DOS
REAGENTES NA METANÓLISE ALCALINA DO ÓLEO DE
SOJA A 25,0 °C**

ANDREZA DUARTE MEMELLI MENDONÇA

Sob a Orientação do Professor
José Geraldo Rocha Junior

e Coorientação da Professora
Rosane Nora Castro

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

Seropédica-RJ
2022

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M539n Mendonça, Andreza Duarte Memelli, 1990-
Nova proposta experimental de síntese do biodiesel:
avaliação da adição invertida dos reagentes na
metanólise alcalina do óleo de soja a 25,0 °C / Andreza
Duarte Memelli Mendonça. - Seropédica, 2022.
99 f.: il.

Orientador: José Geraldo Rocha Junior.
Coorientadora: Rosane Nora Castro.
Tese (Doutorado). -- Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação
em Química, 2022.

1. Biodiesel. 2. Óleo de soja. 3. Metanólise. 4.
Catalisador alcalino homogêneo. 5. Temperatura
ambiente. I. Rocha Junior, José Geraldo, 1984-,
orient. II. Castro, Rosane Nora, 1965-, coorient.
III Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
Programa de Pós-Graduação em Química. IV.
Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANDREZA DUARTE MEMELLI MENDONÇA

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

TESE APROVADA EM 23/05/2022.

Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de Covid-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documento(s) com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI).

Membros da banca:

José Geraldo Rocha Junior
(Dr.) UFRRJ (Orientador) Presidente da Banca

Eva Lúcia Cardoso Silveira
(Dra.) UFMT

Lilia Basílio de Caland
(Dra.) UFRN

Priscila Marques de Siqueira
(Dra.) IFRJ

Luiz Fernando Silva Caldas
(Dr.) IFRJ



Emitido em 23/05/2022

TERMO Nº 562/2022 - PPGQ (12.28.01.00.00.00.60)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 23/05/2022 15:47)

JOSE GERALDO ROCHA JUNIOR
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQA (11.39.00.22)
Matrícula: 2626414

(Assinado digitalmente em 25/05/2022 21:38)

LUIZ FERNANDO SILVA CALDAS
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 089.705.297-80

(Assinado digitalmente em 23/05/2022 16:56)

LILIA BASILIO DE CALAND
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 891.321.733-34

(Assinado digitalmente em 23/05/2022 17:29)

EVA LUCIA CARDOSO SILVEIRA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 854.705.703-04

(Assinado digitalmente em 31/05/2022 20:57)

PRÍSCILA MARQUES DE SIQUEIRA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 044.969.007-50

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número:
562, ano: **2022**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **23/05/2022** e o código de verificação: **d295be9e76**

*“E ainda que tivesse o dom de profecia,
e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência,
e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes,
e não tivesse amor, nada seria.”*

1 Coríntios 13:2

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, em primeiro lugar, a Deus, por ser essencial em minha vida e por me sustentar em todas as dificuldades que surgiram durante esta jornada.

Ao meu esposo e melhor amigo, Victor Gabriel, com quem amo partilhar a vida.

À minha família, em especial a minha avó paterna, Walcyr Memelli, de quem eu tenho imensa saudade e que sempre me incentivou a alcançar meus objetivos.

Aos meus pais, Rosangela e Elias, pelo apoio incondicional e por acreditarem em mim.

Aos meus irmãos, Amanda e Elias Junior, por sempre estarem ao meu lado.

Ao meu sobrinho, Gabriel, que ilumina meus dias com seu sorriso.

À todos os professores que auxiliaram de alguma forma na minha trajetória acadêmica, em especial, ao meu atual orientador José Geraldo e à minha coorientadora Rosane Nora.

Aos meus companheiros do Laboratório de Pesquisa em Química Analítica (LPQA) e aos amigos que ganhei durante o curso que tornaram os dias de trabalho mais doces, em especial, à Luana, ao Renan, à Érica, ao Gabriel, à Sheisi, à Andressa e à minha aluna de iniciação científica Larissa.

À Central Analítica Multiusuário do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) pelas análises de RMN ^1H e CG-EM. Ao Laboratório de Escoamento de Fluidos (LEF/UFRRJ) por ceder o picnômetro para realizar a análise de massa específica. E ao Laboratório de Tecnologia de Polímeros (LTP/UFRRJ) por ceder o viscosímetro para análise de viscosidade dinâmica.

E à todos que de alguma forma acreditaram e fizeram parte desta vitória.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

MENDONÇA, Andreza Duarte Memelli. **Nova proposta experimental de síntese do biodiesel: avaliação da adição invertida dos reagentes na metanólise alcalina do óleo de soja a 25,0 °C.** 2022. 82p Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2022.

O possível esgotamento dos combustíveis fósseis, o aumento do acúmulo de CO₂, e a crescente demanda energética têm despertado o interesse por fontes alternativas de energia verde. Neste sentido, o biodiesel, um biocombustível oriundo de fontes renováveis, tem sido empregado como alternativa para substituir o diesel de petróleo. Pesquisas envolvendo a sua síntese estão em constante avanço com o intuito de otimizar cada vez mais as variáveis do processo. A maior parte dos estudos emprega uma metodologia convencional de síntese onde a mistura dos reagentes é feita com a adição direta da solução catalisador/álcool sobre o óleo, sob agitação constante e aquecimento. Este trabalho buscou investigar e otimizar uma proposta alternativa, inédita, de síntese do biodiesel metílico, na qual se realiza a adição gradual do óleo de soja sobre a solução catalisador/metanol (procedimento invertido), alterando a sequência e a velocidade de adição dos reagentes em relação à metodologia convencional. Os experimentos foram promovidos a 25,0 °C para um menor consumo energético. O estudo foi conduzido empregando um planejamento fatorial com 4 fatores e 2 níveis (2⁴) visando a avaliação das seguintes condições reacionais: tipo de catalisador (NaOH e NaOCH₃); tempo de reação (40 e 60 minutos); velocidade de agitação (400 e 600 rpm); e tempo de adição do óleo na mistura catalisador/metanol em relação ao tempo de reação (tempo relativo percentual, t_R) (60 e 80%). Após o planejamento, foram realizados estudos para alcançar maiores conversões a partir da avaliação do efeito da velocidade de agitação (200, 300, 400, 500 e 600 rpm), do t_R (20, 40, 60 e 80%) e da síntese em duas etapas sucessivas de transesterificação, adicionalmente, foi feita a comparação entre os procedimentos de síntese convencional e proposto. O planejamento indicou que o t_R e o tempo de reação foram os principais fatores de influência na conversão para o sistema estudado. Foram obtidas conversões em torno de 86% aplicando t_R de 60%, por 60 minutos e 400 rpm com os dois catalisadores utilizados (NaOH e NaOCH₃). O estudo pós-planejamento demonstrou que a estratégia da adição lenta do óleo sobre a solução catalisador/álcool alcançou maiores médias de conversão em temperatura ambiente e baixas velocidades de agitação (até 300 rpm) em comparação com o método convencional. A melhor condição empregada foi realizando a síntese do biodiesel em duas etapas de transesterificação de 60 minutos, t_R de 20%, velocidade de agitação de 300 rpm e NaOH como catalisador, resultando em uma conversão de 96,6%. Foi obtida uma alta conversão dos triglicerídeos empregando o procedimento experimental proposto em condições mais brandas e de menor consumo energético quando comparada com as sínteses convencionais sob aquecimento. Este resultado torna o novo procedimento experimental atrativo para aplicação industrial, tendo em vista que serão necessárias modificações mínimas no processo fabril que podem, inclusive, ser compensadas a longo prazo pela menor demanda energética. As análises realizadas de índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática e teor de éster apontaram a qualidade do biodiesel resultante dentro dos padrões estabelecidos na legislação brasileira.

Palavras-chave: Óleo de soja, procedimento invertido, biodiesel metílico.

ABSTRACT

MENDONÇA, Andreza Duarte Memelli. **New experimental proposal for biodiesel synthesis: evaluation of the inverted addition of reagents in alkaline methanolysis of soybean oil at 25.0 °C.** 2022. 82p Thesis (Doctorate in Chemistry) – Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2021.

The possible depletion of fossil fuels, the increase accumulation of CO₂, and the growing energy demand have aroused interest in alternative sources of green energy. In this sense, biodiesel, a biofuel from renewable sources, has been used as an alternative to replace petroleum diesel. Research involving its synthesis is constantly advancing with the aim of optimizing more and more the process variables. Most of the studies employ a conventional synthesis methodology where the reactants are mixed with the direct addition of the catalyst/alcohol solution over the oil, under constant stirring and heating. This work sought to investigate and optimize an alternative, unprecedented proposal for the synthesis of methyl biodiesel, in which the gradual addition of soybean oil is carried out over the catalyst/methanol solution (inverted procedure), changing the sequence and speed of addition of the reagents. compared to the conventional methodology. The experiments were promoted at 25.0 °C for a lower energy consumption. The study was conducted using a factorial design with 4 factors and 2 levels (2⁴) aiming at the evaluation of the following reaction conditions: type of catalyst (NaOH and NaOCH₃); reaction time (40 and 60 minutes); stirring speed (400 and 600 rpm); and oil addition time in the catalyst/methanol mixture in relation to reaction time (percentage relative time, t_R) (60 and 80%). After planning, studies were carried out to achieve greater conversions based on the evaluation of the effect of stirring speed (200, 300, 400, 500 and 600 rpm), t_R (20, 40, 60 and 80%) and synthesis in two successive steps of transesterification, additionally, a comparison was made between the conventional and proposed synthesis procedures. The planning indicated that the t_R and the time of synthesis were the main factors of influence in the conversion for the studied system. Conversions around 86% were obtained by applying t_R of 60% for 60 minutes and 400 rpm with the two catalysts used (NaOH and NaOCH₃). The post-planning study demonstrated that the strategy of slow addition of oil over the catalyst/alcohol solution achieved higher conversion averages at room temperature and low stirring speeds (up to 300 rpm) compared to the conventional method. The best condition used was performing the biodiesel synthesis in two transesterification steps of 60 minutes, t_R of 20%, stirring speed of 300 rpm and NaOH as catalyst, resulting in a conversion of 96.6%. A high conversion of triglycerides was obtained using the proposed experimental procedure under milder conditions and with lower energy consumption when compared to conventional syntheses under heating. This result makes the new experimental procedure attractive for industrial application, considering that minimal changes in the manufacturing process will be necessary, which can even be compensated in the long term by the lower energy demand. The analysis of acidity index, specific mass, kinematic viscosity and ester content indicated the quality of the resulting biodiesel within the standards established by Brazilian legislation.

Key words: Soybean oil, inverted procedure, methyl biodiesel.

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Evolução da produção nacional de biodiesel no período de 2010 até 2021 (ANP, 2022; BIODIESELBR, 2021c).	4
Figura 2: Esquema geral da reação de transesterificação para obtenção do biodiesel. (R = grupo alquil do álcool; R ₁ , R ₂ e R ₃ = cadeia carbônica dos ácidos graxos).	5
Figura 3: Fluxograma do processo de produção de biodiesel envolvendo uma etapa de transesterificação (adaptado de PARENTE, 2003).	6
Figura 4: Estrutura molecular dos principais ácidos graxos encontrados no óleo de soja.	7
Figura 5: Perfil de matérias-primas empregadas para produção de biodiesel no Brasil, em 2020 (ANP, 2022).	8
Figura 6: Esquema geral da hidrólise de ésteres (a) e da saponificação de ácidos graxos (b).	10
Figura 7: Esquema geral da reação de saponificação de ésteres (a) e da formação de hidróxido (b).	10
Figura 8: Esquema geral do mecanismo da reação de transesterificação de um triglicerídeo catalisada por uma base. (B = catalisador básico; R = grupo alquil do álcool; R ₁ , R ₂ e R ₃ = cadeia carbônica dos ácidos graxos).	11
Figura 9: Esquema geral do mecanismo da reação de transesterificação de um triglicerídeo catalisada por ácido. (R = grupo alquil do álcool; R ₁ , R ₂ e R ₃ = cadeia carbônica dos ácidos graxos).	12
Figura 10: Publicações sobre o biodiesel entre os anos de 1998 e 2021 (Valores extraídos do banco de dados do ScienceDirect).	13
Figura 11: Efeito do tipo de catalisador na conversão de ésteres metílicos durante a metanólise do óleo de girassol, empregando razão molar metanol:óleo de 6:1, 1% m/m de catalisador, temperatura de 65 °C e velocidade de agitação de 600 rpm (VICENTE et al., 2004).	15
Figura 12: Influência do tempo na metanólise do óleo de soja em temperatura ambiente, razão molar metanol:óleo 6:1 e catalisador básico a partir da casca da manga a 6% m/m (LASKAR et al., 2020).	17
Figura 13: Influência da temperatura na etanólise do óleo de alcachofra, empregando 1% m/m de NaOH e razão molar etanol:óleo de 9:1 (ENCINAR et al., 2002).	18
Figura 14: Efeito da temperatura no tempo de reação da metanólise do óleo de girassol, empregando razão molar metanol:óleo de 6:1, 0,5% m/m de NaOH e 400 rpm de agitação (BAMBASE et al., 2007).	19

Figura 15: Efeito da velocidade de agitação na metanólise do óleo de girassol, a 60 °C, empregando razão molar metanol:óleo de 6:1 e 0,5% m/m de NaOH como catalisador (Bambase et al., 2007).	20
Figura 16: Contribuição da etapa de homogeneização dos reagentes e da etapa de metanólise no tempo de reação do biodiesel metílico, em diferentes temperaturas e na presença de catalisadores alcalinos (ROCHA Jr. et al., 2019).	21
Figura 17: Diagrama de blocos para execução de um planejamento fatorial de experimentos (adaptado de DA SILVA & NETO, 2013).	23
Figura 18: Diagrama de blocos de um cromatógrafo de gás típico (SKOOG et al., 2015). ...	29
Figura 19: Esquema geral de um espectrômetro de RMN (BRUICE, 2006).	31
Figura 20: Espectro de RMN ¹ H de óleo de soja (a), do biodiesel etílico (b) e do biodiesel metílico (c), com suas respectivas estruturas genéricas (Adaptado de ROSSET, 2011)..	32
Figura 21: Expansão da região 4,0 - 4,4 ppm dos espectros de RMN ¹ H de misturas de óleo de soja e biodiesel etílico, rotulados de acordo com a porcentagem de biodiesel presente, com destaque para as regiões sobrepostas (Adaptado de ROSSET et al., 2011).	33
Figura 22: Fluxograma simplificado do desenvolvimento experimental.	36
Figura 23: Esquema simplificado da síntese do biodiesel pelo procedimento proposto (invertido), com a adição gradual do óleo na solução metanólica do catalisador.	38
Figura 24: Esquema simplificado da síntese do biodiesel pelo método convencional, com adição direta da solução metanólica do catalisador no óleo.	39
Figura 25: Fluxograma da síntese de biodiesel em duas etapas sucessivas de metanólise alcalina.	40
Figura 26: Espectro de RMN ¹ H de óleo de soja comercial (a) e do biodiesel sintetizado pelo procedimento proposto, referente ao ensaio 3 do planejamento fatorial (b).	46
Figura 27: Conversão percentual dos triglicerídeos à ésteres metílicos nas condições de reação empregadas no planejamento fatorial 2 ⁴	47
Figura 28: Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados sobre o fator resposta conversão (%).	49
Figura 29: Gráfico de Efeitos Principais do t _R (%) (a) e do tempo de reação (b) na conversão média.	49
Figura 30: Gráfico de Interação do tempo de reação com o t _R	50
Figura 31: Esquema geral da metanólise sucessiva de glicerídeos durante a conversão de matéria-prima graxa em éster metílico.	51
Figura 32: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) da interação entre os fatores tempo relativo de adição (t _R) e tempo de reação obtidas no planejamento 2 ⁴	52

Figura 33: Gráfico de cubo da interação de terceiro grau entre o t_R , o tempo de reação e a velocidade de agitação para o fator resposta conversão (%).	53
Figura 34: Separação das fases logo após adição dos produtos em funil de separação a) 400 rpm e b) 600 rpm.	54
Figura 35: Gráficos de probabilidade normal de resíduos (a), de resíduos versus ajustado (b), de histograma (c) e de resíduos versus ordem (d).	54
Figura 36: Rendimento percentual de biodiesel obtido nas condições de reação empregadas no planejamento fatorial 2^4 .	56
Figura 37: Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados sobre o fator resposta rendimento.	56
Figura 38: Fases obtidas pelo procedimento convencional (a) e Fases obtidas pelo procedimento proposto (b) ao final da síntese a 25,0 °C e 200 rpm, utilizando NaOH como catalisador, após 30 minutos de repouso em funil de decantação.	58
Figura 39: Espectro de RMN 1H do biodiesel sintetizado pelo procedimento convencional (a) e do biodiesel sintetizado pelo procedimento proposto (b) com t_R 80%, a 25,0 °C, 200 rpm e por 60 minutos, utilizando o NaOH como catalisador.	58
Figura 40: Influência da velocidade de agitação nas sínteses com o procedimento convencional e proposto em t_R de 80% e 60%, utilizando o NaOH como catalisador, com tempo de reação de 60 minutos a 25,0 °C.	60
Figura 41: Conversões obtidas pelo método convencional e proposto com tempo relativo de adição de 20, 40, 60 e 80%. As sínteses foram realizadas a 25,0 °C, 400 rpm e por 60 minutos.	61
Figura 42: Percentual de conversão e rendimento da síntese do biodiesel realizada em duas etapas de transesterificação pelos métodos referência (60,0 °C e 400 rpm), convencional (25,0 °C, 300 rpm) e proposto (25,0 °C, 300 rpm) em diferentes t_R , por 60 minutos, com o NaOH como catalisador.	62
Figura 43: Espectro de RMN 1H do biodiesel sintetizado pelo procedimento proposto, a 25,0 °C, duas etapas sucessivas de transesterificação de 60 minutos, t_R de 20% e velocidade de agitação de 300 rpm com conversão de 96,6% em ésteres metílicos.	63
Figura 44: Cromatograma do biodiesel sintetizado pelo procedimento proposto, a 25,0 °C, duas etapas de transesterificação, t_R de 20%, velocidade de agitação de 300 rpm e 60 minutos de reação com conversão de 96,6% em ésteres metílicos (expansão em 15,0-15,8 minutos).	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Evolução do percentual obrigatório de biodiesel no diesel fóssil no Brasil.....	3
Tabela 2: Composição de ácidos graxos, em %m/m, de alguns óleos e gorduras naturais.....	7
Tabela 3: Efeito do catalisador na conversão e no rendimento da metanólise do óleo de girassol.....	15
Tabela 4: Especificações do Biodiesel.	28
Tabela 5: Reagentes e solventes utilizados.	36
Tabela 6: Tempo de síntese, tempo gasto na adição gradual do óleo e tempo remanescente, no qual a reação foi mantida após a adição completa do óleo.....	38
Tabela 7: Fatores e níveis investigados no planejamento fatorial 2^4 para síntese do biodiesel, a 25,0 °C.	40
Tabela 8: Matriz de experimentos do planejamento fatorial 2^4 para síntese do biodiesel, a 25,0 °C.....	41
Tabela 9: Estudos realizados e as respectivas condições reacionais empregadas na síntese do biodiesel.....	42
Tabela 10: Matriz de experimentos com as conversões médias no planejamento fatorial 2^4	47
Tabela 11: Avaliação dos efeitos principais e das interações entre os fatores no modelo.	48
Tabela 12: Parâmetros de qualidade realizados na melhor condição empregando o método proposto.	65

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação (1): Fórmula geral do rendimento (%)	14
Equação (2): Fórmula geral da conversão (%).....	14
Equação (3): Fórmula de efeito principal.....	23
Equação (4): Fórmula da conversão em ésteres metílicos (%)	33
Equação (5): Fórmula da conversão em ésteres etílico (%).....	33
Equação (6): Fórmula do tempo relativo de adição do óleo (%)	38
Equação (7): Fórmula para determinar o índice de acidez.....	43
Equação (8): Fórmula para determinar a viscosidade cinemática (cSt).....	44

ÍNDICE DE ABREVIACÕES, SIGLAS OU SÍMBOLOS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CG	Cromatografia em fase gasosa
CG-EM	Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas
δ	Deslocamento químico
DIC	Detector por ionização em chama
EM	Espectrometria de massas
IA	Índice de acidez
NIST	National Institute of Standards and Technology
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
TMS	Tetrametilsilano
t _R	Tempo de adição do óleo em relação ao tempo de reação, em %

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1	Breve Histórico Do Uso Do Biodiesel No Brasil	3
2.2	Produção De Biodiesel	5
2.2.1	Óleos e gorduras	6
2.2.2	Álcool	8
2.2.3	Catalisador homogêneo	9
2.3	Principais Fatores Que Influenciam Na Síntese Do Biodiesel	13
2.3.1	Influência do tipo e da concentração de catalisador	13
2.3.2	Influência da razão molar álcool:óleo	16
2.3.3	Influência da temperatura	17
2.3.4	Influência do tempo de síntese	18
2.3.5	Influência da intensidade de agitação	20
2.4	Planejamento Fatorial De Experimentos	22
2.4.1	Otimizações na síntese do biodiesel envolvendo o uso de planejamento fatorial	24
2.5	Métodos Analíticos Para Avaliação Da Qualidade Do Biodiesel	26
2.5.1	Análise de ésteres monoalquílicos por cromatográfica em fase gasosa	29
2.5.2	Análise dos ésteres monoalquílicos por ressonância magnética nuclear de ¹ H	30
3	OBJETIVOS	35
3.1	Objetivo Geral	35
3.2	Objetivos Específicos	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	Reagentes	36
4.2	Síntese do Biodiesel	37
4.2.1	Síntese do biodiesel pelo procedimento proposto em uma etapa	37
4.2.2	Síntese do biodiesel pelo procedimento convencional em uma etapa	39
4.2.3	Síntese do biodiesel com duas etapas sucessivas de transesterificação	39
4.3	Planejamento Fatorial	40
4.4	Estudo Pós-Planejamento Fatorial	41
4.5	Caracterização e Análises de Qualidade do Biodiesel	42
4.5.1	Determinação da conversão dos triglicerídeos por RMN ¹ H	42
4.5.2	Caracterização dos ésteres metílicos por CG-EM	43
4.5.3	Determinação do índice de acidez (adaptado de AOCS Cd 3d-63)	43
4.5.4	Determinação da massa específica (ASTM D-4052)	43
4.5.5	Viscosidade cinemática (ASTM D445)	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Planejamento Fatorial	45
5.1.1	Efeito e interação das variáveis sobre o fator resposta conversão	45
5.1.2	Efeito e interação das variáveis sobre o fator resposta rendimento	55
5.2	Estudo Pós-Planejamento	57
5.2.1	Avaliação do efeito da velocidade de agitação na conversão	57
5.2.2	Avaliação do <i>t_R</i> ideal para o procedimento experimental proposto	60
5.2.3	Avaliação do emprego da síntese do biodiesel em duas etapas de transesterificação	61

5.3	Análises de Qualidade do Biodiesel	63
5.3.1	Caracterização dos ésteres metílicos por CG-EM	64
5.3.2	Avaliação dos parâmetros de qualidade do biodiesel	64
6	CONCLUSÕES	66
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1 INTRODUÇÃO

O óleo diesel é um combustível fóssil obtido a partir da destilação do petróleo, uma fonte de energia não renovável, com possível esgotamento dos recursos para a sua obtenção. O crescente aumento demográfico, em concomitância com o aumento da demanda energética, fez com que crescesse o interesse por fontes de energias renováveis. Neste cenário, o biodiesel surgiu como alternativa promissora para substituir o diesel de petróleo (CAMPBELL & LAHERRÈRE, 1998; KNOTHE *et al.*, 2006; PARENTE, 2003; SCHUCHARDT *et al.*, 2001).

O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável, apresenta menor emissão de poluentes quando comparado ao óleo diesel e pode ser utilizado em misturas sem qualquer modificação ou adaptação nos motores. Além disso, seu uso gera renda e emprego no setor primário (BARNWAL & SHARMA, 2005; CONCEIÇÃO *et al.*, 2005; CORRÊA & ARBILLA, 2006; D'AGOSTO *et al.*, 2015; JANULIS, 2004; MATHEW *et al.*, 2021; PEITER *et al.*, 2016; SILVA & FREITAS, 2008).

De maneira geral, o processo produtivo industrial do biodiesel pode ser dividido em (1) síntese, (2) separação do sistema heterogêneo formado ao final da síntese e (3) purificação dos produtos. Após etapa de purificação, os parâmetros de qualidade devem ser analisados como forma de certificar que o produto atende às especificações do biodiesel, para então, ser distribuído e comercializado (PARENTE, 2003; ANP, 2014).

Industrialmente, a síntese de biodiesel transcorre, principalmente, a partir de uma reação de transesterificação de triglicerídeos com um monoálcool de cadeia curta, como o metanol, utilizando catalisadores alcalinos homogêneos, por serem mais acessíveis economicamente e atingir bons resultados de conversão e rendimento (MA & HANNA, 1999; MATHEW *et al.*, 2021; MEHER *et al.*, 2006; MOHIDDIN *et al.*, 2021; SCHWAB *et al.*, 1987; VICENTE *et al.*, 2004). Entretanto, o uso destes catalisadores requer alguns cuidados, como utilizar matéria-prima isenta de umidade e com baixo teor de ácidos graxos livres para minimizar reações paralelas indesejáveis como a hidrólise dos ésteres e a saponificação (DIAS *et al.*, 2008; KNOTHE *et al.*, 2006; LEUNG & GUO, 2006; SIVASAMY *et al.*, 2009).

Devido à baixa miscibilidade dos óleos e gorduras em álcoois de cadeia curta, o processo de dispersão entre os reagentes requer um tempo considerável do processo de síntese (MA *et al.*, 1998; MEHER *et al.*, 2006; RASHID & ANWAR, 2008; ROCHA Jr. *et al.*, 2019). Neste sentido, algumas estratégias podem ser aplicadas para favorecer a etapa de dispersão, como o aumento da intensidade de agitação do meio reacional (BAMBASE *et al.*, 2007; KLOFUTAR *et al.*, 2010; STAMENKOVIĆ *et al.*, 2007). Entretanto, este parâmetro deve ser criteriosamente avaliado, pois pode favorecer a produção de emulsões estáveis que afetam negativamente o tempo necessário para a separação das fases ao final da síntese e o rendimento final (EEVERA *et al.*, 2009; LEUNG & GUO, 2006; MARCUCCI *et al.*, 2018; MATHEW *et al.*, 2021; ROY *et al.*, 2014).

Este trabalho apresenta caráter científico-tecnológico com foco na otimização da produção do biodiesel, se justificando por versar sobre um tema de alta relevância em cenário global: a diminuição da dependência do petróleo para a geração de energia. No Brasil, esta produção se encontra bastante consolidada. No entanto, ainda é um assunto de grande interesse em diversos setores, principalmente nas indústrias de biocombustíveis e pesquisadores em geral, que buscam aperfeiçoar cada vez mais o processo de produção e aumentar os rendimentos e a qualidade sem alterar os custos de produção.

Estes estudos mantêm a metodologia convencional para síntese de biodiesel, na qual, a solução (catalisador/álcool) aquecida é adicionada diretamente sobre o óleo aquecido na mesma temperatura. A proposta deste trabalho envolveu a avaliação da produção de biodiesel

empregando um novo procedimento de síntese, no qual foi empregado a inversão da sequência de adição dos reagentes, ou seja, a matéria-prima graxa (óleo de soja) foi adicionada sobre a mistura catalisador/álcool, sob agitação constante. A adição do óleo ocorreu de forma gradual, com auxílio de uma bomba peristáltica. Esta estratégia visa favorecer a complexa etapa de dispersão dos reagentes.

Os estudos foram realizados em temperatura ambiente (25,0 °C). Portanto, esta proposta difere da metodologia convencional em três aspectos: no que diz respeito ao menor consumo energético, visto que as reações ocorrem, tradicionalmente, em temperaturas altas acima de 60 °C; na ordem na qual os reagentes são adicionados no reator e; na velocidade de adição do óleo vegetal.

O estudo foi baseado em um planejamento fatorial 2^4 , para avaliação das condições empregadas quanto os teores de ésteres monoalquílicos (biodiesel) e rendimento da reação, além de comparações da metodologia proposta com a convencional e determinação das melhores condições de reação para a nova metodologia.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A utilização do biodiesel como combustível alternativo ao diesel tem se destacado devido seu potencial econômico e sustentável. Para melhor compreensão acerca deste assunto, serão descritos aspectos relevantes sobre sua produção, bem como alguns estudos, incluindo aqueles envolvendo otimizações relacionadas com as principais variáveis de síntese, assim como a relevância dos parâmetros de qualidade.

2.1 Breve Histórico Do Uso Do Biodiesel No Brasil

Com a criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), o Governo Federal teve como principal intuito inserir o biodiesel na matriz energética brasileira (MAPA, 2020). Em 2003, a mistura do biodiesel no diesel fóssil teve abertura em caráter experimental de forma facultativa, passando a ser obrigatória em 2008 na proporção de 2 % (v/v) de biodiesel em relação ao combustível fóssil (B2). Com o desenvolvimento do mercado, esse percentual foi crescendo, gradativamente, conforme pode ser observado na Tabela 1 (ANP, 2021a).

Tabela 1: Evolução do percentual obrigatório de biodiesel no diesel fóssil no Brasil.

Início da vigência	Percentual obrigatório de biodiesel (% v/v)
Janeiro de 2008	2
Julho de 2008	3
Julho de 2009	4
Janeiro de 2010	5
Agosto de 2014	6
Novembro de 2014	7
Março de 2017	8
Março de 2018	10
Março de 2019	11
Março de 2020	12
Março de 2021	13

Fonte: ANP, 2021a.

O percentual de biodiesel no diesel passou a ser de 13% a partir de 1º de março de 2021, conforme Lei 13.263/2016. Entretanto, em setembro de 2021, o governo aprovou uma redução momentânea de 3% no teor de biodiesel no diesel, com o objetivo de evitar um aumento excessivo no preço do diesel, o que resultaria em efeitos negativos na economia do país. Este aumento seria em virtude do alto custo de uma das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (a soja) que teve como influência o aumento na demanda e a desvalorização do real (MME, 2021). No entanto esta redução seria temporária e o governo prevê um aumento para 15% até 2023, conforme consta na Resolução nº 16 de 2018 do Conselho Nacional de Política Energética (ANP, 2021a; CNPE, 2018).

No *ranking* mundial da produção de biodiesel, o Brasil é, atualmente, o terceiro maior produtor, atrás apenas da Indonésia e dos Estados Unidos, respectivamente, o primeiro e o segundo colocado (BIODIESELBR, 2021a; BIODIESELBR, 2021b; BIODIESELBR, 2021c).

A produção nacional de biodiesel vem aumentando sucessivamente ao longo dos anos. O único ano no qual não houve crescimento na produção foi em 2016 (devido à crise na economia brasileira, que prejudicou o mercado de diesel e, por consequência, o de biodiesel). Segundo dados do anuário estatístico da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 2020, a produção nacional de biodiesel foi de 6,43 bilhões de litros. Este volume é cerca de 9% acima do que foi produzido pelas usinas brasileiras no ano anterior, mesmo em um ano atípico, devido à pandemia do coronavírus (COVID-19) (Figura 1) (ANP, 2022; BODIESELBR, 2021c).

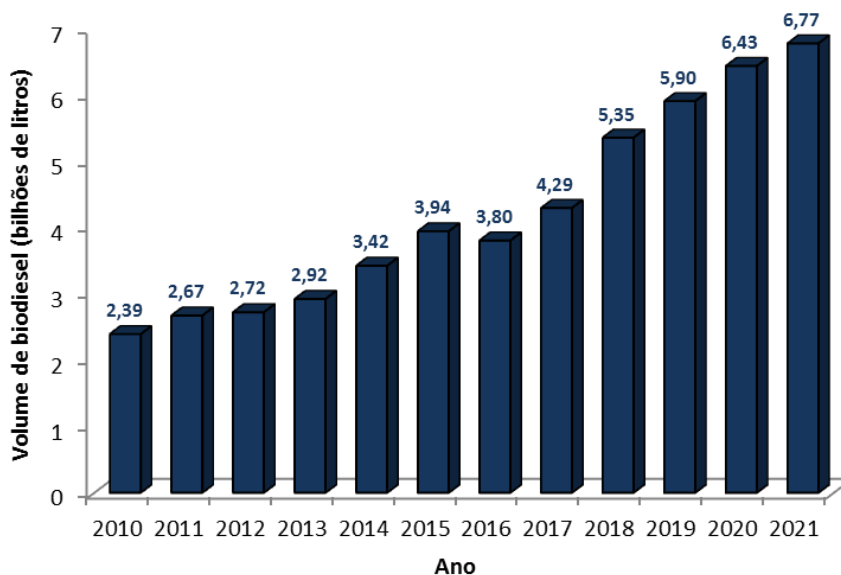


Figura 1: Evolução da produção nacional de biodiesel no período de 2010 até 2021 (ANP, 2022; BODIESELBR, 2021c).

Em 2021 a produção alcançou uma produção de 6,77 bilhões de litros, este foi o quinto ano consecutivo em que o setor de biodiesel supera o próprio recorde de produção (Figura 1) (ANP, 2022). O avanço na produção deste biocombustível é motivado pelo fato do biodiesel ser um combustível ecológico proveniente de fontes renováveis (principalmente, óleos vegetais ou gordura animal), desenvolvido com intuito de substituir totalmente ou em parte o óleo diesel. Esta estratégia minimiza gradativamente a dependência pelo diesel, gerando vantagens econômicas, sociais e ambientais para o país (LEUNG & GUO, 2006; KNOTHE *et al.*, 2006; MATHEW *et al.*, 2021; SCHUCHARDT *et al.*, 2001).

O biodiesel é miscível no diesel e possui características físicas e químicas similares. Ambos são produtos orgânicos utilizados como combustíveis à base de carbono, mas apesar das semelhanças, são provenientes de fontes diferentes e possuem, de modo geral, características opostas no aspecto ambiental (FAGUNDES, 2011; PARENTE, 2003).

O óleo diesel é proveniente do processo de refino do petróleo bruto, uma fonte de energia esgotável e não renovável (CAMPBELL & LAHERRÈRE, 1998; PARENTE, 2003; SCHUCHARDT *et al.*, 2001). O biodiesel, por sua vez, além de empregar a biomassa como matéria-prima, apresenta menor toxicidade, baixo teor de enxofre e aromáticos, gera menos resíduos para a atmosfera, possui maior lubrificidade, melhor qualidade de ignição, maior ponto de fulgor e, também, gera emprego e renda para o campo (BARNWAL & SHARMA, 2005; CONCEIÇÃO *et al.*, 2005; CORRÊA & ARBILLA, 2006; D'AGOSTO *et al.*, 2015; JANULIS, 2004; MATHEW *et al.*, 2021; PEITER *et al.*, 2016; SILVA & FREITAS, 2008).

2.2 Produção De Biodiesel

A matéria-prima graxa utilizada para produção de biodiesel pode ser de origem vegetal (óleos vegetais), animal (gorduras animais) ou de microalgas e deve passar por um processo químico, como a pirólise, o craqueamento ou a transesterificação, sendo este último, o mais utilizado (CHHANDAMA *et al.*, 2021; MATHEW *et al.*, 2021; MEHER *et al.*, 2006).

A reação de transesterificação para a obtenção do biodiesel consiste na reação de triglicerídeos com um monoálcool de cadeia curta, comumente o metanol ou etanol, na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e o glicerol (glicerina bruta), como coproduto (Figura 2) (MA & HANNA, 1999; MEHER *et al.*, 2006; MATHEW *et al.*, 2021; SCHWAB *et al.*, 1987; VICENTE *et al.*, 2004).

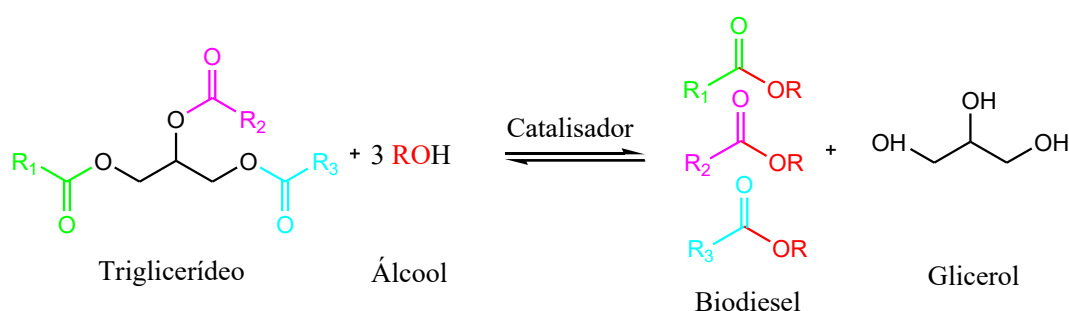


Figura 2: Esquema geral da reação de transesterificação para obtenção do biodiesel. (R = grupo alquil do álcool; R₁, R₂ e R₃ = cadeia carbônica dos ácidos graxos).

A reação de transesterificação é de caráter reversível, sendo necessário um excesso de álcool para aumentar o rendimento dos ésteres (fase menos densa) e permitir a formação de uma fase imiscível de glicerol (fase mais densa). É recomendável que o catalisador seja previamente dissolvido no álcool antes de ser adicionado ao sistema reacional. Após a etapa de transesterificação, a mistura obtida será constituída por duas fases que podem ser separadas por decantação (Figura 3). Apesar da imiscibilidade do glicerol no biodiesel beneficiar o rendimento da reação, existe a possibilidade de formação de emulsões estáveis que, em certos casos, pode exigir um período de repouso mais extenso para a separação das fases (KNOTHE *et al.*, 2006; LEUNG & GUO, 2006; PARENTE 2003).

Após separação, cada fase é submetida a um processo de evaporação com intuito de eliminar os constituintes voláteis e, assim, recuperar o excesso de álcool empregado, que deve ser desidratado antes de retornar ao processo produtivo (Figura 3). A purificação do biodiesel envolve, comumente, a neutralização de possíveis resquícios de catalisador com solução apropriada, seguida de lavagem com água destilada, ambas aquecidas e, posteriormente, a secagem para remoção da umidade (MANIQUE, 2011; PARENTE, 2003; PREDOJEVIC, 2008).

O glicerol obtido como coproduto na reação de transesterificação, mesmo com a presença de impurezas, pode agregar valor econômico à cadeia produtiva do biodiesel (CHILAKAMARRY *et al.*, 2021; LÔBO *et al.*, 2009; MOTA & PESTANA, 2011). No entanto, a sua forma pura, obtida por destilação à vácuo, é mais atraente para comercialização, sendo muito utilizada como reagente ou umectante e possui grande aplicação nos setores de cosméticos, alimentos, fumo, higiene pessoal e medicamentos (CHILAKAMARRY *et al.*, 2021; PAGLIARO *et al.*, 2007; PARENTE, 2003; PEITER *et al.*, 2016).

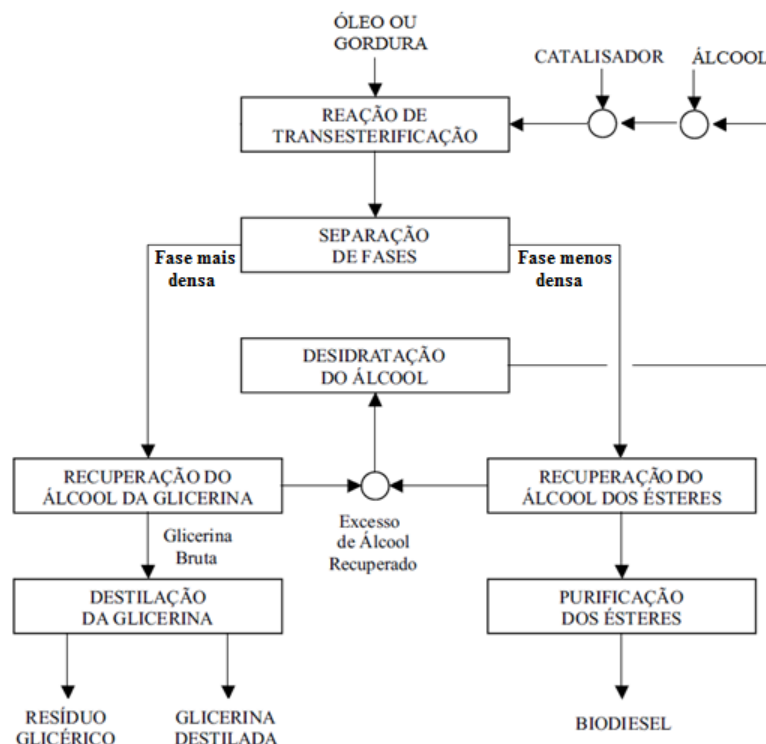


Figura 3: Fluxograma do processo de produção de biodiesel envolvendo uma etapa de transesterificação (adaptado de PARENTE, 2003).

2.2.1 Óleos e gorduras

O biodiesel é composto por uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de lipídios naturais. Pode ser obtido a partir de óleos vegetais (soja, girassol, algodão, dendê, mamona etc.), gorduras de origem animal (sebo bovino, banhas de suínos e frangos etc.) e a partir do óleo extraído de microalgas (ATABANI *et al.*, 2012; BARRETO & GONZALEZ, 2008; BHATTI *et al.*, 2008; CHHANDAMA *et al.*, 2021; ELGHARBAWY *et al.*, 2021; SHAHID & JAMAL, 2011).

Além disso, o biodiesel pode ser obtido por meio de produto residual, como o óleo de fritura. Entretanto, esse tipo de matéria-prima apresenta certos inconvenientes relacionados aos altos teores de acidez e água, como a formação de sabão e a dificuldade de separação das fases. Dependendo das condições da matéria-prima graxa empregada, esta pode passar por um tratamento prévio envolvendo a neutralização e secagem para atingir níveis aceitáveis de ácidos graxos livres e umidade, respectivamente (PARENTE, 2003; RAMOS, 2011; SHARMA *et al.*, 2021; DA SILVA, 2011; DA SILVA & NETO, 2013).

Os óleos e gorduras são constituídos predominantemente por triglicerídeos, que são ésteres oriundos da combinação do glicerol com ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos), de composição dependente do tipo e origem da matéria-prima (Tabela 2). Os ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos podem ser saturados, monoinsaturados ou poliinsaturados e, normalmente, possuem mais de 10 átomos de carbono, são monocarboxílicos e têm número par de átomos de carbonos (KNOTHE *et al.*, 2006; RINALDI *et al.*, 2007; SUAREZ *et al.*, 2007).

Tabela 2: Composição de ácidos graxos, em %m/m, de alguns óleos e gorduras naturais.

Óleo ou Gordura	Ácidos Graxos						
	Láurico (C ₁₂ H ₂₄ O ₂)	Mirístico (C ₁₄ H ₂₈ O ₂)	Palmítico (C ₁₆ H ₃₂ O ₂)	Estearíco (C ₁₈ H ₃₆ O ₂)	Oléico (C ₁₈ H ₃₄ O ₂)	Linoléico (C ₁₈ H ₃₂ O ₂)	Linolênico (C ₁₈ H ₃₀ O ₂)
Algodão	-	1,5	22	5	19	50	-
Amendoim	-	0,5	6,0 - 11,4	3,0 - 6,0	42,3 - 61	13 - 33,5	-
Babaçu	44 - 45	15 - 16,5	5,8 - 8,5	2,5 - 5,5	12 - 16	1,4 - 2,8	-
Coco	44 - 51	13 - 18,5	7,5 - 11	1 - 3	5 - 8,2	1,0 - 2,6	-
Dendê	-	0,6 - 2,4	32 - 45	4,0 - 6,3	38 - 53	6 - 12	-
Girassol	-	-	3,6 - 6,5	1,3 - 3-	14 - 43	44 - 68	-
Linhaça	-	-	6	4	13 - 37	5 - 23	26 - 58
Milho	-	-	7	3	43	39	-
Oliva	-	1,3	7 - 16	1,4 - 3,3	64 - 84	4 - 15	-
Soja	-	-	2,3 - 11	2,4 - 6	23,5 - 31	49 - 51,5	2 - 10,5
Sebo	-	3 - 6	25 - 37	14 - 29	26 - 50	1 - 2,5	-

Fonte: RINALDI *et al.*, 2007.

Os triglicerídeos ricos em ácidos graxos insaturados são, geralmente, líquidos nas condições ambientes e denominados de óleos, sendo provenientes, majoritariamente, de fontes vegetais. Os triglicerídeos ricos em ácidos graxos saturados são denominados de gorduras. As gorduras são sólidas à temperatura ambiente e obtidas, principalmente, de fonte animal (NUNES, 2013; REDA & CARNEIRO, 2007). Além dos triglicerídeos, outras substâncias podem estar presentes nos óleos e gorduras, tais como mono- e diglicerídeos, ácidos graxos livres e água (DIAS *et al.*, 2008; LÔBO *et al.*, 2009; MEHER *et al.*, 2006).

A maior parte do biodiesel produzido no Brasil é de origem vegetal, com notável destaque para a soja (ANP, 2021b). No óleo de soja, os principais ácidos graxos presentes em sua composição são, entre os saturados, o palmítico (C16:0) e o estearíco (C18:0) e, entre os insaturados, o oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) (FONSECA & GUTIERREZ, 1974; RINALDI *et al.*, 2007) (Figura 4).

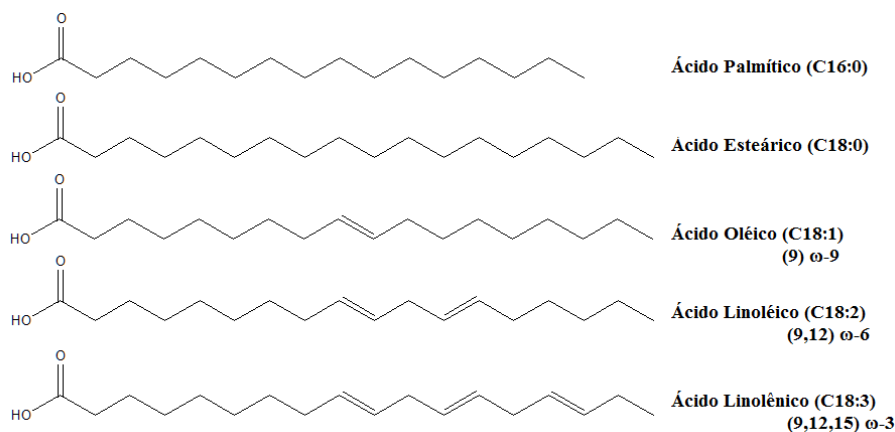


Figura 4: Estrutura molecular dos principais ácidos graxos encontrados no óleo de soja.

Segundo dados disponibilizados em painel dinâmico da ANP, a soja foi responsável por 71,4% da produção nacional de biodiesel, no ano de 2020. Em segundo lugar ficou o seguimento de outros materiais graxos (caracterizado como mistura de matérias-primas tradicionais em tanque e reprocessamento de subprodutos gerados na produção de biodiesel) representando 11,5% da produção. O terceiro lugar ficou para a gordura bovina, representando 8,7%, seguida do óleo de palma, responsável por 2,6%. E outras matérias-primas que contribuíram com uma baixa porcentagem (Figura 5) (ANP, 2022).

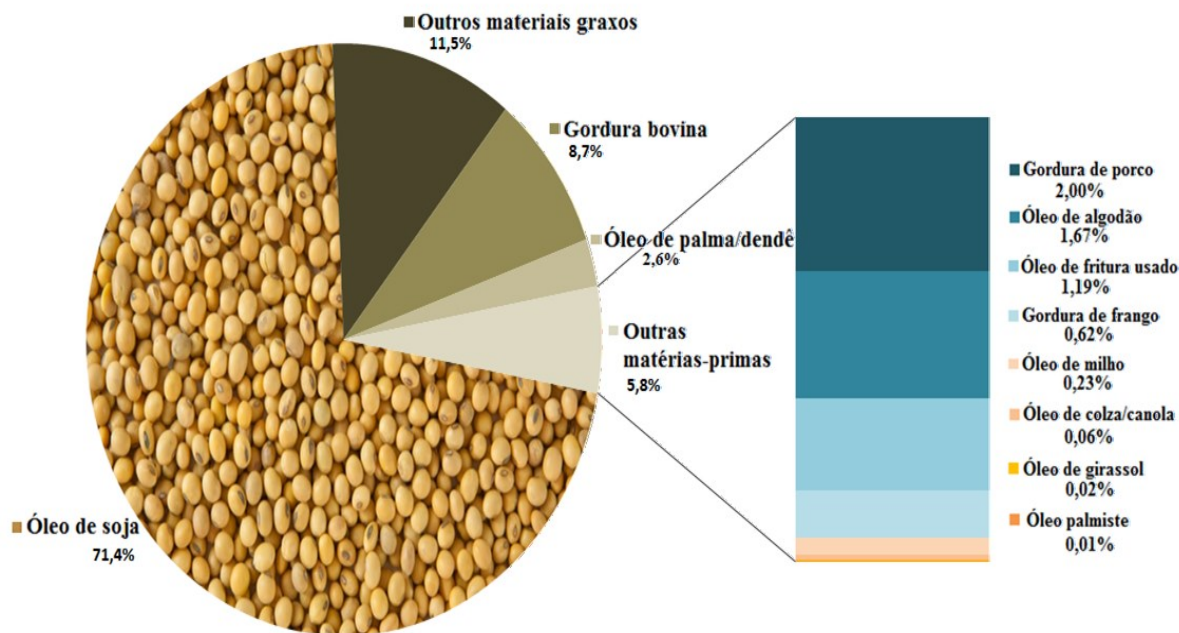


Figura 5: Perfil de matérias-primas empregadas para produção de biodiesel no Brasil, em 2020 (ANP, 2022).

A soja é a oleaginosa mundialmente mais cultivada, sendo o Brasil o maior produtor e exportador deste vegetal. É produzida em larga escala, principalmente, nas regiões Sul, Centro-Oeste e Sudeste (CONAB, 2021; LUIZ, 2021). O grão de soja possui uma ampla variedade de aplicação, além do uso para produção de biodiesel a partir da extração do seu óleo. Este vegetal é muito utilizado para consumo humano como fonte alternativa de proteína. No entanto, sua vasta cadeia produtiva é capaz de suprir todos os segmentos que utilizam esta matéria-prima (CABRAL *et al.*, 2020; HIRAKURI *et al.*, 2019).

2.2.2 Álcool

Na reação de transesterificação para produção de biodiesel é utilizado apenas monoálcoois de cadeia curta, tais como metanol (CH_3OH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) e butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$). Dentre estes, o metanol e o etanol são os mais utilizados, com destaque industrial para o metanol (BALAT & BALAT, 2010; MATHEW *et al.*, 2021; MEHER *et al.*, 2006; SPEIGHT, 2008).

O etanol possui como principal vantagem o fato de poder ser derivado de produtos agrícolas, ser renovável e apresentar menor toxidez do que o metanol. Entretanto, o solvente aplicado para produção de biodiesel deve conter baixo teor de umidade, o que sugere a utilização de um etanol anidro, aumentando os custos do processo (LEITE & CORTEZ, 2008; SUAREZ, 2011a). Além disso, o etanol é utilizado como combustível e empregá-lo na produção de biodiesel pode ser considerado redundante, visto que, estaria substituindo um combustível por outro.

A síntese do biodiesel etílico por catálise homogênea básica (etanólise) é mais complexa do que a síntese do biodiesel metílico (metanólise), pois a utilização do etanol, mesmo que anidro, gera problemas na separação do glicerol ao final da síntese (DA SILVA, 2011; MA & HANNA, 1999; SUAREZ, 2011a).

As sínteses do biodiesel devem ser submetidas à agitação constante para aumentar a transferência de massa entre os reagentes, visto que, o metanol e o etanol possuem baixa miscibilidade nos triglicerídeos à temperatura ambiente. Com isso, formam-se emulsões durante a reação. Na rota etílica estas emulsões são mais estáveis, dificultando o processo de separação e purificação do produto, pois o etanol ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$), além de ser polar, apresenta maior miscibilidade com os ésteres graxos por possuir um grupo apolar maior, sendo mais lipofílico do que o metanol (BALAT & BALAT, 2010; FREEDMAN *et al.*, 1984; SCHWAB *et al.*, 1987).

Apesar de o metanol ser um solvente tóxico, é o álcool mais utilizado industrialmente por apresentar menor teor de água, maior reatividade, baixo custo, menor cadeia carbônica e maior polaridade, o que auxilia na separação dos ésteres formados da fase do glicerol, necessitando de um processo mais simples com rendimentos maiores (CARDOSO *et al.*, 2020; DA SILVA, 2011; LIMA *et al.*, 2007; MUSA, 2016; SUAREZ, 2011a).

Além disso, a produção de biodiesel a partir do metanol gera um custo operacional de cerca de 50% menor do que o valor do custo com o etanol. Isto ocorre, principalmente, porque o consumo de metanol é menor, o processo mais rápido e, conseqüentemente, o consumo de energia e o volume de equipamentos são menores, para uma mesma produtividade (LANG *et al.*, 2001; PARENTE, 2003; NOGUEIRA *et al.*, 2018).

Atualmente, o Brasil possui 70 usinas de biodiesel distribuídas nas cinco regiões do território nacional (BIODIESELBR, 2021d). Em uma consulta à ANP, via correio eletrônico, foi realizada a solicitação dos dados atualizados da produção de biodiesel em relação as usinas que trabalham via rota metílica e etílica. Segundo informado pela ouvidoria, atualmente, todas as usinas operam por rota metílica no território brasileiro, comprovando a preferência industrial pelo álcool de menor cadeia (OUVIDORIA_ANP, 2021).

2.2.3 Catalisadores homogêneos

Os catalisadores utilizados na produção de biodiesel podem apresentar caráter ácido ou básico, e podem ser do tipo homogêneo ou heterogêneo. Além destes, podem ser aplicados catalisadores enzimáticos. Entretanto, a aplicabilidade industrial dos biocatalisadores não é atrativa devido ao seu alto custo, reações demasiadamente longas e com baixo rendimento (JEGANNATHAN *et al.*, 2011; MATHEW *et al.*, 2021; MOHIDDIN *et al.*, 2021).

De modo geral, a reação de transesterificação com catalisadores básicos é mais rápida do que com os catalisadores ácidos. Dentre os catalisadores básicos, destacam-se os alcalinos homogêneos (hidróxido ou metóxido de sódio ou potássio), por serem mais acessíveis economicamente e por proporcionarem resultados superiores em temperaturas mais brandas (DIAS *et al.*, 2008; JEGANNATHAN *et al.*, 2011; THANGARAI *et al.*, 2019).

Quando os catalisadores homogêneos básicos são empregados, os reagentes devem estar isentos de água e a matéria-prima deve apresentar baixo teor de ácidos graxos livres, devido à ocorrência de reações paralelas indesejáveis (MATHEW *et al.*, 2021). A presença de água diminui o rendimento da reação devido à hidrólise dos ésteres presentes, conduzindo à formação de ácidos graxos livres (Figura 6a), enquanto que os ácidos graxos livres consomem o catalisador formando sabões (Figura 6b) (DEMIRBAS, 2008; DIAS *et al.*, 2008; FELIZARDO *et al.*, 2006; MATHEW *et al.*, 2021; ROCHA Jr., 2013; WRIGHT *et al.*, 1944).

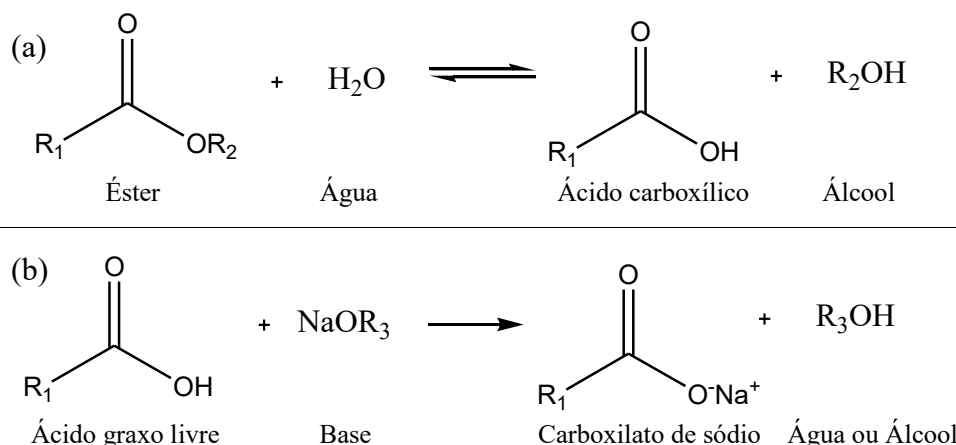


Figura 6: Esquema geral da hidrólise de ésteres (a) e da saponificação de ácidos graxos (b). (R_1 e R_2 = grupo alquil; R_3 = H ou CH_3).

Os sabões provocam a formação de emulsões que dificultam o processo de separação do biodiesel da fase do glicerol. Consequentemente, pode ocorrer arraste de biodiesel junto com a fase glicerínica, reduzindo o rendimento da síntese e requerendo um maior tempo para o processo de separação (CHOZHAVENDHAN *et al.*, 2020; JEGANNATHAN *et al.*, 2011; SAKAI *et al.*, 2009).

Sabões sempre são formados quando hidróxidos são empregados devido à saponificação dos ésteres (Figura 7a). Neste sentido, os metóxidos são preferíveis em relação aos hidróxidos, mas os reagentes empregados devem estar isentos de água para que não ocorra formação de hidróxidos (Figura 7b). Entretanto, isto aumenta os custos da produção visto que os metóxidos são mais caros do que os hidróxidos (DIAS *et al.*, 2008; LEUNG & GUO, 2006; ROCHA Jr., 2013; SIVASAMY *et al.*, 2009).

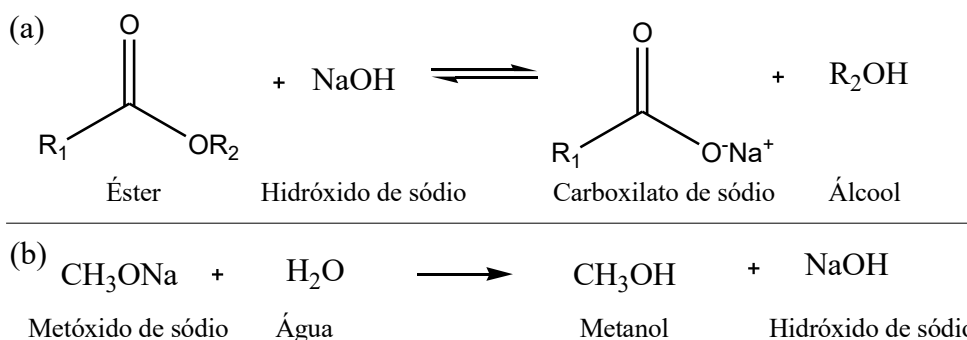


Figura 7: Esquema geral da reação de saponificação de ésteres (a) e da formação de hidróxido (b). (R_1 e R_2 = grupo alquil).

Na síntese do biodiesel por transesterificação ocorre uma sequência de três reações reversíveis nas quais a molécula de triglicerídeo é convertida, consecutivamente, à diglicerídeo, monoglicerídeo e, finalmente, glicerol (FREEDMAN *et al.*, 1986). Na Figura 8, encontra-se o esquema geral do mecanismo da transesterificação homogênea básica, no qual, inicialmente, um íon alcóxido (espécie ativa) é formado pela reação do álcool com o catalisador básico (a). Em seguida, ocorre o ataque nucleofílico do íon alcóxido no carbono da carbonila do triglicerídeo, gerando um intermediário tetraédrico (b). A partir do rearranjo deste intermediário são formados um éster monoalquílico e o correspondente ânion do diglicerídeo (c). Posteriormente, ocorre a desprotonação do ácido conjugado da base, formando o diglicerídeo e regenerando a base de partida (d) que, assim, torna novamente a

reagir com outra molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Os di- e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo para uma mistura de ésteres monoalquílicos (biodiesel) e glicerol (COSTA, 2011; ECKEY, 1956; GUTHRIE, 1991; MA & HANNA, 1999; MATHEW *et al.*, 2021; SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

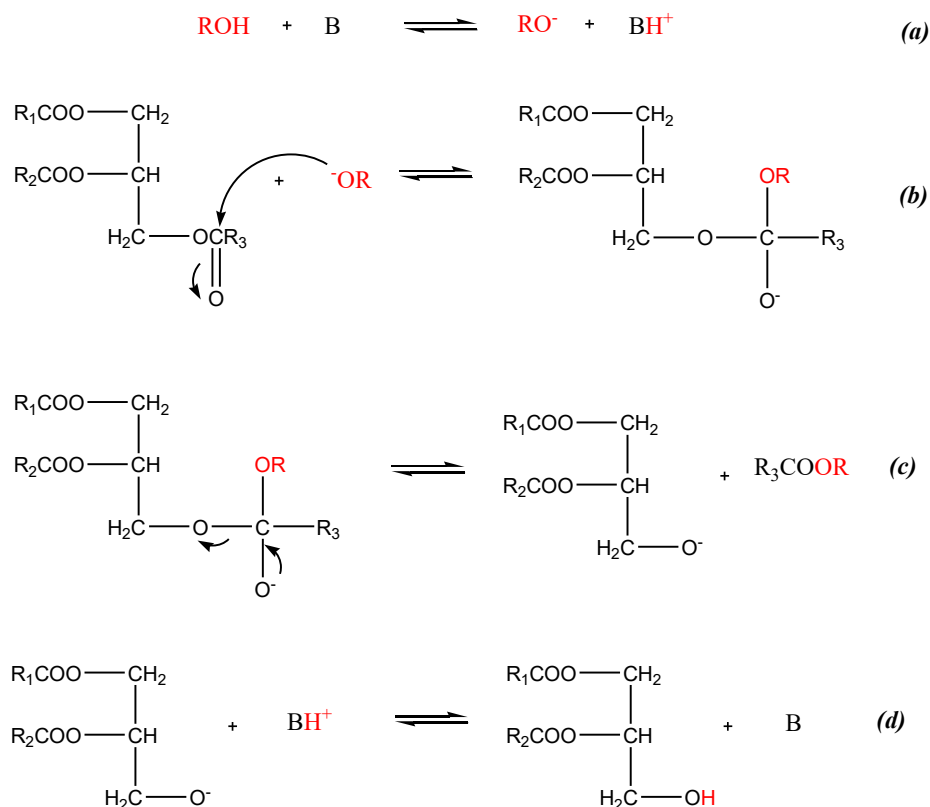


Figura 8: Esquema geral do mecanismo da reação de transesterificação de um triglicerídeo catalisada por uma base. (*B* = catalisador básico; *R* = grupo alquil do álcool; *R*₁, *R*₂ e *R*₃ = cadeia carbônica dos ácidos graxos).

A catálise homogênea ácida promove tanto a transesterificação dos triglicerídeos como a esterificação dos ácidos graxos livres, minimizando os efeitos negativos provocados quando se utiliza matéria-prima contendo ácidos graxos livres e água, pois não ocorre a formação de sabões, como na catálise básica (FREEDMAN *et al.*, 1984; THANGARAJ *et al.*, 2019; ZHENG *et al.*, 2006). Com isto, a catálise ácida favorece o uso de matérias-primas de baixo custo, como o produto residual de fritura e óleos vegetais não refinados (DA SILVA & NETO, 2013; SHARMA *et al.*, 2021).

Na Figura 9, encontra-se o esquema geral do mecanismo da reação de transesterificação de um triglicerídeo catalisada por um ácido, podendo ser estendido para di- e monoglicerídeos. Inicialmente, ocorre a protonação do oxigênio carbonílico, formando um carbocátion (*a*) que, após sofrer um ataque nucleofílico de uma molécula de álcool, produz um intermediário tetraédrico (*b*). Posteriormente, o rearranjo de hidrogênios do intermediário (prototropismo) elimina o glicerídeo, forma um éster monoalquílico e regenera o catalisador (*c*) (COSTA, 2011; ECKEY, 1956; MA & HANNA, 1999; MATHEW *et al.*, 2021; SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

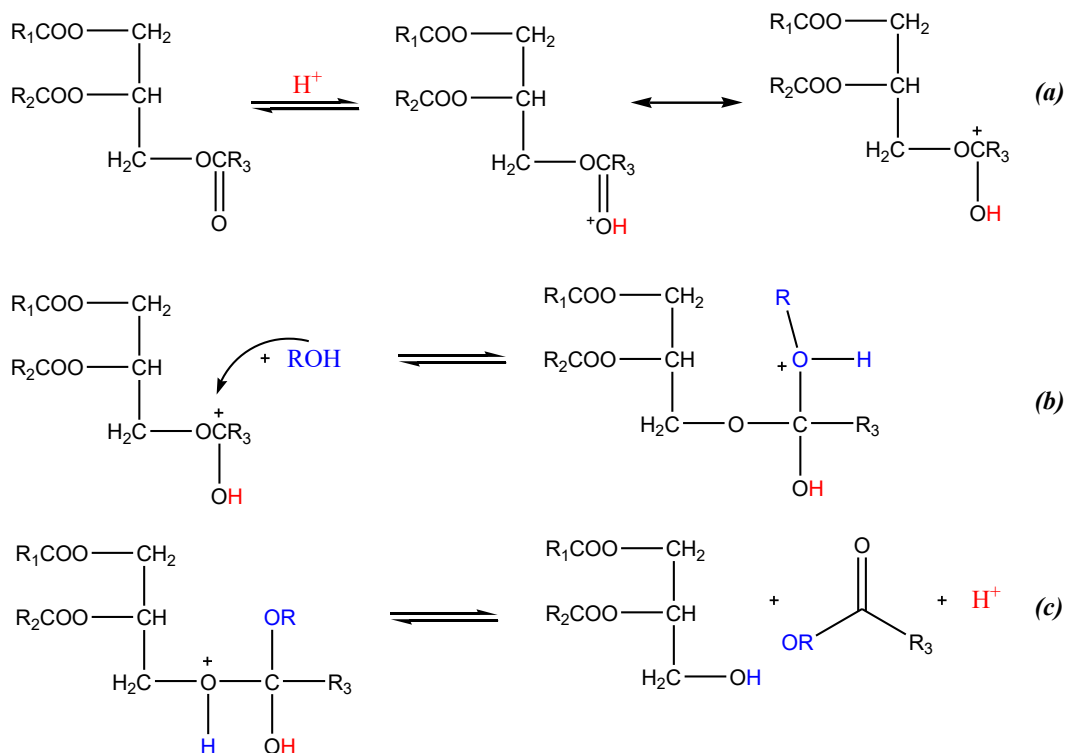


Figura 9: Esquema geral do mecanismo da reação de transesterificação de um triglicerídeo catalisada por ácido. (R = grupo alquil do álcool; R_1 , R_2 e R_3 = cadeia carbônica dos ácidos graxos).

Os catalisadores homogêneos ácidos que têm se destacado são o sulfúrico, fosfórico, clorídrico e sulfônico (THANGARAJ *et al.*, 2019). Apesar da produção de biodiesel via catálise homogênea ácida oferecer rendimentos maiores, possui uma baixa taxa de conversão, ocasionando em longos períodos de síntese e exigindo condições mais severas de síntese, como razão molar álcool:óleo e temperaturas mais elevadas (empregando álcoois de maior cadeia carbônica) em comparação aos catalisadores homogêneos básicos (CANAKCI & VAN GERPEN, 1999; FUKUDA *et al.*, 2001; LOTERO *et al.*, 2005; MATHEW *et al.*, 2021; SCHUCHARDT *et al.*, 1998; SORIANO Jr. *et al.*, 2009; ZHENG *et al.*, 2006).

Além disso, a produção via catálise homogênea ácida necessita de equipamentos adequados devido à alta corrosividade destes catalisadores, o que acarretará maiores investimentos, elevando os custos do processo (MACARIO *et al.*, 2010; MATHEW *et al.*, 2021; SINGH *et al.*, 2007; SUAREZ, 2011b). Por estas razões, a catálise homogênea ácida não se popularizou nas usinas produtoras de biodiesel.

Algumas pesquisas visando solucionar o problema dos catalisadores alcalinos homogêneos, quando se utiliza matérias-primas com altos teores de ácidos graxos livres, recomendam um tratamento prévio da matéria-prima com álcool e um ácido para a reação de esterificação dos ácidos graxos livres, seguida da transesterificação básica dos triglicerídeos, ou seja, combinam a catálise ácida com a básica (SORIANO Jr. *et al.*, 2009; RAMADHAS *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2006). Entretanto, esta estratégia aumenta o número de etapas do processo, assim como o tempo de produção, além de necessitar de equipamentos com materiais adequados para suportar a maior corrosividade dos catalisadores ácidos, não sendo uma opção muito atrativa economicamente.

Diante do exposto, pode-se afirmar que o processo de transesterificação mais atrativo industrialmente para a síntese do biodiesel transcorre a partir do metanol e um catalisador alcalino homogêneo, usualmente, o metóxido de sódio ($NaOCH_3$) ou hidróxido de sódio ($NaOH$), por alcançar bons resultados em condições mais brandas de síntese (KNOTHE *et al.*, 2006; MOHIDDIN *et al.*, 2021). Além disso, os inconvenientes da catálise alcalina podem ser

minimizados se alguns cuidados forem aplicados corretamente como, por exemplo, utilizar matéria-prima isenta de água e com baixo teor de ácidos graxos livres.

2.3 Principais Fatores Que Influenciam Na Síntese Do Biodiesel

Estudos relacionados à síntese do biodiesel estão em constante avanço no país e no mundo com o intuito de aperfeiçoar cada vez mais a sua produção. Na Figura 10 encontra-se o quantitativo das publicações anuais no período de 1998 até 2021 segundo pesquisa realizada no banco de dados do *ScienceDirect*, utilizando como palavra-chave “*Biodiesel*”, como é possível observar houve um crescente aumento das publicações, em geral, acerca deste tema nos últimos anos.

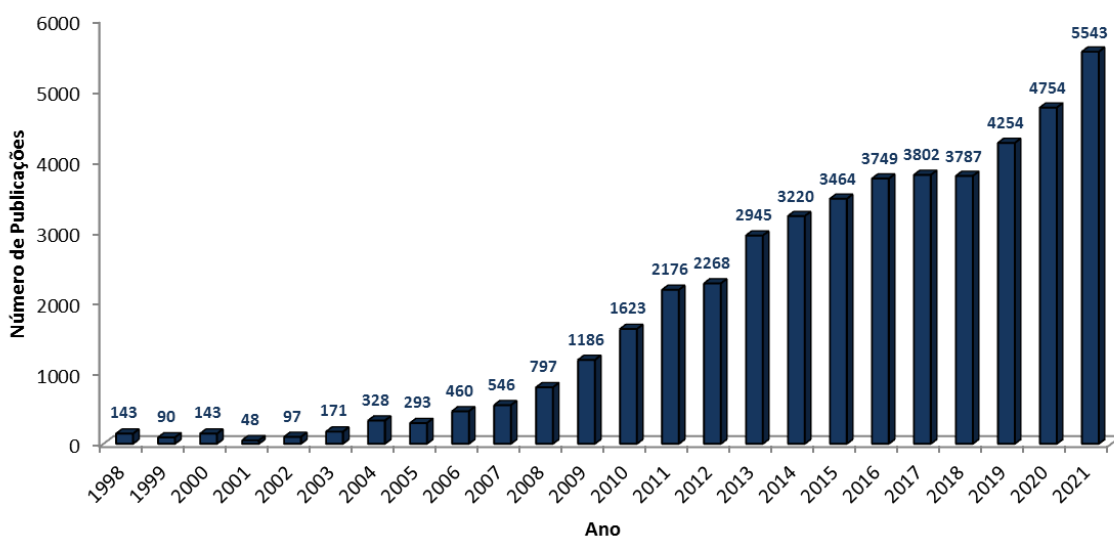


Figura 10: Publicações sobre o biodiesel entre os anos de 1998 e 2021 (Valores extraídos do banco de dados do *ScienceDirect*).

Existe um interesse persistente em pesquisas envolvendo este biocombustível. No que diz respeito à sua síntese, tais estudos são motivados pelas inúmeras variáveis que influenciam na conversão e no rendimento, na separação dos produtos e na qualidade do produto (biodiesel) final como, por exemplo, o tipo e a quantidade de catalisador, a qualidade da matéria-prima empregada, a temperatura de síntese, o tempo de reação, a intensidade de agitação e a razão molar álcool:óleo (LEUNG *et al.*, 2010; LÔBO *et al.*, 2009; MEHER *et al.*, 2006; MOHIDDIN *et al.*, 2021; PEREIRA, 2015; RINALDI *et al.*, 2007; SILVA, 2019; VICENTE *et al.*, 2004).

2.3.1 Influência do tipo e da concentração de catalisador

Nos estudos envolvendo a síntese do biodiesel, dois importantes parâmetros devem ser destacados, pois são comumente mal interpretados nos textos em geral: o rendimento e a conversão. O rendimento é um parâmetro usado para medir o produto formado (fase menos densa após purificação e secagem) ao final da etapa de transesterificação. Baixos rendimentos

são ocasionados, principalmente, pelas reações paralelas de saponificação e hidrólise dos ésteres. É calculado conforme Equação (1):

$$\text{Rendimento} = \left(\frac{m_{\text{produto}}}{m_{\text{matéria-prima}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

onde: m_{produto} é a massa (g) do produto (fase do biodiesel); e $m_{\text{matéria-prima}}$ é a massa (g) da matéria-prima (óleo ou gordura).

A conversão é um parâmetro usado para avaliar a eficiência da reação de transesterificação na conversão dos glicerídeos em biodiesel, ou seja, expressa a quantidade de ésteres metílicos presente no produto, conforme a Equação (2):

$$\text{Conversão} = \left(\frac{m_{\text{metil ésteres}}}{m_{\text{produto}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

onde: $m_{\text{metil ésteres}}$ é a massa (g) de ésteres metílicos no produto; e m_{produto} é a massa (g) do produto (fase do biodiesel).

Em geral, a insistência no desenvolvimento de pesquisas que visam melhorias na reação de transesterificação para a produção do biodiesel com catalisadores alcalinos homogêneos, ao invés de se explorar novos tipos de catalisadores, é que nenhum catalisador encontrado na literatura se apresentou comparável à estes, em termos de velocidade de conversão (sob condições moderadas) e custo, para uma aplicação prática, ampla e competitiva, apesar da existência de linhas de produção com catalisadores alternativos (KNOTHE *et al.*, 2006; KNOTHE & RAZON, 2017; LÓBO *et al.*, 2009; MACARIO *et al.*, 2010; MATHEW *et al.*, 2021; MEHER *et al.*, 2006).

O tipo e a quantidade de catalisador podem afetar significativamente a conversão dos triglicerídeos e promover reações de saponificação, principalmente em temperaturas elevadas, devido a aceleração destas reações (LEUNG *et al.*, 2010; MATHEW *et al.*, 2021). Estudos envolvendo o uso dos catalisadores alcalinos homogêneos apontam, de modo geral, que a concentração de catalisador no valor de 1% m/m, em relação ao óleo, é favorável para a síntese de biodiesel. Acima deste valor o catalisador reage com os produtos e insumos utilizados na produção de biodiesel, formando mais sabão, mesmo em temperatura ambiente (FREEDMAN *et al.*, 1984; KEERA *et al.*, 2011; LEUNG & GUO, 2006; VICENTE *et al.*, 2004; RINALDI *et al.*, 2007).

Além disso, o excesso de catalisador alcalino dificulta a etapa de separação das fases ao final da síntese, requerendo maior tempo de repouso da mistura produzida após a reação e provocando maior produção de sabão na etapa de purificação (JEGANNATHAN *et al.*, 2011; LEUNG & GUO, 2006; MATHEW *et al.*, 2021; SIVASAMY *et al.*, 2009; RINALDI *et al.*, 2007).

Vicente e colaboradores (2004) realizaram um estudo para comparar o efeito de quatro diferentes catalisadores alcalinos homogêneos (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio e metóxido de potássio) no rendimento e na conversão da metanólise alcalina para a síntese do biodiesel. Os autores empregaram os catalisadores na concentração de 1% m/m, em relação ao óleo, e promoveram a reação à 65 °C, por até 4 horas. Estes autores obtiveram biodiesel com alto teor de ésteres monoalquílicos com os quatro catalisadores mencionados, atingindo conversão próxima à 100% em 30 minutos com o NaOH, 60 minutos com o hidróxido de potássio (KOH) e com o NaOCH₃ e em 4 h com o metóxido de potássio (KOCH₃) (Figura 11).

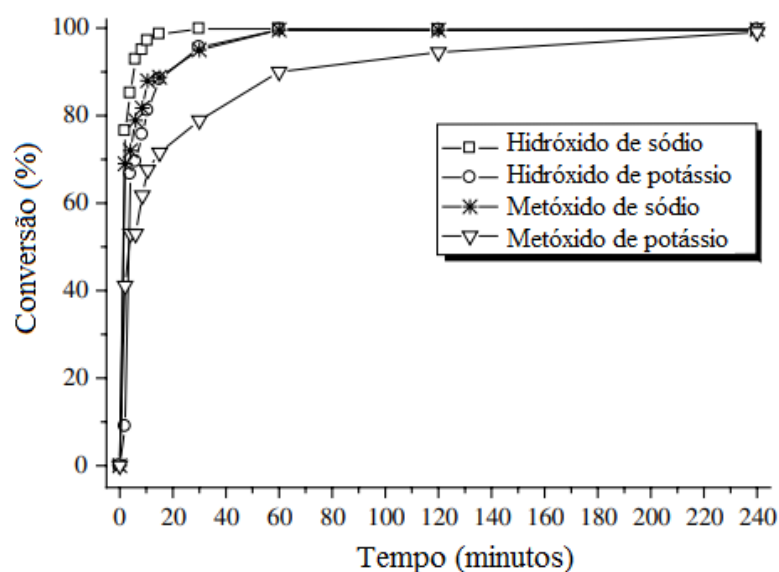


Figura 11: Efeito do tipo de catalisador na conversão de ésteres metílicos durante a metanólise do óleo de girassol, empregando razão molar metanol:óleo de 6:1, 1% m/m de catalisador, temperatura de 65 °C e velocidade de agitação de 600 rpm (VICENTE *et al.*, 2004).

Conforme apresentado na Figura 11, Vicente e colaboradores (2004), não identificaram diferenças significativas nas concentrações de ésteres metílicos (conversão) obtidas com os quatro diferentes catalisadores empregados, apenas na velocidade de reação. Entretanto, ao comparar o rendimento final (após separação e purificação), constataram que os metóxidos foram superiores aos hidróxidos (Tabela 3). A diferença no rendimento foi justificada pela ocorrência de reações paralelas (saponificação) quando os hidróxidos foram empregados (Figura 7a).

Tabela 3: Efeito do catalisador na conversão e no rendimento da metanólise do óleo de girassol.

Catalisador	Conversão (%)	Rendimento (%)
NaOH	99,71 ± 0,04	86,71 ± 0,28
KOH	99,76 ± 0,05	91,67 ± 0,27
NaOCH ₃	99,72 ± 0,03	99,33 ± 0,36
KOCH ₃	99,52 ± 0,10	98,46 ± 0,16

Fonte: VICENTE *et al.*, 2004.

Dentre os quatro catalisadores utilizados, após processo de decantação, com repouso de 3 horas, e purificação do biodiesel, o NaOH teve o menor rendimento de 86,71 (± 0,28)% (Tabela 3) (VICENTE *et al.*, 2004). Entretanto, os autores destacaram, que os catalisadores empregados neste estudo possuíam as mesmas relações mássicas com o óleo (1% m/m). Logo, o hidróxido de sódio, de menor massa molar, foi utilizado em maior quantidade molar e, por este motivo, apresentou menor rendimento devido a maior aceleração da reação de saponificação (DIAS *et al.*, 2008; LEUNG & GUO, 2006; ROCHA Jr., 2013). Além disso, a presença de sabões aumentou a dissolução dos ésteres metílicos para a fase glicerínica, causando uma perda adicional no rendimento (VICENTE *et al.*, 2004).

Apesar dos inconvenientes aqui relatados quando os hidróxidos são utilizados, podem ser aplicadas estratégias de modificação nas condições de síntese, como na temperatura, na concentração de catalisador e na intensidade de agitação, para atenuar a diminuição do rendimento quando estes catalisadores são empregados.

A qualidade da matéria-prima empregada é um importante parâmetro que pode alterar a quantidade ideal de catalisador. Por exemplo, a produção de biodiesel a partir de óleos residuais necessita de uma maior quantidade de catalisador para uma mesma massa de óleo refinado. Leung e Guo (2006) justificaram a necessidade de uma maior quantidade de catalisador, ao utilizar matéria-prima graxa residual, ao fato desta possuir um alto teor de ácidos graxos livres que consomem o catalisador, formando sabões (Figura 6b). Logo, o emprego de matéria-prima virgem e livre de umidade resulta em melhores rendimentos, nas mesmas condições, em comparação com óleos reciclados (DIAS *et al.*, 2008; FREEDMAN *et al.*, 1984; LEUNG & GUO, 2006; SHARMA *et al.*, 2021).

Diante dos fatos é essencial definir o tipo e a concentração de catalisador para cada condição, tendo em vista que estes parâmetros impactam diretamente na conversão e no rendimento da síntese. Neste sentido, aplicar uma concentração de catalisador alcalino homogêneo abaixo de 1% m/m e obter conversões satisfatórias é o ideal para uma menor perda no rendimento.

2.3.2 Influência da razão molar álcool:óleo

Outro parâmetro importante que afeta a conversão dos triglicerídeos em ésteres, na reação de transesterificação, é a proporção molar de álcool em relação a matéria-prima graxa. A razão estequiométrica da reação dos triglicerídeos com o álcool é 3:1, produzindo 3 mol de éster e 1 mol de glicerol (Figura 2). Porém, sendo a transesterificação ocorrida na síntese do biodiesel uma reação reversível, então, um excesso de álcool é conveniente para que o equilíbrio reacional seja deslocado favoravelmente no sentido de formação dos produtos (FREEDMAN *et al.*, 1984; KEERA *et al.*, 2011; LEUNG & GUO, 2006; MATHEW *et al.*, 2021; MEHER *et al.*, 2006).

Com base em estudos envolvendo esta variável, a maioria dos pesquisadores recomendam uma proporção álcool:óleo de 6:1 para metanol e uma proporção de 9:1 para o etanol, ao se empregar a catálise homogênea básica na produção de biodiesel (DIAS *et al.*, 2008; ENCINAR *et al.*, 2002; LASKAR *et al.*, 2020; MEHER *et al.*, 2006; MUSA 2016; TAKETA *et al.*, 2013; VICENTE *et al.*, 2004).

Keera e colaboradores (2011) analisaram o efeito da razão molar metanol:óleo (3:1, 6:1, 9:1 e 12:1) no rendimento da metanolise do óleo de soja, realizada sob agitação constante de 400 rpm, a 60 °C, durante 1 hora. Os autores observaram que a reação foi incompleta para razões molares inferiores a 6:1 e, após período de repouso da mistura reacional, ao final da síntese, nenhuma separação de fases foi observada. As proporções molares de 6:1 e 9:1 não apresentaram diferenças significativas no rendimento da síntese. Entretanto, na proporção 12:1 o rendimento de ésteres diminuiu.

Um volume muito alto de álcool pode interferir na separação e na recuperação da glicerina ao final da síntese, uma vez esta é solúvel em álcool. Desta forma, com a dispersão do álcool no óleo, uma parte do glicerol permanece na fase do biodiesel. Além disso, pode ocorrer arraste do produto para a fase glicerínica (ENCINAR *et al.*, 2002; KEERA *et al.*, 2011; LASKAR *et al.*, 2020; MANEERUNG *et al.*, 2016; RASHID *et al.*, 2009).

Nesta perspectiva, utilizar uma razão molar mais alta do que o valor estequiométrico da reação resulta em maior produção de éster em um tempo menor de síntese. Entretanto, razões molares muito elevadas dificultam o processo de separação das fases ao final da síntese. Além disso, aumentam os custos, devido o maior consumo de álcool, e o tempo

requerido para sua recuperação (ENCINAR *et al.*, 2002; KEERA *et al.*, 2011; MARCUCCI *et al.*, 2018; MATHEW *et al.*, 2021; MUSA, 2016; RASHID *et al.*, 2009).

2.3.3 Influência da temperatura

A temperatura afeta significativamente a velocidade da reação de transesterificação. O aumento da temperatura diminui a viscosidade de óleos e gorduras, diminuindo as forças de tensão superficial e aumentando a transferência de massa entre os reagentes. Conseqüentemente, ocorre o aumento da taxa de reação, requerendo um menor tempo de reação. No entanto, vale destacar que temperatura acima do ideal resulta em menores rendimentos, pois também vai acelerar as reações de saponificação (BAMBASE *et al.*, 2007; EEVERA *et al.*, 2009; FOLLEGATTI-ROMERO *et al.*, 2010; LEUNG & GUO, 2006; MATHEW *et al.*, 2021).

De modo geral, a síntese do biodiesel deve ocorrer abaixo do ponto de ebulição do álcool empregado para evitar a sua perda por evaporação (MATHEW *et al.*, 2021). A transesterificação de óleos e gorduras via rota alcalina pode, inclusive, ser operada à temperatura ambiente. Entretanto, necessitará de um maior tempo de reação para atingir uma conversão satisfatória (ECKEY, 1956; FREEDMAN *et al.*, 1984; LASKAR *et al.*, 2020; LAZIZ *et al.*, 2020; RINALDI *et al.*, 2007; SÁNCHEZ-CANTÚ *et al.*, 2019; WRIGHT *et al.*, 1944).

Laskar e colaboradores (2020) empregaram a casca da manga (seca e triturada) como um catalisador básico alternativo para a metanólise do óleo de soja em temperatura ambiente variando o tempo de reação de 1 a 5 horas. Os experimentos foram conduzidos com razão molar metanol:óleo de 6:1 e catalisador a 6% m/m. Nestas condições, conversões acima de 90% só foram obtidas após 3 horas de síntese (Figura 12).

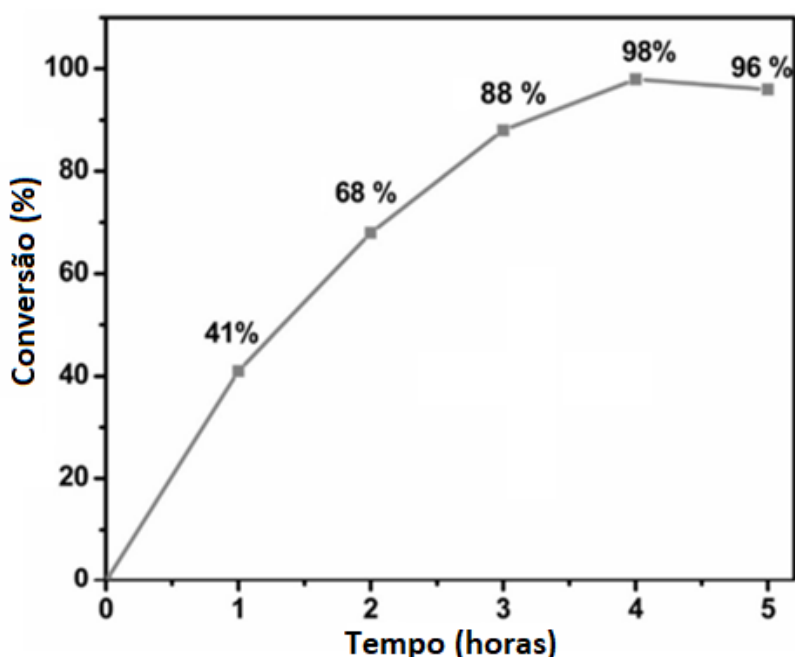


Figura 12: Influência do tempo na metanólise do óleo de soja em temperatura ambiente, razão molar metanol:óleo 6:1 e catalisador básico a partir da casca da manga a 6% m/m (LASKAR *et al.*, 2020).

Os resultados experimentais confirmaram uma conversão ótima de 98% em 4 h de síntese. Decorrido este tempo a conversão diminuiu (Figura 12) (LASKAR *et al.* 2020). Esta queda pode ter sido ocasionada pela evaporação do metanol em detrimento do longo tempo de reação. Neste contexto, devido à natureza reversível da reação de transesterificação e pelo princípio de Le Chatelier, a diminuição na concentração de álcool no meio reacional causa uma perturbação no sistema e faz com que o equilíbrio favoreça a reação no sentido inverso (Figura 2).

2.3.4 Influência do tempo de reação

Encinar e colaboradores (2002), empregando a etanólise do óleo de alcachofra, obtiveram conversões semelhantes para as temperaturas de 25, 50 e 75 °C, após 2 horas de reação (91,6%, 92,5%, 93,1%, respectivamente), empregando o NaOH como catalisador. Entretanto, em tempos menores houve uma maior diferença entre as conversões, com vantagem para temperaturas mais altas (Figura 13).

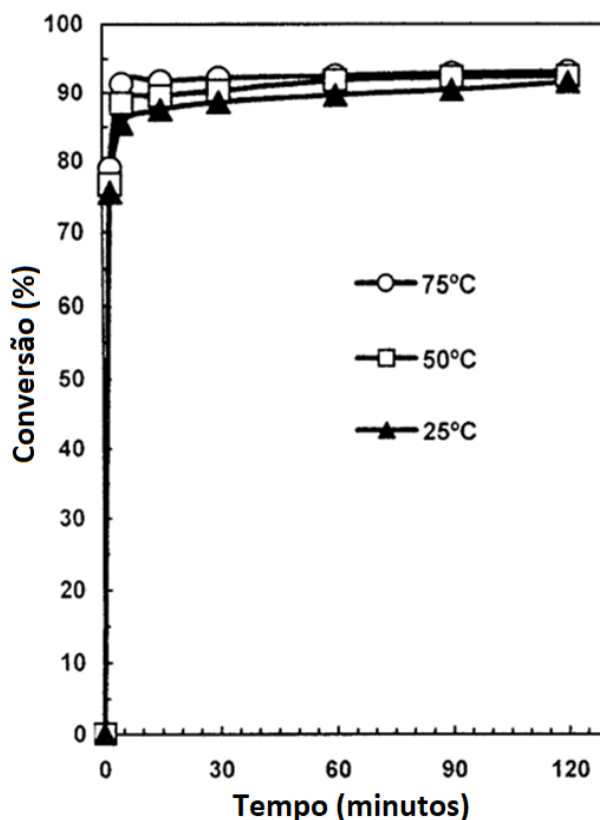


Figura 13: Influência da temperatura na etanólise do óleo de alcachofra, empregando 1% m/m de NaOH e razão molar etanol:óleo de 9:1 (ENCINAR *et al.*, 2002).

Outro estudo de comparação da influência da temperatura na cinética da síntese do biodiesel foi realizado por Bambase e colaboradores (2007). Os autores realizaram a metanólise do óleo de girassol a partir da transesterificação com NaOH, como catalisador, nas temperaturas de 25, 40 e 60 °C (Figura 14).

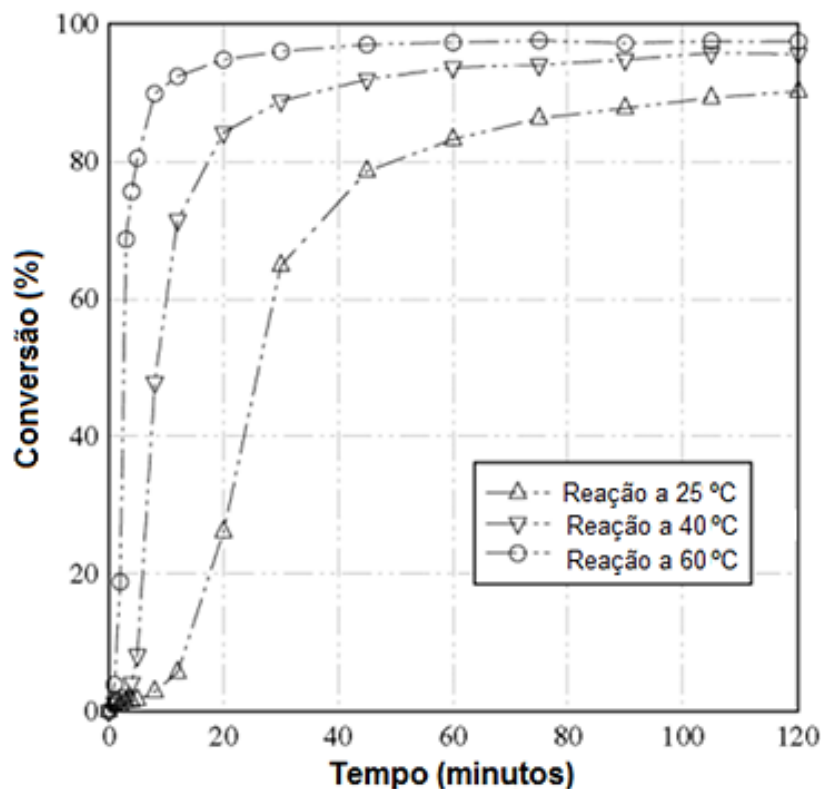


Figura 14: Efeito da temperatura no tempo de reação da metanólise do óleo de girassol, empregando razão molar metanol:óleo de 6:1, 0,5% m/m de NaOH e 400 rpm de agitação (BAMBASE *et al.*, 2007).

A cinética da reação foi diretamente influenciada pela temperatura com as maiores conversões nas temperaturas mais altas (Figura 14). Entretanto, em maior tempo de reação a diferença entre as conversões foi menor. Em 120 minutos de síntese as conversões a 25 e 40 °C foram de 90,19 e 95,66%, respectivamente. No entanto, pela tendência gráfica, se a reação fosse estendida por mais tempo, esses valores poderiam ser equiparados à conversão a 60 °C e 120 minutos, de 97,50% (BAMBASE *et al.*, 2007).

O tempo necessário para a produção de biodiesel deve ser avaliado para cada condição de síntese, mas vale destacar que tempos demasiadamente longo poderão favorecer a produção de sabão, diminuindo o rendimento do produto. A relação entre o tempo de reação e a taxa de saponificação reside no fato de que, em meio básico, as reações de saponificação são irreversíveis e, portanto, prolongar o tempo na transesterificação pode aumentar a quantidade de sabões produzidos (EEVERA *et al.*, 2009; FREEDMAN *et al.*, 1984; KEERA *et al.*, 2011; LEUNG & GUO, 2006; MATHEW *et al.*, 2021).

Deste modo, pode-se relacionar a variável tempo de reação com a variável temperatura do meio reacional, uma vez que estudos comprovam que temperaturas elevadas permitem maiores conversões em tempos menores de síntese (ENCINAR *et al.*, 2002; FREEDMAN *et al.*, 1984; LASKAR *et al.*, 2020). No entanto, é fundamental avaliar se o gasto energético compensa o ganho de tempo.

O tempo de reação para conversão dos triglicerídeos em ésteres monoalquílicos sofre influência não apenas da variável temperatura, mas também do grau de dispersão dos reagentes, uma vez que a transferência de massa é determinante para favorecer a taxa de reação (BAMBASE *et al.*, 2007; LEUNG & GUO, 2006; MA *et al.*, 1999; ROCHA Jr. *et al.*, 2019; ROY *et al.*, 2014).

2.3.5 Influência da velocidade de agitação

O processo de mistura dos reagentes é essencial para a reação de transesterificação devido à baixa miscibilidade dos óleos ou gorduras em monoálcoois de cadeia curta. Inicialmente, ao se misturar as matérias-primas são formadas duas fases: uma superior, que corresponde ao álcool com o catalisador dissolvido; e outra inferior, composta pelo óleo ou gordura. A agitação desse sistema heterogêneo promove a dispersão da solução alcoólica do catalisador na fase do óleo, favorecendo a reação. Devido à baixa miscibilidade, a reação ocorre na região interfacial entre o óleo e o álcool (BAMBASE *et al.*, 2007; KLOFUTAR *et al.*, 2010; MA *et al.*, 1999; MEHER *et al.*, 2006; STAMENKOVIĆ *et al.*, 2007; VAN GERPEN *et al.*, 2004).

Bambase e colaboradores (2007) realizaram um estudo para comparar o efeito da velocidade de agitação na metanólise do óleo de girassol, a 60 °C, empregando velocidade de agitação de 200, 400 e 600 rpm (Figura 15). Os autores relataram que a velocidade de agitação de 200 rpm é insuficiente para a produção de biodiesel, pois a reação ocorre muito lentamente, resultando em uma conversão insatisfatória de 12,86% em 120 minutos, nas condições aplicadas.

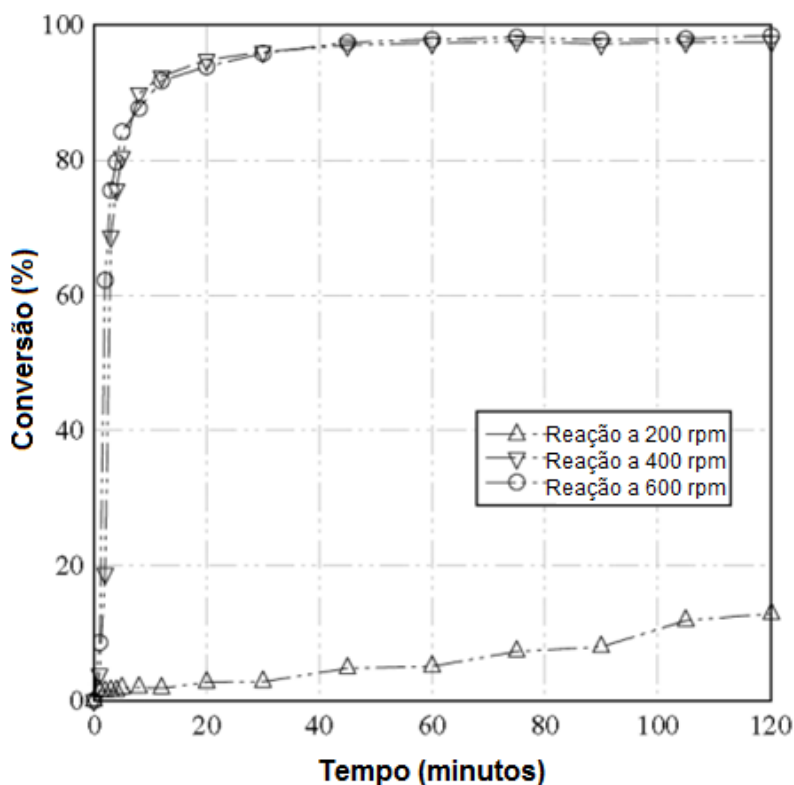


Figura 15: Efeito da velocidade de agitação na metanólise do óleo de girassol, a 60 °C, empregando razão molar metanol:óleo de 6:1 e 0,5% m/m de NaOH como catalisador (Bambase *et al.*, 2007).

Ao aumentar a velocidade de agitação, para 400 ou 600 rpm, a cinética da reação foi favorecida devido a maior transferência de massa entre os reagentes, com conversão de aproximadamente 98%, após 60 minutos (Figura 15). Bambase e colaboradores (2007) concluíram que, devido ao sistema heterogêneo da síntese, a etapa de transferência de massa entre os reagentes é o requisito mais crítico para atingir uma conversão satisfatória de biodiesel.

Em um trabalho realizado por Rocha Jr. e colaboradores (2019) foi constatado que a etapa de homogeneização consome grande parte do tempo requerido para a metanólise do óleo de soja com catalisadores alcalinos (Figura 16). Em quase todas as temperaturas empregadas (30, 40, 50 e 60 °C), a etapa de mistura consumiu o maior percentual do tempo de reação (44,6 a 73,3%). Segundo os autores, a etapa de homogeneização é menos sensível à variação de temperatura do que a etapa de metanólise.

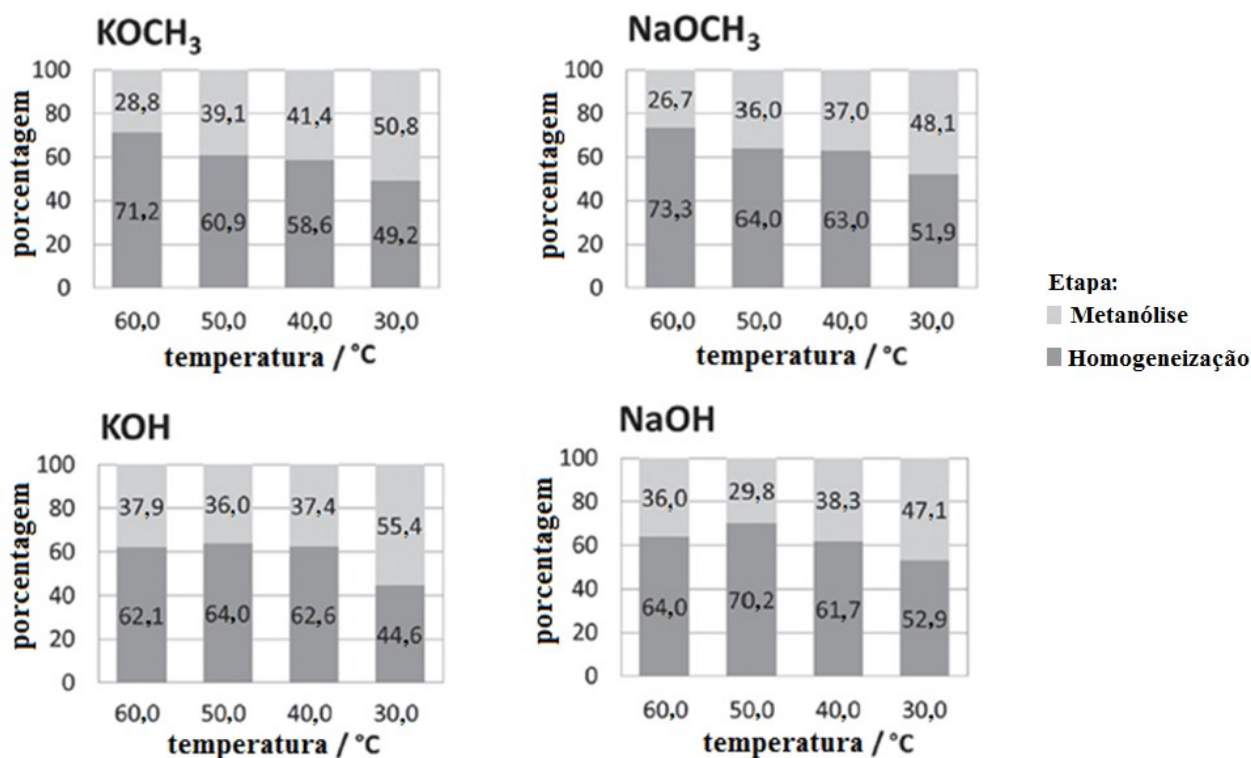


Figura 16: Contribuição da etapa de homogeneização dos reagentes e da etapa de metanólise no tempo de reação do biodiesel metílico, em diferentes temperaturas e na presença de catalisadores alcalinos (ROCHA Jr. *et al.*, 2019).

Tal observação demonstra a necessidade de estratégias que diminuam o tempo requerido na etapa de dispersão dos reagentes, pois ele consome grande parte do tempo de reação do biodiesel. A aplicação de técnicas alternativas mais eficientes poderia, inclusive, ser realizada em temperaturas mais baixas e, desta forma, menores custos e menor formação de sabão poderiam ser alcançados (ROCHA Jr. *et al.*, 2019).

O aumento da intensidade de agitação do meio reacional é uma estratégia para atenuar as limitações de transferência de massa, pois favorece a dispersão do álcool no óleo, aumenta a área interfacial através da formação de maior quantidade de gotículas do álcool no óleo e, conseqüentemente, aumenta a taxa de conversão, diminuindo o tempo de reação. Por outro lado, agitações insatisfatórias do meio reacional resultam em menor formação de produtos e longos tempos de síntese (KLOFUTAR *et al.*, 2010; MATHEW *et al.*, 2021; ROCHA Jr. *et al.*, 2019; STAMENKOVIĆ *et al.*, 2007). Vale destacar que uma agitação muito vigorosa pode causar dispersão de gotículas de glicerol para a fase do biodiesel, formando emulsões que aumentam o tempo de separação das fases e diminuem o rendimento (MARCUCCI *et al.*, 2018; MATHEW *et al.*, 2021; ROY *et al.*, 2014; VAN GERPEN *et al.*, 2004).

Na produção de biodiesel tem sido utilizada agitação magnética, mecânica, por ultrassom, dentre outras, para facilitar o processo de transferência de massa (DE FREITAS *et al.*, 2019; MEHER *et al.*, 2006; VIOMAR, 2013).

Neste contexto, a proposta da nova metodologia experimental deste trabalho, envolvendo a adição lenta do óleo sobre a solução catalisador/álcool, apresenta potencial para favorecer o tempo requerido para a etapa de homogeneização, tendo em vista que está fundamentada na facilitação da transferência de massas, tanto pela baixa viscosidade do álcool, que vai estar em excesso no meio reacional, como pela formação dos ésteres metílicos (biodiesel) que podem atuar como agentes emulsificantes, facilitando a homogeneização logo no início da reação (MA *et al.*, 1998; MEHER *et al.*, 2006; RASHID & ANWAR, 2008). Além disso, a adição lenta do óleo garante uma alta proporção metanol:óleo ao longo da reação, quando comparada com a mistura imediata dos reagentes, favorecendo a conversão.

A influência das variáveis aqui relatadas demanda a realização de investigações sobre os seus efeitos e interações na conversão e no rendimento da síntese biodiesel. Para estes estudos, o planejamento fatorial de experimentos tem se apresentado como uma técnica apropriada, pois permite a obtenção de mais informações sobre o processo reacional com poucos experimentos, sem prejuízos na qualidade dos dados obtidos (CUNICO *et al.*, 2008; NETO *et al.*, 2001). Este recurso vem sendo amplamente empregado em estudos que visam a avaliação e otimização das condições reacionais empregadas na síntese do biodiesel (DA SILVA & NETO, 2013; MACHADO & GIORDANI, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2009; PEREIRA, 2015; RASHID *et al.*, 2011; SILVEIRA, 2015; VICENTE *et al.*, 1998; VICENTE *et al.*, 2007; ZAGONEL, 2000).

2.4 Planejamento Fatorial De Experimentos

O estudo de aprimoramento de variáveis experimentais a partir de um planejamento fatorial de experimentos permite avaliar simultaneamente o efeito de duas ou mais variáveis (multivariado) sobre um fator resposta. Este tipo de estudo apresenta vantagens quando comparado a estudos que avaliam o efeito de uma variável por vez (univariado), como o tempo e a quantidade de ensaios realizados. Além disso, permite avaliar as interações entre as variáveis (CUNICO *et al.*, 2008; NETO *et al.*, 2001; PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2005).

No planejamento fatorial as variáveis empregadas durante os experimentos são definidas como variáveis independentes (fatores). De modo geral, podem ser qualitativas como, por exemplo, o tipo de catalisador, ou quantitativas, como a temperatura de uma reação. A variável dependente é o fator resposta, por ser um parâmetro determinado experimentalmente (NETO *et al.*, 2001; RODRIGUES Jr., 2015; RODRIGUES & IEMMA, 2015).

De modo genérico, o planejamento fatorial de experimentos pode ser representado por b^k , onde k é o número de variáveis independentes que serão estudadas e b é o número de níveis (faixa de variação de cada fator). Os planejamentos do tipo 2^k são os mais comuns, devido à realização de uma menor quantidade de experimentos. Neste caso, as variáveis são estudadas em dois níveis codificados, usualmente, pelos sinais positivo (+) (nível superior) e negativo (-) (nível inferior) (CUNICO *et al.*, 2008; NETO *et al.*, 2001; RODRIGUES & IEMMA, 2015).

Para a execução de um planejamento fatorial (Figura 17), inicialmente, deve-se definir as variáveis independentes e dependentes de acordo com o objetivo do estudo, assim como os níveis de cada fator e as demais condições dos experimentos. A partir disso, é possível elaborar a quantidade de ensaios que devem ser executados de acordo com todas as combinações possíveis (matriz de experimentos). Assim, os experimentos podem ser realizados e registrados de acordo com o fator resposta definido previamente. Desta forma, é possível avaliar estatisticamente quais as tendências de cada fator, quais níveis mais

influenciam no resultado e se há interações entre as variáveis independentes. A análise estatística dos resultados e a definição da matriz de experimentos podem ser realizadas com o auxílio de *softwares* estatísticos (NETO *et al.*, 2001; RODRIGUES & IEMMA, 2015; DA SILVA & NETO, 2013).

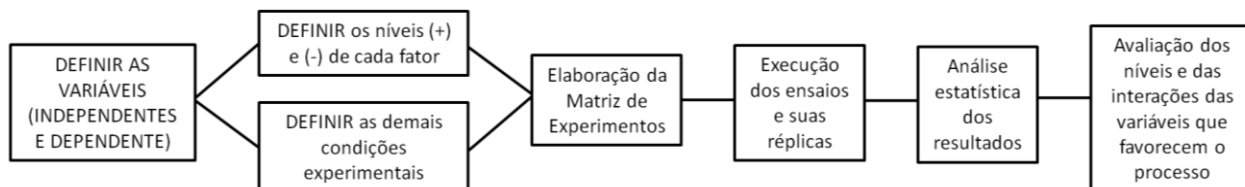


Figura 17: Diagrama de blocos para execução de um planejamento fatorial de experimentos (adaptado de DA SILVA & NETO, 2013).

Para realizar um estudo confiável é preciso considerar a aleatoriedade dos experimentos, ou seja, todos os ensaios e suas respectivas réplicas devem ser realizados de modo aleatório evitando, assim, possíveis distorções estatísticas e tendências que possam comprometer os resultados (NETO *et al.*, 2001; RODRIGUES & IEMMA, 2015).

Como mencionado anteriormente, para um planejamento fatorial completo representativo, os experimentos devem ser realizados em todas as possíveis combinações dos níveis de fator. Nesse sentido, um planejamento fatorial 2^4 , por exemplo, possui quatro variáveis independentes, cada uma com dois níveis diferentes. Calculando todas as combinações possíveis, o número de ensaios, neste caso, será 16 (sem as réplicas).

Os resultados obtidos são avaliados por meio de efeitos principais, que são os efeitos de cada fator na mudança da resposta quando muda do nível inferior para o nível superior. Quando mais de um experimento for realizado para cada nível, a média deles deve ser considerada (NETO *et al.*, 2001; TEÓFILO & FERREIRA, 2006). Neste contexto, para um planejamento fatorial completo de dois níveis, o efeito principal de um determinado fator é a diferença entre a resposta média no nível superior e a resposta média no nível inferior dessa variável, conforme representado na Equação (3):

$$\text{Efeito principal} = \bar{y}_+ - \bar{y}_- \quad (3)$$

onde: \bar{y}_+ corresponde à média da resposta para o nível superior e \bar{y}_- à resposta média para o nível inferior de um dado fator (NETO *et al.*, 2001).

Um fator tem efeito positivo sobre a resposta quando ao mudar do nível inferior para o nível superior favorece o resultado. Da mesma forma, quando esta mudança diminui a resposta o efeito é denominado de negativo. Neste caso, o fator deve ser mantido no nível inferior para maximizar o resultado (NETO *et al.*, 2001; SUPORTE AO MINITAB®, 2021a). Além dos efeitos principais, devem ser considerados os efeitos de interações entre os fatores, nestes casos, a resposta ideal de um determinado fator depende de outro para ser alcançada.

Em um planejamento 2^4 (quatro fatores) serão analisados estatisticamente quatro efeitos principais, seis interações de dois fatores, quatro interações de três fatores e uma interação de quatro fatores (NETO *et al.*, 2001). A avaliação estatística para descobrir os efeitos que mais favorecem o processo pode ser realizada, de forma mais rápida e confiável, com o auxílio de um *software* estatístico, tornando o processo de gerenciamento de dados mais simples.

2.4.1 Otimizações na síntese do biodiesel envolvendo o uso de planejamento fatorial

Vicente e colaboradores (1998) aplicaram o planejamento fatorial para a otimização da produção de biodiesel a partir da metanólise do óleo de girassol. Em um estudo preliminar com diferentes tipos de catalisadores, estes autores selecionaram o NaOH para este estudo, por apresentar os melhores resultados de conversão nas condições empregadas. Na otimização, investigaram as variáveis concentração de catalisador (0,5 e 1,5% m/m) e temperatura de reação (25 e 65 °C) sobre o fator resposta conversão (%). Foi observado que os efeitos individuais das variáveis temperatura e concentração de catalisador alcançaram influência estatística positiva sobre a resposta, sendo o efeito da concentração de catalisador maior do que o efeito da temperatura. O efeito de interação entre estes dois fatores foi estatisticamente negativo, devido ao favorecimento das reações paralelas, como a saponificação, visto que altas temperaturas e altas concentrações de catalisador levam a maior produção de sabão. Neste sentido, o modelo estatístico indicou que as condições ideais para a produção de ésteres metílicos a partir do óleo de girassol seriam encontradas em temperaturas mais brandas (25 - 50 °C) e concentrações relativamente altas de catalisador (1,3% m/m).

Vicente e colaboradores (2007) também empregaram o planejamento fatorial para a otimização da metanólise do óleo de girassol, porém utilizando o KOH como catalisador. O estudo envolveu um planejamento 2^3 , com triplicata no ponto central, tendo como variáveis independentes a temperatura de reação (25 e 65 °C), a concentração de catalisador (0,5 e 1,5% m/m) e a razão molar álcool:óleo (7,5:1 e 4,5:1). O tempo de reação foi de 1 hora sob velocidade de agitação de 600 rpm, seguido de 2 horas de repouso para separação das fases. Neste estudo duas variáveis dependentes foram avaliadas: o rendimento e a conversão. Como resultado, a concentração de catalisador apresentou o resultado estatístico mais relevante com efeito positivo sobre a conversão e negativo no rendimento. A mesma tendência foi observada para a temperatura. A razão molar álcool:óleo apresentou efeito significativo apenas na conversão, com tendência estatística positiva. O melhor resultado foi obtido a 25 °C, razão molar álcool:óleo de 7;1 e concentração de catalisador de 1,5% m/m alcançando conversão de 99,95% e rendimento de 96,88%.

Zagonel (2000) executou um planejamento fatorial 2^3 para a otimização da etanolise do óleo de soja a partir do KOH, avaliando os fatores razão molar álcool:óleo, concentração de catalisador e temperatura de reação sobre a conversão. Os melhores resultados dentre as condições aplicadas neste estudo foram obtidos empregando razão molar de 12:1, concentração do catalisador em 0,8% m/m e temperatura de 40 °C, alcançando uma conversão de 94%. O autor observou que o emprego de temperaturas próximas à de ebulição do álcool causaram um efeito estatístico negativo sobre o rendimento, ou seja, maiores rendimentos podem ser obtidos se o processo for conduzido em temperaturas mais amenas (no máximo até 40 °C).

Rashid e colaboradores (2011) realizaram a otimização da metanólise do óleo de moringa com o KOH, avaliando o efeito de quatro variáveis independentes sobre o rendimento: temperatura de reação (25 - 65 °C), tempo de reação (20 - 90 min), a razão molar álcool:óleo (3:1 - 12:1) e concentração de catalisador (0,25 - 1,25 % m/m). Das variáveis estudadas, a concentração de catalisador e a razão molar álcool:óleo exerceram efeito mais forte no rendimento de biodiesel do que a temperatura e o tempo de reação. O rendimento máximo a partir do óleo de moringa projetado pelo estudo foi de 94,30%, sob as condições ideais de reação de razão molar álcool:óleo de 6,4:1, concentração de catalisador de 0,80% m/m, temperatura de 55 °C e tempo de reação de 71,80 minutos.

Silveira (2015), a partir de um planejamento fatorial 2^4 , otimizou a metanólise do óleo de crambe utilizando o NaOH como catalisador. Neste estudo, as variáveis independentes

avaliadas foram a razão molar metanol:óleo (4,5:1 e 12,5:1), a concentração de catalisador (1,5 e 3,5% m/m), a temperatura (35 e 55 °C) e o tempo de reação (1,5 e 3,5 h). Dentre estas, a variável mais significativa sobre a conversão foi a temperatura. A razão molar metanol:óleo não teve influência sobre o resultado. As condições ideais foram atingidas com concentração de catalisador de 3,5 % m/m, temperatura de 38 °C, tempo de reação de 1,90 h e razão molar metanol:óleo de 4,5:1, com conversão predita de 98,0% e experimental de 97,8%.

Ferreira (2007) aplicou planejamento fatorial 2^2 para avaliar o efeito do tipo (NaOH e KOH) e da concentração de catalisador (0,5 e 1,0 % m/m) na conversão de triglicerídeos em ésteres monoalquílicos, empregando razão molar álcool:óleo 6:1, temperatura de 50 °C e 1 hora de reação. O estudo foi realizado com os óleos de algodão e mamona por meio das rotas metílicas e etílicas, totalizando em quatro planejamentos distintos. Para o óleo de algodão, o melhor resultado foi alcançado empregando a rota metílica e NaOH como catalisador na concentração de 1,0% m/m, resultando em uma conversão de 98,3%. A rota etílica, por sua vez, resultou em uma conversão máxima de 97,1% empregando NaOH como catalisador na concentração de 0,5% m/m. Para o óleo de mamona o melhor resultado, também, foi obtido via rota metílica com NaOH como catalisador. Neste caso, a conversão máxima foi de 91,5% empregando uma concentração de 0,5% m/m de NaOH, enquanto a rota etílica obteve conversão máxima de 85,4% empregando 1,0% m/m de NaOH.

Da Silva e Neto (2013) empregaram o planejamento fatorial como forma de estudo para a diminuição da acidez de óleo residual de fritura a partir de uma reação de esterificação. As variáveis avaliadas foram o tipo de catalisador (ácidos clorídrico e sulfúrico), a concentração de catalisador (1 e 3% m/m), a razão molar metanol:óleo (1:1 e 3:1), a temperatura (30 e 60 °C), a velocidade de agitação (80 e 170 rpm) e o tempo de reação (1 e 3 h). De acordo com a avaliação estatística, as duas variáveis que mais influenciaram na diminuição do teor de acidez foram a temperatura e a velocidade de agitação do sistema. Os melhores resultados obtidos para as condições aplicadas foram temperatura de 60 °C, rotação de 170 rpm, tempo de reação de 3 horas e razão molar de 1:1 (álcool:óleo), com ácido sulfúrico como catalisador a 1% m/m, diminuindo o teor de acidez do óleo de fritura de 9 para um valor inferior a 3 mg g⁻¹ de KOH.

Nascimento e colaboradores (2009) aplicaram o planejamento fatorial em um estudo de produção de biodiesel, a partir do óleo de babaçu, sob aquecimento por micro-ondas. Neste estudo fatorial 2^3 com 4 pontos centrais e 6 pontos axiais, foi avaliado o tempo de irradiação (40 e 80 minutos), a concentração de catalisador (1,0 e 2,0% m/m) e razão molar metanol:óleo (5:1 e 9:1). As condições experimentais ótimas projetadas no estudo foram com razão molar de 8,59:1, concentração de KOH de 2,19% m/m e tempo de irradiação de 70 segundos, predizendo um rendimento de 100%.

Machado e Giordani (2014) estudaram o emprego de ondas ultrassônicas para a etanólise do óleo de amêndoa de macaúba utilizando o KOH como catalisador. Neste estudo, de otimização fatorial 2^2 com triplicata no ponto central, foram empregados como variáveis razão molar etanol:óleo (4:1 e 8:1) e a concentração de catalisador (1 e 2 % m/m). De acordo com os resultados, as condições ideais que maximizaram a conversão em ésteres etílicos foram obtidas com concentração de KOH de 1,5 % m/m e razão molar de 6:1 (álcool:óleo), condições reacionais do ponto central, alcançando conversões em torno de 99 % em apenas 10 minutos.

Diante dos inúmeros benefícios da inclusão do biodiesel na matriz energética, o planejamento experimental vem sendo frequentemente aplicado nos estudos de variáveis como forma de estabelecer as condições ótimas de síntese para cada metodologia estudada.

De maneira geral, foi possível observar que as sínteses de biodiesel com temperaturas relativamente altas, apesar de favorecer a conversão, reduzem o rendimento da reação. Desta forma, a síntese do biodiesel em temperatura ambiente pode ser vantajosa. Além disso, deve-

se ponderar a concentração de catalisador empregada, pois esta possui as mesmas tendências da temperatura no processo produtivo. Em relação a razão molar álcool:óleo, um valor acima da razão estequiométrica da síntese do biodiesel favorece o equilíbrio no sentido de formação de produtos, entretanto, vale ressaltar, que um volume muito alto de álcool pode interferir na separação das fases ao final da síntese. O planejamento é uma ferramenta útil para explorar o emprego de novas matérias-primas graxas, novos catalisadores, assim como inovações no procedimento de síntese.

2.5 Métodos Analíticos Para Avaliação Da Qualidade Do Biodiesel

O biodiesel é um líquido de aspecto límpido e tonalidade amarelo claro. Para ser comercializado deve atender às especificações determinadas pela ANP (REDE PETRO, 2017; ANP, 2014). As características físicas e químicas podem ser determinadas por métodos analíticos capazes de fornecer informações relevantes sobre a matéria-prima utilizada, a eficiência do processo fabril e do armazenamento do produto, assim como o desempenho final do biocombustível nos motores automotivos (LÔBO *et al.*, 2009; RAMÍREZ-VERDUZCO, 2012; SUOTA, 2018).

O desempenho do biodiesel pode sofrer variações conforme a composição dos seus ésteres monoalquílicos, pois estes podem variar no tamanho da cadeia e na quantidade de ligações insaturadas (KNOTHE & RAZON, 2017; REDA & CARNEIRO, 2007; NUNES, 2013). O índice de iodo, por exemplo, é um parâmetro utilizado para medir o grau quantitativo de insaturações da cadeia carbônica, de modo que valores acima do permitido podem ocasionar a formação de depósitos de sedimentos nos motores automotivos. Estes ocasionam o entupimento do sistema de injeção do motor, além de afetar os valores de densidade e viscosidade do biodiesel (KNOTHE, 2002; LÔBO *et al.*, 2009).

A quantidade de ligações duplas na cadeia carbônica do combustível também afeta a sua estabilidade (BOUAID *et al.*, 2007; KNOTHE, 2007). Quanto mais insaturado for o óleo utilizado na sua fabricação, menor estabilidade terá o biodiesel, sendo mais suscetível à degradação, ocasionando o desgaste prematuro dos componentes do motor. Entretanto, a menor estabilidade oxidativa do biodiesel, aliada à sua biodegradabilidade, frente ao diesel, é frequentemente vista como uma vantagem especialmente em casos de derramamentos no meio ambiente (KNOTHE & RAZON, 2017; LÔBO *et al.*, 2009; MEHER *et al.*, 2006).

Outras informações inerentes às estruturas moleculares podem ser obtidas como forma de avaliar a qualidade do biodiesel, como a massa específica, a viscosidade cinemática, o número de cetanos e o ponto de entupimento à frio (LÔBO *et al.*, 2009; KNOTHE & RAZON, 2017).

A qualidade do biodiesel, também, pode ser afetada devido à presença de contaminantes oriundos da matéria-prima ou insumos utilizados. Os métodos analíticos aplicados para esta finalidade visam calcular o teor de contaminantes inorgânicos como o fósforo (P), o sódio (Na) e o potássio (K). O elemento P, por exemplo, prejudica a conversão catalítica, pois inativa o catalisador, ligando-se irreversivelmente a ele e tornando-o ineficiente, diminuindo a conversão e o rendimento da síntese. O P está presente no óleo vegetal ou gordura animal e, devido a um processo de refinamento inadequado, pode estar presente no biodiesel. Como consequência, haverá presença de materiais particulados nas emissões de queima do combustível, impactando diretamente no bom desempenho dos conversores catalíticos automotivos (responsáveis por reduzir as emissões nocivas dos gases de escape) (FREEDMAN *et al.*, 1984; KNOTHE & RAZON, 2017; LÔBO *et al.*, 2009; VAN GERPEN, 2005).

A presença dos cátions de Na e K no biodiesel podem formar sólidos abrasivos ou sabões metálicos que causam o desgaste e o entupimento de peças dos motores automotivos como, por exemplo, do sistema de injeção. Resquícios destes cátions são oriundos dos catalisadores empregados no processo de produção de biodiesel devido a uma purificação não eficiente do produto (BACHA *et al.*, 2007; CHAVES *et al.*, 2008; EDLUND *et al.*, 2002).

As etapas do processo fabril devem ocorrer de maneira a evitar o aumento de substâncias indesejáveis no produto como glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resquício de catalisador e água. Estes contaminantes podem diminuir a eficiência do biodiesel e causar problemas nos motores automotivos (LÔBO *et al.*, 2009; VAN GERPEN *et al.*, 1997).

Uma conversão não satisfatória dos triglicerídeos em ésteres monoalquílicos pode aumentar a viscosidade do biodiesel, um parâmetro importante para o sistema de injeção e de bombeamento do combustível. Alguns desses produtos indesejáveis são intermediários da reação de transesterificação, como os mono- e diglicerídeos (glicerina combinada) (BACHA *et al.*, 2007; VAN GERPEN *et al.*, 1997; VAN GERPEN & KNOTHE, 2010).

O processo produtivo do biodiesel, também, pode ser avaliado quanto a pureza do biodiesel pela determinação de glicerina livre (coproduto) que, por sua vez, depende da eficiência do processo de separação e purificação após a síntese. A utilização de biodiesel com alto teor de glicerina (livre ou combinada) pode ocasionar em depósito de coque (acúmulo de carbono) nos motores, assim como o entupimento de bombas, filtros e injetores, resultando em um mau funcionamento do sistema e diminuição da vida útil do motor (COSTA, 2005; VAN GERPEN *et al.*, 1997; VAN GERPEN & KNOTHE, 2010).

A presença de água no biodiesel pode causar uma redução no desempenho do motor, maior consumo de combustível, corrosão dos componentes metálicos e o desenvolvimento de micro-organismos como bactérias, fungos e leveduras que comprometem a qualidade final do combustível e podem causar o entupimento precoce dos filtros e dos bicos injetores (COSTA, 2005; GRABOSKI & MCCORMICK, 1998). A quantidade excessiva de álcool residual diminuiu o ponto de fulgor, resultando em uma combustão prematura (VAN GERPEN *et al.*, 1997; VAN GERPEN & KNOTHE, 2010).

O biodiesel deve ser armazenado em local livre da ação do ar, da luz e da umidade para evitar a degradação oxidativa do biodiesel (BONDIOLI *et al.*, 2003; CANAKCI *et al.*, 1999; LEUNG *et al.*, 2006). Alguns métodos analíticos servem para monitorar os parâmetros de qualidade do biodiesel durante a sua estocagem como a estabilidade à oxidação, o teor de água e sedimentos e o índice de acidez (LÔBO *et al.*, 2009). Por exemplo, uma alteração significativa no teor de acidez do óleo durante o seu armazenamento pode indicar uma possível presença de água e/ou degradação do produto. Além disso, biodiesel com teor de acidez acima do limite pode acelerar a corrosão dos componentes metálicos do motor (COSTA, 2005; MONYEN & VAN GERPEN, 2001).

Diante do exposto, os métodos analíticos para avaliar os parâmetros de qualidade do biodiesel visam garantir o bom desempenho do combustível evitando, assim, possíveis problemas no motor. Por isso, faz-se necessário um monitoramento destes parâmetros, acompanhado de uma política que estabeleça valores limites, como pode ser observado na Tabela 4, na qual se encontram as especificações do biodiesel segundo a Resolução nº 45 de 2014 da ANP (ANP, 2014).

Tabela 4: Especificações do Biodiesel.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas (LII)	-	-	-
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995		EN12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 EN 16294
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH//g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908	6584	EN 14105 EN 14106
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908	6584	EN 14105
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	H	12	-	-	EN 14112 EN 15751

Fonte: ANP, 2014.

O teor de ésteres é o parâmetro que mais se destaca dentre as especificações listadas anteriormente. Este parâmetro indica o grau de pureza do produto e a eficiência do processo de produção e purificação e depende, diretamente, das variáveis do processo como, por exemplo, o tempo de reação, a matéria-prima utilizada, o tipo de catalisador e a razão molar dos reagentes (MEHER *et al.*, 2006; MOHIDDIN *et al.*, 2021). Vale destacar que a conversão eficiente dos triglicerídeos em ésteres monoalquílicos influencia positivamente outros parâmetros de qualidade do biodiesel como a massa específica, a viscosidade cinemática, o índice de acidez, dentre outros.

O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro previsto nas especificações do biodiesel, cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5 %, determinada por método cromatográfico (EN ISO 14103) (ANP, 2014).

Gelbard e colaboradores (1995) mostraram que é possível calcular o teor de ésteres utilizando a espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H), uma técnica bastante consolidada e difundida na literatura (CORAL *et al.*, 2013; DOUDIN, 2021; JIN *et al.*, 2007; KNOTHE, 2000; MEHER *et al.*, 2006; MORGENSTERN *et al.*, 2006; NETO *et al.*, 2004; RUSCHEL *et al.*, 2016). Deste modo, para quantificar o teor de ésteres no biodiesel além dos métodos cromatográficos usados, envolvendo a cromatografia em fase gasosa (CG), pode-se usar métodos espectrométricos, como a RMN ^1H .

2.5.1 Análise de ésteres monoalquílicos por cromatografia em fase gasosa

A CG é uma técnica comumente utilizada para separar e identificar gases e substâncias voláteis ou volatilizáveis e termoestáveis presentes em uma amostra. O método consiste, basicamente, na passagem de uma corrente de um gás inerte (fase móvel) por uma coluna apropriada contendo a fase estacionária (sólido ou líquido). A separação dos componentes da amostra é baseada, de maneira geral, na interação diferencial destes com a fase estacionária e a fase móvel. Os diferentes componentes presentes na amostra são separados dentro da coluna, chegando ao detector por ordem de eluição. O sinal gerado pelo sistema de detecção é traduzido em forma de cromatograma (Figura 18) (COLLINS *et al.*, 1997; SKOOG *et al.*, 2015).

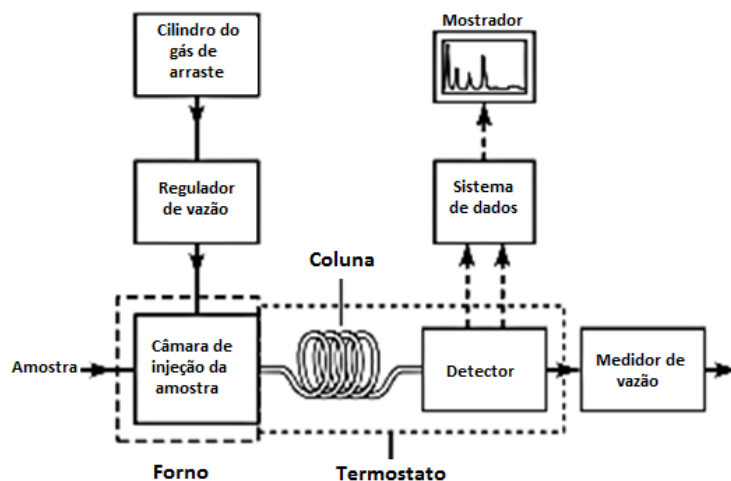


Figura 18: Diagrama de blocos de um cromatógrafo de gás típico (SKOOG *et al.*, 2015).

A CG pode ser utilizada para separar e quantificar substâncias. Para a quantificação, pode-se utilizar um padrão interno de concentração conhecida como referência. O tempo de retenção do padrão e sua área, lidos no cromatograma, serão comparados com os da amostra e, assim, utilizados para o cálculo de sua concentração por normalização das áreas (COLLINS *et al.*, 1997; SKOOG *et al.*, 2015).

A quantificação de ésteres monoalquílicos de biodiesel pode ser realizada com sistema de detector por ionização em chama (DIC), comumente aplicável para amostras de hidrocarbonetos (ANP, 2014; SKOOG *et al.*, 2015). Este detector utiliza uma chama (ar/hidrogênio) pela qual ocorre a passagem da amostra, pirolisando os compostos orgânicos e produzindo íons e elétrons. O sinal cromatográfico é gerado em consequência do

monitoramento da corrente produzida pela coleta dessas partículas eletricamente carregadas, sendo este sinal sensível ao fluxo de massa que chega ao detector em um determinado intervalo de tempo (COLLINS *et al.*, 1997; SKOOG *et al.*, 2015).

Para a quantificação dos ésteres do biodiesel pelo método cromatográfico EN ISO 14103 é utilizado o heptadecanoato de metila (C17:0) como substância de referência (ANP, 2014). O cálculo é realizado por meio da razão entre a área correspondente do éster em questão pela área relativa do padrão interno (COLLINS *et al.*, 1997; SKOOG *et al.*, 2015). Entretanto, este método apresenta limitações, não sendo aplicável em biodiesel com teor significativo de ésteres com cadeia carbônica menor do que 14 carbonos (LÔBO, 2010; SCHOBER *et al.*, 2006, SCHREINER & HULAN, 2004). Por exemplo, no óleo de babaçu o erro na quantificação do teor de ésteres seria significativo, pois o óleo pode apresentar composição de até 55 % do ácido láurico (C12:0). Conseqüentemente, não é recomendado a quantificação de ésteres alquílicos no biodiesel, oriundo deste óleo, por esta técnica (LIMA *et al.*, 2007, RINALDI *et al.*, 2007).

Outro inconveniente apresentado por este método é o alto custo do padrão interno que, além disso, pode estar presente, naturalmente, em algumas gorduras, mesmo que em pequenas concentrações, gerando interferências e acarretando erros de quantificação (CANAKCI, 2001; FONSECA & GUTIERREZ, 1974; SCHOBER *et al.*, 2006; LÔBO, 2010; MORAES *et al.*, 2011; PEREIRA *et al.*, 2018).

Além de separar e quantificar substâncias, a cromatografia em fase gasosa pode ser aplicada como técnica de identificação quando acoplada a um detector qualitativo como, por exemplo, o espectrômetro de massas (EM) (COLLINS *et al.*, 1997; SOLOMONS & FRYHLE, 2011).

O detector de EM é capaz de fornecer informação estrutural de cada um dos componentes de uma amostra. Ao sair da coluna para o detector, cada um desses componentes é bombardeado por elétrons, formando íons e fragmentos que também podem ser ionizados. Esta técnica mede a razão massa/carga (m/z) dos íons produzidos pela amostra (COLLINS *et al.*, 1997; SOLOMONS & FRYHLE, 2011).

A identificação dos ésteres monoalquílicos do biodiesel por meio da técnica de cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) pode ser realizada por meio de comparações com a Biblioteca do Espectro de Massas da NIST (*National Institute of Standards and Technology*), disponível no *software* do equipamento. Esta biblioteca possui uma coleção de referências espectrais de massa de vários compostos, útil para uma rápida consulta e identificação dos espectros adquiridos. Outra forma de realizar a identificação ou, até mesmo, complementar os resultados obtidos da consulta na Biblioteca NIST é realizar a comparação dos tempos de retenção das amostras com os padrões referentes aos ésteres correspondentes (COLLINS *et al.*, 1997; SKOOG *et al.*, 2015; VIEGAS & BASSOLI, 2007).

2.5.2 Análise dos ésteres monoalquílicos por ressonância magnética nuclear de ^1H

A espectroscopia por RMN é um fenômeno que ocorre quando os núcleos de certos átomos, imersos em um campo magnético estático, são expostos a um segundo campo magnético oscilante (radiofrequência), sendo muito utilizada para elucidação do esqueleto carbono-hidrogênio de compostos orgânicos. Baseia-se na transição entre os estados fundamental e excitados de spins nucleares (HORNAK, 1997; PAVIA *et al.*, 2000; SILVERSTEIN *et al.*, 2005; SOLOMONS & FRYHLE, 2011).

Todos os núcleos com número ímpar de prótons ou nêutrons apresentam propriedades magnéticas como, por exemplo, ^1H , ^2H , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P e ^{13}C . Na ausência de um campo magnético externo, esses núcleos se orientam de maneira randômica. No entanto, ao sofrerem influência de um campo magnético aplicado, os spins nucleares giram de modo a se alinharem a “favor” ou “contra” esse campo de maior magnetismo (BRUICE, 2006; PAVIA *et al.*, 2000; SILVERSTEIN *et al.*, 2005; SOLOMONS & FRYHLE, 2011).

Para a obtenção de um espectro de RMN, a amostra deve ser diluída em um solvente deuterado adequado. Em seguida, a solução deve ser transferida para um tubo de vidro de paredes finas, o qual é inserido em um campo magnético forte (Figura 19). Os sinais registrados pelo equipamento dependem do ambiente eletrônico de cada núcleo e do movimento das moléculas, fornecendo informações relevantes sobre a estrutura da substância (BRUICE, 2006; PAVIA *et al.*, 2000; SILVERSTEIN *et al.*, 2005; SOLOMONS & FRYHLE, 2011).

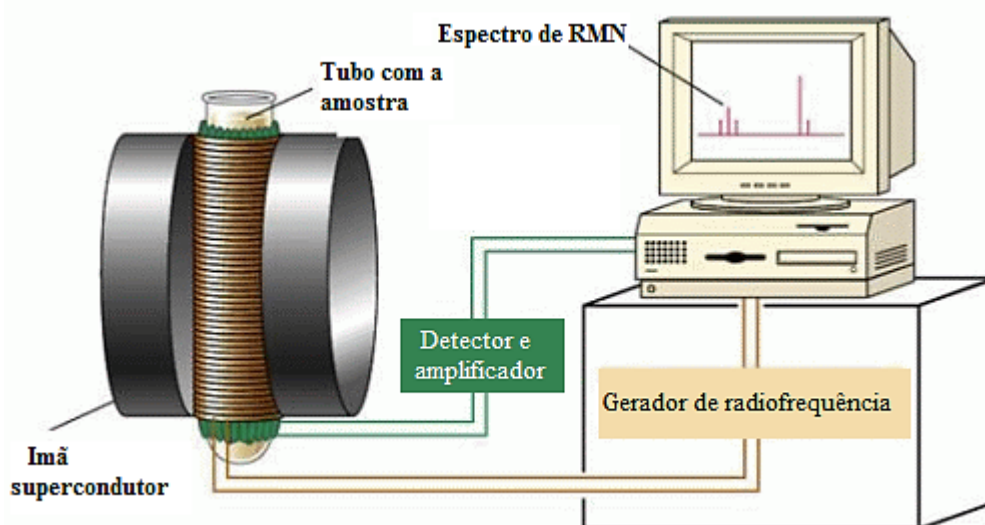


Figura 19: Esquema geral de um espectrômetro de RMN (BRUICE, 2006).

Em um espectro de RMN, a posição do sinal gerado por um núcleo é denominada de deslocamento químico (δ), sendo a medida da distância entre o sinal observado e o sinal de uma substância de referência, o TMS (tetrametilsilano). O sinal do TMS, por definição, indica a posição zero ppm na escala do espectro. O deslocamento químico de cada sinal registrado fornece informações sobre o ambiente estrutural do núcleo (BRUICE, 2006; PAVIA *et al.*, 2000; SILVERSTEIN *et al.*, 2005; SOLOMONS & FRYHLE, 2011).

Os núcleos de hidrogênio (^1H) foram os primeiros a serem estudados por RMN. O hidrogênio possui em seu núcleo um único próton e cada núcleo de ^1H presente em uma amostra se encontra em um ambiente magnético próprio, influenciando e sendo influenciado pela densidade eletrônica dos núcleos vizinhos. Essas interações magnéticas são resultantes de diferentes comportamentos químicos e ocasionam determinadas modificações no campo magnético aplicado, sendo próprias para cada ambiente e, assim, apresentando deslocamentos diferentes. No caso de átomos de hidrogênios em um mesmo ambiente químico (prótons quimicamente equivalentes), estes apresentarão sinais na mesma frequência (BRUICE, 2006; SILVERSTEIN *et al.*, 2005; SOLOMONS & FRYHLE, 2011).

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN ^1H) é uma técnica sensível à densidade eletrônica e a quantidade de hidrogênios presentes em uma amostra, ou seja, a intensidade do sinal obtido em um espectro será diretamente proporcional à quantidade de hidrogênios presentes. Neste sentido, o deslocamento químico, a intensidade e a

multiplicidade desses sinais observados em um espectro de RMN ^1H qualquer integram informações pertinentes acerca de cada núcleo de ^1H presente na amostra. (SILVERSTEIN *et al.*, 2005; SOLOMONS & FRYHLE, 2011).

Diante do exposto, sendo a espectroscopia por RMN ^1H uma técnica de análise qualitativa e quantitativa confiável, pode ser utilizada como ferramenta para analisar e quantificar a conversão de triglicerídeos em ésteres monoalquílicos de biodiesel (GELBARD *et al.*, 1995; SILVERSTEIN *et al.*, 2005).

De modo geral, os espectros de RMN ^1H dos triglicerídeos apresentam sinais característicos em torno de δ 5,2 ppm (I) e δ 4,1 - 4,4 ppm (II) referentes, respectivamente, ao grupo metino (-COOCH) e aos 4 prótons dos dois grupos metilênicos (-COOCH₂) da sequência glicerídica, e em δ 2,3 ppm (III), referente os hidrogênios α -carbonílicos dos ácidos graxos (-OCOCH₂-) (Figura 20a). A conversão completa dos triglicerídeos em ésteres metílicos ocasiona o desaparecimento dos sinais referentes aos hidrogênios da sequência glicerídica (I) e (II) e ao aparecimento de um sinal em torno de δ 3,6 ppm (V), referente aos prótons da metila diretamente ligada à carboxila do éster (H₃COOC-), com permanência do sinal referente aos hidrogênios α -carbonílicos dos ácidos graxos (III) (Figura 20c) (DOUDIN, 2021; GELBARD *et al.*, 1995; ROSSET, 2011; RUSCHEL *et al.*, 2016). No caso da conversão dos triglicerídeos em ésteres etílicos, caso não seja completa, ocorrerá sobreposição de sinais devido ao aparecimento do sinal em δ 4,12 ppm (IV), referente aos prótons metilênicos do grupo etil diretamente ligado à carboxila do éster (-H₂COOC-) (Figura 20b), com os prótons metilênicos da sequência glicerídica (II) (Figura 20a) (GHESTI *et al.*, 2007; NETO *et al.*, 2004; ROSSET, 2011; ROSSET *et al.*, 2011).

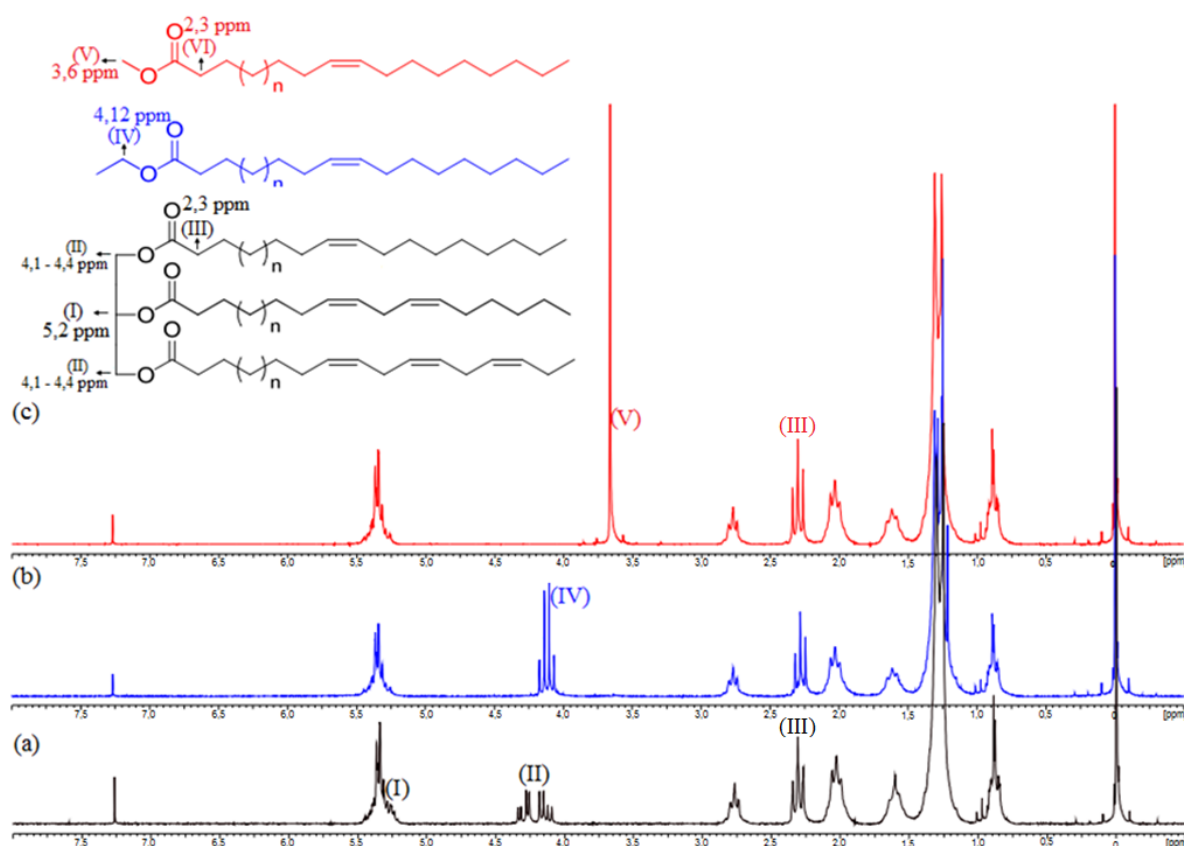


Figura 20: Espectro de RMN ^1H de óleo de soja (a), do biodiesel etílico (b) e do biodiesel metílico (c), com suas respectivas estruturas genéricas (Adaptado de ROSSET, 2011).

Neste sentido, a conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos pode ser dada pela razão entre a integração da área do simpleto dos prótons da metila diretamente ligada à carboxila do éster (*V*) e a área dos sinais dos seus prótons metilênicos α -carbonílicos (*III*) (Figura 20c). Para igualar a área dos sinais dos prótons envolvidos, aplica-se um fator que corresponde à quantidade de átomos de hidrogênios presentes em cada grupo (GELBARD *et al.*, 1995), conforme a Equação (4):

$$Convers\tilde{a}o_{EM} (\%) = \left(\frac{\frac{I_{3,6ppm}}{3}}{\frac{I_{2,3ppm}}{2}} \right) \times 100 \quad (4)$$

onde: $I_{3,6ppm}$ é a área do simpleto dos prótons da metila, diretamente ligada à carboxila do éster metílico, e $I_{2,3ppm}$ é a área dos sinais dos prótons metilênicos α -carbonílicos. Os fatores 3 e 2 são empregados para compensar a quantidade de átomos de H presentes nos carbonos metílicos e metilênicos, respectivamente (GELBARD *et al.*, 1995).

No entanto, para a conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos é necessário realizar uma adaptação na equação (4), uma vez que pode ocorrer sobreposição dos sinais na região (*II*) (Figura 20a) e (*IV*) (Figura 20b) se a conversão for incompleta (Figura 21) (GHESTI *et al.*, 2007; JAISWAL *et al.*, 2016; NETO *et al.*, 2004; ROSSET, 2011; ROSSET *et al.*, 2011; DA SILVA, 2005).

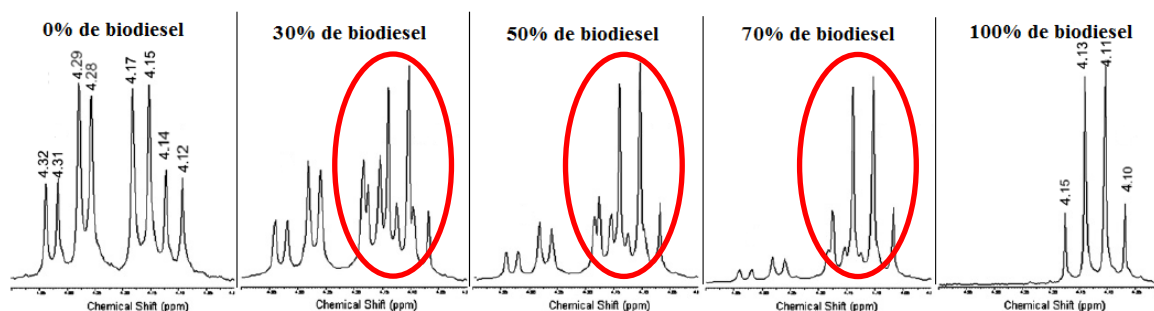


Figura 21: Expansão da região 4,0 - 4,4 ppm dos espectros de RMN 1H de misturas de óleo de soja e biodiesel etílico, rotulados de acordo com a porcentagem de biodiesel presente, com destaque para as regiões sobrepostas (Adaptado de ROSSET *et al.*, 2011).

Neste caso, aplica-se a Equação (5) na qual o numerador corresponde a uma relação de desconto da integração da área sobreposta (δ 4,10-4,17 ppm) (I_{TAG+EE}) com a área referente à metade dos prótons metilênicos da sequência glicérica (δ 4,28-4,32 ppm) (I_{TAG}), sendo esta de igual intensidade ao sinal sobreposto com o grupo etil do éster formado, e o denominador corresponde a área dos sinais dos prótons metilênicos α -carbonílicos (δ 2,3ppm) ($I_{\alpha CH_2}$). Como a quantidade de hidrogênios, neste caso, é igual (2:2) não é necessário aplicar nenhum fator para igualar a área dos sinais dos prótons envolvidos (GELBARD *et al.*, 1995; DA SILVA, 2005).

$$Convers\tilde{a}o_{EE} (\%) = \left(\frac{I_{TAG+EE} - I_{TAG}}{I_{\alpha CH_2}} \right) \times 100 \quad (5)$$

onde: I_{TAG+EE} é integração conjunta de hidrogênios metilênicos da sequência glicérica do óleo e dos prótons metilênicos do grupo etil sobrepostos (δ 4,10-4,17 ppm); I_{TAG} é a área do duplo dubleto que considera dois hidrogênios metilênicos da sequência glicérica do óleo

(δ 4,28-4,32 ppm); e $I_{\alpha CH_2}$ a integração do sinal referente aos hidrogênios α -carbonílicos dos ácidos graxos (δ 2,3 ppm) (DA SILVA, 2005).

SHIMAMOTO e colaboradores (2017), empregando a técnica de RMN de 1H , realizaram a quantificação de biodiesel e óleo vegetal em misturas diesel/biodiesel. Foi aplicada uma calibração univariada considerando as integrais dos espectros. O intuito deste trabalho foi utilizar a espectroscopia por RMN de 1H como uma alternativa rápida e confiável para quantificar biodiesel em misturas e verificar, simultaneamente, a adulteração com matéria-prima graxa. O método foi capaz de identificar o biodiesel e o óleo vegetal, quantificando corretamente o teor de biodiesel, mesmo na presença de óleo vegetal.

A análise por RMN 1H necessita de pouca amostra, é simples, rápida e eficiente. Além disso, dispensa o uso de curvas de calibração, embora seja restrita a grandes centros de pesquisas devido ao alto valor aquisitivo e de manutenção do equipamento (DOUDIN, 2021; GELBARD *et al.*, 1995; GHESTI *et al.*, 2007; KLOFUTAR *et al.*, 2010; KNOTHE, 2000).

Neste trabalho, a espectroscopia de RMN 1H foi utilizada para avaliar a conversão do óleo de soja em ésteres metílicos e a CG-EM foi empregada para a caracterização desses ésteres por comparação com padrões de referência e com os dados da biblioteca NIST.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Propor e avaliar uma nova metodologia para a síntese do biodiesel, via metanólise alcalina, que proporcione uma alta conversão de triglicerídeos a ésteres metílicos em temperatura ambiente (25,0 °C), baseada na adição gradual da matéria-prima graxa sobre a solução metanólica do catalisador.

3.2 Objetivos Específicos

- I. Investigar, por meio de um planejamento fatorial, o efeito do tempo de reação, da velocidade de agitação, do tempo relativo gasto para a adição do óleo e do tipo de catalisador na síntese do biodiesel pelo procedimento proposto;
- II. Comparar o procedimento proposto com o procedimento convencional de síntese do biodiesel;
- III. Obter uma condição de reação ótima de síntese pelo procedimento proposto;
- IV. Caracterizar e quantificar os ésteres metílicos produzidos por CG-EM e RMN ¹H, respectivamente;
- V. Realizar caracterizações físico-químicas para avaliar a qualidade do produto obtido na melhor condição de síntese.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão descritos os materiais utilizados e procedimentos adotados na realização da parte experimental deste trabalho, realizada no Laboratório de Pesquisa em Química Analítica e Ambiental (LPQA) e na Central Analítica Multiusuário do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ).

O desenvolvimento dos experimentos compreendeu as seguintes etapas (Figura 22): planejamento fatorial dos experimentos; estudos pós-planejamento envolvendo a avaliação das tendências indicadas na etapa anterior, a comparação entre os procedimentos de síntese, proposto e convencional, e a síntese do biodiesel em duas etapas; e análises de parâmetros de qualidade do biodiesel.

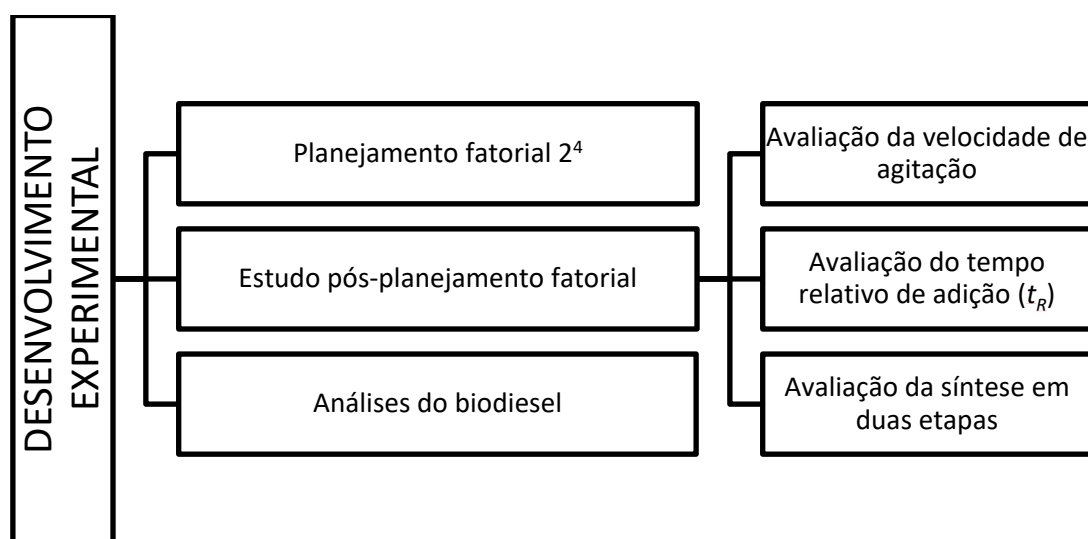


Figura 22: Fluxograma simplificado do desenvolvimento experimental.

4.1 Reagentes

Na Tabela 5 estão listados os reagentes empregados no desenvolvimento do estudo proposto.

Tabela 5: Reagentes e solventes utilizados.

Reagente e/ou Solvente	Procedência	Grau de Pureza
Acetona	Proquimios	99,5 % m/m
Ácido clorídrico	Proquimios	37 % m/m
Ácido fosfórico	Vetec	85 % m/m
Água destilada	-	-
Azul de bromofenol	Vetec	-
Clorofórmio deuterado	Sigma-Aldrich	99,8 % m/m
Estearato de metila	Sigma-Aldrich	99,9 % m/m
Etanol	Proquimios	99,5 % m/m
Fenolftaleína	Vetec	-
Hexano	Proquimios	98,5 % m/m

Tabela 5: Continuação.

Reagente e/ou Solvente	Procedência	Grau de Pureza
Hidróxido de potássio	<i>Katrium</i>	90,6 % m/m
Hidróxido de sódio(micropérolas)	Vetec	95,0-100,5 % m/m
Linoleato de metila	Sigma-Aldrich	99,9 % m/m
Linolenato de metila	Sigma-Aldrich	99,9 % m/m
Metanol	Proquimios	99,8 % m/m
Oleato de metila	Sigma-Aldrich	99,9 % m/m
Óleo de soja	Comercial	Refinado
Palmitato de metila	Sigma-Aldrich	99,9 % m/m
Solução de metóxido de sódio	Vetec	30 % m/m (em metanol)

4.2 Síntese do Biodiesel

O biodiesel foi sintetizado a partir do óleo de soja comercial e uma solução metanólica do catalisador. O controle de temperatura, velocidade de agitação e fluxo do óleo para o balão de reação foram realizados empregando, respectivamente, um banho termostático da TECNAL, modelo TE-184 ($\pm 0,1$ °C) (Brasil), um agitador mecânico da FISATOM, modelo 713D (Brasil), e uma bomba peristáltica da GOLANDER, modelo BT100F (EUA). As sínteses foram realizadas utilizando dois procedimentos: convencional, no qual é feita a adição imediata da solução metanólica do catalisador no óleo, usualmente utilizada na literatura; e proposto, no qual foi feita a adição gradual do óleo na solução metanólica do catalisador.

As sínteses foram realizadas empregando a reação de transesterificação em uma e duas etapas sucessivas. Para as sínteses em uma etapa foi aplicada razão molar óleo:metanol:catalisador de 1:6:0,09 (considerando massa molar média do óleo de soja igual a $874,8 \text{ g mol}^{-1}$) (FROEHNER *et al.*, 2007). As sínteses em duas etapas foram realizadas utilizando razão molar maior de óleo:metanol:catalisador de 1:7:0,11. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

4.2.1 Síntese do biodiesel pelo procedimento proposto em uma etapa

Uma massa de 50,0 g de óleo de soja comercial foi pesada em um balão de reação de 250 mL. Em outro balão foram adicionados 14,0 mL de metanol contendo 5,0 mmol de catalisador (NaOH ou NaOCH₃). Os frascos contendo o óleo e a solução metanólica do catalisador foram mergulhados em banho termostático e, após o equilíbrio térmico (25,0 °C), a bomba peristáltica foi acionada na vazão adequada para a adição gradual do óleo no balão contendo a solução metanólica do catalisador, sob agitação constante (Figura 23).

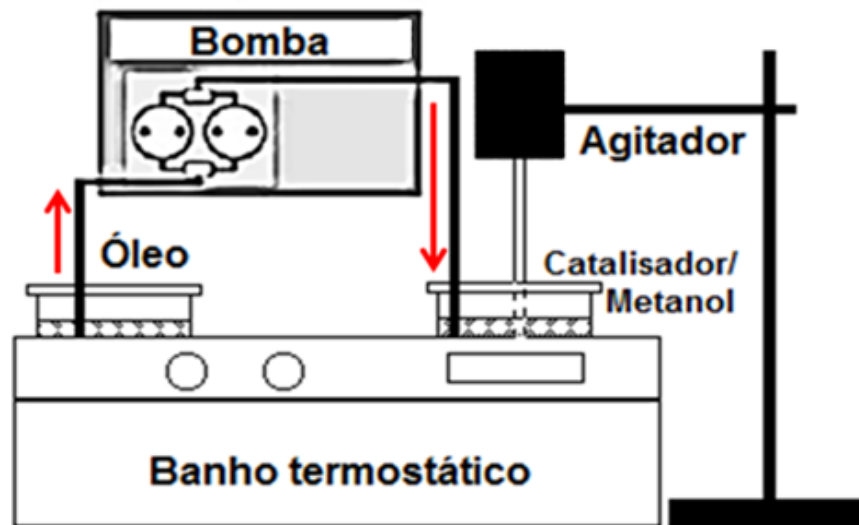


Figura 23: Esquema simplificado da síntese do biodiesel pelo procedimento proposto (invertido), com a adição gradual do óleo na solução metanólica do catalisador.

O tempo gasto na adição gradual do óleo de soja no balão de reação foi baseado em um percentual do tempo de reação. Este percentual foi denominado de tempo relativo de adição (t_R), conforme a Equação (6):

$$t_R (\%) = \left(\frac{t_1}{t_2} \right) \times 100 \quad (6)$$

onde: t_1 é o tempo gasto na adição gradual do óleo (min) e t_2 é o tempo de reação (min).

A transesterificação foi realizada empregando tempo de reação de 40 e 60 minutos e valores de t_R de 60 e 80%. A Tabela 6 lista o tempo gasto na adição do óleo e o tempo restante para a síntese completar o tempo estipulado de 40 e 60 minutos, ou seja, o tempo em que se deixou reagir a mistura após todo o óleo ter sido adicionado ao balão de reação.

Tabela 6: Tempo de reação, tempo gasto na adição gradual do óleo e tempo remanescente, no qual a reação foi mantida após a adição completa do óleo.

	Tempo relativo de adição do óleo (t_R)			
	60%	80%	60%	80%
Tempo de adição (min)	24	32	36	48
Tempo remanescente (min)	16	8	24	12
Tempo de reação (min)	40	40	60	60

Assim, após adição total do óleo nas sínteses promovidas com t_R de 60%, a mistura produzida foi mantida sob reação por mais 16 e 24 minutos para completar a síntese de 40 e 60 minutos, respectivamente (Tabela 6). As sínteses com t_R de 80% tiveram um menor tempo após adição completa do óleo. Neste caso, a mistura produzida foi mantida sob reação por mais 8 e 12 minutos para completar a síntese de 40 e 60 minutos, respectivamente (Tabela 6).

Ao final da síntese, a mistura reacional foi transferida para um funil de decantação e deixada em repouso por 30 minutos para separação das fases do biodiesel e glicerol. Após a separação, o biodiesel foi lavado com 40,0 mL de solução de ácido fosfórico 2,5% m/v (a 60,0 °C) e, posteriormente, com duas porções de 40,0 mL de água destilada (a 60,0 °C), conforme descrito na literatura (MANIQUE, 2011; PREDOJEVIC, 2008). Em seguida, o biodiesel foi seco em estufa (100 °C) até peso constante, para o cálculo do rendimento, empregando a Equação (1).

4.2.2 Síntese do biodiesel pelo procedimento convencional em uma etapa

A síntese pelo procedimento convencional foi realizada nas mesmas condições do procedimento proposto, descritas no tópico anterior, exceto no que diz respeito a mistura dos reagentes. Neste caso, após o equilíbrio térmico dos reagentes (25,0 °C), a solução metanólica foi vertida instantaneamente no balão de reação contendo o óleo, sob agitação constante, sem a necessidade do uso da bomba peristáltica (Figura 24).

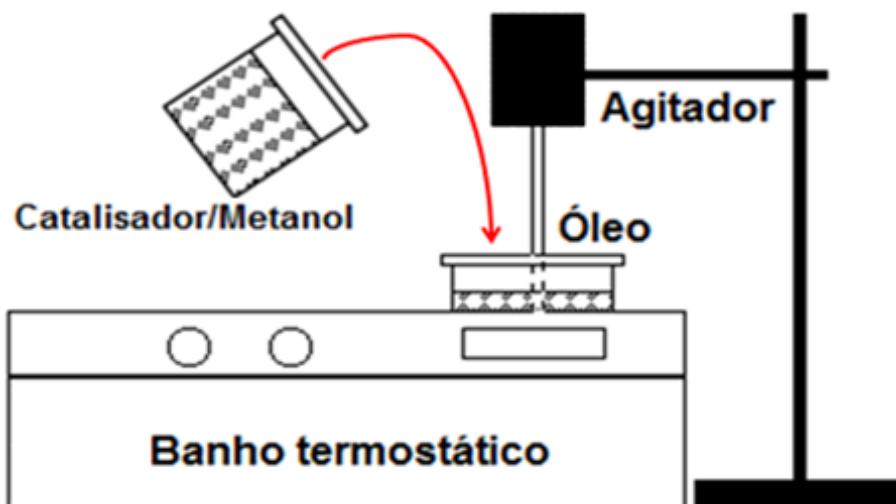


Figura 24: Esquema simplificado da síntese do biodiesel pelo método convencional, com adição direta da solução metanólica do catalisador no óleo.

4.2.3 Síntese do biodiesel com duas etapas sucessivas de transesterificação

As sínteses em duas etapas foram realizadas empregando os procedimentos proposto e convencional. Nesta etapa, apenas o NaOH foi empregado como catalisador. A solução metanólica do catalisador foi preparada, em um frasco com tampa, dissolvendo 6,5 mmol de NaOH em 16,5 mL de metanol.

Na primeira etapa de transesterificação foram misturados, em um balão de reação, 50,0 g de óleo e 80% do volume total da solução metanólica do catalisador, previamente preparada. Deixou-se reagir a 25,0 °C por 60 minutos. Ao término, a mistura reacional foi transferida para um funil de decantação para a remoção do glicerol (fase mais densa) e o sobrenadante foi submetido a uma segunda etapa de síntese, empregando os 20% restantes da solução metanólica do catalisador. Deixou-se reagir por mais 60 minutos, a 25,0 °C. Ao final da segunda etapa, a mistura reacional foi, novamente, transferida para um funil de decantação para a remoção do glicerol. O biodiesel foi purificado com 40,0 mL de solução de ácido fosfórico 2,5% m/v (a 60,0 °C) e, posteriormente, com duas porções de 40,0 mL de água destilada (a 60,0 °C), conforme descrição da literatura (MANIQUE, 2011; PREDJEVIC, 2008). Em seguida, o biodiesel foi seco em estufa (100 °C) até peso constante para o cálculo do rendimento, empregando a Equação (1) (Figura 25).

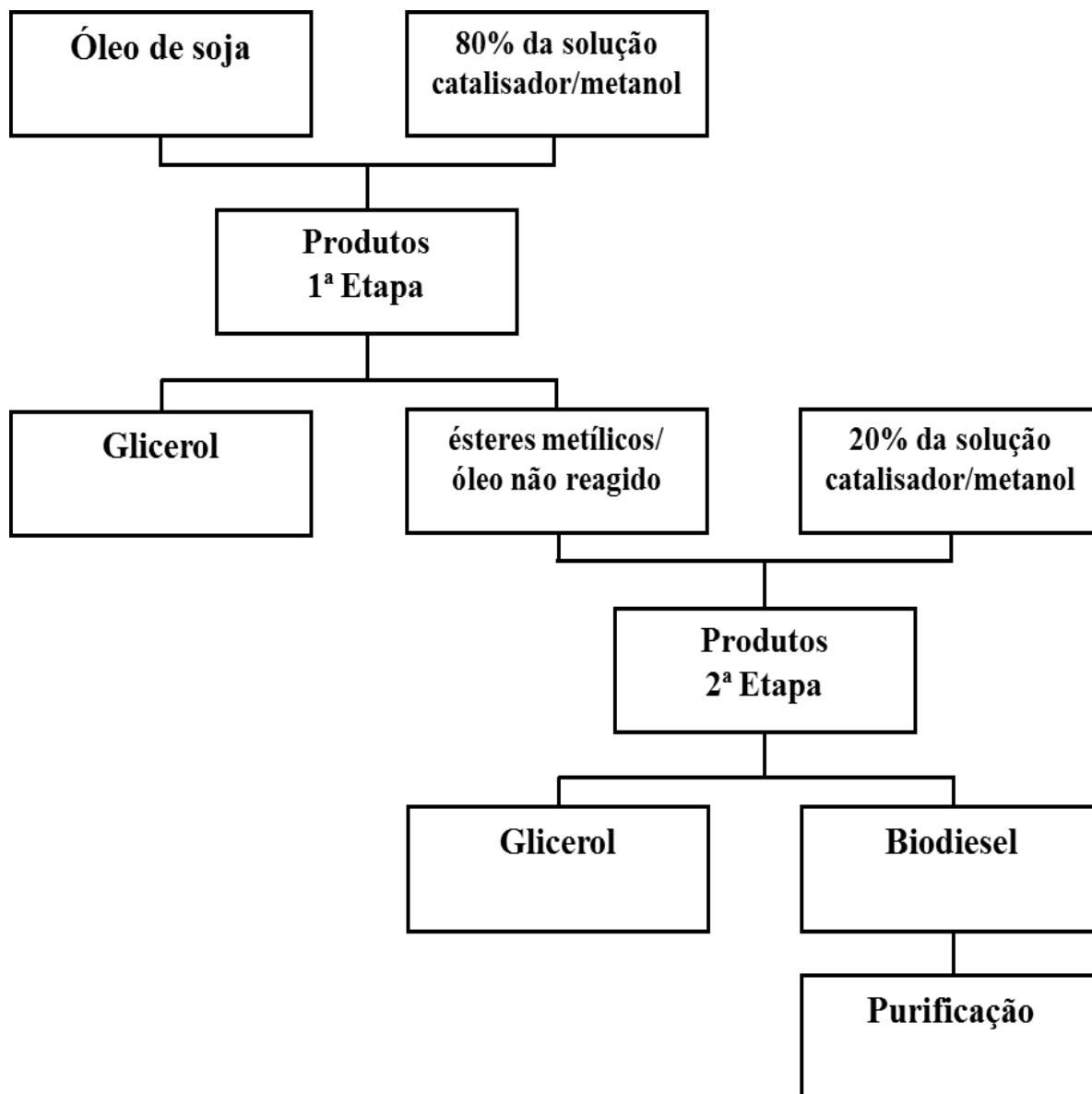


Figura 25: Fluxograma da síntese de biodiesel em duas etapas sucessivas de metanólise alcalina.

4.3 Planejamento Fatorial

Foi realizado um planejamento fatorial (Tabela 7) com 4 fatores e 2 níveis (2^4) para analisar a influência de algumas das principais variáveis no rendimento e na conversão dos triglicerídeos na síntese do biodiesel, a 25,0 °C, pelo procedimento proposto, com uma etapa de transesterificação.

Tabela 7: Fatores e níveis investigados no planejamento fatorial 2^4 para síntese do biodiesel, a 25,0 °C.

Fator	Nível	
	-	+
Tempo relativo de adição (%)	60	80
Tempo de reação (min)	40	60
Velocidade de agitação (rpm)	400	600
Catalisador	NaOH	NaOCH ₃

O planejamento foi realizado sem ponto central, totalizando 16 condições reacionais realizadas em triplicata, como pode ser observado na matriz de experimentos apresentada na Tabela 8. Os ensaios e suas respectivas réplicas foram realizados de forma randômica. Para o tratamento dos dados foi utilizado o *software* estatístico *MiniTab*[®] (2018).

Tabela 8: Matriz de experimentos do planejamento fatorial 2⁴ para síntese do biodiesel, a 25,0 °C.

Ensaio	Tempo relativo de adição (%)	Tempo de reação (min)	Velocidade de agitação (rpm)	Catalisador
1	(-) 60	(-) 40	(-) 400	(-) NaOH
2	(-) 60	(-) 40	(-) 400	(+) NaOCH ₃
3	(-) 60	(+) 60	(-) 400	(-) NaOH
4	(-) 60	(+) 60	(-) 400	(+) NaOCH ₃
5	(-) 60	(-) 40	(+) 600	(-) NaOH
6	(-) 60	(-) 40	(+) 600	(+) NaOCH ₃
7	(-) 60	(+) 60	(+) 600	(-) NaOH
8	(-) 60	(+) 60	(+) 600	(+) NaOCH ₃
9	(+) 80	(-) 40	(-) 400	(-) NaOH
10	(+) 80	(-) 40	(-) 400	(+) NaOCH ₃
11	(+) 80	(+) 60	(-) 400	(-) NaOH
12	(+) 80	(+) 60	(-) 400	(+) NaOCH ₃
13	(+) 80	(-) 40	(+) 600	(-) NaOH
14	(+) 80	(-) 40	(+) 600	(+) NaOCH ₃
15	(+) 80	(+) 60	(+) 600	(-) NaOH
16	(+) 80	(+) 60	(+) 600	(+) NaOCH ₃

O efeito destes fatores foi investigado, separadamente, sobre as variáveis dependentes: rendimento e conversão.

4.4 Estudo Pós-Planejamento Fatorial

O estudo pós-planejamento foi dividido em três avaliações: da velocidade de agitação, do tempo relativo de adição e da síntese em duas etapas. Neste tópico, adicionalmente, foi realizada a comparação entre os dois procedimentos experimentais (proposto e convencional).

Na avaliação do efeito da velocidade de agitação, comparando a conversão, as condições empregadas foram: tempo de reação de 60 minutos, temperatura de 25,0 °C, NaOH como catalisador, tempo relativo de adição de 60 e 80% e velocidade de agitação de 200, 300, 400, 500 e 600 rpm.

Na avaliação do tempo relativo de adição, comparando a conversão, as condições empregadas foram: tempo de reação de 60 minutos, temperatura de 25,0 °C, NaOH como catalisador, tempo relativo de 20, 40, 60 e 80% e velocidade de agitação de 400 rpm.

Por último, comparou-se a conversão e o rendimento dos biodieseis sintetizados após duas etapas sucessivas de transesterificação, estratégia, usualmente, aplicada no procedimento convencional para aumentar os percentuais de conversão (DA SILVA, 2015; ENCINAR *et al.*, 2002). As condições empregadas foram: tempo de reação de 60 minutos por etapa, temperatura de 25,0 °C, NaOH como catalisador, tempo relativo de 20, 40, 60 e 80% e velocidade de agitação de 300 rpm. Nesta última etapa, além da comparação do procedimento

proposto com o procedimento convencional, também foram realizados experimentos a partir de procedimento experimental denominado de referência. Para este projeto foi definido como procedimento de referência a síntese do biodiesel em duas etapas sucessivas de transesterificação pelo procedimento convencional (com adição direta da mistura catalisador/metanol no óleo) com aquecimento a 60,0 °C e agitação de 400 rpm, condições, usualmente, aplicadas para obter conversões próximas à 100 %.

Na Tabela 9 estão apresentadas de forma resumida as respectivas condições reacionais aplicadas em cada etapa desenvolvida neste trabalho (desde o planejamento fatorial até a aplicação da síntese em duas etapas).

Tabela 9: Estudos realizados e as respectivas condições reacionais empregadas na síntese do biodiesel.

Condições de reação	Planejamento fatorial	Avaliações após o planejamento fatorial					
		Velocidade de agitação		Tempo relativo de adição	Síntese em duas etapas sucessivas		
		Proposto	Convencional		Proposto	Convencional	Referência
Velocidade de agitação (rpm)	400 e 600	200, 300, 400, 500 e 600	200, 300, 400, 500 e 600	400	300	300	400
Tempo de reação (min)	40 e 60	60	60	60	60	60	60
Tempo relativo de adição (%)	60 e 80	60 e 80	-	20, 40, 60 e 80	20, 40, 60 e 80	-	-
Catalisador	NaOCH ₃ e NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
Temperatura de reação (°C)	25	25	25	25	25	25	60

4.5 Caracterização e Análises de Qualidade do Biodiesel

A conversão dos triglicerídeos à ésteres metílicos foi determinada a partir da medida de sinais obtidos por RMN ¹H e por análise em CG-EM. Os demais parâmetros de qualidade investigados no biodiesel produzido foram o índice de acidez, massa específica e viscosidade cinemática. As análises de qualidade foram realizadas apenas nas melhores condições de síntese com o intuito de evitar o consumo excessivo de reagentes e solventes utilizados nestes ensaios.

4.5.1 Determinação da conversão dos triglicerídeos por RMN ¹H

A conversão do óleo de soja em ésteres metílicos foi determinada por RMN ¹H, empregando um espectrômetro da Bruker AVANCE-500 (Reino Unido). As amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado (CDCl₃). Foram utilizadas as seguintes condições de análises: campo magnético 11,7 T (500 MHz), pulso de radiofrequência 45°, atraso de interpulso de 13 s (tempo de aquisição + tempo de relaxação), largura de varredura 4,120 Hz, largura de linha 0,3 Hz e 16 repetições. Os espectros foram processados por meio do *software* TopSpin (versão 4.0.6). O cálculo da conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos foi realizado utilizando a Equação (4).

4.5.2 Caracterização dos ésteres metílicos por CG-EM

As análises por CG-EM foram realizadas em coluna capilar HP-5 (5% fenil e 95% metilpolisiloxano, Agilent) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase, em cromatógrafo acoplado a um detector seletivo de massas QP2010 Plus, da Shimadzu (Japão). A técnica de ionização aplicada foi a de impacto de elétrons (70 eV) e os fragmentos foram descritos como relação entre massa e carga (m/z). As condições cromatográficas empregadas foram: temperatura inicial do forno de 130 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até atingir 290 °C, permanecendo nesta temperatura por 10 minutos; e temperatura do injetor e do detector de 250 e 280 °C, respectivamente.

As amostras foram diluídas em *n*-hexano grau espectroscópico e o volume de injeção foi de 1 µL. A identificação dos ésteres metílicos das amostras foi feita por meio da comparação do tempo de retenção com padrões de ésteres metílicos e pela Biblioteca do Espectro de Massas da NIST-08. Os padrões de ésteres metílicos utilizados foram o palmitato de metila (C16:0; 99,9% m/m), o estearato de metila (C18:0; 99,9% m/m), o oleato de metila (C18:1; 99,9% m/m), o linoleato de metila (C18:2; 99,9% m/m) e o linolenato de metila (C18:3; 99,9% m/m).

4.5.3 Determinação do índice de acidez (adaptado de AOCS Cd 3d-63)

A determinação do índice de acidez (IA) foi realizada empregando uma adaptação do método AOCS Cd 3d-63, proposta por ARICETTI (2010), que consiste na utilização de água:etanol para diminuir a toxicidade dos solventes utilizados no método oficial (tolueno:álcool isopropílico). Para tal, foi pesado 1,0 g (com exatidão de ± 0,0001 g) de biodiesel em um Erlenmeyer no qual foi acrescentado, em seguida, 20 mL de solução água:etanol (1:1). Após completa solubilização do biodiesel, foram adicionadas 10 gotas de indicador fenolftaleína 0,1% m/v. A solução foi titulada com solução padrão alcoólica de KOH 0,0100 mol L⁻¹ até cor rosa claro. O branco empregado nesta análise foi o solvente água:etanol (1:1). As determinações foram realizadas em triplicata e o IA (em mg g⁻¹ KOH) foi calculado empregando a Equação (7):

$$IA = \frac{(V_{KOH} - V_b) \times M \times 56,1}{m} \quad (7)$$

onde: V_{KOH} é o volume da solução de KOH gasto na titulação da amostra (em mL); V_b é o volume da solução de KOH gasto na titulação do branco (em mL); M é a concentração da solução de KOH (mol L⁻¹); 56,1 é a massa molar do KOH (em g mol⁻¹); e m é a massa da amostra (em g).

4.5.4 Determinação da massa específica (ASTM D-4052)

Para determinar a massa específica do biodiesel foi utilizado um picnômetro Gay-Lussac, em vidro da BioCristal, de capacidade de 25 mL e calibrado com água destilada a 20 °C. Para determinar a massa específica do biodiesel, inicialmente, o picnômetro foi pesado seco e, em seguida, a amostra foi cuidadosamente adicionada, evitando a formação de bolhas,

até atingir sua capacidade máxima. Então, o sistema foi pesado novamente e, por diferença de massa, foi feita a determinação da densidade relativa, em triplicata.

4.5.5 Viscosidade cinemática (ASTM D445)

Para determinar a viscosidade cinemática do biodiesel a 40 °C foi utilizado um viscosímetro cinemático capilar da SCHOTT, modelo CT-52. A partir deste instrumento é possível medir o tempo necessário para que um volume específico de líquido escoe por um tubo de vidro de diâmetro pequeno. O tempo de escoamento determinado pelo equipamento é multiplicado pela constante do viscosímetro empregado, conforme Equação (8):

$$\text{Viscosidade cinemática (cSt)} = C \times t \quad (8)$$

onde C é a constante do viscosímetro e t é o tempo (em segundos) (unidade da viscosidade cinemática em cSt, onde 1 cSt equivale a $1 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos procedimentos de síntese descritos anteriormente, assim como a caracterização e análises de qualidade do biodiesel.

5.1 Planejamento Fatorial

Por se tratar de uma nova proposta de metodologia para a síntese do biodiesel, foi realizado um estudo para avaliar, preliminarmente, as variáveis reacionais. O estudo estatístico foi realizado considerando dois fatores resposta (variáveis dependentes), separadamente: a conversão e o rendimento. A seguir, encontram-se as análises realizadas por meio do *software* estatístico *MiniTab*[®] para cada variável dependente.

5.1.1 Efeito e interação das variáveis sobre o fator resposta conversão

A conversão do óleo de soja em ésteres metílicos foi quantificada a partir dos espectros de RMN ¹H. Na Figura 26 estão representados os espectros do óleo de soja comercial e do biodiesel, respectivamente. No espectro de RMN ¹H do óleo de soja (Figura 26a), os picos destacados na imagem que apresentam deslocamento químico em δ 5,3 ppm (*A*) são referentes aos prótons vinílicos (-CH=CH-). O sinal do grupo metino (-COOCH) da sequência glicéridica (*B*) está em δ 5,2 ppm. Na região (*C*), em δ 4,1 - 4,4 ppm, os sinais correspondem aos 4 átomos de hidrogênios metilênicos da sequência glicéridica (-CH₂-CH-CH₂-) dos mono-, di- e triglicerídeos. O tripleto em δ 2,8 ppm (*D*) corresponde aos hidrogênios bis-alílicos (hidrogênios entre duas ligações duplas) (=CH-CH₂-CH=). O sinal na região (*E*), em δ 2,3 ppm, representa os prótons metilênicos α -carbonílicos dos ácidos graxos (-CH₂COO-). Na região (*F*), o multiplete em δ 2,1 ppm corresponde aos hidrogênios alílicos (hidrogênios ligados a carbonos vizinhos aos carbonos da dupla ligação) (=CH-CH₂-). Em δ 1,6 ppm (*G*) estão os picos referente aos hidrogênios metilênicos β -carbonílicos (-CH₂-CH₂-COO-). O multiplete em δ 1,3 ppm (*H*) corresponde aos demais hidrogênios metilênicos da cadeia graxa (-CH₂-). Na região (*I*) + (*J*), em δ 0,95 ppm e 0,88 ppm, estão os picos referentes aos prótons metílicos terminais da cadeia graxa (-CH₃).

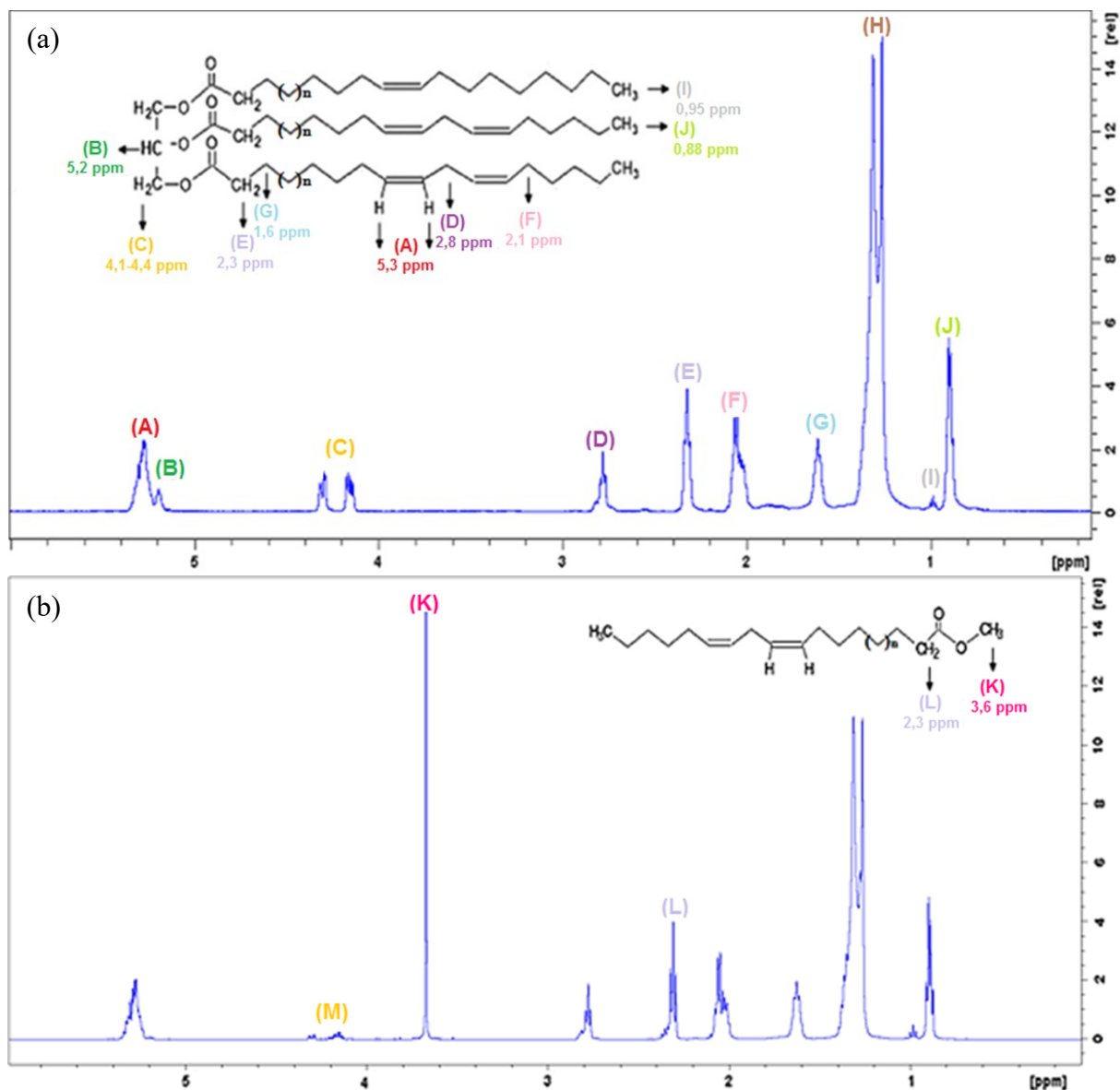


Figura 26: Espectro de RMN ¹H de óleo de soja comercial (a) e do biodiesel sintetizado pelo procedimento proposto, referente ao ensaio 3 do planejamento fatorial (b).

No espectro de RMN ¹H do biodiesel (Figura 26b), o singlete na região (K), em δ 3,6 ppm (característico de ésteres metílicos) está relacionado aos hidrogênios do grupo metil do éster (-COOCH₃). O tripleto na região (L), em δ 2,3 ppm, está relacionado aos hidrogênios α -metílicos adjacentes ao grupo éster (α -CH₂). A conversão foi calculada pela integração desses sinais característicos dos espectros de RMN ¹H do biodiesel, de acordo com a Equação (4) (GELBARD *et al.*, 1995). É possível observar, na Figura 26b, que os sinais referentes aos prótons característicos de mono-, di- e triglicerídeos (δ 4,1 - 4,4 ppm) (M) diminuíram, evidenciando a conversão dos triglicerídeos à biodiesel. Entretanto, não desapareceram indicando que, para este ensaio, a conversão não foi completa.

Após o cálculo dos valores de conversão foi realizada a análise estatística da influência de quatro variáveis independentes (tempo relativo de adição, tempo de reação, velocidade de agitação e catalisador) para a variável dependente conversão. Na Tabela 10 e na Figura 27 estão apresentados os valores médios de conversão (%) dos 16 ensaios do planejamento fatorial 2⁴, que foram de 80,4 a 86,5%.

Tabela 10: Matriz de experimentos com as conversões médias no planejamento fatorial 2⁴.

Ensaio	Tempo relativo de adição (%)	Tempo de reação (min)	Velocidade de agitação (rpm)	Catalisador	Conversão (%)
1	(-) 60	(-) 40	(-) 400	(-) NaOH	81,8 ± 0,9
2	(-) 60	(-) 40	(-) 400	(+) NaOCH ₃	83,8 ± 0,6
3	(-) 60	(+) 60	(-) 400	(-) NaOH	86,2 ± 1,1
4	(-) 60	(+) 60	(-) 400	(+) NaOCH ₃	86,5 ± 0,6
5	(-) 60	(-) 40	(+) 600	(-) NaOH	83,2 ± 0,4
6	(-) 60	(-) 40	(+) 600	(+) NaOCH ₃	82,4 ± 1,5
7	(-) 60	(+) 60	(+) 600	(-) NaOH	85,4 ± 1,5
8	(-) 60	(+) 60	(+) 600	(+) NaOCH ₃	85,3 ± 0,7
9	(+) 80	(-) 40	(-) 400	(-) NaOH	82,4 ± 0,4
10	(+) 80	(-) 40	(-) 400	(+) NaOCH ₃	83,6 ± 0,7
11	(+) 80	(+) 60	(-) 400	(-) NaOH	80,8 ± 1,6
12	(+) 80	(+) 60	(-) 400	(+) NaOCH ₃	80,4 ± 1,1
13	(+) 80	(-) 40	(+) 600	(-) NaOH	81,2 ± 0,4
14	(+) 80	(-) 40	(+) 600	(+) NaOCH ₃	82,4 ± 1,8
15	(+) 80	(+) 60	(+) 600	(-) NaOH	81,6 ± 1,7
16	(+) 80	(+) 60	(+) 600	(+) NaOCH ₃	81,2 ± 1,6

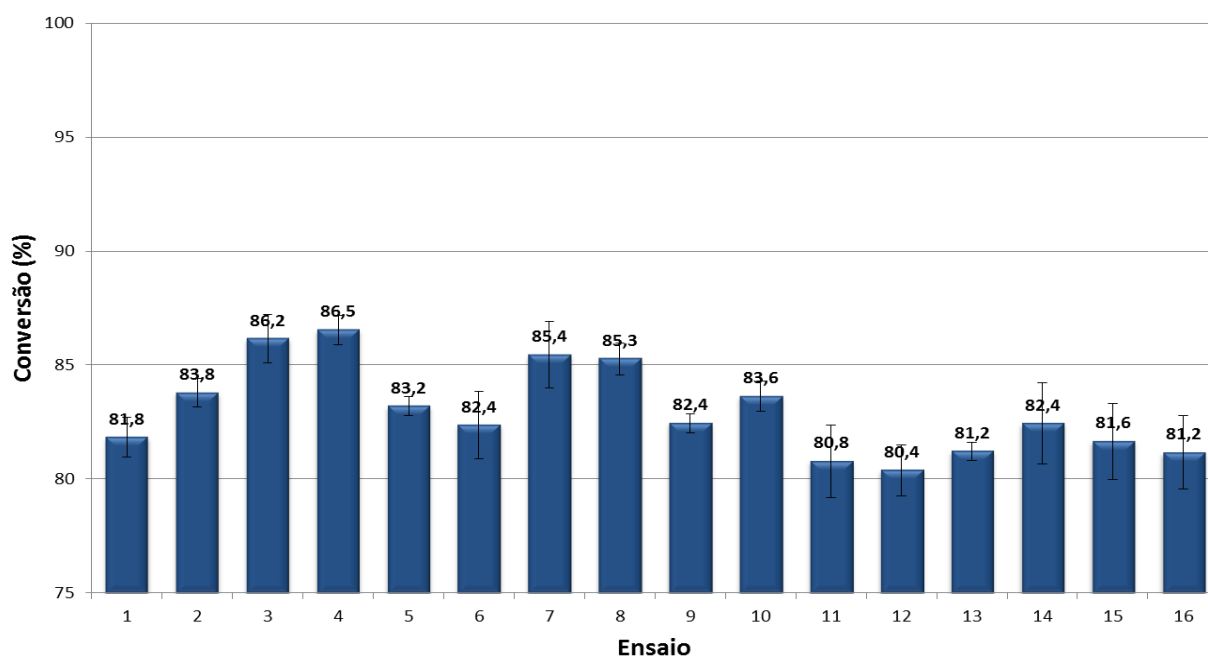


Figura 27: Conversão percentual dos triglicerídeos à ésteres metílicos nas condições de reação empregadas no planejamento fatorial 2⁴.

A análise estatística da influência dos 4 fatores sobre a conversão foi realizada considerando o nível de confiança de 95 % ($\alpha = 0,05$). Os valores dos efeitos, dos coeficientes, valor-T e valor-P estão listados na Tabela 11, separados por efeitos principais (influência de cada fator individualmente) e interações entre os fatores (influência da interação entre dois ou mais fatores).

Tabela 11: Avaliação dos efeitos principais e das interações entre os fatores no modelo.

Termo	Efeito	Coefficiente*	Valor-T	Valor-P
<i>Efeitos principais</i>				
A**	-2,609	-1,305	-7,92	4,92 x 10 ⁻⁹
B**	0,814	0,407	2,47	1,91 x 10 ⁻²
C	-0,354	-0,177	-1,07	2,90 x 10 ⁻¹
D	0,359	0,180	1,09	2,84 x 10 ⁻¹
<i>Interações de 2 fatores</i>				
AB**	-2,250	-1,125	-6,83	1,01 x 10 ⁻⁷
AC	0,154	0,077	0,47	6,43 x 10 ⁻¹
AD	0,024	0,012	0,07	9,42 x 10 ⁻¹
BC	0,268	0,134	0,81	4,23 x 10 ⁻¹
BD	-0,524	-0,262	-1,59	1,22 x 10 ⁻¹
CD	-0,429	-0,214	-1,30	2,03 x 10 ⁻¹
<i>Interações de 3 fatores</i>				
ABC**	0,752	0,376	2,28	2,93 x 10 ⁻²
ABD	-0,298	-0,149	-0,90	3,73 x 10 ⁻¹
ACD	0,412	0,206	1,25	2,20 x 10 ⁻¹
BCD	0,263	0,131	0,80	4,31 x 10 ⁻¹
<i>Interações de 4 fatores</i>				
ABCD	-0,295	-0,148	-0,90	3,77 x 10 ⁻¹

A = t_R ; B = tempo de reação; C = velocidade de agitação e D = tipo de catalisador.

*Erro padrão do coeficiente: 0,165.

**Fatores com valores de efeito com influência estatisticamente relevante na conversão.

O sinal do coeficiente de um termo retrata a direção da relação entre este e a variável resposta, sendo o seu valor a metade do tamanho do efeito. O valor de efeito das variáveis independentes é uma forma de avaliar a significância que este termo exerce sobre a variável resposta. Entretanto, não indica se o termo é estatisticamente significativo, visto que, se considera a variação nos dados de resposta. Para isto, deve-se examinar o valor-P (SUPORTE AO MINITAB®, 2021a).

Se o valor-P de um coeficiente for menor do que o nível de significância, ou seja, 0,05, a relação entre este fator e a conversão é estatisticamente significativa (TEÓFILO & FERREIRA, 2006). Da mesma forma, quanto maior o valor-T (em módulo), maior a evidência contra a hipótese nula, evidenciando de que há uma diferença significativa. Como o sinal indica a direção da relação entre o termo e a resposta, fatores com coeficientes positivos devem ser mantidos em níveis elevados e os com coeficientes negativos em níveis baixos, para maximizar o fator resposta (NETO *et al.*, 2001; SUPORTE AO MINITAB®, 2021a).

A partir desses valores foi possível obter o diagrama de Pareto dos Efeitos Padronizados (Figura 28), uma forma gráfica de avaliar a significância estatística dos fatores. Neste diagrama, gerado pelo *software* estatístico *MiniTab*®, os valores absolutos dos efeitos (valor-T calculado, em módulo) são representados por colunas horizontais dispostas em ordem decrescente, enquanto a linha pontilhada transversal às colunas (linha de referência) limita quais os parâmetros que são estatisticamente significativos. Seu valor se baseia na análise de variância para o nível de significância adotado de $\alpha=0,05$ (valor-T crítico). Deste modo, quando um coeficiente é estatisticamente significativo, seu valor de efeito ultrapassa a linha de referência (SUPORTE AO MINITAB®, 2021b).

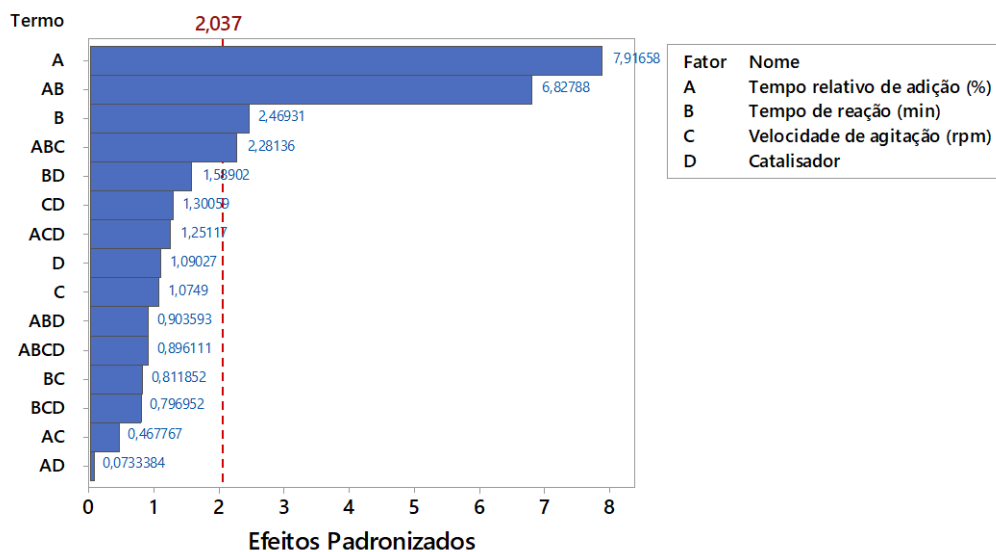


Figura 28: Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados sobre o fator resposta conversão (%).

O gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados gerado para o fator resposta conversão (Figura 28) indicou que o t_R foi o parâmetro com maior significância na conversão do óleo de soja em ésteres metílicos, seguido da interação do t_R com o tempo de reação, do tempo de reação e da interação dos fatores t_R , tempo de reação e velocidade de agitação. Os demais fatores e interações não foram estatisticamente significativos.

A partir desses resultados foram gerados gráficos de Efeitos Principais da conversão em função do t_R (Figura 29a) e do tempo de reação (Figura 29b) para observar as tendências dos parâmetros principais indicados pelo gráfico de Pareto. Analisando cada efeito principal, o t_R teve um efeito negativo sobre a conversão, provocando uma diminuição de 2,6% ao variar de 60 % para 80 % (Figura 29a), indicando que, a princípio, quanto menor for o tempo da adição gradual do óleo, maior será a conversão. No estudo pós-planejamento (tópico 5.2.2) esta tendência foi avaliada para averiguar o t_R ideal para a conversão de ésteres metílicos pela metodologia proposta.

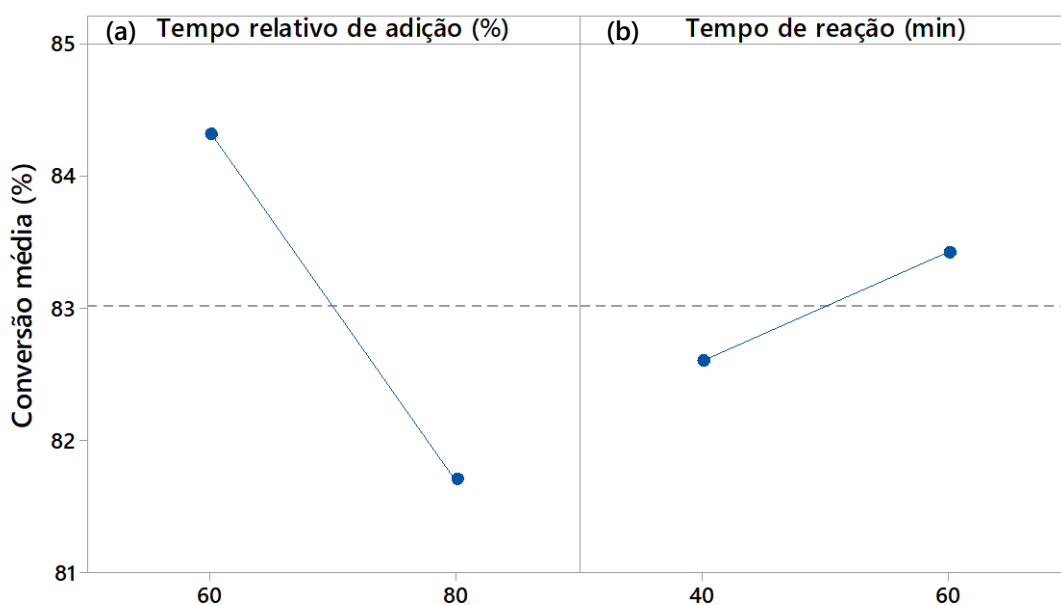


Figura 29: Gráfico de Efeitos Principais do t_R (%) (a) e do tempo de reação (b) na conversão média.

A análise estatística da variável tempo de reação (Figura 29b) indicou um efeito positivo sobre a conversão, ou seja, de modo geral, as sínteses realizadas em 60 minutos alcançaram maiores conversões do que as que ocorreram em 40 minutos (aumento de 0,8%). Este resultado está em concordância com os dados obtidos na literatura sobre as sínteses em temperatura ambiente necessitarem de um maior tempo de reação para atingirem maiores conversões (LAZIZ *et al.*, 2020; SÁNCHEZ-CANTÚ *et al.*, 2019).

Após a análise dos efeitos principais, foram gerados os gráficos de interações entre os fatores com o valor estatístico significativo indicado pelo gráfico de Pareto. Neste contexto, foi realizada a interpretação gráfica da interação entre o t_R e o tempo de reação, conforme observado na Figura 30. A análise da interação do tempo de reação com o t_R demonstrou que as sínteses realizadas em 40 minutos obtiveram pequena diferença nas conversões médias ao variar t_R . Por outro lado, as sínteses em 60 minutos foram melhores com t_R de 60% em comparação a 80%, com um aumento de 4,86% na conversão.

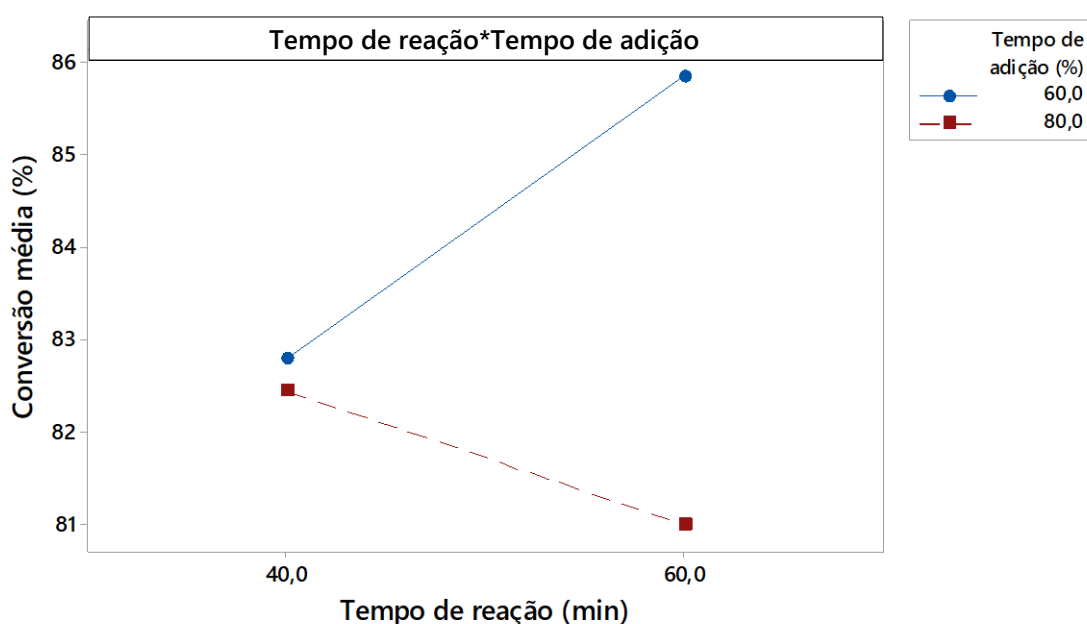


Figura 30: Gráfico de Interação do tempo de reação com o t_R .

As sínteses do biodiesel com t_R de 60% atingiram conversões mais favoráveis nos dois tempos de reação investigados, apresentando melhor desempenho nas reações promovidas em 60 minutos. As sínteses com t_R de 80%, por outro lado, resultaram em menores taxas de conversão, apresentando o menor desempenho nas reações promovidas em maior tempo (60 minutos). Este foi um resultado inesperado, pois o prolongamento do tempo de reação deveria resultar em uma maior produção de biodiesel ao se empregar baixas temperaturas (BAMBASE *et al.*, 2007). As discussões a seguir propõem uma justificativa para tal comportamento.

Inicialmente, é importante destacar que a síntese do biodiesel envolve três reações de transesterificação reversíveis e consecutivas (Figura 31), onde o triglicerídeo reage com o metanol formando diglicerídeo (a) que, por sua vez, reage com o metanol formando monoglicerídeo (b) que, por fim, também reage com o álcool produzindo o glicerol (coproduto) (c) (FREEDMAN *et al.*, 1986). Destas reações, a primeira é a mais lenta, tanto pela baixa miscibilidade dos triglicerídeos com o metanol quanto pelo impedimento estérico nos carbonos carbonílicos, que dificulta a ocorrência do ataque nucleofílico provocado pelo íon metóxido (Figura 8) (BAMBASE *et al.*, 2007; MA & HANNA, 1999; ROY *et al.*, 2014).

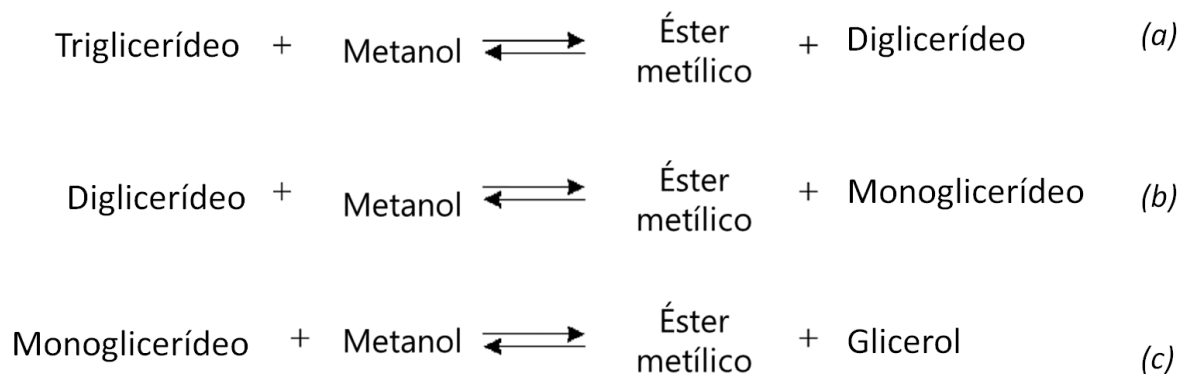


Figura 31: Esquema geral da metanólise sucessiva de glicerídeos durante a conversão de matéria-prima graxa em éster metílico.

Em uma reação de transesterificação convencional para a produção do biodiesel, onde a solução metanólica do catalisador é misturada instantaneamente com o óleo, o tempo de residência dos triglicerídeos no sistema, considerando a sua totalidade, será maior em comparação ao tempo de residência no procedimento proposto, onde a adição do óleo é mais demorada.

No procedimento convencional, como todo o triglicerídeo está presente no sistema é razoável considerar, com certa aproximação, que nos instantes iniciais da síntese ocorre a predominância da conversão dos triglicerídeos à diglicerídeos (a), enquanto nos instantes intermediários e finais irão predominar a conversão dos diglicerídeos à monoglicerídeos (b) e, em seguida, à glicerol (c) (Figura 31). A predominância da primeira etapa, apesar de lenta, reside no fato do sistema apresentar maior quantidade de triglicerídeos nos instantes iniciais da reação em relação aos outros glicerídeos.

No procedimento proposto, nos instantes iniciais da reação, o óleo, que está sendo adicionado lentamente no sistema, sofre as 3 etapas sucessivas de transesterificação formando o glicerol de forma relativamente rápida. Isto ocorre porque efeitos estéricos são compensados devido ao grande excesso de álcool no sistema frente à baixa quantidade de triglicerídeos. Além disso, por ser baixa, a quantidade de produtos rapidamente adquire magnitude semelhante à dos triglicerídeos. Neste caso, na medida em que o óleo é adicionado, o glicerol produzido promove o arraste do metanol, devido à alta miscibilidade que estas substâncias apresentam entre si, produzindo a fase glicerínosa.

Nos instantes finais de adição, o óleo chega ao sistema em uma condição em que há uma baixa quantidade de metanol disponível para reagir com ele. Esta baixa quantidade de metanol aliada ao impedimento estérico do triglicerídeo, dificulta a conversão completa das últimas gotas de óleo adicionado ao sistema. Deste modo, quanto mais demorada for a adição do óleo, menor será a conversão dos triglicerídeos presentes nas últimas gotas de óleo.

Considerando os experimentos em que se empregou t_R de 80%, na síntese de 60 minutos a adição de óleo foi a mais demorada (48 minutos, Tabela 6), condição na qual o sistema deverá produzir rapidamente uma alta quantidade de glicerol que, possivelmente, arrasta grande parte do metanol. Por esta razão, a conversão obtida foi de 80,9% (Figura 30), menor que a observada no tempo de reação de 40 minutos (82,4%, Figura 30), quando o tempo gasto para a adição do óleo foi menor, ou seja, 32 minutos (Tabela 6). Ao contrário, nas sínteses promovidas com t_R de 60% foi observado o aumento da conversão de 82,8% para 85,9% ao aumentar o tempo de reação de 40 para 60 minutos. Isto sugere que, apesar de ter ocorrido o aumento do tempo gasto para a adição do óleo de 24 para 36 minutos (Tabela 6), foi possível reagir com maior sucesso os triglicerídeos adicionados no final do t_R .

O procedimento proposto, que envolve a síntese do biodiesel com adição gradual do óleo na solução metanólica do catalisador, visa acelerar a reação nos seus instantes iniciais

por favorecer a etapa de dispersão dos reagentes, que possuem baixa miscibilidade entre si. Contudo, o que se pode perceber com base nas discussões anteriores é que uma adição muito lenta do óleo pode ser prejudicial à conversão. Portanto, é razoável considerar a existência de um valor de t_R ótimo para uma máxima conversão.

Foram gerados gráficos de superfície de resposta (Figura 32a) e de contorno (Figura 32b) envolvendo a interação dos fatores t_R e tempo de reação com intuito de identificar as condições mais adequadas para a maior conversão. A Figura 32a representa a variação da conversão (%) em função do t_R e do tempo de reação. De maneira geral, pode-se afirmar que a conversão atinge maiores valores em tempos mais longos, com melhor resultado em t_R de 60% em 60 minutos de síntese (canto superior esquerdo do gráfico).

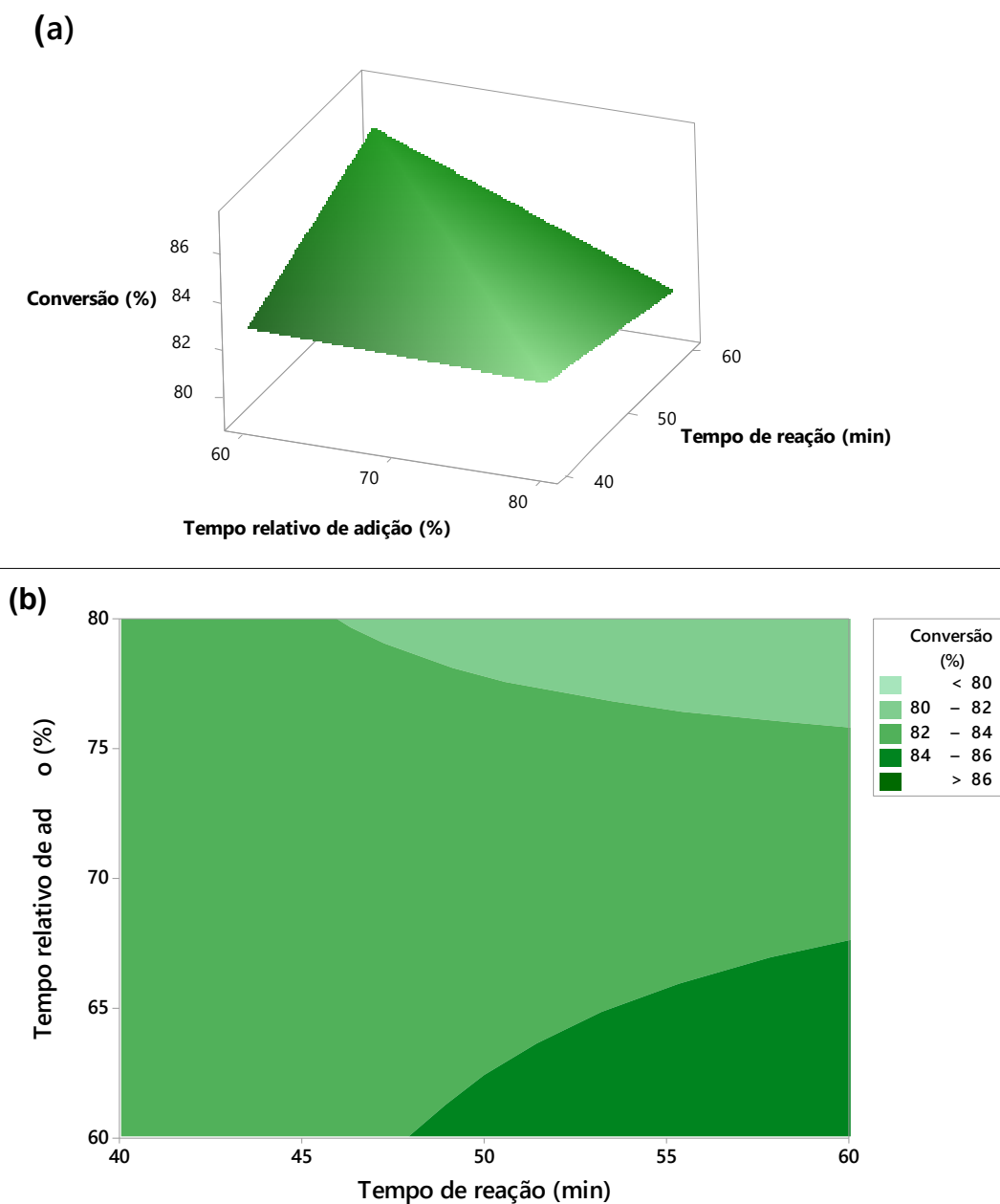


Figura 32: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) da interação entre os fatores tempo relativo de adição (t_R) e tempo de reação obtidas no planejamento 2^4 .

Na Figura 32b os maiores valores de conversão estão no canto inferior direito do gráfico, o qual corresponde a maiores tempos de reação e menores t_R . Os menores valores de conversão, por sua vez, estão no canto superior esquerdo desta figura, o qual corresponde a maiores t_R e maiores tempos de reação (situação atípica discutida acima para as sínteses com t_R de 80% e tempo de reação de 40 minutos). Os gráficos presentes na Figura 32 indicam que conversões acima de 86% podem ser atingidas em maiores tempos de reação com menores t_R (avaliações realizadas no Estudo Pós-Planejamento, tópico 5.2).

Outra interação apontada pelo planejamento como estatisticamente significativa foi uma interação de terceiro grau entre o t_R , o tempo de reação e a velocidade de agitação (Figura 33).

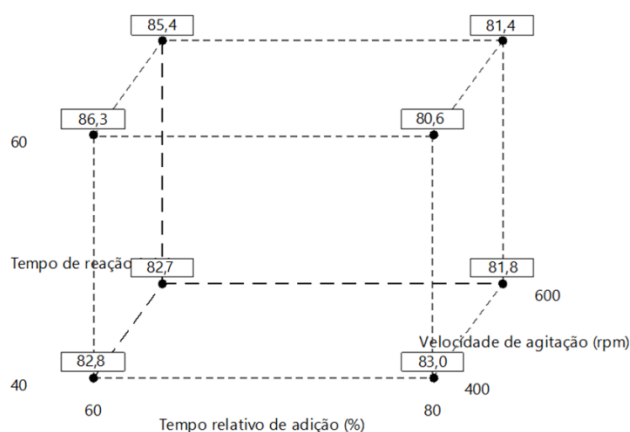


Figura 33: Gráfico de cubo da interação de terceiro grau entre o t_R , o tempo de reação e a velocidade de agitação para o fator resposta conversão (%).

Nas sínteses com tempo de reação de 40 minutos (Figura 33), as conversões variam pouco ao comparar as sínteses com t_R de 60 e 80%, qualquer que seja a agitação. Porém, nas sínteses com tempo de reação de 60 minutos, ao comparar os valores de t_R nas duas velocidades de agitação, a variação na conversão foi maior, com vantagem para o t_R menor. Isto sugere que o t_R exerce maior influência na conversão do que a velocidade de agitação nas sínteses empregadas com tempo de reação de 60 minutos. Para as sínteses com tempo de reação de 40 minutos a influência do t_R foi menor.

Nas sínteses com t_R de 60% a mudança da velocidade de agitação de 400 para 600 rpm teve pouca influência nos valores de conversão quando comparada com a mudança no tempo de reação de 40 para 60 minutos (Figura 33). As sínteses com tempo de reação de 40 minutos alcançaram conversões médias de 82,8% e 82,7% com velocidade de agitação de 400 e 600 rpm, respectivamente, enquanto as sínteses com tempo de reação de 60 minutos alcançaram conversões médias de 86,3 e 85,4% nas velocidades de agitação de 400 e 600 rpm, respectivamente. Em outros termos, a mudança no tempo de reação de 40 para 60 minutos teve um efeito mais significativo no aumento da conversão do que a velocidade de agitação.

Nas sínteses com t_R de 80%, por sua vez, as conversões variam pouco, com exceção para a síntese empregada com tempo de reação de 40 minutos e velocidade de agitação de 400 rpm que alcançou conversão média de 83,0%, maior do que as sínteses em 60 minutos a 400 rpm (80,6%) e 600 rpm (81,8%). Como discutido anteriormente para o procedimento proposto, o glicerol deve estar sendo formado desde o início da síntese. Sendo este mais denso e mais polar que o biodiesel, tem tendência de formar uma fase inferior (MANEERUNG *et al.*, 2016). Se for aplicada uma velocidade de agitação muito intensa, esse produto ficará mais disperso no meio reacional deixando o metanol menos disponível para

reagir. De outro modo, se for aplicada uma velocidade de agitação mais branda o glicerol terá maior facilidade em decantar. Possivelmente, por este motivo, considerando o t_R de 80% e 40 minutos, as sínteses promovidas com velocidade de agitação de 400 rpm foram superiores as sínteses com velocidade de agitação de 600 rpm. Vale ressaltar que agitações mais intensas podem formar emulsões estáveis que necessitam de um maior tempo para separação das fases ao final da síntese, como pode ser observado na (Figura 34).

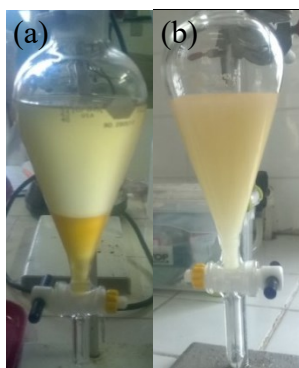


Figura 34: Separação das fases logo após adição dos produtos em funil de separação a) 400 rpm e b) 600 rpm.

Ao final das sínteses foi possível observar que houve uma maior dificuldade no processo de separação do produto nos ensaios empregados com velocidade de agitação de 600 rpm. Na Figura 34 é possível observar que o tempo para visualizar o início da separação das fases foi menor nas sínteses a 400 rpm (quase instantaneamente), enquanto as sínteses a 600 rpm requereram cerca de 5-7 minutos.

O coeficiente de determinação (R^2) do modelo estatístico para a variável resposta conversão (%) foi de 0,8047, o que indicou que uma variação de 80,47% da conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos pode ser explicada pelo modelo. Na Figura 35 estão apresentados os gráficos referentes aos resíduos do modelo (SUPORTE AO MINITAB®, 2021c).

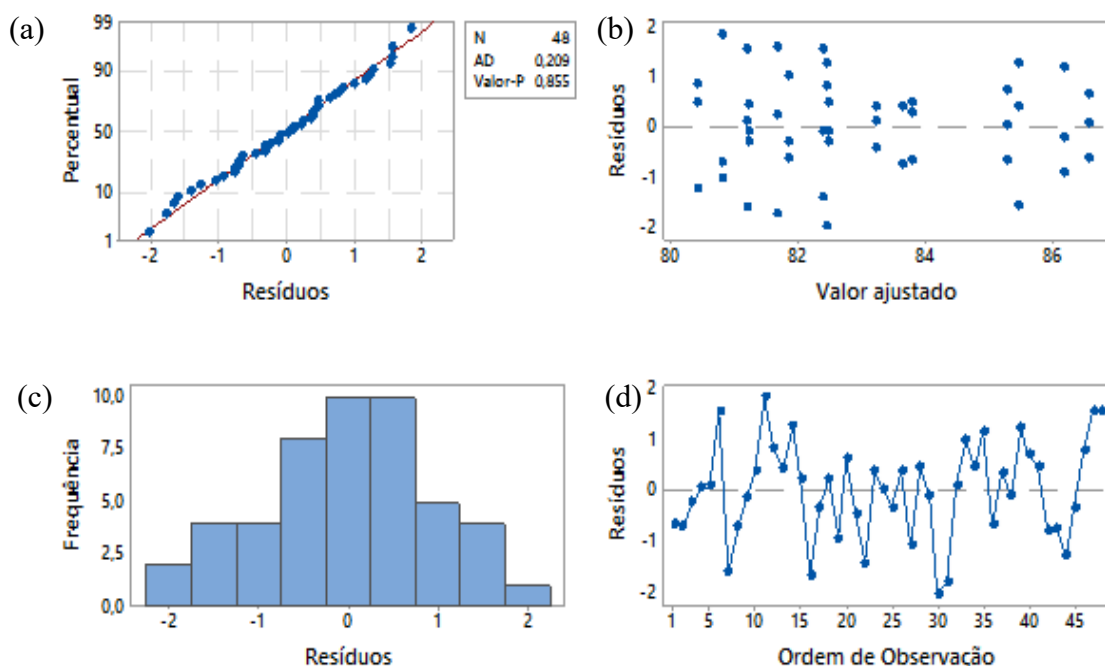


Figura 35: Gráficos de probabilidade normal de resíduos (a), de resíduos versus ajustado (b), de histograma (c) e de resíduos versus ordem (d).

O gráfico de probabilidade normal de resíduos (Figura 35a) verifica a pressuposição de que os erros do ajuste sejam independentes e normalmente distribuídos. A normalidade dos dados foi testada e, segundo este gráfico de percentual versus resíduos, o valor-P encontrado (0,855) indica que não se deve rejeitar a hipótese de normalidade dos resíduos, ou seja, não há pontos muito distantes da reta. Sendo assim, os resíduos se ajustam bem à reta, indicando que seguem uma distribuição normal.

O gráfico de resíduos versus valor ajustado (Figura 35b) serve para verificar a pressuposição de que os resíduos possuem variância constante. Os valores ajustados seriam os valores previstos pelo modelo de regressão e se espera que os resíduos tenham valores independentes aos valores ajustados, sendo indesejável que exista qualquer padrão no diagrama de dispersão. Como pode ser observado os pontos estão distribuídos aleatoriamente em torno do eixo horizontal.

O histograma dos resíduos (Figura 35c) serve para determinar se os dados são assimétricos ou se contêm *outliers*. Segundo o histograma obtido de frequência versus resíduos, observa-se que o gráfico se aproxima à uma curva gaussiana.

O gráfico de resíduos versus ordem de observação (Figura 35d) serve para verificar a pressuposição de que os resíduos não são correlacionados, ou seja, não há uma tendência. Como pode ser observado, os resíduos estão aleatoriamente distribuídos em torno da linha central, o que indica independência dos dados.

Finalizando o estudo fatorial para o fator resposta conversão, os melhores parâmetros nas condições empregadas para o método proposto de acordo com os efeitos principais foram t_R de 60% (Figura 29a), síntese de 60 minutos (Figura 29b) e velocidade de agitação de 400 rpm (Figura 33), não tendo sido observada diferença estatística significativa entre os catalisadores NaOH e NaOCH₃ para as condições aplicadas (Figura 28). Considerando que na catálise homogênea básica os hidróxidos tem tendência a formar mais sabão do que os metóxidos, e não foi observada diferença entre os catalisadores pela nova metodologia de síntese, pode-se afirmar que o procedimento de adição invertida e gradual a 25,0 °C contornou os inconvenientes reacionais observados quando os hidróxidos são empregados a partir da metodologia convencional (Figura 7a).

5.1.2 Efeito e interação das variáveis sobre o fator resposta rendimento

Após a purificação e secagem do biodiesel foram realizados os cálculos dos valores de rendimento por meio da equação (1). Em seguida, foi realizada a análise estatística da influência das quatro variáveis independentes (tempo relativo de adição, tempo de reação, velocidade de agitação e catalisador) considerando um nível de confiança de 95 % ($\alpha = 0,05$).

Analisando os resultados para esta variável dependente, notou-se que os 16 ensaios do planejamento fatorial 2⁴ obtiveram rendimentos médios nos valores entre 97,9 e 99,2% para as condições experimentais aplicadas (Figura 36).

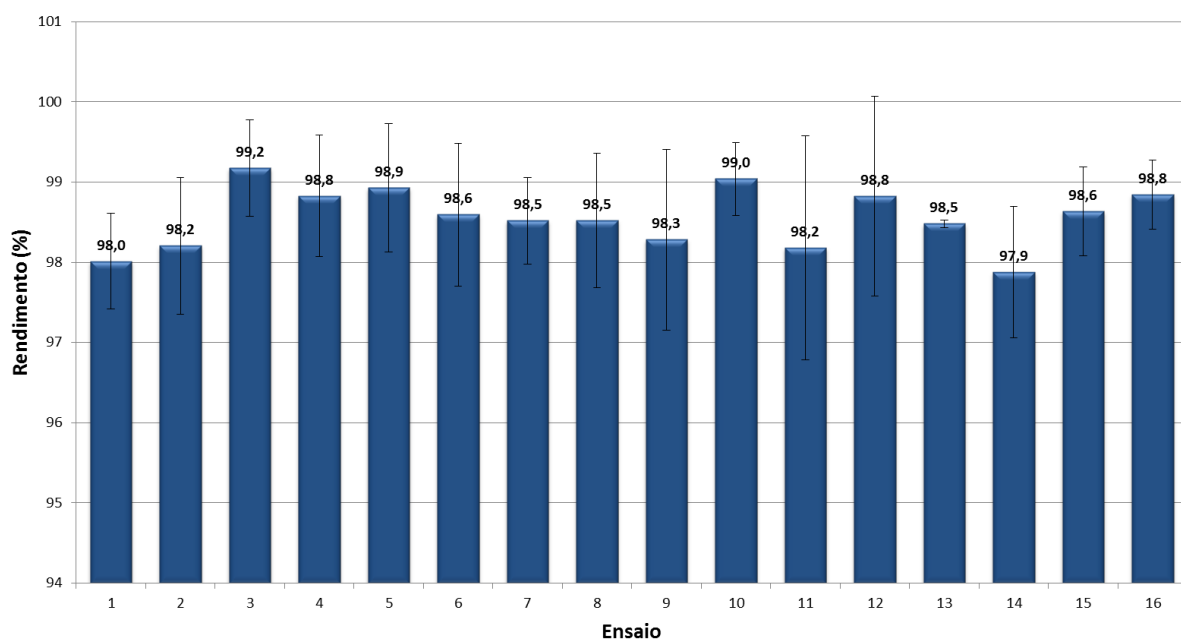


Figura 36: Rendimento percentual de biodiesel obtido nas condições de reação empregadas no planejamento fatorial 2⁴.

O gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados gerado para o fator de resposta rendimento indicou que nenhum dos parâmetros influenciou de forma estatisticamente significativa nos resultados (Figura 37).

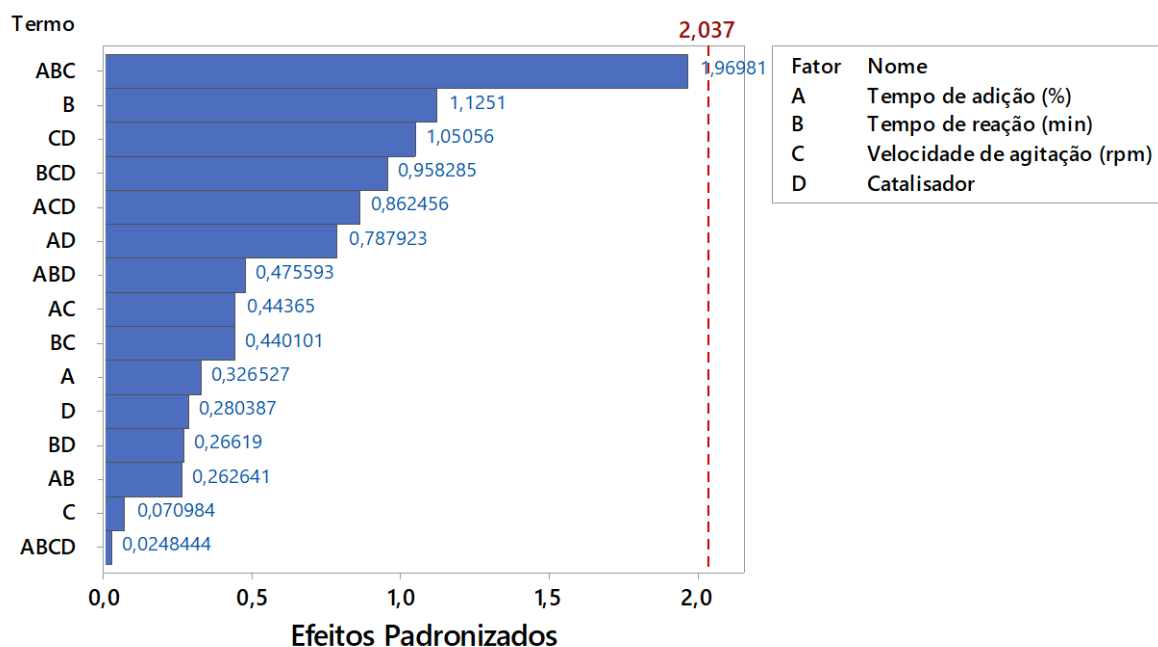


Figura 37: Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados sobre o fator resposta rendimento.

Como o rendimento é diretamente afetado pela formação de sabão que, consequentemente, causa arraste de biodiesel para a fase do glicerol provocando perda de massa (KNOTHE et al., 2006; LEUNG & GUO, 2006), os resultados apresentados na Figura

37 sugerem que, para qualquer das condições empregadas, a formação de sabões foi aproximadamente a mesma.

A partir dos resultados apontados, previamente, pelo planejamento fatorial foi possível realizar a triagem dos principais parâmetros visando alcançar uma alta conversão de triglicerídeos a 25,0 °C pelo novo procedimento experimental.

5.2 Estudo Pós-Planejamento

Nesta etapa foram exploradas as tendências indicadas pelo planejamento como favoráveis para a produção de biodiesel (menor t_R e maior tempo de reação), sendo realizadas: as avaliações da velocidade de agitação; do tempo relativo de adição e da síntese em duas etapas. Como o estudo estatístico não indicou diferença entre os catalisadores (Figura 28), o NaOH, por ser mais barato comercialmente, foi empregado como catalisador em todas as sínteses a partir deste tópico.

5.2.1 Avaliação do efeito da velocidade de agitação na conversão

Esta etapa do estudo pós-planejamento foi empregada para avaliar a influência de diferentes velocidades de agitação na adição lenta do óleo, tendo em vista que a nova metodologia visa favorecer a etapa de homogeneização dos reagentes servindo, inclusive, como uma estratégia para facilitar a transferência de massa.

A avaliação do efeito da velocidade de agitação na conversão foi realizada empregando as velocidades de 200, 300, 400, 500 e 600 rpm, a 25,0 °C. As sínteses foram realizadas pelo procedimento proposto com t_R de 80 e 60% com tempo de reação de 60 minutos. Adicionalmente, nesta etapa, foi realizada a comparação nas mesmas condições pelo procedimento convencional (Tabela 9).

Na síntese empregando o procedimento convencional com agitação mais branda (200 rpm) foi verificado que não ocorreu a formação das fases do glicerol e do biodiesel no término da reação e na etapa de decantação em funil de separação após 30 min de repouso (Figura 38a). Neste caso, a conversão foi de 8,4 ($\pm 2,2$)%. Este resultado é semelhante ao obtido por BAMBASE e colaboradores (2007), que verificou uma conversão insatisfatória de 12,86% na metanólise do óleo de girassol, mesmo a 60 °C por 120 minutos, ao empregar velocidade de agitação de 200 rpm (Figura 15). Por outro lado, ao empregar o procedimento proposto nas mesmas condições do procedimento convencional (200 rpm, 60 minutos e 25,0 °C) foi observada a produção de glicerol (Figura 38b), indicando que a adição lenta do óleo sobre a solução contendo o catalisador favoreceu a etapa de homogeneização dos reagentes, com conversão de 75,9 ($\pm 1,7$)% e 82,9 ($\pm 0,51$)%, empregando t_R de 80% e 60%, respectivamente.

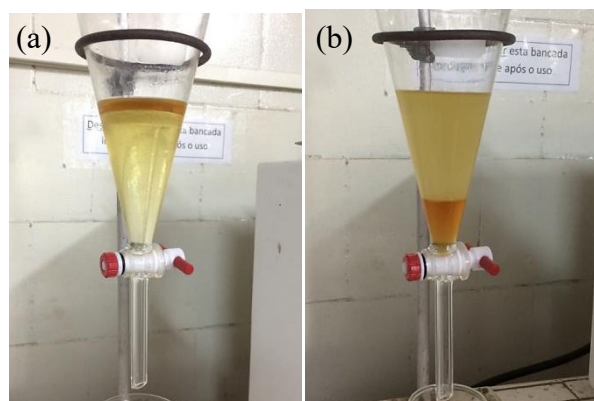


Figura 38: Fases obtidas pelo procedimento convencional (a) e Fases obtidas pelo procedimento proposto (b) ao final da síntese a 25,0 °C e 200 rpm, utilizando NaOH como catalisador, após 30 minutos de repouso em funil de decantação.

A partir da Figura 38a é possível observar a separação de duas fases: a do metanol (superior) e a do óleo de soja (inferior). Além disso, verificou-se na etapa de separação que o aspecto da fase inferior não foi alterado permanecendo com as características do óleo de origem. Portanto, não houve conversão significativa dos triglicerídeos à ésteres metílicos quando a agitação empregada foi de 200 rpm. Na Figura 38b, por outro lado, houve formação de uma camada mais densa com as características normalmente observadas quando ocorre a formação e separação do glicerol e uma fase menos densa do biodiesel.

Na Figura 39 são demonstrados os espectros obtidos por RMN ^1H destas sínteses a 200 rpm pelos dois procedimentos.

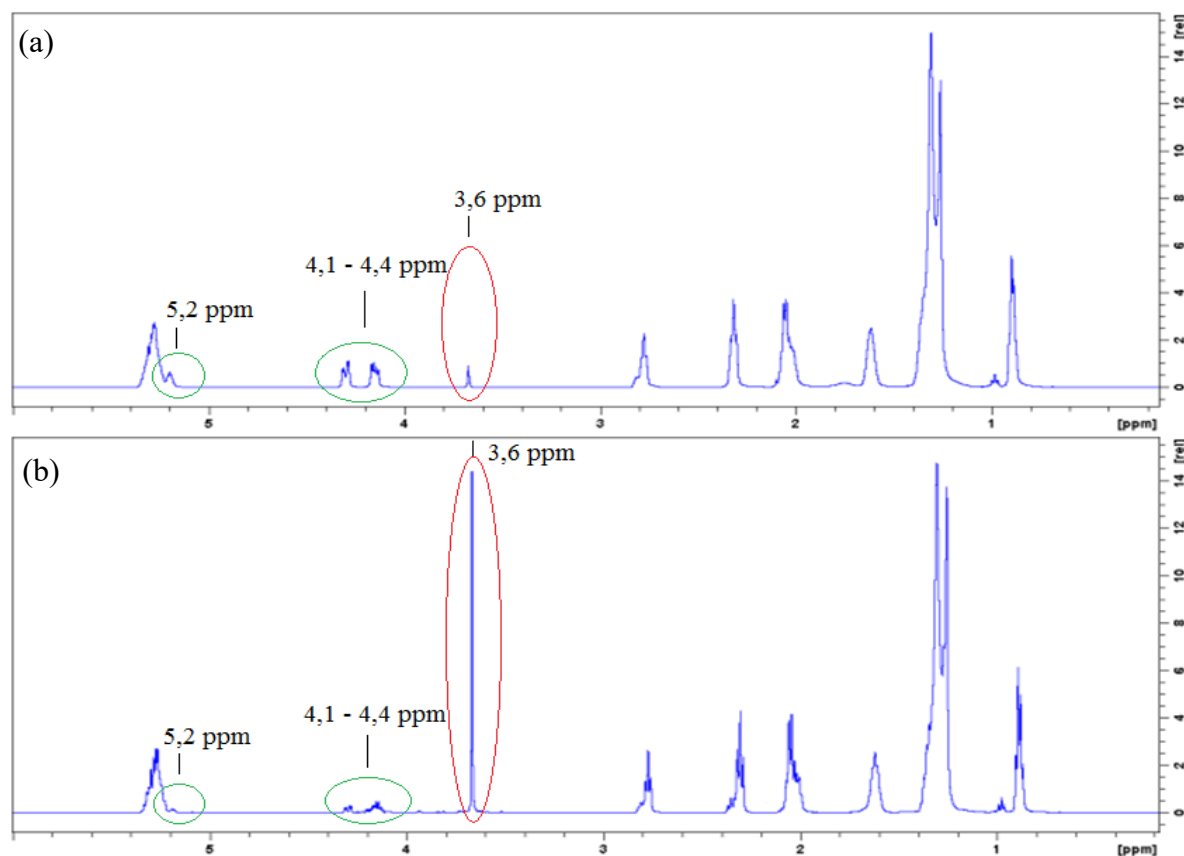


Figura 39: Espectro de RMN ^1H do biodiesel sintetizado pelo procedimento convencional (a) e do biodiesel sintetizado pelo procedimento proposto (b) com t_R 80%, a 25,0 °C, 200 rpm e por 60 minutos, utilizando o NaOH como catalisador.

É possível verificar que o sinal em δ 3,6 ppm (destacado em vermelho), referente a formação de ésteres metílicos (-COOCH₃), foi mais intenso na síntese pelo procedimento proposto (Figura 39b). Outra observação relevante é a intensidade mais evidente dos sinais em δ 4,1 - 4,4 ppm e em δ 5,2 ppm (destacados em verde) no espectro do biodiesel obtido pelo procedimento convencional (Figura 39a), característicos da presença de mono-, di- e triglicerídeos, que ocorrem quando a conversão não é completa.

Sendo esta técnica sensível a densidade eletrônica e a quantidade de hidrogênios presentes em uma amostra, pode-se relacionar a intensidade do sinal à quantidade de hidrogênios presentes. Sendo assim, pode-se afirmar que, a 200 rpm a conversão foi favorecida pela adição lenta do óleo sobre a solução do catalisador, conforme o procedimento proposto quando comparado com o procedimento convencional.

Tal resultado pode ser explicado pelo favorecimento da transferência de massas entre os reagentes quando se adiciona o óleo sobre a mistura catalisador/metanol. Neste caso, o óleo adicionado em pequenas quantidades é rapidamente disperso na solução metanólica, que apresenta baixa viscosidade em relação ao óleo vegetal. Consequentemente, ocorre uma menor resistência ao movimento imposto pelo agitador mecânico. Como consequência, o tempo de homogeneização será baixo e a velocidade de síntese estará sujeita especialmente à reação de metanólise. Esta reação, por sua vez, é fortemente favorecida pelo excesso de álcool em relação ao óleo adicionado produzindo, prontamente, os ésteres metílicos, que podem facilitar a dispersão das novas porções de óleo que estão sendo adicionadas continuamente.

Por outro lado, a mistura imediata da solução metanólica sobre o óleo, como é realizado no procedimento convencional, produz um sistema com maior viscosidade pela grande quantidade de óleo presente. Por esta razão, ocorre uma maior resistência ao movimento imposto pelo agitador mecânico. Consequentemente, o processo de homogeneização será mais lento e a conversão será menor. Vale ressaltar que em um estudo que empregou uma velocidade de agitação superior (400 rpm) e temperaturas mais altas (30, 40, 50 e 60 °C) foi observado que a etapa de homogeneização consome grande parte do tempo de reação (44,6-73,3%) no procedimento convencional (Figura 16) (ROCHA Jr. *et al*, 2019), sinalizando que a homogeneização é um forte fator limitante da conversão nas condições de temperatura (25,0 °C) e a agitação (200 rpm) aqui empregados, que foram menos favoráveis.

Na Figura 40, encontram-se as conversões médias obtidas na síntese promovida à 25,0 °C, após 60 minutos e agitação de 200, 300, 400, 500 e 600 rpm, realizadas pelos procedimentos convencional e proposto ($t_R = 80\%$ e 60%). Ao analisar as reações pelo procedimento proposto observa-se que, apesar do aumento da velocidade de agitação, a partir de 300 rpm, esse aumento teve pouca influência na conversão média. Entretanto, foi possível observar, durante a realização dos experimentos, que em agitações mais intensas (a partir de 500 rpm) o processo de separação foi dificultado, semelhante ao observado na Figura 34b. Logo, para o método proposto, a velocidade de agitação de 300 rpm pode ser aplicada sem prejuízos na conversão (Figura 40), sendo empregada nos estudos sequentes, visto que, há um menor gasto energético ao utilizar uma velocidade de agitação mais baixa.

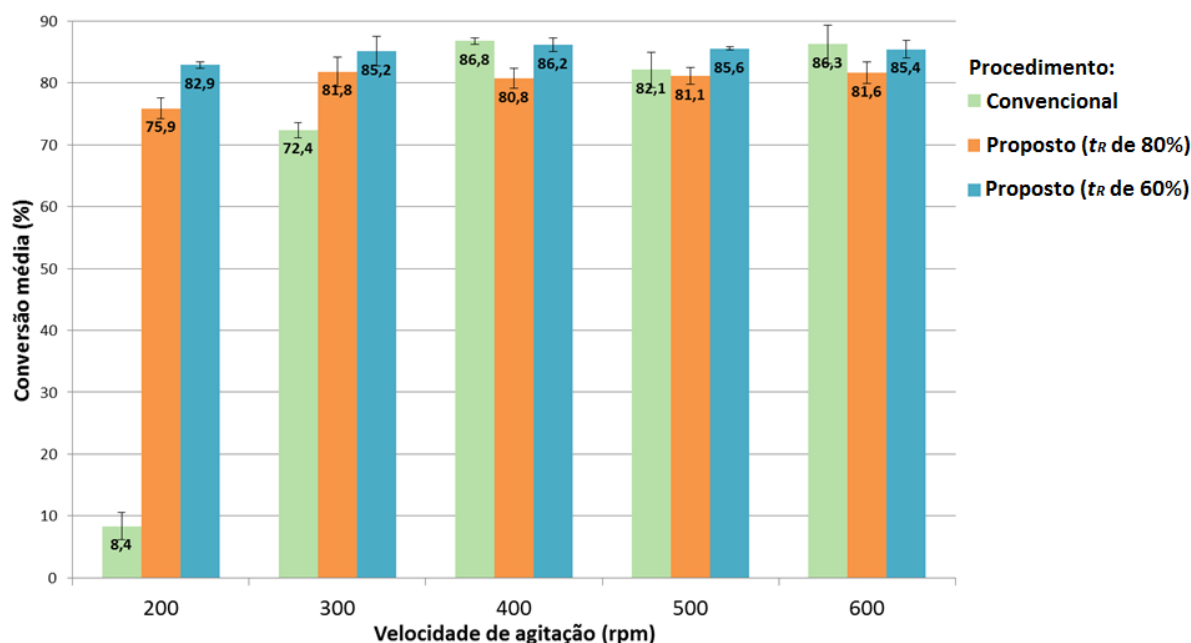


Figura 40: Influência da velocidade de agitação nas sínteses com o procedimento convencional e proposto em t_R de 80% e 60%, utilizando o NaOH como catalisador, com tempo de reação de 60 minutos a 25,0 °C.

O aumento da velocidade de agitação favoreceu a conversão de maneira mais expressiva no procedimento convencional, com conversões mais baixas em agitações de 200 e 300 rpm (Figura 40). Este resultado para o método convencional está de acordo com aqueles obtidos por BAMBASE e colaboradores (2007), que verificaram que aumentar a velocidade de agitação para 400 ou 600 rpm promove um aumento substancial na conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos (Figura 15), quando a transferência de massa entre os reagentes torna-se satisfatória.

A etapa de mistura dos reagentes é fundamental para que ocorra a transferência de massas entre os reagentes, sendo um fator limitante para altas taxas de conversão nas sínteses pelo procedimento convencional. Por outro lado, a adição lenta do óleo na solução metanólica realizada pelo método proposto, especialmente nas sínteses sob baixa velocidade de agitação (200 e 300 rpm), sugerem que o processo de dispersão entre os reagentes e a metanólise foram favorecidos em relação ao método convencional, tanto pela menor viscosidade da solução como pelo maior volume de álcool nos instantes iniciais em que se adiciona o óleo. Tal excesso, neste último caso, pode estar favorecendo o deslocamento do equilíbrio para a formação de produtos, aumentando a conversão.

5.2.2 Avaliação do t_R ideal para o procedimento proposto

Nesta etapa foi avaliado o t_R ideal para maior conversão pelo procedimento proposto. Conforme observado anteriormente, o t_R teve efeito negativo sobre a conversão (Figura 32a), ou seja, é propício alcançar resultados mais satisfatórios em adições mais rápidas (t_R menores).

O efeito da variável t_R sobre a conversão indicou que a adição gradual do óleo ao longo de 60% do tempo da reação foi superior a adição gradual até 80%, sugerindo benefício

com adição do óleo com um maior fluxo (Figura 29a). Por esta razão, foram realizadas reações com t_R de 40% e 20%, a 25,0 °C, tempo de reação de 60 minutos e velocidade de agitação de 400 rpm (Tabela 9). Estes resultados foram comparados com aqueles já obtidos no estudo de planejamento fatorial (t_R de 60% e 80%), descritos anteriormente no tópico 5.1.1 (Tabela 10).

Na Figura 41 encontram-se as conversões médias das sínteses empregadas com t_R de 20 e 40%, comparando-as com as conversões médias já observadas anteriormente para t_R de 60 e 80% (tópico 5.5.1, Tabela 10) e para o método convencional (tópico 5.2.1, Figura 40). Observando as médias para o procedimento proposto, as conversões aumentam com a diminuição do t_R . Entretanto, quando se compara com o método convencional, no qual é feita a adição imediata da solução metanólica no óleo, a conversão diminuiu ligeiramente, indicando um tempo relativo ótimo de 20% para a adição gradual do óleo pelo procedimento proposto.

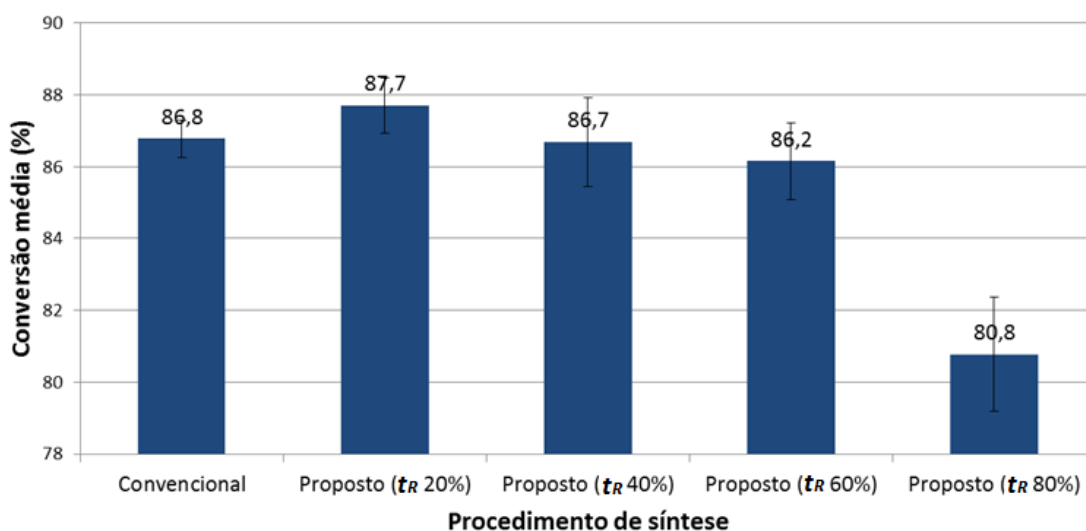


Figura 41: Conversões obtidas pelo método convencional e proposto com tempo relativo de adição de 20, 40, 60 e 80%. As sínteses foram realizadas a 25,0 °C, 400 rpm e por 60 minutos.

Considerando que ao longo da síntese a quantidade de metanol disponível para reagir com os triglicerídeos diminui tanto pelo seu consumo como pelo glicerol formado, que diminui a sua disponibilidade para a reação, provocando conversões incompletas, uma alternativa para aumentar a produção de ésteres metílicos seria remover a glicerina formada e realizar uma segunda transesterificação. Diante disso, foram realizadas sínteses empregando duas etapas consecutivas de transesterificação, uma estratégia comumente empregada com intuito de aumentar a conversão de triglicerídeos não reagidos na primeira etapa (DA SILVA, 2015; ENCINAR *et al.*, 2002).

5.2.3 Avaliação do emprego da síntese do biodiesel em duas etapas de transesterificação

Diante dos resultados obtidos no planejamento fatorial e nos estudos pós-planejamento foram estipuladas como condições ótimas para o procedimento proposto envolvendo a síntese do biodiesel a 25,0 °C: velocidade de agitação de 300 rpm; t_R de 20%; e tempo de reação de 60 minutos, empregando o NaOH como catalisador. Entretanto, as sínteses em duas etapas

foram realizadas em todos os t_R investigados anteriormente (20, 40, 60 e 80%) e, também, pelo procedimento convencional para fins de comparação (Tabela 9).

Nesta última etapa foram avaliados a conversão e o rendimento pelos dois procedimentos experimentais (a 25,0 °C) e pelo método de referência (a 60,0 °C). Tendo em vista que nas velocidades de agitação a partir de 300 rpm não foi observado diferença apreciável na taxa de conversão (Figura 40) e considerando o menor consumo energético comparado a maiores velocidades de agitação, esta velocidade foi empregada no estudo para as sínteses em duas etapas.

As conversões médias e o rendimento das sínteses em duas etapas podem ser observadas na Figura 42. Como era esperado, as conversões e rendimentos obtidos pelo procedimento proposto em todos os t_R aplicados (20, 40, 60 e 80%) foram superiores às do método convencional que apresentou conversão de 76,8 ($\pm 2,6$)% e rendimento de 85,2 ($\pm 2,5$)%. O método de referência, por sua vez, foi facilitado pela temperatura de 60,0 °C alcançando conversão de 98,7 ($\pm 0,5$)% e rendimento de 96,2 ($\pm 1,0$)%.

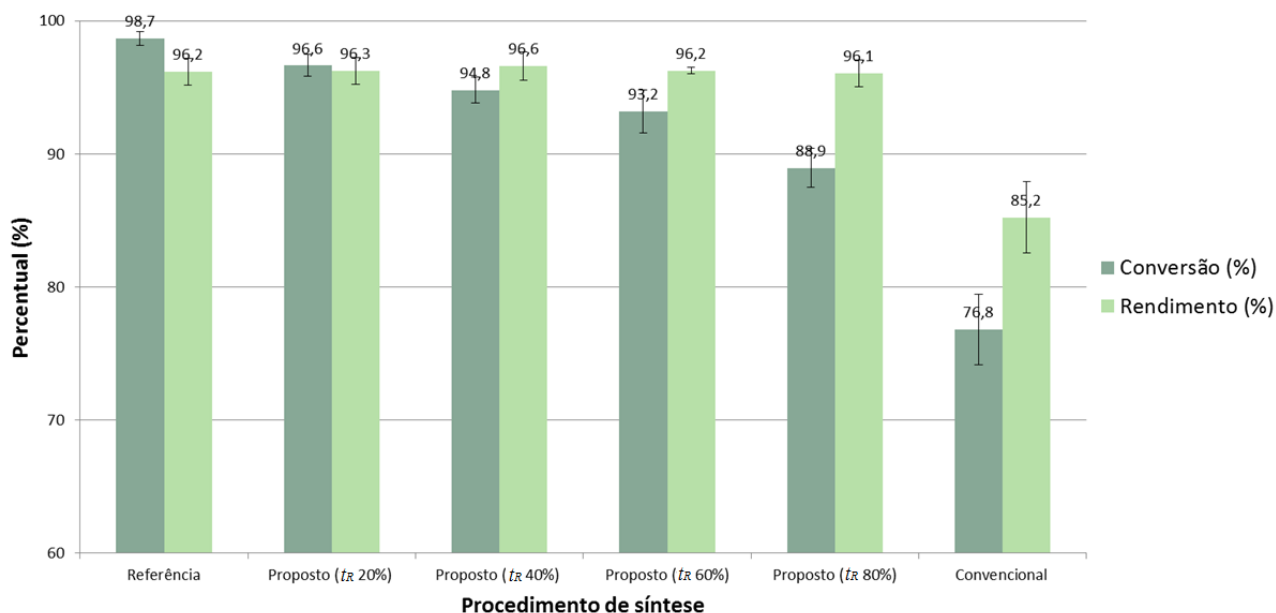


Figura 42: Percentual de conversão e rendimento da síntese do biodiesel realizada em duas etapas de transesterificação pelos métodos referência (60,0 °C e 400 rpm), convencional (25,0 °C, 300 rpm) e proposto (25,0 °C, 300 rpm) em diferentes t_R , por 60 minutos, com o NaOH como catalisador.

As sínteses realizadas pelo método proposto atingiram rendimentos altos e próximos entre si, independentemente do valor de t_R . Entretanto, a conversão foi aumentando de acordo com a diminuição do t_R , atingindo conversão máxima de 96,6% com t_R de 20%, resultado em concordância com os estudos precedentes. Com isso, foi possível obter, pela nova metodologia de síntese, um biodiesel dentro das especificações exigidas pela ANP em relação ao teor de ésteres metílicos (mínimo de 96,5%).

O espectro por RMN 1H do biodiesel produzido na melhor condição pela nova metodologia pode ser observado na Figura 43. O espectro confirma uma alta conversão em ésteres metílicos, tendo em vista que os picos na região de 5,2 ppm e 4,1-4,4 ppm referentes, respectivamente, ao grupo metino (-COOCH) e aos 4 prótons dos dois grupos metilênicos (-COOCH₂) da sequência glicerídica (presentes quando a conversão não é satisfatória) são quase imperceptíveis (destacados em verde). Além disso, pode-se observar o sinal em 3,6 ppm referente aos prótons da metila diretamente ligada à carboxila do éster (H₃COOC-) (destacado em vermelho).

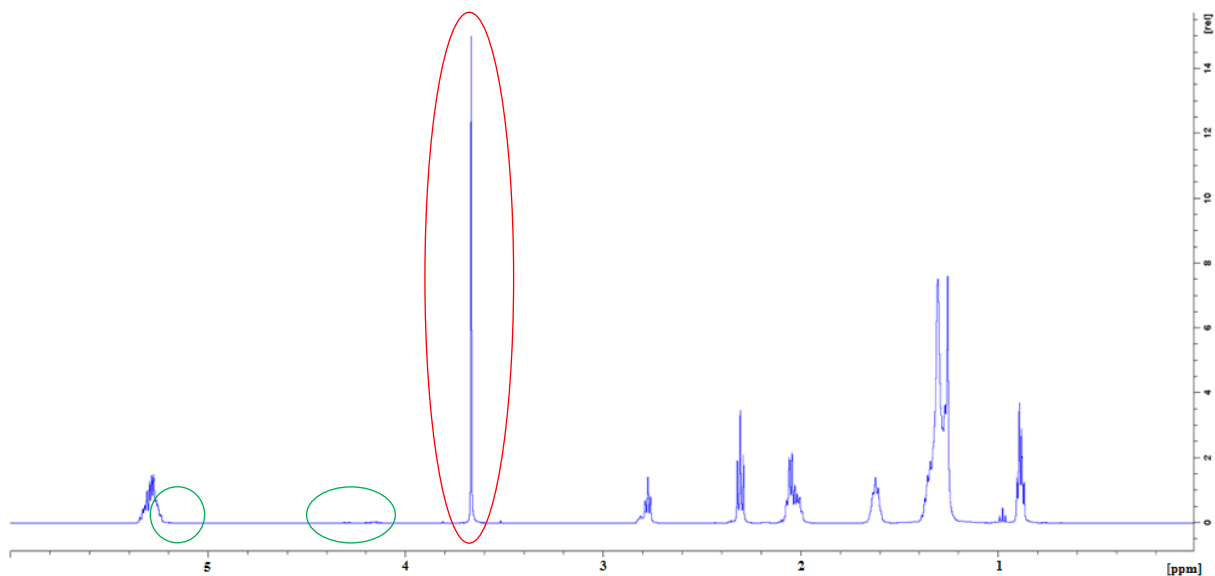


Figura 43: Espectro de RMN ^1H do biodiesel sintetizado pelo procedimento proposto, a $25,0\text{ }^\circ\text{C}$, duas etapas sucessivas de transesterificação de 60 minutos, t_R de 20% e velocidade de agitação de 300 rpm com conversão de 96,6% em ésteres metílicos.

A estratégia da adição lenta da matéria-prima graxa sobre a mistura catalisador/álcool demonstrou ser vantajosa para o emprego de sínteses em temperatura ambiente e baixas velocidades de agitação quando comparada com a metodologia convencional nas mesmas condições. De fato, foi possível obter uma alta conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos a partir do procedimento experimental proposto ao empregar duas etapas de transesterificação em temperatura de apenas $25,0\text{ }^\circ\text{C}$.

Sendo a proposta da nova metodologia de síntese baseada em uma adição invertida e lenta da matéria-prima graxa, presumivelmente, são necessárias poucas modificações na planta para aplicação industrial. Além disso, o emprego de condições de síntese mais brandas, com temperatura ambiente e baixa velocidade de agitação, conferem maior segurança para o processo produtivo e resulta em menor consumo energético.

Apesar da utilização de uma bomba peristáltica para realizar a adição gradual do óleo, o ganho energético pela aplicação da síntese em temperatura ambiente é mais significativo do que o gasto extra com a utilização da bomba peristáltica. Vale destacar, inclusive, que o emprego de um menor t_R favorece um menor consumo de energia, tendo em vista que a bomba será utilizada por um menor tempo quando comparada com t_R maiores. Com isso, as modificações no processo fabril podem ser compensadas em longo prazo pela menor demanda energética.

5.3 Análises de Qualidade do Biodiesel

Os parâmetros de qualidade do biodiesel são essenciais para sua aplicação como combustível alternativo, pois influenciam diretamente no seu desempenho nos motores automotivos. As análises de alguns parâmetros de qualidade do biodiesel foram realizadas nas sínteses que atingiram valores de teor de ésteres metílicos de acordo com os parâmetros de qualidade exigidos pela ANP (t_R de 20%, velocidade de agitação de 300 rpm e duas etapas de transesterificação a $25,0\text{ }^\circ\text{C}$).

5.3.1 Caracterização dos ésteres metílicos por CG-EM

O biodiesel produzido pela nova metodologia na melhor condição (t_R de 20%, velocidade de agitação de 300 rpm e duas etapas de transesterificação a 25,0 °C) foi analisado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

A análise por CG-EM do produto (fase do biodiesel) confirmou a presença dos principais ésteres metílicos característicos do biodiesel de óleo de soja (Figura 44). Esta confirmação foi feita por meio da comparação com os padrões analíticos (C16:0; C18:0; C18:1; C18:2 e C18:3) e com informações da Biblioteca do Espectro de Massas da NIST-08.

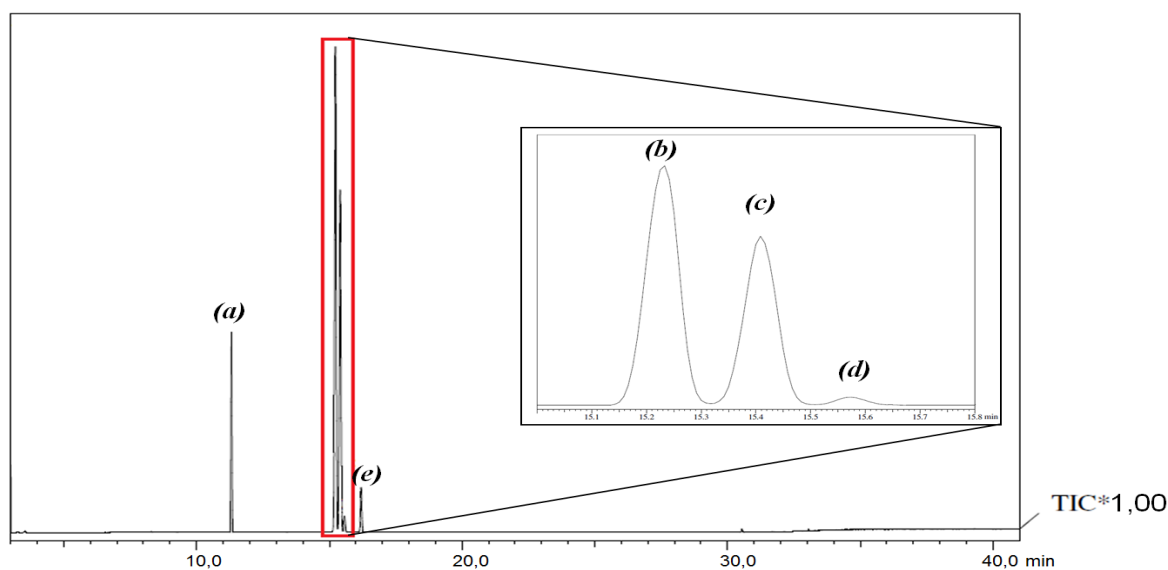


Figura 44: Cromatograma do biodiesel sintetizado pelo procedimento proposto, a 25,0 °C, duas etapas de transesterificação, t_R de 20%, velocidade de agitação de 300 rpm e 60 minutos de reação com conversão de 96,6% em ésteres metílicos (expansão em 15,0-15,8 minutos).

A partir da quantificação por normalização de área no cromatograma foram obtidos os seguintes valores relativos à composição dos ésteres predominantes no biodiesel de soja: (a) 11,86% de Palmitato de metila (C16:0); (b) 48,36% de Linoleato de metila (C18:2); (c) 33,75% de Oleato de metila (C18:1); (d) 1,54% de Linolenato de metila (C18:3) e (e) 4,13% de Estearato de metila (C18:0) representando 99,64% dos ésteres metílicos presentes no biodiesel produzido na melhor condição, os demais sinais abaixo de 0,2% foram desconsiderados (Figura 44). Estes valores estão em concordância com os dados da literatura em relação à composição do biodiesel de soja (FONSECA & GUTIERREZ, 1974; RINALDI *et al.*, 2007).

5.3.2 Avaliação dos parâmetros de qualidade do biodiesel

Os resultados exibidos na Tabela 12 indicam que o teor de éster, o índice de acidez, a massa específica e a viscosidade do biodiesel obtido pela nova metodologia na melhor condição de síntese (t_R de 20%, velocidade de agitação de 300 rpm e duas etapas de transesterificação a 25,0 °C) estão dentro dos limites considerados aceitáveis pela Resolução nº 45 de 2014 da ANP (ANP, 2014).

Tabela 12: Parâmetros de qualidade realizados na melhor condição empregando o método proposto.

Análise	Método	Limites estabelecidos	Valor obtido
Teor de éster, mín.	Gelbard <i>et al.</i> , 1995	96,5 %	96,6 %
Índice de acidez, máx.	AOCS Cd 3d-63	0,50 mg g ⁻¹ KOH	0,34 mg g ⁻¹ KOH
Massa específica	ASTM D-4052	850,0 a 900,0 kg m ⁻³	885,7 kg m ⁻³
Viscosidade cinemática	ASTM D445	3,00 a 6,00 mm ² s ⁻¹	5,02 mm ² s ⁻¹

6 CONCLUSÕES

Empregando uma proposta inédita, baseada na adição gradual da matéria-prima graxa sobre a solução metanólica do catalisador a 25,0 °C foi possível obter alta conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos. A modificação proposta neste trabalho se apresentou promissora para a produção industrial de biodiesel, com poucas modificações no processo fabril, e tem a vantagem de requerer condições mais brandas (temperatura ambiente e baixa velocidade de agitação) para conversões equiparáveis às do método convencional a 60,0 °C.

O estudo das variáveis de reação (tempo relativo de adição, tempo de reação, velocidade de agitação e catalisador), por meio do planejamento fatorial 2^4 , foi fundamental para avaliar os principais parâmetros que influenciam na conversão e no rendimento a partir do novo procedimento experimental. O tempo relativo de adição do óleo foi a variável que mais influenciou na conversão do óleo de soja em ésteres metílicos. Também foram significativas o tempo de reação, a interação do tempo relativo de adição com o tempo de reação e a interação de três fatores (tempo relativo de adição, tempo de reação e velocidade de agitação). Os demais fatores e interações não foram estatisticamente significativos.

Comparando com o procedimento convencional, na mesma temperatura, o método proposto se mostrou ser mais vantajoso em agitações brandas (200 e 300 rpm). O novo procedimento experimental apresentou percentual de conversões médias e rendimentos superiores às do método convencional empregando a síntese em duas etapas, nas mesmas condições. As condições ótimas obtidas a 25,0 °C foi 60 minutos de reação em duas etapas, t_R de 20% e velocidade de agitação de 300 rpm, alcançando conversão de 96,6%, dentro dos limites estabelecidos pela ANP (ANP, 2014).

As análises de índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática e teor de éster realizadas atestaram que estes indicadores de qualidade do éster resultante estão de acordo com os padrões estabelecidos na legislação.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014, da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Diário Oficial da União**, 2014. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-45-2014?origin=instituicao&q=45/2014>>. Data de acesso: 29 de março de 2021.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). **Mistura de biodiesel ao diesel passa a ser de 13% a partir de hoje (1/3)**. ANP, 2021a. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/mistura-de-biodiesel-ao-diesel-passa-a-ser-de-13-a-partir-de-hoje-1-3>. Data de acesso: 08 de abril de 2021.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2021**. ANP, 2021b. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2021/anuario-2021.pdf>>. Data de acesso: 30 de abril de 2022.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). **Painel Dinâmico: Produtores de Biodiesel**. ANP, 2022. Disponível em: <<https://app.powerbi.com/view?r=eyJrljoiOTlkODYyODctMGJjNS00MGlyLWJmMWItNGJlNDg0ZTg5NjBliiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTI0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzIxMyJ9&pageName=ReportSection8aa0cee5b2b8a941e5e0%22>>. Data de acesso: 30 de Abril de 2022.

ARICETTI, J. A. **Métodos titulométricos alternativos para a avaliação da qualidade do biodiesel**. 149p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas, 2010.

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDIN, I. A.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.16, n.4, p.2070-2093, 2012.

BACHA, J.; FREEL, J.; GIBBS, A.; GIBBS, L.; HEMIGHAUS, G.; HOEJMAN, K.; HORN, J.; INGHAM, M.; JOSSENS, L.; KOHLER, D.; LESNINI, D.; MCGEEHAN, J.; NIKANJAM, M.; OLSEN, E.; ORGAN, R.; SCOTT, B.; SZTENDEROWICZ, M.; TIEDEMANN, A.; WALKER, C.; LIND, J.; JONES, J.; SCOTT, D.; MILLS, J. **Diesel Fuels Technical Review**. 1ª Edição. Chevron Global Marketing, 2007, 107p.

BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. *Applied Energy*, v.87, n.6, p.1815–1835, 2010. DOI: 10.1016/j.apenergy.2010.01.012.

BAMBASE, M. E.; NAKAMURA, N.; TANAKA, J.; MATSUMURA, M. Kinetics of hydroxide-catalyzed methanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 82, n.3, p.273-280, 2008. DOI: 10.1002/jctb.

BANCO DE DADOS DO *SCIENCE*DIRECT. *ScienceDirect*, 2022. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/search?q=biodiesel>>. Data de acesso: 10 de janeiro de 2022.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v.9, n.4, p.368-378, 2005.

BARRETO, E. J. F.; GONZALEZ, W. A. **Biodiesel e óleo vegetal in natura: soluções energéticas para a Amazônia**. 1ª edição. Brasília. 2008. 166p.

BIODIESELBR. **Indonésia produziu 8,6 milhões de m³ de biodiesel em 2020**. Biodieselbr, 2021a. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/inter/indonesia/indonesia-produziu-8-6-milhoes-de-m-de-biodiesel-em-2020-270121>>. Data de acesso: 11 de abril de 2021.

BIODIESELBR. **EUA produzem 6,88 bilhões de litros em 2020**. Biodieselbr, 2021b. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/inter/eua/eua-produzem-6-88-bilhoes-de-litros-em-2020>>. Data de acesso: 11 de abril de 2021.

BIODIESELBR. **Produção de biodiesel somou 6,43 milhões de m³ em 2020**. Biodieselbr, 2021c. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/producao/producao-de-biodiesel-somou-6-43-milhoes-de-m-em-2020-290121>>. Data de acesso: 11 de abril de 2021.

BIODIESELBR. **As usinas de Biodiesel do Brasil**. Biodieselbr, 2021d. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/usinas_brasil>. Data de acesso: 11 de abril de 2021.

BHATTI H. N; HANIF M. A.; QASIM M.; REHMAN A. Biodiesel production from waste tallow. *Fuel*, v.87, n.13–14, p.2961–2966, 2008.

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; DELLA BELLA, L.; TAGLIABUE, S.; TOSO, GUIDO. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v.105, n.12, p.735–741, 2003. DOI: 10.1002/ejlt.200300783.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. *Fuel*, v.86, n.16, p.2596–2602, 2007. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.02.014.

BRUICE, P. Y. **Química Orgânica (Volume 1)**. 4ª Edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006, 590p.

CABRAL, A.; CORSATO, B.; MATOS, K. H. O.; GUADAGNINI, G.; CASSELLI, R.; CORSATO, B. Indústria de proteínas alternativas 2020. *The Good Food Institute Brazil*, v.1, p.1–32, 2020.

CAMPBELL, C. J.; LAHERRÈRE, J. H. The end of cheap oil. *Scientific American*, p78-84, 1998.

CANAKCI, M.; MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. Accelerated oxidation processes in biodiesel. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, v.42, n.6, p.1565–1572, 1999. DOI: 10.13031/2013.13321.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, v. 42, n. 5, p. 1203–1210, 1999. DOI: 10.13031/2013.13285.

CANAKCI, M. **Production of biodiesel from feedstocks with high free fatty acids and its effect on diesel engine performance and emissions.** 233p. Tese (Doutorado em Filosofia), Iowa State University, 2001.

CARDOSO, T. S.; DOS SANTOS, R. A.; DA COSTA, R. T. T.; DE AVIZ, E. O.; DE ARAÚJO, J. F.; DA SILVA, A. P.; DE FREITAS, M. C.; CORREIA, L. M. Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. *Brazilian Applied Science Review*, v.4, n.1, p.240–276, 2020. DOI: 10.34115/basrv4n1-016.

CHAVES, E. S.; SAINT'PIERRE, T. D.; DOS SANTOS, E. J.; TORMEN L.; BASCUÑAN, V. L. A. F.; CURTIUS, A. J. Determination of Na and K in biodiesel by flame atomic emission spectrometry and microemulsion sample preparation. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.19, n.5, p.856–861, 2008. DOI: 10.1590/S0103-50532008000500008.

CHHANDAMA, M. V. L.; SATYAN, K. B.; CHANGMAI, B.; VANLALVENI, C.; ROKHUM, S. L. Microalgae as a feedstock for the production of biodiesel: A review. *Bioresource Technology Reports*, v. 15, p. 01-13, 2021. DOI: 10.1016/j.biteb.2021.100771.

CHILAKAMARRY, C. R.; SAKINAH, A. M. M.; ZULARISAM, A. W. Opportunities of biodiesel industry waste conversion into value-added products. *Materials Today: Proceedings*, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.08.248.

CHOZHAVENDHAN, S.; SINGH, M. V. P.; FRANSILA, B.; KUMAR, R. O.; DEVI, G. K. A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, v.1–2, p.1–6, 2020. DOI: 10.1016/j.crgsc.2020.04.002.

CNPE (Conselho Nacional de Política Energética). Resolução nº 16, de 29 de outubro de 2018, do Conselho Nacional de Política Energética. *Diário Oficial da União*, n. 61, p. 1–5, 2018.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatográficos.** 7ª Edição. São Paulo: UNICAMP, 1997, 279p.

CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento). **Produção de grãos pela primeira vez na história deve superar 270 milhões de t.** CONAB, 2021. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/3915-producao-de-graos-pela-primeira-vez-na-historia-deve-superar-270-milhoes-de-toneladas>>. Data de acesso: 20 de abril de 2021.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L.E.B.; FERNANDES Jr., V. J.; SOUZA, A. G.; Rheological behavior of castor oil biodiesel. *Energy & Fuels*, 19, p.2185-2188, 2005.

CORAL, N.; RODRIGUES, E.; RUMJANEK, V.; ZAMIAN, J. R.; DA ROCHA FILHO, G. N.; DA COSTA, C. E. F. Soybean biodiesel methyl esters, free glycerin and acid number

quantification by ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Magnetic Resonance in Chemistry*, v.51, n.2, p.69–71, 2013. DOI: 10.1002/mrc.3913.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment*, 40, 35, p.6821-6826, 2006.

COSTA, B. **Caracterização e controle da qualidade do biodiesel**. INMETRO, 2005. Disponível em: < http://www.inmetro.gov.br/noticias/conteudo/painelBio_Bill.pdf>. Data de acesso, 29 de abril de 2021.

COSTA, P. P. K. G. **Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel**. 1ª Edição. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2011, 26p.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Factorial design: a valuable statistic tool to define experimental parameters applied in scientific research. *Visão Acadêmica*, v.9, n.1, p.23-32, 2008.

DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management*, v.49, p.125-130, 2008.

DCTECH. **Entendendo o sistema de um Cromatógrafo Gasoso (CG)**. DC Tech, 2015. Disponível em: <<https://www.dctech.com.br/entendendo-um-sistema-de-cromatografia-gasosa-cg/>>. Data de acesso: 10 de maio de 2021.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oil and evaluation of biodiesel quality. *Fuel*, v.87, p.3572-3578, 2008.

D'AGOSTO, M. D. A.; DA SILVA, M. A. V.; DE OLIVEIRA, C. M.; FRANCA, L. S.; MARQUES, L. G. C.; MURTA, A. L. S.; DE FREITAS, M. A. V. Evaluating the potential of the use of biodiesel for power generation in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.43, p. 807–817, 2015.

DOUDIN, K. I. Quantitative and qualitative analysis of biodiesel by NMR spectroscopic methods. *Fuel*, v. 284, n. September 2020, p. 119114, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119114.

ECKEY, E. W. Esterification and interesterification. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.33, n.11, p.575–579, 1956. DOI: 10.1007/BF02638493.

EDLUND, M.; VISSER, H.; HEITLAND, P. Analysis of biodiesel by argon-oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.17, n.3, p.232–235, 2002. DOI: 10.1039/b111476j.

EEVERA, T.; RAJENDRAN, K.; SARADHA, S. Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. *Renewable Energy*, v.34, n.3, p.762–765, 2009. DOI: 10.1016/j.renene.2008.04.006.

ELGHARBAWY, A. S.; SADIK, W. A.; SADEK, O. M., KASABY, M. A. A review on biodiesel feedstocks and production technologies. *Journal of the Chilean Chemical Society*, v.65, n.1, p.5098–5109, 2021. DOI: 10.4067/S0717-97072021000105098.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with ethanol. *Energy and Fuels*, v.16, n.2, p.443–450, 2002. DOI: 10.1021/ef010174h.

FAGUNDES, C. A. M. **Síntese e caracterização de biodiesel metílico e etílico a partir de blendas dos óleos de tungue e de soja.** 110 p. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M. Production of biodiesel from waste fryung oils. *Waste Management*, v.26, p.478-494, 2006.

FERREIRA, C. V. **Otimização do processo de produção de biodiesel a partir de óleos de mamona e algodão.** 78p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Pernambuco, 2007.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; LANZA, M.; DA SILVA, C. A. S.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Mutual solubility of pseudobinary systems containing vegetable oils and anhydrous ethanol from (298.15 to 333.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v.55, n.8, p.2750–2756, 2010. DOI: 10.1021/jc900983x.

FONSECA, H.; GUTIERREZ, L. E. Composição em ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais. *Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz*, v.31, n.0, p.485–490, 1974. DOI: 10.1590/s0071-12761974000100038.

FREEDMAN B.; PRYDE E. H.; MOUNTS T.L. Variables affecting the yield of fatty esters from Transesterification vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.61, n.10, p.1638-1643, 1984.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Fast Capillary Chromatography, Spectra-Physics. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.63, n.10, p.1375-1380, 1986.

DE FREITAS, V. O.; MATTE, C. R.; POPPE, J. K.; RODRIGUES, R. C.; AYUB, M. A. Z. Ultrasound-assisted transesterification of soybean oil using combi-lipase biocatalysts. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.36, n.2, p.995–1005, 2019. DOI: 10.1590/0104-6632.20190362s20180455.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; LIMA, L. F. Transesterification of vegetable oils: Characterization by thin-layer cromatography and density. *Química Nova*, v.30, n.8, p.2016–2019, 2007. DOI: 10.1590/S0100-40422007000800037.

FUKUDA, H.; KOND, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v.92, n.5, p.405-416, 2001.

GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F. ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.72, n.10, p.1239–1241, 1995. DOI: 10.1007/BF02540998.

GHESTI, G. F.; DE MACEDO, J. L.; RESCK, I. S.; DIAS, J. A. FT-Raman spectroscopy quantification of biodiesel in a progressive soybean oil transesterification reaction and its correlation with ¹H NMR spectroscopy methods. *Energy and Fuels*, v.21, n.5, p.2475–2480, 2007. DOI: 10.1021/ef060657r.

GRABOSKI, M. S.; MCCORMICK, R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.24, n.2, p.125–164, 1998.

GUTHRIE, J. P. Rate-Equilibrium Correlations for the Aldol Condensation: An Analysis in Terms of Marcus Theory. *Journal American Chemical Society*, v.113, n.19, 7249–7255, 1991.

HIRAKURI, M. H.; CONTE, O.; PRANDO, A. M.; CASTRO, C.; BALBINOT Jr., A. A.; CAMPOS, L. J. M.; RAMOS Jr., E. U. A Cultura da Soja no Brasil e metodologia utilizada para o diagnóstico. *Diagnóstico da produção de soja na macrorregião sojícola 4*, v.18, n.1, p.11–23, 2019.

HORNAK, J. P. **The Basics of NMR**. Rochester Institute of Technology, 1997. Disponível em: <<https://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm>>. Data de acesso: 13 de junho de 2021.

JAISWAL, S. K.; TEJO PRAKASH, N.; PRAKASH, R. ¹H NMR Based Quantification of Ethyl Ester in Biodiesel: A Comparative Study of Product-Dependent Derivations. *Analytical Chemistry Letters*, v.6, n.5, p.518–525, 2016. DOI: 10.1080/22297928.2016.1246977.

JANULIS, P. Reduction of energy consumption in biodiesel fuel life cycle. *Renewable Energy*, v.29, n.6, p.861-871, 2004.

JEGANNATHAN, K. R. ENG-SENG, C.; RAVINDRA, P. Economic assessment of biodiesel production: comparison of alkali and biocatalyst process. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.15, p.745-751, 2011.

JIN, F.; KAWASAKI, K.; KISHIDA, H.; TOHJI, K.; MORIYA, T.; ENOMOTO, H. NMR spectroscopic study on methanolysis reaction of vegetable oil. *Fuel*, v.86, n.7–8, p.1201–1207, 2007. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.10.013.

KEERA, S. T.; EL SABAGH, S. M.; TAMAN, A. R. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. *Fuel*, v.90, n.1, p.42–47, 2011. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.07.046.

KLOFUTAR, B.; GOLOB, J.; LIKOZAR, B.; KLOFUTAR, C.; ZAGAR, E.; POLJANSEK, I. The transesterification of rapeseed and waste sunflower oils: Mass-transfer and kinetics in a laboratory batch reactor and in an industrial-scale reactor/separator setup. *Bioresource Technology*, v.101, n.10, p.3333–3344, 2010. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.01.007.

KNOTHE, G. Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.77, n.5, p.489–493, 2000. DOI:10.1007/s11746-000-0078-5.

KNOTHE, G. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.79, n.9, p.847–854, 2002. DOI: 10.1007/s11746-002-0569-4.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN J. V.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. 1ª Edição. São Paulo: Edgard Blucher, 2006, 352p.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, v.88, n.7, p.669–677, 2007. DOI: 10.1016/j.fuproc.2007.01.005.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.58, p.36–59, 2017. DOI: 10.1016/j.pecs.2016.08.001.

LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P. B. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresource Technology*, v.80, n.1, p.53–62, 2001. DOI: 10.1016/S0960-8524(01)00051-7.

LASKAR, I. B., GUPTA, R., CHATTERJEE, S., VANLALVENI, C.; LALTHAZUALA, R. Taming waste: Waste *Mangifera indica* peel as a sustainable catalyst for biodiesel production at room temperature. *Renewable Energy*, v. 161, p. 207–220, 2020.

LAZIZ, A. M.; KUSHAARI, K. Z.; AZEEM, B.; YUSUP, S.; CHIN, J.; DENECKE, J. Rapid production of biodiesel in a microchannel reactor at room temperature by enhancement of mixing behavior in methanol phase using volume of fluid model. *Chemical Engineering Science*, v.219, p.01-11, 2020. DOI: 10.1016/j.ces.2020.115532.

LEITE, R. C.; CORTEZ, L. A. B. O etanol combustível no Brasil. *Biocombustíveis no Brasil: Realidades e perspectivas*, p.61–75, 2008.

LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, v.87, p.883–890, 2006.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresource Technology*, v.97, n.2, p.250–256, 2006. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.02.006.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, v.87, n.4, p.1083–1095, 2010. DOI: 10.1016/j.apenergy.2009.10.006.

LIMA, J. R. D. O.; DA SILVA, R. B.; DA SILVA, C. C. M.; DOS SANTOS, L. S. S.; SANTOR Jr., J. R.; MOURA, E. M.; DE MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. *Química Nova*, v.30, n.3, p.600–603, 2007. DOI: 10.1590/S0100-40422007000300019.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p.1596-1608, 2009.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, 5353- 5363, 2005.

LUIZ, A. **IGC vê recorde na produção mundial de grãos para temporada 2021/22.** AGROTIMES, 2021. Disponível em: <<https://www.moneytimes.com.br/igc-ve-recorde-na-producao-mundial-de-graos-para-temporada-2021-22/>>. Data de acesso: 20 de Abril de 2021.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. *The American Society of Agricultural and Biological Engineers*, v.41, p.1261-1264, 1998.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. The effect of mixing on transesterification of beef tallow. *Bioresource Technology*, v.69, n.3, p.289–293, 1999. DOI: 10.1016/S0960-8524(98)00184-9.

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

MACARIO, A.; GIORDANO, G.; ONIDA, B.; COCINA, D.; TAGARELLI, A.; GIUFFRÈ, A. M. Biodiesel production process by homogeneous/heterogeneous catalytic system using an acid–base catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v.378, p.160–168, 2010. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.02.016.

MACHADO, S. A.; GIORDANI, D. S. Obtenção De Biodiesel a Partir De Óleo De Amêndoa De Macaúba Utilizando Ondas Ultrassônicas. *XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, v.1, n.2, p.1–8, 2015. DOI: 10.5151/chemeng-cobeq2014-1013-21656-147410.

MANEERUNG, T.; KAWI, S.; DAI, Y.; WANG, C. Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure. *Energy Conversion and Management*, v. 123, p. 487–497, 2016. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.06.071.

MANIQUE, M. C. **Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura.** 54 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) saiba mais sobre esta ação interministerial de fomento à participação da agricultura familiar na cadeia produtiva do biodiesel.** MAPA, 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/agricultura-familiar/biodiesel/programa-nacional-de-producao-e-uso-do-biodiesel-pnpb>>.Data de acesso: 08 de abril de 2021.

MARCUCCI, S. M. P.; ARAKI, C. A.; KIFFER, R. T.; MOISÉS, M. P.; ARROYO, P. A. Evaluation of the reaction conditions in the transesterification of canola oil for biodiesel production. *Engevista*, v.20, n.4, p.509, 2018. DOI: 10.22409/engevista.v20i4.9535.

MATHEW, G. M.; RAINA, D.; NARISSETTY, V.; KUMAR, V.; SARAN, S.; PUGAZHENDI, A.; SINDHU, R.; PANDEY, A.; BINOD, P. Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. *Science of the Total Environment*, v.794, p.01-15, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148751.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.10, p.248-268, 2006.

MME (Ministério de Minas e Energia). **Publicada resolução que reduz percentual de biodiesel no óleo diesel.** MME, 2021. Disponível em: < <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/publicada-resolucao-que-reduz-percentual-de-biodiesel-no-oleo-diesel>. Data de acesso: 15/12/2021.

MOHIDDIN, M. N. B.; TAN, Y. H.; SEOW, Y. X.; KANSEDO, J.; MUBARAK, N. M.; ABDULLAH, M. O.; CHAN, Y. S.; KHALID, M. Evaluation on feedstock, technologies, catalyst and reactor for sustainable biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 98, p. 60–81, 2021.

MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and Bioenergy*, v.20, n.4, 317–325, 2001. doi:10.1016/s0961-9534(00)00095-7.

MORAES, M. S. A.; ZINI, C. A.; GOMES, C. B.; BORTOLUZZI, J. H.; MÜHLEN, C. V. Uso da cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) na caracterização de misturas biodiesel/diesel: aplicação ao biodiesel de sebo bovino. *Química Nova*, v.34, n.7, p.1188–1192, 2011. DOI: 10.1590/s0100-40422011000700016.

MORGENSTERN, M.; CLINE, J.; MEYER, S.; CATALDO, S. Determination of the kinetics of biodiesel production using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR). *Energy and Fuels*, v.20, n.4, p.1350–1353, 2006. DOI: 10.1021/ef0503764.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da produção de biodiesel. *Revista Virtual de Química*, v.3, n.5, p.416-425, 2011.

MUSA, I. A. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. *Egyptian Journal of Petroleum*, v.25, n.1, p.21–31, 2016. DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.06.007.

NASCIMENTO, U. M.; VASCONCELOS, A. C. S.; AZEVEDO, E. B.; SILVA, F. C. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por micro-ondas. *Eclética Química Journal*, v.34, n.4, p.37-48, 2009. DOI: 10.26850/1678-4618eqj.v39.4.2009.p37-48.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria.** 2ª Edição. São Paulo: Editora da Unicamp, 2001. 401p.

NETO, P. R. C.; CARO, M. S. B.; MAZZUCO, L. M.; NASCIMENTO, M. G. Quantification of soybean oil ethanolysis with ¹H NMR. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.81, n.12, p.1111–1114, 2004. DOI: 10.1007/s11746-004-1026-0.

NÓBREGA, J. A.; TREVIZAN, L. C.; ARAÚJO, G. C. L.; NOGUEIRA, A. R. A. Focusedmicrowave-assisted strategies for sample preparation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.57, n.12, p.1855-1876, 2002.

NOGUEIRA, A. S. L.; PINHEIRO, F. D. P.; REIS, N. P., LUCENA, K. O. C. Etanol e Metanol: Vantagens e desvantagens quanto ao uso na produção de biodiesel no Brasil, *Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará*, n.4, p.1–5, 2018.

NUNES, C. A. **Tecnologia de Óleos e Gorduras para Engenharia de Alimentos**. 1ª Edição. Minas Gerais: UFLA, 2013, 69p.

OUIDORIA/ANP. **Ouvidoria Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/fale-conosco>>. Manifestação: 510227. Resposta enviada por: <atendimento_fanp@anp.gov.br>. Data de recebimento da resposta: 18 de março de 2021.

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; PINA, D. C. From Glycerol to Value-Added Products. *Angewandte Chemie International Edition*, v.46, n.24, p.4434-4440, 2007.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy**. 3ª Edição. United States of America: Thomson Learning, 2000, 579p.

PEITER, G. C.; ALVES, H. J.; SEQUINEL, R.; BAUTITZ, I. R. Alternativas Para O Uso Do Glicerol Produzido A Partir Do Biodiesel. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v.5, n.4, p.519-537, 2016.

PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada? *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.10, n.2, p.106–110, 2005. DOI: 10.1590/s1413-41522005000200003.

PEREIRA, N. R. **Otimização do processo de produção de biodiesel pelas rotas convencional e *in situ* a partir das amêndoas do *Dipterix alata* Vog (baru) utilizando Metodologia de Superfície de Resposta**. 97 p. Tese (Doutorado em química), Universidade Federal de Uberlândia, 2015.

PEREIRA, E.; NAPP, A.; BRAUN, J. V.; FONTOURA, L. A. M.; SEFERIN, M.; AYRES, J.; LIGABUE, R.; PASSAGLIA, L. M. P.; VAINSTEIN, M. H. Development and validation of analytical methodology by GC-FID using hexadecyl propanoate as an internal standard to determine the bovine tallow methyl esters content. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, v. 1093–1094, p. 134–140, 2018.

PREDOJEVIC, Z. J. The production of biodiesel from waste frying oils: a comparison of different purification steps. *Fuel*, v.87, p.3522-3528. 2008.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*, v.84, p.335-340, 2005. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.09.016.

RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, J. E.; JARAMILLO-JACOB, A. D. R. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. *Fuel*, v.91, n.1, p.102-111, 2012. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.06.070.

RAMOS, L. P. **A Qualidade da Matéria-Prima para a Produção de Biodiesel - Parte 2.** Biodieselbr, 2011. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/ramos/qualidade-materia-prima-producao-biodiesel-2>>. Data de acesso: 04 de fevereiro de 2021.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F., MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F. CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties. *Revista Virtual de Química*, v.9, n.1, p.317-369, 2017. DOI: 10.21577/1984-6835.20170020.

RASHID, U.; ANWAR, F. Production of biodiesel through base-catalyzed transesterification of safflower oil using an optimized protocol. *Energy & Fuels*, v.22, p.1306-1312, 2008.

RASHID, U.; ANWAR, F.; KNOTHE, G. Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. *Fuel Processing Technology*, v.90, n.9, p.1157-1163, 2009. DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.05.016.

RASHID, U.; ANWAR, F.; ASHRAF, M.; SALEEM, M.; YUSUP, S. Application of response surface methodology for optimizing transesterification of *Moringa oleifera* oil: Biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, v.52, n.8-9, p.3034-3042, 2011. DOI: 10.1016/j.enconman.2011.04.018.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações. *Revista Analytica*, v. 27, p. 60-67, 2007.

REDE PETRO. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos: Biodiesel B100.** Rede Petro, 2017. Disponível em: < <http://www.redepetro.com.br/wp-content/uploads/produtos/7-FISPQ-Redepetro-Biodiesel-B100.pdf>>. Data de acesso: 01 de abril de 2021.

RINALDI, R.; GARCIA, C., MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese De Biodiesel: Uma Proposta Contextualizada De Experimento Para Laboratório De Química Geral. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p.1374-1380, 2007.

ROCHA Jr., J. G. **Síntese de Biodiesel: Estudo da influência de catalisadores alcalinos na reação de metanólise por monitoramento online do Índice de Refração.** 156 p. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Campinas, 2013.

ROCHA Jr., J. G.; MENDONÇA, A. D. M.; DE CAMPOS, D. A. R.; MAPELE, R. O.; BARRA, C. M.; BAUERFELDT, G. F.; TUBINO, M. Biodiesel synthesis: Influence of alkaline catalysts in methanol-oil dispersion. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.30, n.2, p.342–349, 2019. DOI: 10.21577/0103-5053.20180183.

RODRIGUES Jr., J. F. **Pesquisa Experimental**. Escrita Científica, 2015. Disponível em: <http://www.escritacientifica.sc.usp.br/wp-content/uploads/MPCC_5_DataAnalysis06-PesquisaExperimental.pdf>. Data de acesso: 05 de junho de 2021.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Experimental design and process optimization**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2015, 302p.

ROSSET, I. G. **Produção de biodiesel empregando biocatálise via reações de esterificação e transesterificação**. 152p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química), Universidade de São Paulo, 2011.

ROSSET, I. G.; TAVARES, M. C. H.; ASSAF, E. M.; PORTO, A. L. M. Catalytic ethanolysis of soybean oil with immobilized lipase from *Candida antarctica* and ¹H NMR and GC quantification of the ethyl esters (biodiesel) produced. *Applied Catalysis A: General*, v.392, n.1–2, p.136–142, 2011. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.10.035.

ROY, P. K., DATTA, S., NANDI, S., BASIR, F. A. Effect of mass transfer kinetics for maximum production of biodiesel from *Jatropha Curcas* oil: A mathematical approach. *Fuel*, v.134, p.39–44, 2014. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.05.021.

RUSCHEL, C. F. C.; FERRÃO, M. F.; DOS SANTOS, F. P.; SAMIOS, D. Optimization of transesterification double step process (TDSP) to the production of biodiesel through doehlert experimental design. *Química Nova*, v.39, n.3, 267–272p., 2016. DOI: 10.5935/0100-4042.20160018.

SAKAI, T.; KAWASHIMA, A.; KOSHIKAWA, T. Economic assessment of batch biodiesel production process using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts. *Bioresource Technology*, v.100, p.3268–3276, 2009.

SÁNCHEZ-CANTÚ, M.; TÉLLEZ, M. M.; PÉREZ-DÍAZ, L. M.; ZEFERINO-DÍAZ, R.; HILARIO-MARTÍNEZ, J. C.; SANDOVAL-RAMÍREZ, J. Biodiesel production under mild reaction conditions assisted by high shear mixing. *Renewable Energy*, v.130, p.174–181, 2019. DOI: 10.1016/j.renene.2018.06.035.

SANTOS, D. M.; PEDROSO, M. M.; COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. A new procedure for bovine milk digestion in a focused microwave oven: Gradual sample addition to preheated acid. *Talanta*, v.65, p.505–510, 2005.

SCHOBBER, S.; SEIDL, I.; MITTELBACH, M. Ester content evaluation in biodiesel from animal fats and lauric oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v.108, n.4, p.309–314, 2006. DOI: 10.1002/ejlt.200500324.

SCHREINER, M.; HULAN, H. W. Determination of the carbon deficiency in the flame ionization detector response of long-chain fatty acid methyl esters and dicarboxylic acid

dimethyl esters. *Journal of Chromatography A*, v.1045, n.1–2, p.197–202, 2004. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.06.038.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. R. Transesterification of vegetable oils: A review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.9, n.1, p.199–210, 1998.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? *Química Nova*, v.24, n.2, p.247-251, 2001.

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils, *Fuel*, v.66, n.10, p.1372–1378, 1987. DOI: 10.1016/0016-2361(87)90184-0.

SHAHID E. M.; JAMAL J. Production of biodiesel: a technical review. *Renew Sustain Energy Rev.*, v.15, n.9, 4732–4745, 2011.

SHARMA, P.; USMAN, M.; SALAMA, E. S.; REDINA, M.; THAKUR, N.; LI, X. Evaluation of various waste cooking oils for biodiesel production: A comprehensive analysis of feedstock. *Waste Management*, v.136, p.219-229, 2021. DOI: 10.1016.

SHIMAMOTO, G. G.; BIANCHESSI, L. F.; TUBINO, M. Alternative method to quantify biodiesel and vegetable oil in diesel-biodiesel blends through ¹H NMR spectroscopy. *Talanta*, v.168, p.121–125, 2017. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.03.027.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. *Ciência Rural*, v.38, n.3, p.843-851, 2008.

DA SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol.** 64p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de São Paulo, 2005.

DA SILVA, T. A. R. **Biodiesel de óleo residual: Produção através da transesterificação por metanólise e etanolise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais.** 133 p. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, 2011.

DA SILVA, T. A. R.; NETO, W. B. Study of reduction the acidity from residual oil for biodiesel production using fractional factorial design. *Revista Virtual de Química*, v.5, n.5, p.828-839, 2013.

DA SILVA, W. L. G. **Biodiesel: síntese etílica e estabilidade à oxidação.** 62p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas 2015.

SILVA, B. H. L. **Cinética do processo heterogêneo de alcoólise alcalina de óleos vegetais em ésteres do biodiesel.** 156 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Pernambuco, 2019.

SILVEIRA, E. V. **Otimização do processo de transesterificação metílica via catálise alcalina do óleo de crambe (*Crambe abyssinica* Hochst).** 42 p. Dissertação (Mestrado), Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde, 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds.** 7ª Edição. United States of America: John Wiley & Sons, 2005, 502p.

SINGH, A. K.; FERNANDO, S. D.; HERNANDEZ, R. Base-catalyzed fast transesterification of soybean oil using ultrasonication. *Energy & Fuels*, v.32, n.8, p.1161-1164, 2007.

SIVASAMY, A.; CHEAH, K. Y.; FORNASIERO, P.; KEMAUSUOR, F.; ZINOVIEV, S.; MIERTUS, S. Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils. *Chemistry Sustainability Energy Materials*, v.2, n.4, p.278–300, 2009. DOI: 10.1002/cssc.200800253.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica.** 9ª Edição. São Paulo: Cengage Learning, 2015, 950p

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, G.B. **Química Orgânica (volume 1).** 9ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2011, 675p.

SORIANO Jr., N. U. S.; VENDITTI, R.; ARGYROPOULOS, D. S. Biodiesel synthesis by homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification, *Fuel*, v.88, n.3, p.560–565, 2009. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.10.013.

SPEIGHT J. G. **Synthetic fuels handbook: properties, process, and performance.** 1ª edição. New York: McGraw-Hill, 2008, 421p.

STAMENKOVIĆ, O. S.; LAZIĆ, M. L.; TODOROVIĆ, Z. B.; VELJKOVIĆ, V. B.; SKALA, D. U. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Bioresource Technology*, v.98, n.14, p.2688–2699, 2007. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.09.024.

SUAREZ, P. A. Z.; PLENTZ MENEGHETTI, S. M.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF C. R. Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: Some applications of catalysis in oleo chemistry. *Química Nova*, v.30, n.3, p.667–676, 2007.

SUAREZ, P. A. Z. **Metanol ou Etanol: algumas considerações.** Biodieselbr, 2011a. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/suarez/metanol-ou-etanol-consideracoes-20-02-08>>. Data de acesso: 17 de março de 2021.

SUAREZ, P. A. Z. **Coluna: Catálise Heterogênea.** Biodieselbr, 2011b. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/revista/008/coluna-paulo-suarez>>. Data de acesso: 18 de março de 2021.

SUOTA, M. J.; SIMIONATTO, E. L.; SCHARF D. R.; MOTTA, V.; MOSER, D.; OLIVEIRA, L. B.; PEDROSO, L. R. M.; WISNIEWSKI Jr, A.; WIGGERS, V. R.; BOTTON, V.; MEIER, H. F. Avaliação de características de biodieseis de fontes alternativas submetidos a condições de armazenagem diferenciada. *Química Nova*, v.41, n.6, p.648–655, 2018. DOI: 10.21577/0100-4042.20170222.

SUPORTE AO MINITAB®. **Tabela de coeficientes codificados para Análise de Variabilidade.** *MiniTab*®, 2021a. Disponível em: <<https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/factorial/analyze-variability/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/coded-coefficients-table/>>. Data de acesso: 15 de novembro de 2021.

SUPORTE AO MINITAB®. **Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados.** *MiniTab*®, 2021b. Disponível em: <<https://support.minitab.com/pt-br/minitab/20/help-and-how-to/statistical-modeling/regression/how-to/fit-regression-model/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/pareto-chart/>>. Data de acesso: 15 de novembro de 2021.

SUPORTE AO MINITAB®. **Gráficos de resíduos no Minitab.** *MiniTab*®, 2021c. Disponível em: <<https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/regression/supporting-topics/residuals-and-residual-plots/residual-plots-in-minitab/>>. Data de acesso: 16 de novembro de 2021.

TAKETA, T. B.; FERREIRA, M. Z.; GOMES, M. C. S.; PEREIRA, N.C. Influence of temperature, molar ratio (soybean oil/ethanol) and type of soybean oil on transesterification reaction. *Revista Tecnológica*, v.22, p.75-82, 2013.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, v.29, n.2, p.338–350, 2006. DOI: 10.1590/s0100-40422006000200026.

THANGARAJ, B.; SOLOMON, P. R.; MUNIYANDI, B.; RANGANATHAN, S.; LIN, L. Catalysis in biodiesel production - A review. *Clean Energy*, v.3, n.1, p.2–23, 2019. DOI: 10.1093/ce/zky020.

VAN GERPEN, J. Biodiesel Production: Basics of the transesterification reaction. *Fuel Processing Technology*, v.86, n.10, p.1097–1107, 2005. DOI: 10.1016/j.fuproc.2004.11.005.

VAN GERPEN, J.; KNOTHE, G. 4 - Biodiesel Production: Basics of the transesterification reaction. *The Biodiesel Handbook (Second Edition)*, p.31–96, 2010. DOI: 10.1016/B978-1-893997-62-2.50009-7.

VAN GERPEN, J. H.; HAMMOND, E. G., YU, L.; MONYEM, A. Determining the influence of contaminants on biodiesel properties. *SAE Technical Papers*, n.971685, p.173-190, 1997. DOI: 10.4271/971685.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel production technologies.** Cole Boulevard, Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory, 2004, 105p.

VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. *Industrial Crops and Products*, v.8, n.1, p.29–35, 1998. DOI: 10.1016/S0926-6690(97)10003-6.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, 92, 297–305, 2004.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Optimization of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield. *Bioresource Technology*, v.98, n.9, p.1724–1733, 2007. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.07.024.

VIEGAS, M. C.; BASSOLI, D. G. Linear retention index for characterization of volatile compounds in soluble coffee using GC-MS and HP-innowax column. *Química Nova*, v.30, n.8, p.2031–2034, 2007. DOI: 10.1590/s0100-40422007000800040.

VIOMAR, A. **Estudo das variáveis da produção de biodiesel**. 76p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia), Universidade Estadual do Centro-Oeste, 2013.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; XUA, F. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.252, p.107-112, 2006. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.02.047.

WRIGHT, H. J.; SEGUR, J. B.; CLARK, H. V.; COBURN S. K.; LANGDON, E. E.; DUPUIS R. N. A report on ester interchange. *Oil & Soap*, v.21, n.5, p.145–148, 1944. DOI: 10.1007/BF02549470.

ZAGONEL, F. G. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica do óleo de soja**. 70 p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, 2000.

ZHENG, S.; KATES, M.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN D. D. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass and Bioenergy*, v.30, n.3, p.267–272, 2006. DOI: 10.1016/j.biombioe.2005.10.004.