



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL

CAMPUS CERRO LARGO

CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

PEDRO VINNICIUS CAITANO GUIMARÃES

**TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA RESIDUAL DE FRITURA
UTILIZANDO CaO COMO CATALISADOR**

CERRO LARGO

2019

PEDRO VINNICIUS CAITANO GUIMARÃES

**TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA RESIDUAL DE FRITURA
UTILIZANDO CaO COMO CATALISADOR**

Trabalho de conclusão do curso de graduação apresentado como requisito para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul.

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel

Coorientador: Djonathan Luiz Giordani Lenz

CERRO LARGO

2019

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Guimarães, Pedro Vinnicius Caitano
Transesterificação etílica do óleo de soja
residual de fritura utilizando CaO como
catalisador / Pedro Vinnicius Caitano
Guimarães. -- 2019.
61 f.:il.

Orientador: Doutor Bruno München Wenzel.
Co-orientador: Bacharel Djonathan Luiz Giordani Lenz.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Engenharia Ambiental e Sanitária, Cerro Largo, RS ,
2019.

1. Biodiesel. 2. Catálise Heterogênea. 3. Rota
Etílica. I. Wenzel, Bruno München, orient. II. Lenz,
Djonathan Luiz Giordani, co-orient. III. Universidade
Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

PEDRO VINNICIUS CAITANO GUIMARÃES

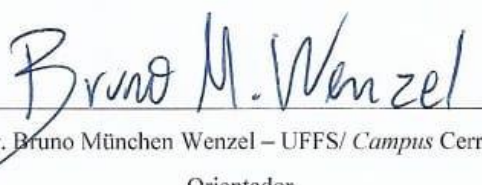
TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA RESIDUAL DE FRITURA
UTILIZANDO CaO COMO CATALISADOR

Trabalho de conclusão do curso de graduação
apresentado como requisito para a obtenção do grau de
bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da
Universidade Federal da Fronteira Sul.

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em:

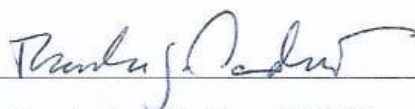
09/12/2019

BANCA EXAMINADORA:



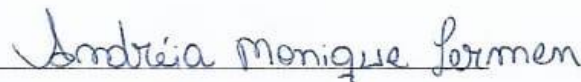
Prof. Dr. Bruno München Wenzel – UFFS/ *Campus* Cerro Largo

Orientador



Prof. Dra. Manuela Gomes Cardoso – UFFS/ *Campus* Cerro Largo

Banca examinadora



Eng. Ambiental e Sanitarista Andréia Monique Lermen – UFFS/ *Campus* Cerro Largo

Banca Examinadora

Dedico este trabalho primeiramente a Deus pelo dom da vida, aos meus familiares, amigos, professores do curso e a todas as pessoas que de uma forma ou outra contribuíram e incentivaram para a realização deste projeto.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me guiar e iluminar meus passos, mesmo nos momentos onde a maior vontade era desistir frente as dificuldades encontradas, me dando forças e saúde para superar todos os inconvenientes.

À minha família, pelo incentivo, carinho e esforço para que pudesse me dedicar integralmente aos estudos durante o período da graduação.

À minha companheira Eduarda da Silva Lopes, pela paciência, confiança, apoio incondicional e fonte de inspiração, dedicação e persistência.

À Universidade Federal da Fronteira Sul, por permitir que eu realizasse meu sonho de ter um ensino superior de qualidade de forma gratuita, assim como a disponibilidade de recursos, infraestrutura e materiais que pude utilizar ao longo de toda a graduação.

Ao Prof. Dr. Bruno München Wenzel, a quem recorri muitas vezes durante o seu período como Coordenador do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, assim como pela orientação, apoio, confiança e amizade.

A todos os professores do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária por compartilharem de seu conhecimento contribuindo para minha formação, e também, pelos conselhos de vida.

Aos técnicos dos laboratórios da UFFS pela paciência e disposição para que os experimentos e análises laboratoriais pudessem ser conduzidos da melhor forma possível.

A todos os colegas e amigos que fiz no decorrer da graduação, pelos momentos de trabalho em equipe, discussões, trocas de experiência e descontração.

Ao meu coorientador Djonathan Luiz Giordani Lenz, pela paciência em repassar seu conhecimento, pelas manhãs e tardes dentro do laboratório, por acreditar mesmo nos momentos que as coisas não estavam dando certo.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigado.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.” (DE ALENCAR, José)

RESUMO

Com o aumento da demanda mundial de energia devido ao crescimento populacional e a limitação da oferta de combustíveis fósseis, o desenvolvimento de pesquisas sobre combustíveis renováveis vem ganhando destaque. Entre eles, o beneficiamento de óleos e gorduras por meio da conversão em ésteres alquílicos, conhecidos popularmente como biodiesel. Neste contexto, o desafio é de se obter elevadas conversões, utilizando matérias-primas de baixo valor agregado, como os óleos residuais. Tendo isto em vista, o objetivo desse estudo é a determinação da viabilidade de produção do biodiesel via rota etílica, a partir de óleo de soja residual de fritura, utilizando o óxido de cálcio (CaO) como catalisador heterogêneo. A reação de transesterificação foi investigada buscando avaliar, através de um planejamento experimental, o efeito de algumas condições reacionais sobre a conversão de óleo em biodiesel. As variáveis investigadas foram: razão molar álcool:óleo, temperatura e tempo de reação. O produto da reação foi analisado em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), sendo determinado o teor de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos. O rendimento da reação foi determinado a partir de balanços materiais. Foi proposto e validado um modelo matemático de superfície de resposta capaz de prever o rendimento em função das condições operacionais, bem como a determinação das condições ótimas do processo. A partir do modelo, foi determinado o rendimento de 82,8% nas seguintes condições: razão molar álcool:óleo de 24:1, temperatura de 90 °C e 6 h de tempo de reação. Com base nos resultados obtidos neste trabalho, vislumbra-se o óleo residual de fritura como uma matéria-prima atrativa, de baixo custo e ambientalmente correta para produção de biodiesel, assim como o uso de etanol e o catalisador utilizado (CaO).

Palavras-chave: Biodiesel; etanol; óxido de cálcio; catálise heterogênea; rota etílica.

ABSTRACT

With the increase in world energy demand due to population growth and the limited supply of fossil fuels, the development of research on renewable fuels has gained prominence. Among them, the processing of oils and fats through conversion into alkyl esters, popularly known as biodiesel. In this context, the challenge is to achieve high conversion efficiencies using low added value raw materials such as waste oils. In view of this, the objective of this study is to determine the production efficiency of biodiesel via ethylic route from frying residual soybean oil using calcium oxide (CaO) as a heterogeneous catalyst. The transesterification reaction was investigated trying to evaluate, through experimental planning, the effect of some reaction conditions on the conversion of oil to biodiesel. These are: molar ratio alcohol:oil, temperature and reaction time. The reaction product was analyzed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC), and the content of triglycerides, diglycerides and monoglycerides was determined. The reaction yield was determined from material balances. A response surface mathematical model capable of predicting yield as a function of operating conditions as well as determining optimal process conditions was proposed and validated. From the model, the 82.8% yield was determined under the following conditions: alcohol: oil molar ratio of 24:1, temperature of 90 °C and 6 h of reaction time. Based on the results obtained in this work, residual frying oil is envisioned as an attractive, low cost and environmentally friendly feedstock for biodiesel production, as well as the use of ethanol and the catalyst used (CaO).

Keywords: Biodiesel; ethanol; calcium oxide; heterogeneous catalysis; Ethyl route.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Produção total de biodiesel em escala global em centenas de barris por dia.....	19
Figura 2 - Evolução da mistura do biodiesel no diesel fóssil no Brasil.....	21
Figura 3 - Mecanismo de esterificação de ácidos graxos.	22
Figura 4 - Reação geral da transesterificação.	23
Figura 5 - Etapas intermediárias da reação de transesterificação.	24
Figura 6 - Rota industrial de produção do biodiesel.....	25
Figura 7 - Variação da energia de ativação da reação sem e com catalisador.....	28
Figura 8 - Matérias-primas utilizadas em usinas brasileiras de biodiesel 2019.	34
Figura 9 - Produção de oleaginosas no Brasil.	35
Figura 10 - Processo de filtração a vácuo do ORF.	40
Figura 11 - Etapas do procedimento experimental. Mistura de álcool e catalisador (a) e sistema reacional utilizado (b).	43
Figura 12 - Cromatograma do padrão de 750 ppm.....	51
Figura 13 - Cromatograma da amostra de ORF.	51
Figura 14 - Relação dos resíduos com o rendimento predito pelo modelo.	55
Figura 15 - Relação RM e temperatura através de (a) Superfície resposta e (b) Curvas de nível.	56
Figura 16 - Relação tempo de reação e temperatura através de (a) Superfície resposta e (b) Curvas de nível.	56
Figura 17 - Relação tempo de reação e RM através de (a) Superfície resposta e (b) Curvas de nível.	57

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Vantagens e limitações dos catalisadores ácidos.	29
Quadro 2 - Vantagens e limitações do etanol para a produção de biodiesel.	38
Quadro 3 - Tempo de retenção dos componentes lipídicos.	45
Quadro 4 - Forma genérica do modelo de regressão linear múltipla.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades do CaO.....	31
Tabela 2 - Composição química (%) dos ácidos graxos de diversos tipos de óleos vegetais. .	33
Tabela 3 -Valores experimentais e níveis das variáveis.	41
Tabela 4 - Delineamento Box-Behnken de três variáveis.	42
Tabela 5 - Método cromatográfico em gradiente.	44
Tabela 6 - Índice de acidez das amostras.	49
Tabela 7 – Densidade das amostras de óleo.	50
Tabela 8 - Rendimentos obtidos para os experimentos realizados.....	52
Tabela 9 - Análise de variância (ANOVA) dos fatores e suas iterações.....	53
Tabela 10 - Resultados experimentais e preditos pelo modelo.	54

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGL	Ácidos Graxos Livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BaO	Óxido de bário
CaO	Óxido de cálcio
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CO ₂	Dióxido de carbono
Ea	Energia de ativação
KOH	Hidróxido de potássio
MgO	Óxido de magnésio
Nox	Óxidos de nitrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio
OR	Óleo residual
ORF	Óleo residual de fritura
PET	Polietileno tereftalato
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
RM	Razão molar
SrO	Óxido de estrôncio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 BIODIESEL	19
3.2 SÍNTESE DO BIODIESEL.....	21
3.2.1 Esterificação	21
3.2.2 Transesterificação.....	23
3.2.2.1 Transesterificação por catálise homogênea	26
3.2.2.2 Transesterificação por catálise heterogênea	26
3.3 CATALISADORES	27
3.3.1 Catalisadores ácidos	28
3.3.2 Catalisadores básicos.....	30
3.3.3 CaO como catalisador básico	30
3.3.4 Catalisadores enzimáticos	31
3.4 MATÉRIAS-PRIMAS	32
3.5 ESCOLHA DO ÁLCOOL.....	37
3.6 ESTADO DA ARTE	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 OBTENÇÃO E PREPARO DOS MATERIAIS	40
4.1.1 Óleo de soja residual de fritura	40
4.1.2 Catalisador (CaO)	41
4.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	41
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42

4.4 METODOLOGIAS ANALÍTICAS	43
4.4.1 Índice de acidez.....	43
4.4.2 Densidade	44
4.4.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e determinação do rendimento	44
4.5 MODELAGEM MATEMÁTICA E ANÁLISE ESTATÍSTICA	45
4.5.1 Modelo de Superfície de Resposta.....	46
4.5.2 Validação do modelo	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1 ÍNDICE DE ACIDEZ E DENSIDADE	49
5.2 ANÁLISE EM CLAE E DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO	50
5.3 MODELAGEM MATEMÁTICA	53
5.3.1 Teste de significância da regressão	53
5.3.2 Teste de significância dos parâmetros e modelo final	53
5.3.3 Relações dos dados experimentais com o modelo	54
6 CONCLUSÕES.....	58
REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

A perspectiva de uma sociedade com atividades mais próximas do conceito de sustentabilidade vem sendo amplamente tratada no atual cenário. Um dos motivos dessa concepção ser cada vez mais relevante, se dá por uma combinação de fatores como o crescimento populacional atrelado ao desenvolvimento social e tecnológico. Estes fatores se relacionam intensamente com o elevado uso de recursos naturais e com as matrizes energéticas.

Knothe e Razon (2017) apontam que no século XIX houve uma crescente industrialização que, por sua vez, estimulou o desenvolvimento e produção em larga escala de diferentes setores energéticos. Entre eles, a energia para transporte, a partir dos motores de combustão interna. Entre estes, os motores de ciclo diesel (ignição por compressão) se consolidaram com a utilização de combustíveis fósseis (Diesel de petróleo).

Tendo em vista que os recursos energéticos não-renováveis (como o petróleo) são limitados, a busca por fontes alternativas de energia mais limpas e renováveis tem se intensificado ao longo dos últimos anos. Nesse contexto, pode ser explorado o beneficiamento de óleos e gorduras convertidos em ésteres etílicos ou metílicos, conhecido popularmente por biodiesel, que podem ser empregados nos motores à Diesel, em substituição ao combustível tradicional.

As pesquisas sobre combustíveis alternativos permaneceram em grande parte adormecidas nos anos após a Segunda Guerra Mundial, até que a crise energética da década de 1970 despertou um interesse renovado nesse assunto (KNOTHE e RAZON, 2017).

O biodiesel é uma alternativa de menor impacto ambiental frente aos combustíveis fósseis. Como um recurso renovável, o biodiesel vem sendo utilizado tanto como substituto, como também aditivo ao diesel de petróleo nos setores de transporte e de geração de energia mundialmente.

Quimicamente, o biodiesel pode ser obtido através da reação de transesterificação de um álcool de cadeia curta com um triglicerídeo na presença de um catalisador. As fontes de triglicerídeos podem ser diversos óleos vegetais ou gorduras animais e os álcoois geralmente utilizados na reação são o metanol e o etanol, sendo obtidos os ésteres alquílicos (biodiesel) e como subproduto a glicerina (HAJÉK *et al.*, 2012).

Para que haja um maior uso e pesquisas em relação aos recursos energéticos renováveis, torna-se importante que se tenha incentivo governamental em escala global para

que ocorra uma transição (de forma adequada) dos recursos fósseis para sistemas de energia sustentáveis. Para Jamil *et al.* (2018), essa transição seria um desafio não apenas para pesquisadores e tecnólogos, mas também para economistas e ambientalistas, pois incluiria considerações econômicas e ambientais.

Em 2004, o governo federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), com o objetivo inicial de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira. O principal resultado dessa primeira fase foi a definição de um arcabouço legal e regulatório (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP, 2019). No Brasil, a expectativa é de que o País seja um dos principais produtores e consumidores do biodiesel, devido à variedade agrícola no cultivo das diversas fontes de matérias-primas que podem ser utilizadas para a produção desses combustíveis.

A matéria-prima mais abundante e utilizada para a produção de biodiesel no Brasil é o óleo de soja, porém medidas governamentais têm incentivado o uso de outras matérias-primas como a mamona e palma nas regiões semiáridas nordestinas (DIB, 2010).

Apesar dos diversos fatores que tornam atrativa a produção de biodiesel a partir dos óleos vegetais, o preço elevado dessa matéria-prima o torna menos competitivo frente aos combustíveis oriundos do petróleo. Além disso, deve-se possuir técnicas consolidadas de produção e boa disponibilidade da matéria-prima utilizada. A redução do preço da matéria-prima é estudada através de pesquisas e desenvolvimento de projetos com matérias-primas menos nobres, mas que também podem vir a apresentar altas eficiências de conversão em biodiesel.

Segundo Dib (2010), matérias-primas baratas como óleos e gorduras residuais têm atraído a atenção de produtores de biodiesel devido ao seu baixo custo. A reciclagem do óleo de fritura como biocombustível não somente retiraria um material indesejado do meio ambiente, mas também permitiria a geração de uma fonte de energia alternativa, renovável e menos poluente, constituindo-se, assim, em um forte apelo ambiental.

Estudos laboratoriais vem sendo realizados em Universidades e Centros Tecnológicos utilizando os óleos residuais de fritura oriundos de residências, bares, lancherias, restaurantes, entre outras fontes, para a produção do biodiesel. Essa matéria-prima possui composição próxima aos óleos refinados, o que pode resultar em altas taxas de eficiência de conversão em biodiesel. Isso possibilitaria uma considerável vantagem financeira e ambiental frente ao diesel convencional de petróleo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo é a determinação da viabilidade técnica de produção de biodiesel utilizando o óleo de soja residual de fritura como matéria-prima, óxido de cálcio como catalisador e álcool etílico como reagente do processo de transesterificação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- I. Investigar a aplicabilidade do catalisador no processo estudado;
- II. Construir e validar um modelo matemático capaz de prever o rendimento com a faixa dos parâmetros testados;
- III. Investigar a influência dos parâmetros (temperatura, razão molar álcool:óleo e tempo de reação);

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIODIESEL

A Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis, através da Resolução ANP Nº 45/2014, define em seu Art. 2º o biodiesel como um “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal.”

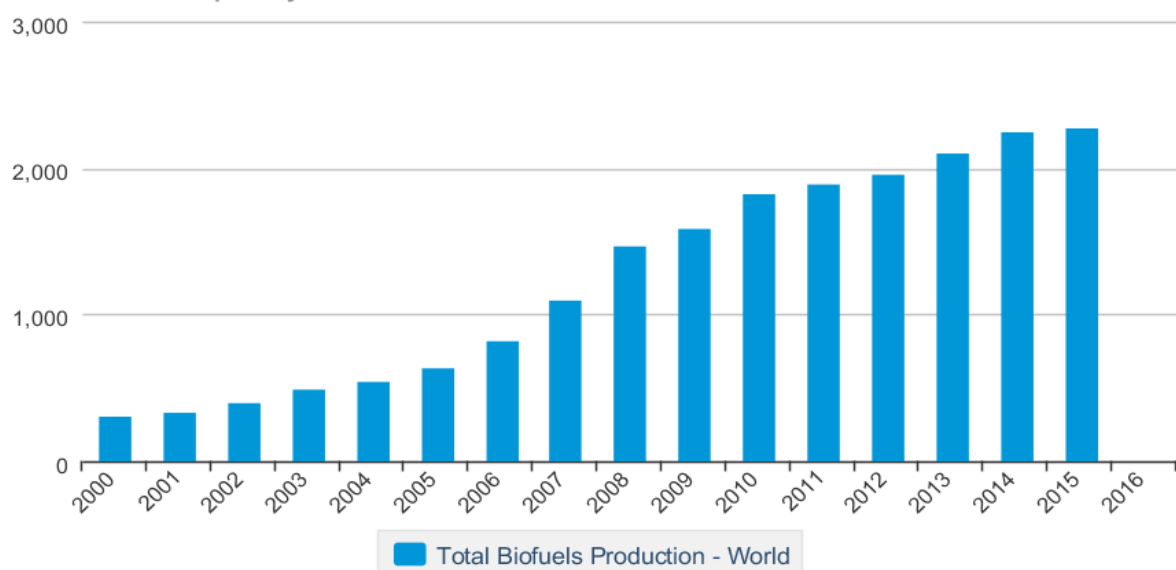
Ainda para efeito de definição, a Lei Federal Nº 11.097/2005 em seu Art. 4º define o biodiesel como sendo: “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.” (BRASIL, 2005).

O uso desse biocombustível está crescendo rapidamente em escala global devido diversas vantagens frente aos combustíveis fósseis. Vantagens essas ambientais, econômicas e sociais. No campo social, possibilita a geração de empregos nessa área. A Figura 1 traz uma visualização desse crescimento em escala mundial.

Figura 1 - Produção total de biodiesel em escala global em centenas de barris por dia.

Total Biofuels Production - World

thousand barrels per day



Source: U.S. Energy Information Administration

Fonte: U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2019

Se comparado ao diesel derivado do petróleo, o biodiesel oferece várias vantagens, que incluem renovabilidade, biodegradabilidade, toxicidade insignificante, perfil de emissão favorável ao meio ambiente, maior eficiência de combustão, maior número de cetanos, maior ponto de inflamação e melhor lubrificação, além de ter uma melhor combustão e também uma redução do nível de emissão de poluentes nos escapamentos (JAMIL *et al.*, 2018).

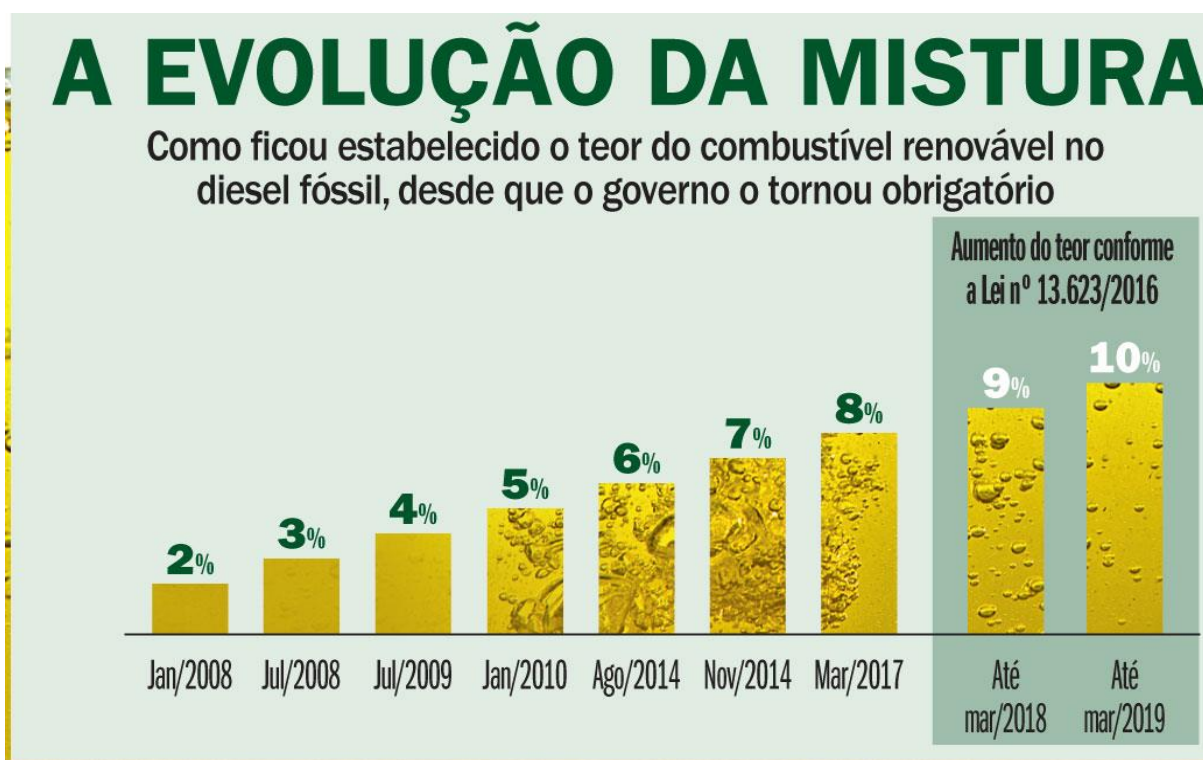
Entretanto, como todo processo que possui suas vantagens, há também as desvantagens. Segundo Jamil *et al.* (2018), as principais limitações em relação ao diesel fóssil são: o custo com a matéria-prima (que pode representar até 80% do custo total do biodiesel), a estabilidade de armazenamento semanal devido à presença do oxigênio (o que pode causar a oxidação) e também a altas emissões de óxidos de nitrogênio (NOx) que além de precursor da chuva ácida, essa substância causa danos aos tecidos pulmonares e impactos negativos à saúde humana.

Aos longos dos anos, em escala global, o biodiesel vem sendo incorporado em mistura com o diesel mineral. Um dos motivos para que o biodiesel não seja comercializado na sua forma pura se dá pelo fato de que a demanda na produção cresceria de forma que não seria possível atender tamanho consumo. Relacionado a isso, há a chamada disputa alimento vs. combustível. Knothe e Razon (2017), trazem a alegação de que a produção de combustível a partir de óleos comestíveis pode aumentar o preço e reduzir a disponibilidade da matéria-prima, além de fazer com que as terras agrícolas sejam usadas para combustível ao invés de produção de alimentos.

No mercado de biocombustível convencionou-se adotar a expressão BXX na qual B significa Biodiesel e XX a proporção do biocombustível misturado ao óleo diesel. Por exemplo, a sigla B2 significa 2% de biodiesel (B100), derivado de fontes renováveis e 98% de óleo diesel (SEBRAE, 2007).

No Brasil, a mistura do biodiesel ao diesel fóssil teve início em 2004, em caráter experimental e, entre 2005 e 2007, no teor de 2%, a comercialização passou a ser voluntária. A obrigatoriedade veio no artigo 2º da Lei nº 11.097/2005. Em 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2), em todo o território nacional. A Fig. 2 mostra a evolução da mistura em ordem cronológica.

Figura 2 - Evolução da mistura do biodiesel no diesel fóssil no Brasil.



Fonte: BSBIOS ENERGIA RENOVÁVEL, 2017.

A partir de setembro de 2019, todo o diesel vendido no Brasil passou a ter, no mínimo, 11% de biodiesel. O B15 já está previsto em legislação e será obrigatório a partir de 2023. Este avanço foi possível graças ao maior programa de testes em motores já realizado no mundo para validação do uso de biodiesel em veículos de Ciclo Diesel (UBRABIO, 2019).

3.2 SÍNTESE DO BIODIESEL

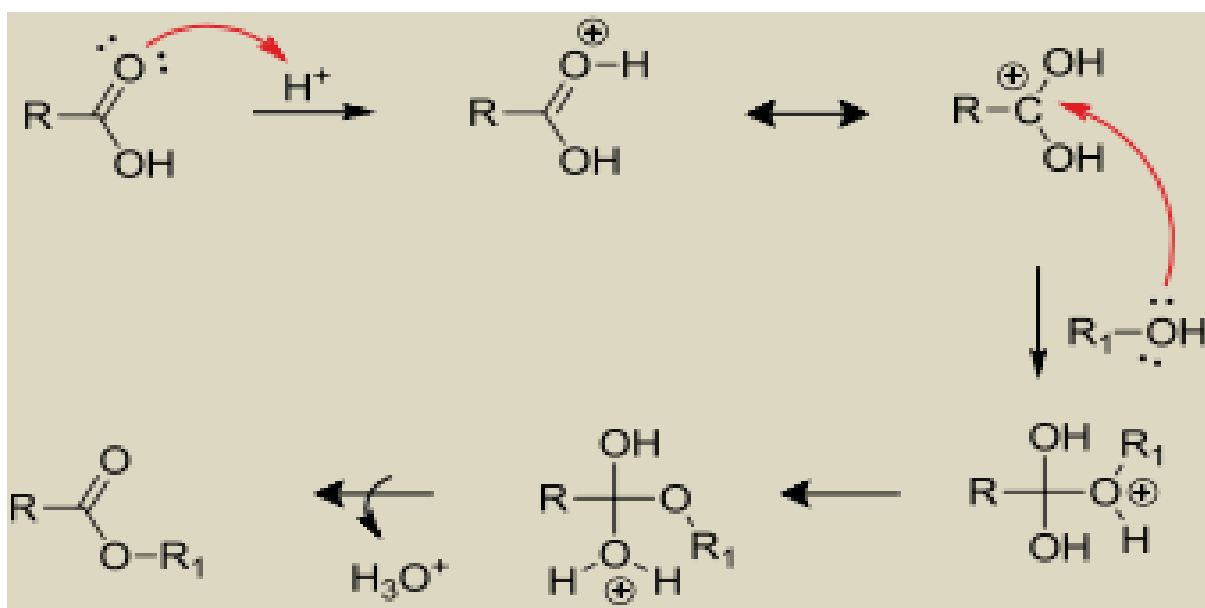
Atualmente, existem vários métodos para produzir biodiesel usando diferentes matérias-primas. Em geral, os processos mais adotados em produção de larga escala são: esterificação de ácidos graxos livres (AGL) ou a transesterificação de óleo vegetal, gorduras animais ou óleo residual de fritura (ORF) usado em excesso de álcoois de cadeia curta na presença de catalisadores apropriados.

3.2.1 Esterificação

Processos de esterificação de ácidos graxos assumem grande importância para a produção de biodiesel ao serem consideradas rotas tecnológicas baseadas em matérias-primas

de alta acidez. A Fig. 3 mostra o mecanismo de esterificação de ácidos graxos, onde R e R1 representam, respectivamente, as cadeias carbônicas hidrofóbicas do ácido graxo e do álcool. O mecanismo mostra que a protonação do grupo carbonila do ácido que leva à formação um carbocátion, que posteriormente sofre um ataque nucleofílico do álcool R1-OH, produzindo um intermediário tetraédrico que, por sua vez, elimina água e leva à formação do éster e à regeneração do catalisador H⁺ (RAMOS *et al.*, 2011).

Figura 3 - Mecanismo de esterificação de ácidos graxos.



Fonte: RAMOS *et al.*, 2011.

Geralmente a esterificação é um processo que ocorre como uma etapa de pré-tratamento de matérias-primas ricas em AGL. Desta forma, óleos residuais de elevada acidez ou mesmo borras de refino de óleos vegetais podem ser convertidos em biodiesel utilizando-se um processo de esterificação, seguido de uma pré-purificação para retirar o catalisador ácido e água oriundos da reação para, em seguida, serem convertido em biodiesel por um processo clássico de transesterificação em meio alcalino (RAMOS *et al.*, 2011).

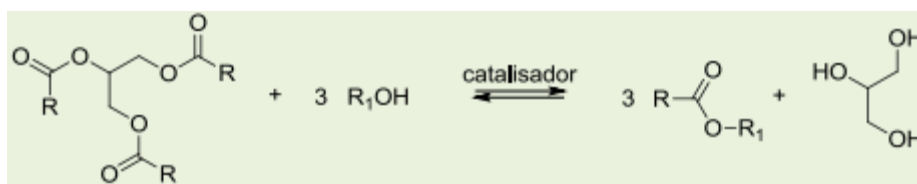
Segundo Machado (2013), o processo de esterificação ácida deve ocorrer de preferência com álcoois de baixa massa molecular como o etanol e o metanol. A reação é reversível e o ácido catalisa ambas reações (direta e inversa). Recomenda-se, para efeitos de quebrar o equilíbrio duas medidas: remoção de um dos produtos (preferencialmente a água) ou a utilização de excesso de um dos reagentes, como o álcool.

O andamento de uma reação de esterificação será influenciado por diversos fatores, como: qualidade da matéria-prima (teor de AGL e presença de água), temperatura reacional, razão molar álcool:ácido graxo e tipo de catalisador (MACHADO, 2013).

3.2.2 Transesterificação

O método mais comum utilizado para converter óleos em biodiesel é a transesterificação, na qual óleos vegetais ou gorduras animais são quimicamente convertidos em seus ésteres de ácidos graxos correspondentes. Dentre as técnicas disponíveis é considerada a mais rápida, barata e não requer equipamentos precisos (JAMIL *et al.*, 2018). A síntese de biodiesel por transesterificação também é conhecida como alcoólise e a reação resumida que ocorre pode ser visualizada na Fig. 4.

Figura 4 - Reação geral da transesterificação.

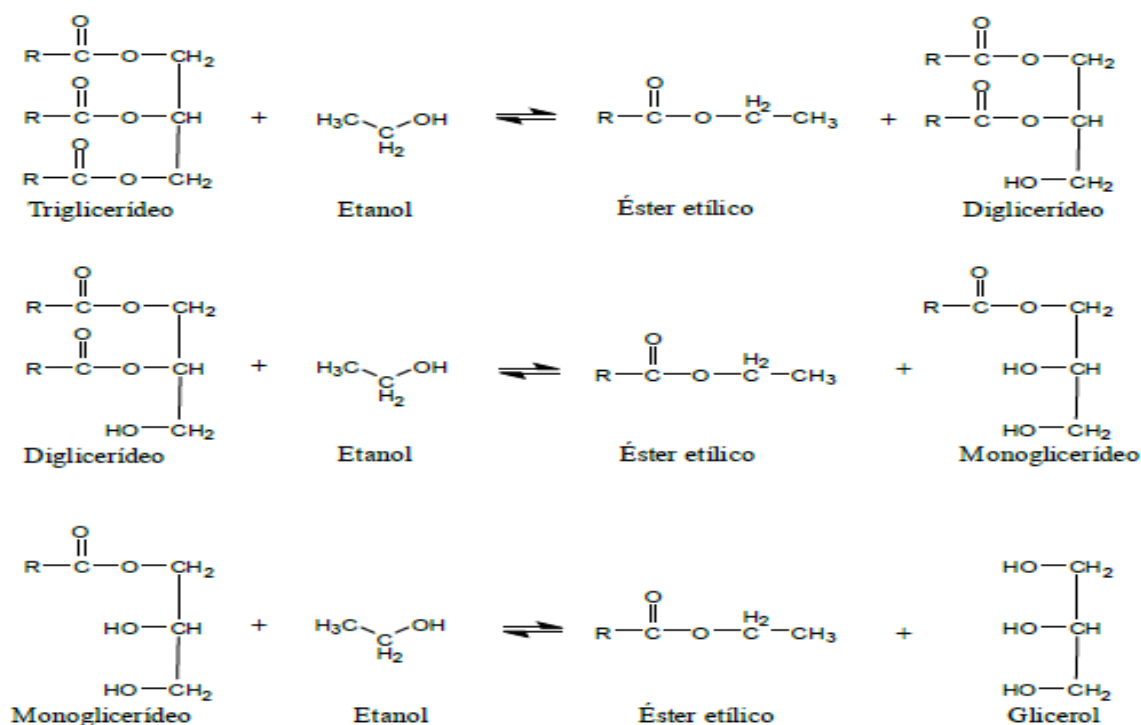


Fonte: MACHADO, 2013.

Basicamente, nesse processo, um mol de triacilglicerol reage com três mols de álcool, na presença de um catalisador que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático. O metanol em meio alcalino homogêneo é o processo mais utilizado para a transesterificação de óleos vegetais (RAMOS *et al.*, 2011).

Machado (2013) afirma que a reação de transesterificação não ocorre em apenas uma etapa como demonstra a Fig. 4, mas sim numa série de reações consecutivas (Fig. 5) onde há a formação de compostos intermediários (diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos). A conversão de um monoglicerídeo é considerada a fase mais lenta da reação.

Figura 5 - Etapas intermediárias da reação de transesterificação.



Fonte: MACHADO, 2013.

Ao final da reação ocorrem duas fases, os ésteres e o glicerol como coproduto. As duas fases podem ser facilmente separadas por gravidade (assentamento das fases) ou centrifugação (KNOTHE e RAZON, 2017). A transesterificação é um processo relativamente simples e utilizado com o objetivo de diminuir a viscosidade dos óleos vegetais assim, as propriedades físicas e mecânicas melhorem significativamente, ou seja, o produto formado possui características próximas ao diesel proveniente do petróleo, sendo assim, não se necessita uma modificação dos motores que utilizam esse combustível.

A estequiometria para a reação é de 3:1 (álcool:lipídio). Como a reação de transesterificação é reversível, faz-se necessário um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio na direção da formação dos produtos (KNOTHE e RAZON, 2017).

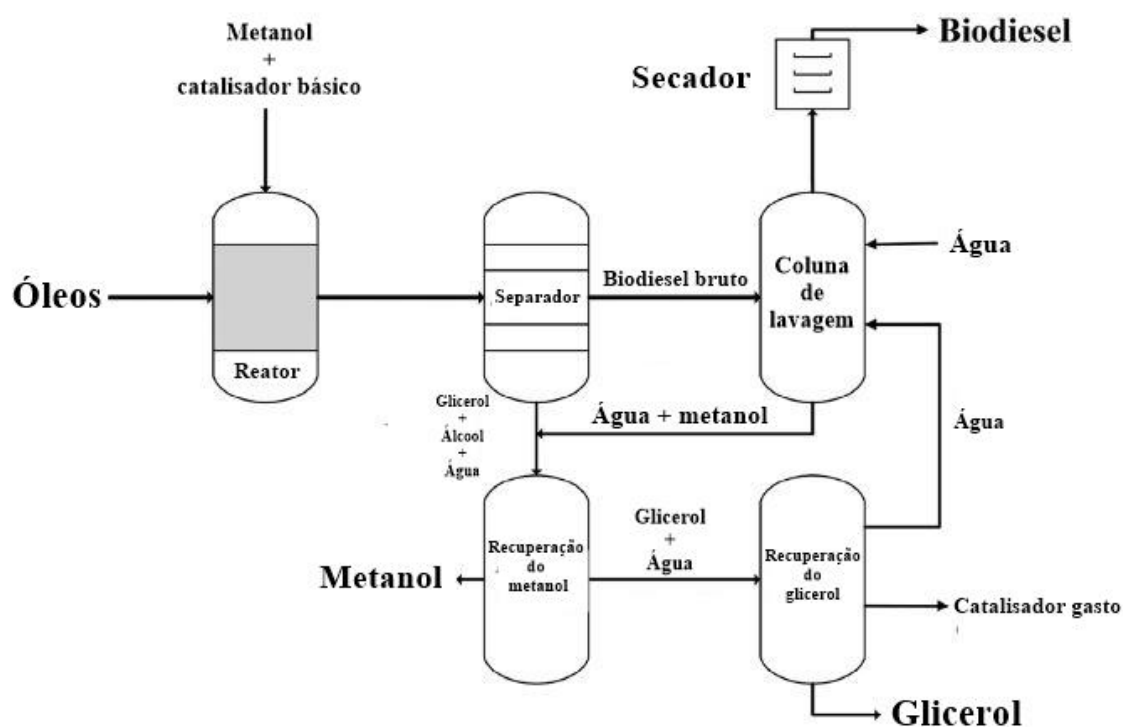
A transesterificação é a tecnologia predominante no mundo e a rota tecnológica de transesterificação metílica, na qual uma mistura de óleos vegetais ou sebo animal com metanol, associada a um catalisador, produz o combustível. A opção pelo metanol, principalmente em outros países, se deu pelo alto custo do etanol (SEBRAE, 2007).

Na transesterificação pode ser empregada uma grande variedade de catalisadores através de diferentes rotas tecnológicas. Os catalisadores podem ser: bases inorgânicas, ácidos

minerais, enzimas lipolíticas-lipases, resinas de troca iônica e zeólitas, entre outros (MACHADO, 2013).

No Brasil, a transesterificação é a realidade em curso das usinas em funcionamento em território nacional, mesmo apresentando algumas questões técnicas a superar, em especial para a rota etílica. O etanol pode ser produzido de forma renovável, diferente do metanol, além da menor toxicidade, destacando a questão ambiental. A Fig. 6 mostra um fluxograma básico da produção do biodiesel que é comumente utilizada nas usinas produtoras utilizando metanol.

Figura 6 - Rota industrial de produção do biodiesel.



Fonte: Adaptado de KNOTHE e RAZON, 2017.

O rendimento e a qualidade da conversão dos triacilgliceróis em ésteres no processo de transesterificação vai depender fortemente de alguns parâmetros que estão sendo estudados em escala global, para poder encontrar metodologias cada vez mais otimizadas e viáveis de produção, dentre eles: tempo de reação, temperatura, agitação, razão molar álcool:óleo adequada, tipo e %wt de catalisador utilizado, entre outros.

O tipo de catalisador utilizado é um dos fatores de extrema importância e se destaca fortemente no cenário das pesquisas relacionadas ao processo de produção do biodiesel.

Apesar da catálise homogênea ser amplamente utilizada na produção global, o crescimento de produções científicas acerca dos catalisadores heterogêneos merece destaque.

3.2.2.1 Transesterificação por catálise homogênea

O método mais amplamente utilizado para a produção de biodiesel consiste no processo de transesterificação homogênea utilizando hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH) como catalisadores. A vantagem deste processo está relacionada a uma conversão elevada de triglicerídeos em ésteres metílicos/etílicos, em condições brandas de reação e com tempo de reação relativamente baixos (COLOMBO, 2013). Se diz homogênea pois o catalisador está na fase líquida, assim como os reagentes envolvidos no processo (matéria-prima e álcool).

Esse processo possui muitas vantagens de reação (por esse motivo é a forma majoritariamente utilizada), porém, a qualidade dos produtos e os custos de produção são os principais obstáculos para a produção industrial. Essa técnica envolve algumas etapas posteriores de purificação para garantir a qualidade dos produtos, tendo em vista a difícil separação do catalisador (COLOMBO, 2013).

Algumas limitações encontradas no uso do catalisador homogêneo são: a geração de águas residuárias, a inviabilidade da reutilização do catalisador, a incorporação de impurezas no produto desejado, o que demanda de mais processos de purificação (BOEY, MANIAM e HAMID, 2011).

3.2.2.2 Transesterificação por catálise heterogênea

Boey, Maniam e Hamid (2011) afirmam que nos anos recentes os pesquisadores têm mudado o foco dos catalisadores homogêneos para a catálise heterogênea justificando essa mudança pelo fato da transesterificação homogênea requerer mais energia e custos para a separação do produto final.

Na catálise heterogênea, a princípio, os catalisadores não são consumidos ou dissolvidos no meio reacional e assim podem ser facilmente separados dos produtos. Como consequência disso, proporcionam a redução de impurezas presentes no produto diminuindo o custo de separação final do produto (VAZ, 2015). Segundo Zabeti, Daud e Aroua (2009), há muita diversidade se tratando de catalisadores sólidos. Podem ser utilizados hidróxidos de

metais, complexos metálicos e óxidos metálicos. Os mais utilizados são: óxido de estrôncio (SrO), óxidos de bário (BaO), óxido de magnésio (MgO) e óxido de cálcio (CaO).

Ao contrário dos catalisadores homogêneos, os catalisadores heterogêneos são ambientalmente estáveis. No entanto, é necessária uma alta razão molar álcool:óleo, maiores quantidades (%wt) de catalisador e altas temperaturas e pressão ao utilizar catalisador heterogêneo (ZABETI, DAUD e AROUA, 2009).

A eficiência da conversão via transesterificação heterogênea depende da atividade do catalisador utilizado. Colombo (2013) afirma que há três tipos de catalisadores sólidos inorgânicos que podem ser utilizados: caráter ácido, caráter básico ou caráter bifuncional (ácido-básico). Em geral, os básicos são mais ativos que os ácidos, visto que requerem tempos de reação mais curtos e temperaturas relativamente mais baixas. Por outro lado, os catalisadores ácidos possuem algumas vantagens em relação aos básicos como: a reação é menos afetada pela presença de água e de AGL.

Como já visto, a presença de substâncias indesejáveis podem afetar a produção do biodiesel. A água faz com que o triglicerídeo seja hidrolisado. Aumentando a quantidade de AGL e a presença desses na matéria-prima pode vir a ocasionar a formação de sabões. Assim o rendimento da reação é reduzido e o catalisador é consumido na reação de saponificação.

A saponificação apresenta-se como um problema no processo de obtenção do biodiesel, pois além do consumo dos hidróxidos ocasiona também uma maior emulsificação entre os ésteres e o glicerol, o que dificulta a separação através da decantação. Em alguns casos é necessário o pré-tratamento da matéria-prima (como é o caso dos óleos residuais de fritura), para se reduzir o teor de AGL e retirar a água presente e só assim, prosseguir com a transesterificação (DA SILVA, 2011).

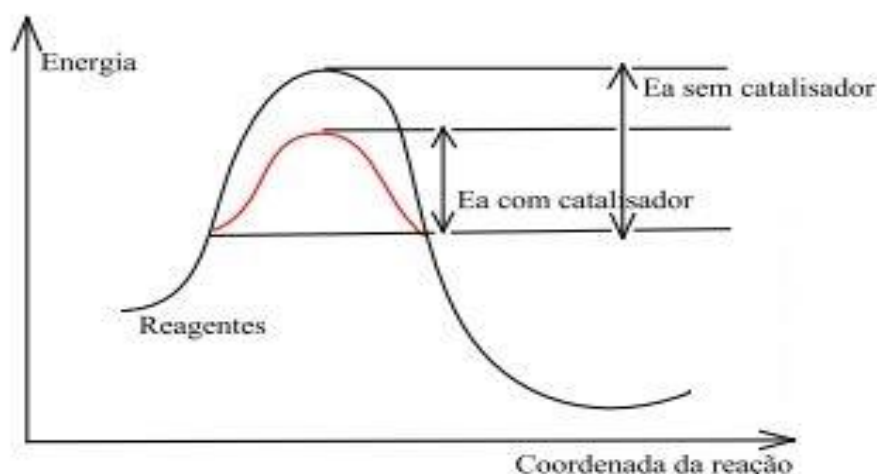
3.3 CATALISADORES

A catálise é um processo no qual a velocidade de uma reação é influenciada pela adição de uma substância química para diminuir a barreira de energia de ativação (E_a) alterando o mecanismo da reação e assim, fornecendo uma via alternativa com E_a menor que o convencional. Os catalisadores possuem uma função muito importante. Com a presença dessas substâncias, as reações podem ocorrer com uma maior velocidade e com temperaturas mais baixas (DIAS, FERREIRA e CUNHA, 2012).

ROSS (2019) preconiza que o catalisador participa da reação, formando intermediários que fornecem uma rota alternativa energeticamente mais favorável para o processo que está sendo catalisado, mas que o catalisador não é consumido pela reação.

A Fig. 7 traz uma comparação gráfica da velocidade de reação sem a utilização e com a utilização de um catalisador.

Figura 7 - Variação da energia de ativação da reação sem e com catalisador.



Fonte: DIAS, FERREIRA e CUNHA, 2012

No processo de produção do biodiesel, é de extrema importância a utilização de catalisadores. Estes podem ser divididos em alguns grupos, onde os principais são: catalisadores ácidos, catalisadores básicos e catalisadores enzimáticos.

3.3.1 Catalisadores ácidos

O mecanismo de transesterificação utilizando catalisadores ácidos apresenta vantagens como não sofrer interferência de água ou outras impurezas como sólidos presentes na matéria-prima, pois a presença do ácido protona a carbonila e deixa o sítio mais eletropositivo, o que favorece o ataque do álcool. Por outro lado, a reação ocorre de forma mais lenta se comparada com a catálise básica (DA SILVA, 2011).

RAMOS *et al.* (2011), afirmam que por não sofrer interferência de substâncias indesejáveis na matéria-prima, a transesterificação ácida possibilita o uso de matérias-primas de menor valor agregado no processo. Porém, requer condições de trabalho mais enérgicas em relação à alcoólise em meio alcalino. A reação deve ser conduzida com elevada razão molar (RM), não o bastante, as reações devem ser realizadas em temperaturas próximas da

temperatura de ebulição do álcool utilizado como agente de transesterificação. A cinética de reação também é menos favorecida, sendo comum o uso de pelo menos 3h de reação.

O processo geral pode ser deduzido da seguinte forma: o grupo carbonila do triacilglicerol é protonado, levando a formação de um carbocátion. Este sofre um ataque nucleofílico do álcool utilizado como reagente, levando a formação de um intermediário tetraédrico. Após o próton ser transferido, forma-se o diacilglicerol e uma molécula de éster graxo. As reações procedem até obter-se três moléculas de ésteres graxos e uma molécula de glicerol (RAMOS *et al.*, 2011).

De forma geral, as principais vantagens e limitações referentes aos catalisadores ácidos podem ser visualizados no Quadro 1.

Quadro 1 - Vantagens e limitações dos catalisadores ácidos.

Vantagens	Limitações
<ul style="list-style-type: none"> • Não é sensível à presença de AGL; 	<ul style="list-style-type: none"> • A síntese do catalisador é complicada, acarretando um maior custo;
<ul style="list-style-type: none"> • Método preferencial quando utilizado matéria-prima de má qualidade; 	<ul style="list-style-type: none"> • A temperatura de reação e a razão molar álcool:óleo são elevadas;
<ul style="list-style-type: none"> • Esterificação e transesterificação ocorrem simultaneamente; 	<ul style="list-style-type: none"> • O tempo de reação é elevado;
<ul style="list-style-type: none"> • Separação do catalisador e do produto é considerada fácil; 	<ul style="list-style-type: none"> • A lixiviação dos sítios do catalisador pode resultar na contaminação do produto.
<ul style="list-style-type: none"> • Alta possibilidade de regeneração e reuso do catalisador. 	

Fonte: Adaptado de MACHADO, 2013.

Os catalisadores ácidos mais utilizados nesse tipo de transesterificação são os ácidos de *Bronstëd-Lowry*, como os ácidos sulfúricos e sulfônicos (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 1998).

3.3.2 Catalisadores básicos

O processo de produção de biodiesel utilizando a catálise básica tem como característica ser mais rápido do que o processo por catálise ácida. Os catalisadores básicos homogêneos comumente usados são NaOH, KOH e seus alcóxidos. Na transesterificação conduzida por catálise básica, o catalisador é misturado ao álcool e, posteriormente adicionado ao óleo. Neste tipo de processo, são empregados reatores com agitação, os quais podem ser aquecidos ou não. (CHRISTOFF, 2006; DA SILVA, 2011; LIU *et al.*, 2008).

Quando os catalisadores como NaOH, KOH ou similares são utilizados, dissolvidos no álcool formam-se grupos de alcóxidos. Pequenas porções de água, produzida durante a reação podem ocasionar a formação de sabão durante o processo (COLOMBO, 2013; VAZ, 2015).

Os metais alcalino-terrosos têm sido o foco de muitas pesquisas devido a suas vantagens, como baixa atividade energética, ocorrendo sob condições operacionais leves, reutilização e alta resistência básica. A resistência básica dos óxidos de metais alcalinos segue a ordem BaO > SrO > CaO > MgO (JAMIL *et al.*, 2018)

Para Colombo (2011), existem vários óxidos metálicos estudados e descritos na literatura, destacando-se os óxidos de cálcio, magnésio, óxidos mistos e hidrocalcitas. O CaO é o mais estudado como um catalisador heterogêneo básico, devido a algumas características como tempo de vida alto, elevada atividade catalisadora e necessidade de condições de reação moderadas.

3.3.3 CaO como catalisador básico

Dentre os catalisadores pesquisados, o CaO mostra potencial nas reações de transesterificação. O catalisador pode ser reutilizado (com baixo custo), é barato (pode ser obtido a partir de resíduos), tem baixa solubilidade em metanol e não é corrosivo (BOEY, MANIAM e HAMID, 2011).

Uma das principais fontes de CaO é o calcário tendo vantagens de sua disponibilidade e baixo custo. Este catalisador pode ser preparado a partir de resíduos constituídos de carbonato de cálcio, tais como conchas de moluscos e casca de ovo (COLOMBO, 2013). Geralmente quando se utiliza o CaO como catalisador a preocupação está voltada aos aspectos econômicos e o seu desempenho catalítico é descrito em vários artigos publicados na literatura. As propriedades do CaO estão destacadas na Tab. 1.

Tabela 1- Propriedades do CaO.

Item	Descrição
Nome químico	Óxido de cálcio
Fórmula química	CaO
Nome comum	Cal, calvário, cal virgem, cal queimado, etc.
Densidade (g/cm ³)	3,40
Ponto de fusão (°C)	2572
Ponto de ebulição (°C)	2850
Calor de formação (kcal/mol)	151,90
Calor de hidratação (kcal/mol)	15,1
Aplicações	Forração de fornos, fundição de metais, fabricação de vidros, fertilizantes, desidratante, argamassa, fabricação de papel e celulose, entre outras.

Fonte: Adaptado de BOEY, MANIAM e HAMID, 2011.

As pesquisas mostram que o CaO é um potencial catalisador sólido na transesterificação de triglicerídeos em ésteres metílicos. Ao contrário de muitos outros catalisadores, o CaO pode ser preparado de forma bem simplificada (BOEY, MANIAM e HAMID, 2011). Algumas das limitações na literatura são estudos referentes a transesterificação de triglicerídeos em ésteres etílicos, assunto de interesse do presente trabalho.

Para aumentar a resistência básica e os sítios ativos do CaO é necessário diminuir o tamanho das partículas (JAMIL *et al.*, 2018). Outra questão é que o CaO é rapidamente hidratado e carbonatado no ar atmosférico. Tendo em vista essa limitação, o catalisador precisa ser calcinado em altas temperaturas. Além disso, há uma diminuição significativa na atividade do catalisador ao longo do tempo após a calcinação devido ao envenenamento/contaminação de CaO com água e CO₂ (ZABETI, DAUD e AROUA, 2009).

3.3.4 Catalisadores enzimáticos

A produção de biodiesel via catálise enzimática tem sido considerada uma rota ecologicamente correta e eficiente. O processo tem várias vantagens, incluindo conversão de matéria-prima de baixa qualidade (alto teor de AGL) e menor consumo de energia. No

entanto, este tipo de catálise não tem sido utilizado em escala industrial devido ao seu alto custo, que é superior à catálise básica homogênea (FONSECA *et al.*, 2019).

Entretanto, a produção de biodiesel por via enzimática tem potencial para superar os problemas da catálise alcalina. Além de as enzimas serem biodegradáveis, não há a formação de sabões no processo, o glicerol pode ser facilmente recuperado sem tratamento complexo, o consumo de energia no processo é menor (a temperatura de reação é mais baixa), há uma drástica redução na quantidade de efluentes e, além disso, as enzimas podem ser recuperadas e reutilizadas (SALUM, 2011).

No caso do biodiesel, sabe-se que, para a produção com elevados rendimentos do mesmo através da catálise enzimática, vários fatores possuem papel importante no processo, tais como o tipo do álcool utilizado, a fonte lipídica, a razão molar entre a fonte lipídica e o álcool, a temperatura, o tipo de solvente orgânico (se utilizado), a quantidade de água e a fonte de lipase (DE SOUZA *et al.*, 2013).

A separação e purificação do biodiesel produzido enzimaticamente é simples por causa da ausência de subprodutos de sabão. Além disso, os biocatalisadores são conhecidos por serem aplicáveis à produção de biodiesel a partir de matérias-primas não comestíveis contendo alta quantidade de AGL (AVHAD e MARCHETTI, 2019).

Assim, os estudos que vêm sendo realizados com o intuito de viabilizar a produção do biodiesel utilizando enzimas como catalisadores são promissores e podem levar à produção de um biodiesel ainda mais "verde" (SALUM, 2011).

3.4 MATÉRIAS-PRIMAS

Entre as principais fontes de triacilgliceróis para a obtenção do biodiesel estão os óleos vegetais, as gorduras animais e os óleos residuais advindos da fritura de alimentos. Os triglicerídeos estão entre os principais componentes destes, porém pode haver outros componentes minoritários como AGL, água, esteróis e outras impurezas dependendo da matéria-prima (RAMOS *et al.*, 2011). Atabani *et al.* (2012) localizaram na literatura mais de 350 espécies de plantas com potencial de utilização para produção de biodiesel.

Os óleos se destacam mais que as gorduras como fontes para a obtenção do biodiesel, entre eles, os óleos de soja, girassol, canola, palma, milho (SEBRAE, 2007).

Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares que se diferenciam pela quantidade de carbonos e também pela presença e número de insaturações, ou ainda, pela presença de grupos funcionais na cadeia carbônica. Óleos e gorduras podem ser distintos pelas suas

propriedades físicas a temperatura ambiente, onde as gorduras são sólidas e os óleos são líquidos (DA SILVA, 2011).

A Tab. 2 traz informações referentes à composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais encontrados na literatura utilizados na produção do biodiesel.

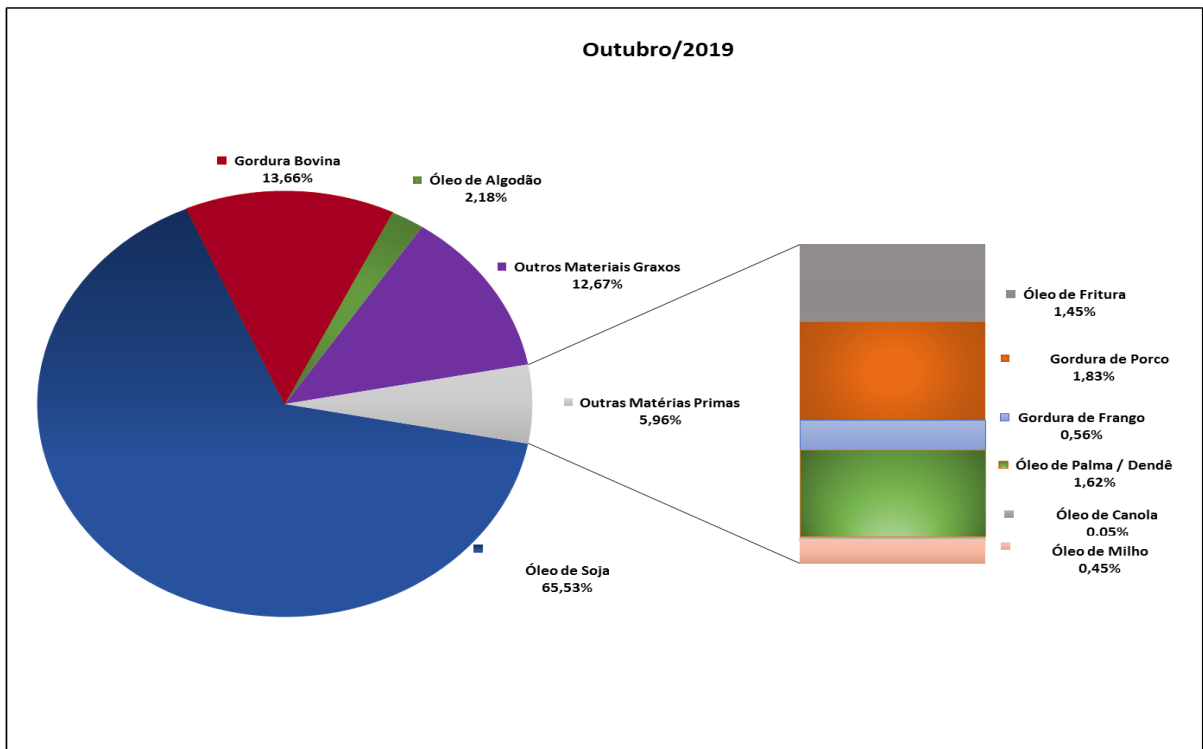
Tabela 2 - Composição química (%) dos ácidos graxos de diversos tipos de óleos vegetais.

Ácido Graxo		Óleo Vegetal						
		Soja	Milho	Algodão	Oliva	Amendoim	Palma	Girassol
C12:0	Láurico	0,1	-	-	-	-	-	-
C14:0	Mirístico	0,2	0,2	0,8	0,0	0,0	0,9	0,1
C16:0	Palmítico	11,0	13,0	27,3	10,2	12,5	43,7	5,5
C16:1	Palmitoléico	0,2	0,0	0,8	0,7	0,0	0,1	0,1
C17:0	Heptadecanóico	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
C18:0	Esteárico	4,2	2,5	2,0	2,5	2,5	4,5	4,7
C18:1	Oléico	21,8	30,5	18,3	78,1	37,9	39,8	19,5
C18:2	Linoléico	53,3	52,1	50,5	7,1	41,3	10,5	68,5
C18:3	Linolênico	7,5	1,0	0,0	0,6	0,3	0,3	0,1
C20:0	Araquídico	0,3	0,5	0,3	0,5	0,5	0,2	0,3
C20:1	Gadoléico	0,2	0,2	0,0	0,3	0,7	0,0	0,1
C22:0	Behênico	0,5	0,0	0,0	0,0	2,5	0,0	0,9
C22:1	Erúcido	0,3	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0
C24:0	Lignocérico	0,4	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	0,2

Fonte: Adaptada de RAMOS *et al.*, 2011

O Brasil é um país que possui uma extensa área geográfica e climas tropicais e subtropicais, o que favorece uma diversidade muito ampla de cultivos oleaginosos fundamentais na produção de matérias-primas para a produção do biodiesel. Se destacam em território nacional o algodão, o amendoim, o dendê, o girassol, a mamona e a oleaginosa mais utilizada, a soja (SEBRAE, 2007). A Fig. 8 traz um levantamento das matérias-primas mais utilizadas no Brasil no ano de 2018.

Figura 8 - Matérias-primas utilizadas em usinas brasileiras de biodiesel 2019.



Fonte: ANP, 2019.

Como visto, a matéria-prima mais abundante para a produção do biodiesel no Brasil é o óleo de soja, porém ações governamentais estão incentivando o uso de outras matérias-primas como a mamona e a palma nas regiões semi-áridas nordestinas, para que não haja a predominância de uma cultura apenas (DA SILVA, 2011). Assim sendo, cada oleaginosa depende da região na qual é cultivada e segundo as condições de clima e de solo. Também apresentam características específicas de produtividade por hectare, percentagem de óleo obtida da amêndoa ou do grão, qualidade da semente, tecnologias de cultivo e de processamento (SEBRAE, 2007). Na Fig. 9 é apresentada uma ilustração que mostra o predomínio de cultivos oleaginosos em cada região brasileira.

Figura 9 - Produção de oleaginosas no Brasil.



Fonte: Dib, 2010.

Para Dib (2010), empregar majoritariamente uma única matéria-prima (no caso o óleo de soja) num país com a diversidade do Brasil seria um grande equívoco. Uma das limitações do uso do óleo de soja como matéria-prima na produção do biodiesel é a concorrência com o ramo da alimentação.

Segundo Mofijur *et al.* (2013), aproximadamente 95% do biodiesel em escala mundial é produzido a partir de óleos comestíveis, porém a competitividade com o mercado alimentício acaba gerando um desequilíbrio global na demanda de mercado e oferta, causando redução das fontes e aumento dos custos dessas matérias-primas, sendo assim necessário se investir na mudança de produção a partir de óleos não comestíveis.

Os óleos e gorduras dos animais possuem estruturas químicas semelhante às dos óleos oriundos de cultivos oleaginosos, sendo moléculas triglicéridicas de ácidos graxos. Se diferem na distribuição dos ácidos graxos combinados com o glicerol. Devido às semelhanças com os óleos vegetais, as gorduras animais também são passíveis de serem transformadas em biodiesel (TAPANES *et al.*, 2013). Entre as gorduras animais, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outros.

Uma alternativa viável para a produção de biodiesel e que vem sendo investigada na literatura é a reutilização de óleos e gorduras residuais. Este processo aproveita o óleo vegetal como combustível após a sua utilização na cadeia alimentar, resultando assim numa

destinação alternativa a um resíduo alimentício. Essa alternativa é economicamente e ambientalmente mais vantajosa que o biocombustível obtido a partir do óleo vegetal refinado por não competir com o ramo alimentício e aproveitar um resíduo que muitas vezes é descartado de forma incorreta no meio ambiente (DA SILVA, 2011).

Os óleos e gorduras residuais podem ser oriundos de lanchonetes e cozinhas industriais, empreendimentos onde há o processo de fritura de produtos alimentícios e águas residuais. Para Christoff (2006), a maior parte destes resíduos é descartado incorretamente na rede de esgotos. A pequena solubilidade dos óleos vegetais na água torna-se um fator negativo levando em conta a sua degradação em unidades de tratamento de despejos por processos biológicos e, quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público causam transtornos no tratamento da água, tendo isso em vista, destinar esse resíduo para a produção de biodiesel seria uma alternativa ambientalmente viável.

O processo de fritura pode ser definido como o aquecimento do óleo em uma faixa de temperaturas entre 160 e 220 °C na presença de ar (DIB, 2010). Durante o processo de fritura, as propriedades físico-químicas dos óleos são alteradas, como: (CVENGROS e CVENGROSOVÁ, 2004):

- Aumento da viscosidade e calor específico;
- Diminuição do número de iodo;
- Mudança na tensão superficial;
- Mudança na cor;
- Aumento da acidez devido à formação de AGL;
- Odor desagradável;
- Aumento da tendência do óleo de formar espuma.

Apesar de haver muitas vantagens na utilização do óleo residual (OR) na produção do biodiesel algumas limitações também podem ser encontradas. Impurezas podem ser encontradas no ORF oriundas do processo de cocção dos alimentos (DA SILVA, 2011). É necessário então aplicar metodologias de pré-tratamento da matéria-prima. Um procedimento simples e recomendado é a filtração do OR para remover as impurezas sólidas contidas no óleo. Também é recomendada uma secagem do óleo para remover traços de água.

Para Machado (2013), a presença de água e AGL além de diminuir a eficiência da conversão, também torna a separação do glicerol e a purificação do biodiesel mais onerosas.

A presença de AGL que reflete diretamente no índice de acidez da matéria-prima pode ser ignorada na catálise básica quando o teor de AGL for menor que 1% em uma amostra.

Quando a matéria-prima apresentar AGL na faixa de 1 e 6% e está isenta de água, os catalisadores alcalinos também podem ser utilizados, apesar da pequena quantidade de sabão que será formada no processo (GERPEN *et al.*, 2004).

3.5 ESCOLHA DO ÁLCOOL

O biodiesel pode ser sintetizado utilizando diferentes tipos de álcoois como o metanol, o etanol e o butanol. Quando se utiliza o etanol, observa-se uma baixa velocidade de reação em comparação com o metanol. Essa baixa taxa de reação pode ser devida a baixa reatividade dos íons etóxidos comparados com os metóxidos. Com o aumento do número de carbono do íon óxido causa a diminuição da nucleofilicidade, o que fornece uma maior taxa de reação quando se utiliza o metanol (JAMIL *et al.*, 2018).

Enquanto isso, o butanol também é usado para a produção de biodiesel, mas, como é menos polar em comparação com os álcoois de cadeia curta, como metanol e etanol, torna-se completamente miscível com óleos e dificulta a separação do produto (JAMIL *et al.*, 2018).

O metanol é o álcool predominantemente utilizado em todo o mundo para a produção do biodiesel. A razão para sua utilização é que na maioria dos países cuja produção do biodiesel é bastante desenvolvida, seu custo é bastante baixo (DIB, 2010). Já no Brasil, o etanol é um insumo promissor para o país (KNOTHE *et al.*, 2006).

O etanol apresenta algumas vantagens e desvantagens em relação ao metanol, como mostrado no Quadro 2.

Quadro 2 - Vantagens e limitações do etanol para a produção de biodiesel.

Vantagens	Desvantagens
Produção alcooleiras no Brasil já consolidada;	Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação;
Produz biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubricidade, se comparado ao biodiesel metílico;	Possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos;
Se for feito a partir de biomassa produz um combustível 100 % renovável;	Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca 1/4 do volume dos equipamentos para rota etílica, para mesma produtividade e qualidade;
Não é tão tóxico como o metanol;	Dependendo do preço da matéria prima, o custo do biodiesel etílico pode ser até 100 % maiores.
Menor risco de incêndios.	

Fonte: Adaptada de Dib, 2010.

Em conclusão, o metanol é preferido em relação a outros álcoois de cadeia curta para transesterificação devido à fácil separação do produto, maior taxa de reação e biodiesel de melhor qualidade (JAMIL *et al.*, 2018). Porém no Brasil, a viabilização de estudos voltados a rota etílica é favorável, devido a abundância de produção do etanol.

3.6 ESTADO DA ARTE

Para Saurabh *et al.* (2017), foi obtido um rendimento de biodiesel de 84% utilizando óleo de soja refinado, com %wt de catalisador (CaO) de 3%, razão molar de metanol:óleo de 10:1, com temperatura de 50 °C. De igual modo, apenas modificando a matéria-prima utilizada para ORF e a %wt de catalisador para 1%, obteve-se rendimento de 88%

Já para Piker (2016), que utilizou o CaO proveniente de cascas de ovos de galinha calcinados, o rendimento obtido foi de 97% pela transesterificação de ORF com metanol (razão molar 6:1 metanol:óleo) e 5,8%wt de catalisador (porcentagem em relação ao peso da matéria-prima). O ORF foi usado sem qualquer pré-tratamento de esterificação.

Liu *et al.* (2008) estudou a transesterificação do óleo de soja utilizando CaO como catalisador heterogêneo. As condições operacionais utilizadas pelos autores consistiram:

proporção molar de metanol em relação ao óleo de 12:1, 8%wt de CaO como catalisador em relação a massa de óleo e temperatura de reação de 65 °C. Com estes parâmetros, a conversão foi de 95% em 3 h de reação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 OBTENÇÃO E PREPARO DOS MATERIAIS

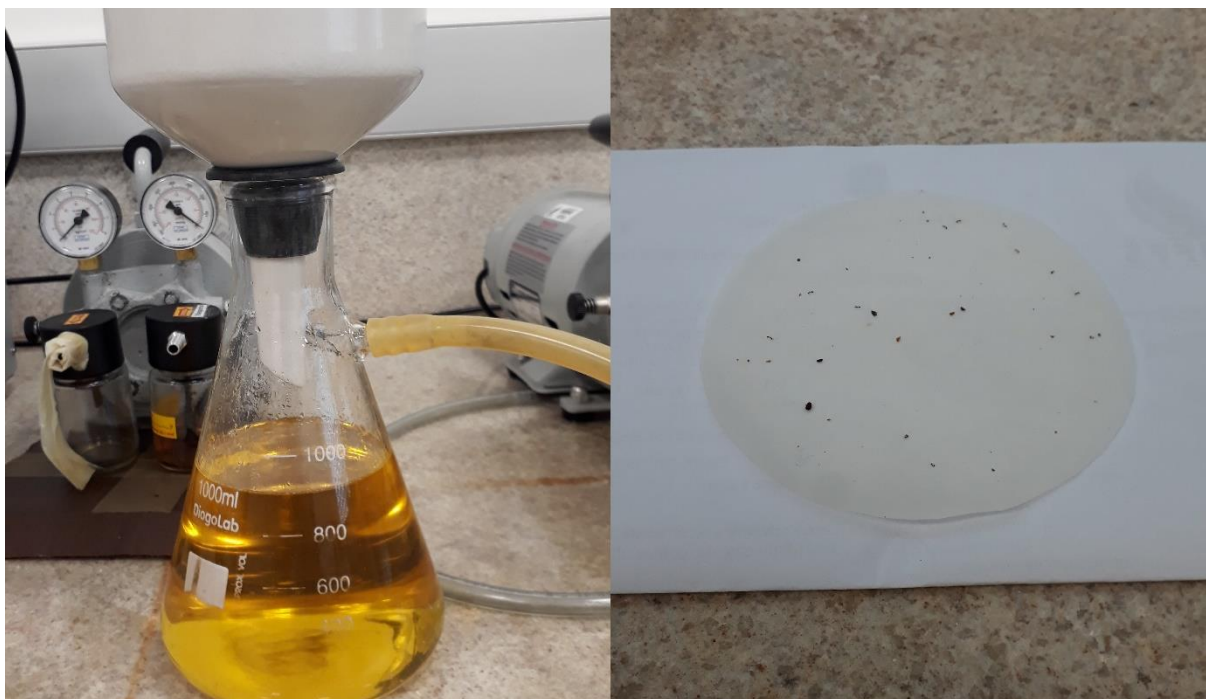
4.1.1 Óleo de soja residual de fritura

O óleo residual de fritura (ORF) utilizado neste trabalho foi obtido em uma residência do município de Cerro Largo/RS e coletada em uma garrafa PET de 2 L. Foi coletado aproximadamente 1 L, o qual continha algumas impurezas visíveis, apontando a necessidade de um processo de pré-tratamento para poder ser utilizado nas reações de transesterificação.

As partículas sólidas em suspensão foram removidas utilizando filtração a vácuo (Fig. 10) com papel filtro faixa branca (retenção de partículas 4-7 μm) e posteriormente o óleo foi levado para uma estufa para secagem, a uma temperatura de 120 °C por 1h30min para a remoção de traços de água no óleo. Logo após, a matéria-prima foi transferida para um béquer de 2 L e coberta por plástico-filme e papel-alumínio e armazenado em armário.

Ainda, como reagente do processo de transesterificação, foi utilizado etanol 99wt%.

Figura 10 - Processo de filtração a vácuo do ORF.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

4.1.2 Catalisador (CaO)

O CaO (grau de pureza de 95%) utilizado nas reações foi pré-tratado para evitar contaminações com CO₂ e água. Primeiramente, foi levado a uma estufa de secagem a uma temperatura de 120 °C por, aproximadamente, 12h. Após esse período, foi transferido para um forno mufla, para calcinação e ativação como catalisador a 550 °C por cerca de 5h30min.

4.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Com base na literatura consultada, os principais parâmetros que interferem no processo de transesterificação são: percentual mássico do catalisador (%wt) em relação ao óleo, razão molar (RM) álcool:óleo, temperatura e tempo reacional. Esses fatores influenciam fortemente no rendimento e também nos custos do processo.

Com isso, para se delimitar uma base de experimentos foi adotado um delineamento experimental Box-Behnken. Box e Behnken, em 1960, propuseram alguns projetos de três níveis para ajustar superfícies de respostas. Os desenhos são formados a partir da combinação de um fatorial 2ⁿ com desenhos de blocos incompletos. Os projetos geralmente são eficientes em relação ao número de experimentos necessários e são rotativos ou quase rotativos (MONTGOMERY, 2012).

Para realização dos experimentos deste trabalho, a quantidade de catalisador empregada foi fixada em 5wt% em relação à massa de óleo. Os demais parâmetros investigados (razão molar álcool:óleo, temperatura e tempo) podem ser observados na Tab. 3.

Tabela 3 -Valores experimentais e níveis das variáveis.

Variáveis	Valores e níveis		
	Nível baixo (-1)	Nível central (0)	Nível alto (1)
Razão Molar álcool:óleo (X1)	21:1	24:1	27:1
Temperatura (°C) (X2)	60	75	90
Tempo (h) (X3)	2	4	6

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A Tab. 4 mostra um delineamento Box-Behnken padrão de três variáveis com os níveis codificados e decodificados. O -1 indica nível baixo, o 0 indica nível central e o 1 indica nível alto.

Tabela 4 - Delineamento Box-Behnken de três variáveis.

Experimento	X1	X2	X3
1	-1 (21:1)	-1 (60 °C)	0 (4 h)
2	-1 (21:1)	1 (90 °C)	0 (4 h)
3	1 (27:1)	-1 (60 °C)	0 (4 h)
4	1 (27:1)	1 (90 °C)	0 (4 h)
5	-1 (21:1)	0 (75 °C)	-1 (2 h)
6	-1 (21:1)	0 (75 °C)	1 (6 h)
7	1 (27:1)	0 (75 °C)	-1 (2 h)
8	1 (27:1)	0 (75 °C)	1 (6 h)
9	0 (24:1)	-1 (60 °C)	-1 (2 h)
10	0 (24:1)	-1 (60 °C)	1 (6 h)
11	0 (24:1)	1 (90 °C)	-1 (2 h)
12	0 (24:1)	1 (90 °C)	1 (6 h)
13	0 (24:1)	0 (75 °C)	0 (4 h)

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

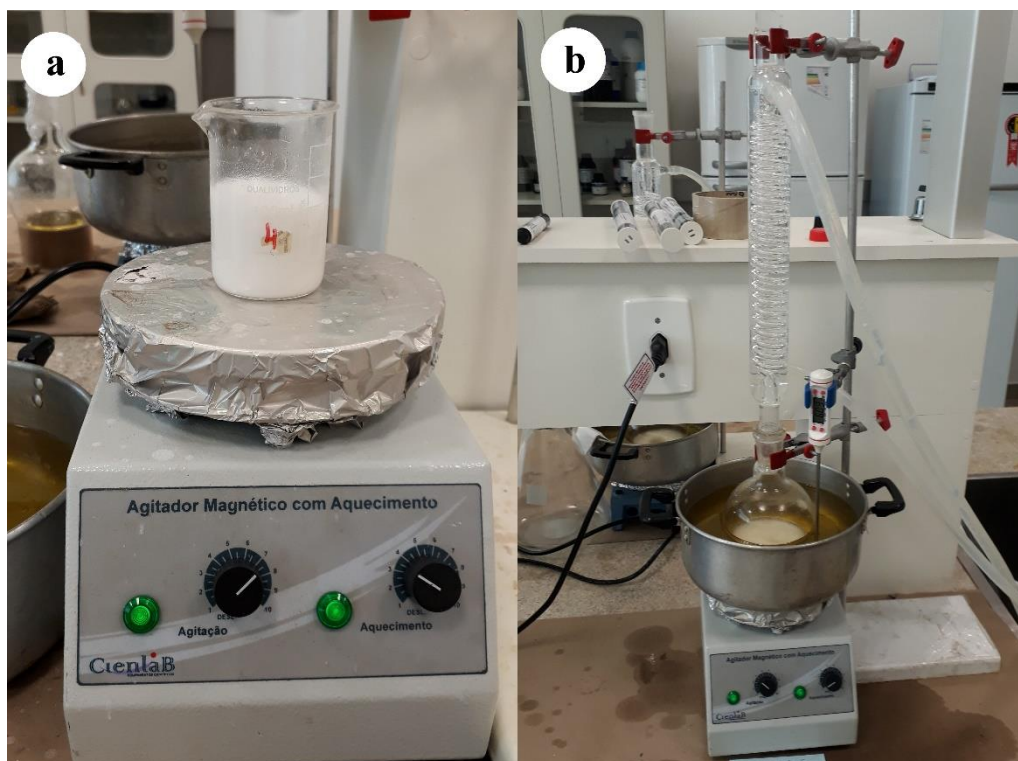
O experimento 13 é considerado o ponto central do delineamento. Para esse ponto foram realizadas triplicatas.

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As reações de transesterificação foram conduzidas em balão de fundo redondo de 500 mL onde adicionou-se 30 g de ORF previamente tratado. Separadamente, em um béquer de 100 mL, misturou-se o etanol anidro P.A. (grau de pureza de 99,8%) de acordo com as condições estabelecidas no planejamento experimental e uma quantidade fixa de catalisador em relação ao peso do óleo de 5%. Essa mistura foi homogeneizada em uma chapa com agitação magnética (Fig. 11a) e posteriormente adicionada ao balão contendo o óleo. O reator foi montado sobre uma chapa aquecedora com agitação magnética e imerso em banho de óleo para se atingir as temperaturas desejadas de acordo com o delineamento. Utilizou-se um sistema de refluxo para que se evitasse perda do etanol durante a condução das reações. A

temperatura do banho de óleo foi controlada durante todas as reações com o auxílio de um termopar tipo K e serviu como referência para os experimentos. Na Fig. 11b é possível visualizar o sistema reacional.

Figura 11 - Etapas do procedimento experimental. Mistura de álcool e catalisador (a) e sistema reacional utilizado (b).



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

4.4 METODOLOGIAS ANALÍTICAS

4.4.1 Índice de acidez

Os índices de acidez do ORF sem tratamento e do ORF tratado foram determinados com base numa metodologia adaptada da norma ABNT 14448.

Em um erlenmeyer de 125 mL dissolveu-se 2 g das amostras de ORF em uma solução de éter etílico-álcool (2:1). Adicionou-se 4 gotas do indicador fenolftaleína (1%). Titulou-se a amostra com solução padrão de NaOH (0,01 M) até o aparecimento de uma coloração rósea persistente por mais de 30 segundos. Registrou-se o volume de NaOH gasto para neutralizar a solução. Os resultados numéricos foram obtidos através da Equação 1. As análises foram realizadas em triplicata e o resultado expresso em função da média e do desvio padrão.

$$IA = \frac{V \times N \times fc \times 56,11}{m} \quad (1)$$

Onde: IA: índice de acidez ($\text{mg KOH.g}_{\text{óleo}}^{-1}$)

N: normalidade da solução titulante (0,01M)

V: Volume gasto da solução titulante (mL)

fc: fator de correção da solução titulante

m: massa da amostra (g)

4.4.2 Densidade

A densidade (ρ) foi determinada em temperatura ambiente (25 °C). Pesou-se as massas (m) do óleo residual bruto e do óleo residual tratado em uma balança analítica, utilizando um balão volumétrico de 10 mL de acordo com a Eq. 2. As determinações foram feitas em triplicata:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2)$$

4.4.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e determinação do rendimento

A análise dos produtos realizada em CLAE foi direcionada segundo uma metodologia adaptada de Di Nicola *et al.* (2008).

O método de análise consistiu na injeção de 20 μL das amostras em uma coluna cromatográfica C18 de fase reversa de 250 mm a 45 °C utilizando um detector UV-Vis 205 nm. A eluição foi feita em forma de gradiente a uma vazão de 1 mL.min^{-1} de acordo com a Tab. 5.

Tabela 5 - Método cromatográfico em gradiente.

Tempo (min)	Fase móvel A	Fase móvel B
	Acetonitrila:Metanol 4:1	n-Hexano:Isopropanol 8:5
0,01	100%	0%
5,20	90%	10%
16,00	34%	66%
20,00	34%	66%
22,00	100%	0%
22,01	100%	0%

Fonte: Adaptada de LENZ *et al.* (2019)

Através de um padrão de lipídios do ácido oleico (Supelco 1787-1AMP), que está presente no óleo de soja, preparou-se quatro curvas de calibração distintas. A solução padrão apresentava 10 mg de monooleína, 10 mg de 1,2-dioleína, 10 mg de 1,3-dioleína e 10 mg de trioleína. Preparou-se uma solução referência de 2000 ppm de cada um dos componentes, dissolvida em fase móvel B (n-Hexano:Isopropanol 8:5 v/v), a partir da qual se preparou amostras com concentrações na faixa entre 2 e 750 ppm. As amostras contendo os ésteres etílicos foram preparadas em fase móvel B, da mesma forma que os componentes referenciais. Preparou-se as amostras com concentrações em torno de 5000 mg amostra.L de solvente⁻¹.

As concentrações dos acilgliceróis foram determinadas pelo método de integração dos picos encontrados em determinados tempos de retenção (Quadro 3), com base nos cromatogramas dos padrões preparados.

Quadro 3 - Tempo de retenção dos componentes lipídicos.

Componente	Tempo de retenção (min)
Monooleína	4,4
Dioleínas	11,5 e 11,7
Trioleína	16,6

Fonte: Adaptado de LENZ *et al.* (2019)

Foram determinadas as concentrações dos quatro componentes em cada uma das amostras experimentais, além de uma amostra do óleo utilizado. O rendimento das amostras é baseado nas concentrações dos componentes em cada análise, tendo como referência a conversão dos triglicerídeos que estão presentes na amostra de óleo analisada, através de um balanço material das etapas da reação de transesterificação. Com a utilização de *software* de simulação numérica obteve-se o rendimento das reações.

4.5 MODELAGEM MATEMÁTICA E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Conceitualmente, um modelo matemático pode ser apresentado como uma representação de um sistema real. O ato da modelagem pode ser aplicado a um grande número de problemas das mais diversas áreas. Com base nisto, o uso de dados experimentais possui dois papéis de importância fundamental na construção de modelos matemáticos: a validação da teoria/modelo proposta e o ajuste do modelo.

4.5.1 Modelo de Superfície de Resposta

A partir dos dados experimentais, foi ajustado um modelo de superfície-resposta de segunda ordem (regressão linear múltipla) para descrever o rendimento em função das variáveis independentes. A regressão linear múltipla considera mais de um preditor (ou fator) que se relaciona ao conjunto de variáveis investigadas. O Quadro 4 apresenta a identificação genérica do modelo utilizado.

Quadro 4 - Forma genérica do modelo de regressão linear múltipla.

Forma funcional*	Parâmetros ajustados	Classificação	
		Quanto à natureza	Quanto ao ajuste dos parâmetros
$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i < j} \sum \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2$	$\beta_0, \beta_j, \beta_{ij}, \beta_{jj}$	Empírico	Linear

* Onde Y é o rendimento, x_i e x_j são as variáveis independentes e ε é o erro aleatório.

As variáveis independentes são as variáveis investigadas no delineamento experimental (temperatura, razão molar álcool:óleo e tempo).

A solução para os valores estimados das constantes do modelo foi realizada por regressão linear múltipla, de acordo com a Eq. 3.

$$\hat{\beta} = (X'X)^{-1} X'y \quad (3)$$

Onde $\hat{\beta}$ é o parâmetro estimado, X é a matriz dos regressores do modelo, X' é o vetor transposto da matriz dos regressores do modelo e y é o vetor dos resultados. A notação matricial para o modelo ajustado, no qual se obtém as estimativas para as variáveis de resposta é expresso pela Eq. 4:

$$\hat{y} = X\hat{\beta} \quad (4)$$

Onde \hat{y} representa os valores estimados para as variáveis de resposta. Todas as operações matriciais envolvidas nesta solução podem ser resolvidas por meio de *softwares* de simulação numérica.

Após o ajuste do modelo matemático, utilizou-se o coeficiente de determinação (R^2) como parâmetro indicativo da qualidade do ajuste dos dados. O R^2 revela dados do ajuste puramente. Ou seja, quanto mais próximo de 1, mais o modelo é capaz de prever os dados experimentais. Através da Eq. 5 é calculado o R^2 .

$$R^2 = 1 - \frac{RSS_{\text{mod}}}{SS_{\text{exp}}} \quad (5)$$

Onde:

$$RSS_{\text{mod}} = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (6)$$

$$SS_{\text{exp}} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2 \quad (7)$$

o RSS_{mod} é a soma dos quadrados dos resíduos entre os dados experimentais (y_i) e o modelo proposto/ajustado (\hat{y}_i); SS_{exp} é a soma dos quadrados dos desvios experimentais em relação à média experimental (\bar{y}_i). Os subíndices *mod* ou *exp* são às vezes utilizados para se referir, respectivamente, às concentrações previstas pelo modelo e aquela medida experimentalmente. A barra superior indica média dos dados.

4.5.2 Validação do modelo

No contexto da validação de modelos matemáticos, diversos testes estatísticos podem ser aplicados. Entre eles, primeiramente o teste de significância da regressão, que pode ser utilizado para verificar a usabilidade de determinado modelo.

4.4.2.1 Teste de significância da regressão

Realizou-se uma análise de variância (ANOVA) para comparar a variabilidade do modelo em relação à média, com o resíduo (erro) associado ao ajuste. Desta forma, inferiu-se os seguintes testes de hipótese:

- Hipótese nula: $H_0: \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \dots = \beta_k = 0$;
- Hipóteses alternativas: $H_1: \beta_j \neq 0$ (qualquer parâmetro “j”).

A rejeição da hipótese nula implica que pelo menos um dos parâmetros contribui significativamente para a descrição dos dados. O teste estatístico é baseado na distribuição F de probabilidades (distribuição de Fisher). Neste caso, rejeita-se a hipótese nula quando $F_0 > F_{\text{tab}}$.

4.4.2.2 Teste de significância dos parâmetros

Em relação aos parâmetros da regressão podemos testar hipóteses, ou seja, o modelo pode ser mais efetivo com a inclusão de alguns parâmetros, ou ainda, a retirada de algum outro pode não alterar significativamente o poder de predição do mesmo. Para testarmos um parâmetro j qualquer, podemos inferir o seguinte:

- Hipótese nula: $H_0 : \beta_j = 0$;
- Hipóteses alternativas: $H_1 : \beta_j \neq 0$.

O teste estatístico realizado foi através do cálculo do p-valor. O critério de rejeição de hipótese nula é quando $p_{\text{valor}} < 0,05$. No caso de a hipótese nula ser rejeitada, então o parâmetro é significativo e é mantido no modelo. Caso contrário, ele não é significativo e é descartado. Ou seja, é adotado um grau de confiança de 95% para decisão acerca do teste estatístico. O valor da probabilidade foi determinado por meio de *software* com funções estatísticas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ÍNDICE DE ACIDEZ E DENSIDADE

Durante a realização do procedimento adotado para obter o índice de acidez dos óleos anotou-se os dados referentes às massas de óleo (g) em cada amostra e o volume gasto de titulante (mL). Com base nesses dados, o índice de acidez foi calculado a partir da Eq. 1 e os valores obtidos indicados na Tab. 6.

Tabela 6 - Índice de acidez das amostras.

Amostra	Índice de acidez (mg de KOH.g de óleo ⁻¹)	
	ORF não tratado	ORF tratado
1	0,70	0,43
2	0,72	0,41
3	0,69	0,39

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A partir dos dados da Tab. 6, o valor médio para o IA do ORF antes dos processos de pré-tratamento foi de $(0,70 \pm 0,02)$ mg de KOH.g de óleo⁻¹ e, após os procedimentos de pré-tratamento foi de $(0,41 \pm 0,02)$ mg de KOH.g de óleo⁻¹.

Conforme os valores obtidos, os óleos analisados apresentaram baixos índices de acidez, ao qual podem estar relacionados com o estado de pouca degradação em que se encontravam. Também é notável que os processos de pré-tratamento aplicados ao ORF que foi coletado diminuíram em aproximadamente 56 % o índice de acidez, mesmo não sendo técnicas consideradas essencialmente redutoras da acidez, como a esterificação ácida, por exemplo.

Kouzu *et al.* (2008) testou em reações de transesterificação um ORF com índice de acidez de 5,1 mg de KOH.g de óleo⁻¹, considerado um índice alto, com metanol e CaO como catalisador. O rendimento obtido foi de 99% em 2 h de reação, porém parte do catalisador combinou-se com os AGL do óleo e houve a formação de sabão.

É importante realizar a medida do índice de acidez da matéria-prima que será usada no processo de transesterificação para que não haja a formação de sabão durante a reação, o que pode ocasionar a inviabilidade da reutilização do catalisador.

Com a finalidade de se investigar o efeito dos pré-tratamentos do óleo nas características do mesmo, a densidade relativa foi analisada para o ORF sem nenhum pré-tratamento e para o ORF após as etapas de pré-tratamento, assim como o IA. Para isso, mediu-se as massas de cada óleo através da metodologia adotada. Os dados encontrados foram utilizados na Eq. 2 para encontrar a densidade de cada amostra. Na Tab. 7 são apresentados os resultados encontrados.

Tabela 7 – Densidade das amostras de óleo.

Amostra	Tipo de óleo	
	ORF não tratado	ORF tratado
	Densidade (g.mL ⁻¹)	Densidade (g.mL ⁻¹)
1	0,912	0,908
2	0,913	0,909
3	0,913	0,907

Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

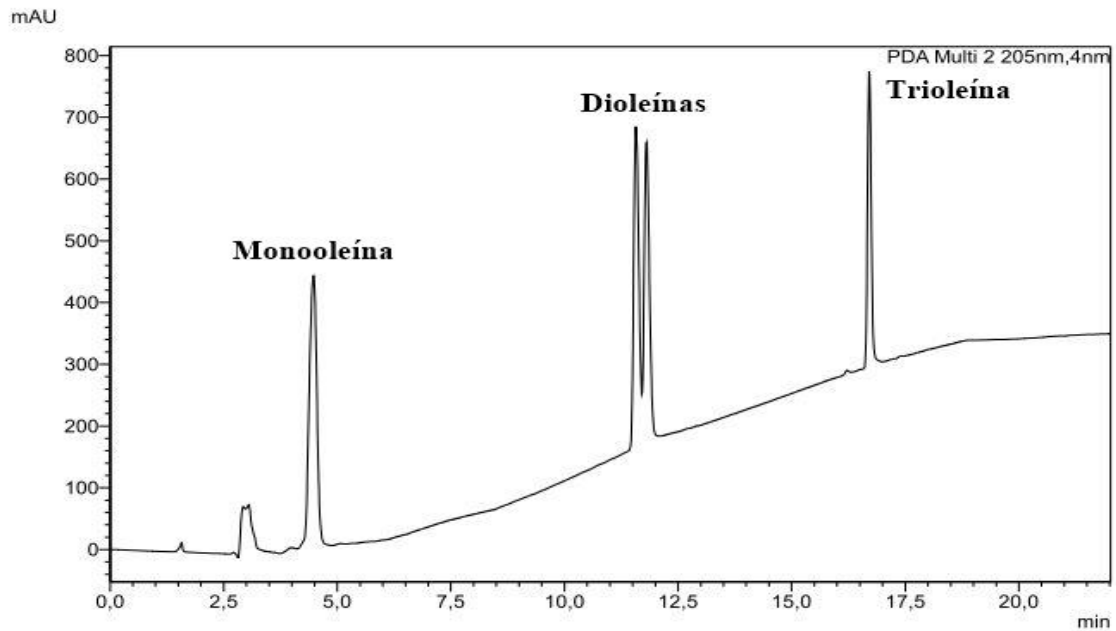
O valor médio da densidade para o ORF sem tratamento foi de $(0,913 \pm 0,000577)$ g.mL⁻¹ e para o ORF tratado o valor médio encontrado foi de $(0,908 \pm 0,001)$ g.mL⁻¹.

Com base nos valores obtidos é possível concluir que os procedimentos de pré-tratamento não influenciaram significativamente na densidade do óleo, havendo uma pequena redução apenas. A densidade do ORF se assemelha com o óleo de soja refinado, que gira em torno de 0,916 e 0,922 g.mL⁻¹, de acordo com ANVISA.

5.2 ANÁLISE EM CLAE E DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO

Com base na metodologia adotada para analisar a composição da fase contendo os ésteres etílicos, alguns cromatogramas foram obtidos. A Fig. 12 apresenta o cromatograma do padrão de 750 ppm onde é possível visualizar os picos nos tempos de retenção definidos.

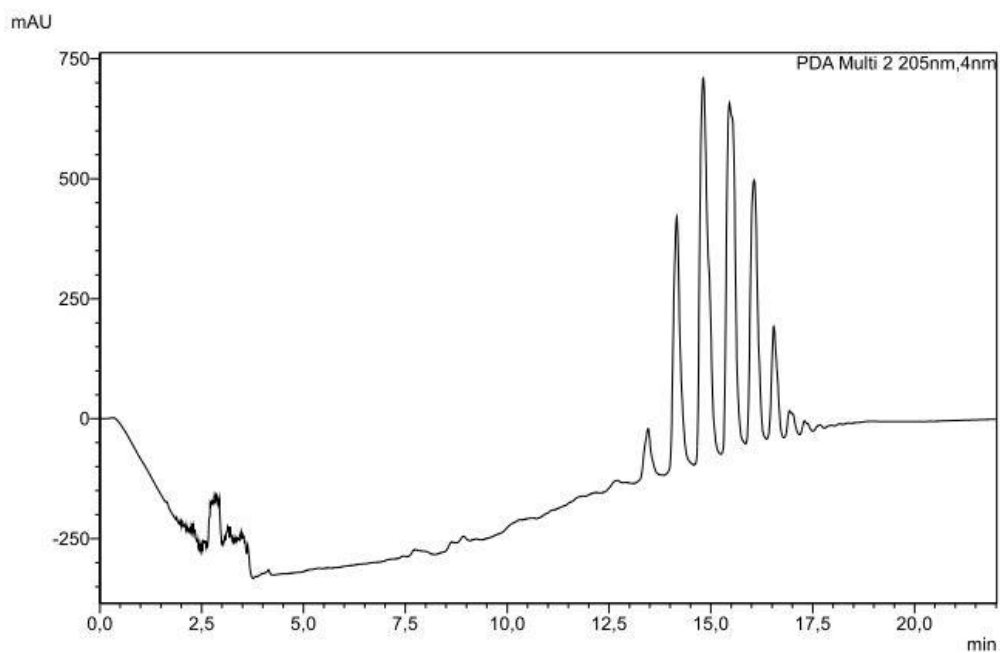
Figura 12 - Cromatograma do padrão de 750 ppm.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Os experimentos foram analisados e os cromatogramas foram obtidos. O cromatograma do óleo é apresentado na Fig. 13, onde é possível ver a predominância dos triglicerídeos na amostra.

Figura 13 - Cromatograma da amostra de ORF.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Através de um *software* de simulação numérica, baseando-se na integração das áreas dos picos dos cromatogramas experimentais nos tempos de retenção definidos previamente foi possível a obtenção do rendimento das reações, mostradas na Tab. 8 abaixo.

Tabela 8 - Rendimentos obtidos para os experimentos realizados.

N	Variáveis			Variáveis Codificadas			Rendimento
	x1	x2	x3	x1	x2	x3	Experimental (%)
1	60	21:1	4	-1	-1	0	6,63
2	90	21:1	4	1	-1	0	66,8
3	60	27:1	4	-1	1	0	46,3
4	90	27:1	4	1	1	0	16,5
5	60	24:1	2	-1	0	-1	8,90
6	90	24:1	2	1	0	-1	27,1
7	60	24:1	6	-1	0	1	53,7
8	90	24:1	6	1	0	1	79,7
9	75	21:1	2	0	-1	-1	27,8
10	75	27:1	2	0	1	-1	11,1
11	75	21:1	6	0	-1	1	65,8
12	75	27:1	6	0	1	1	72,2
13	75	24:1	4	0	0	0	63,9*

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

* O rendimento do experimento 13 (ponto central) é o valor médio das triplicatas realizadas.

Os rendimentos obtidos nos experimentos ficaram numa faixa em torno de 6,63 e 79,7% o que mostra uma ampla gama de resultados obtidos para as condições estudadas. O menor rendimento (6,63%) foi obtido nas seguintes condições: 60 °C, RM=21:1 e 4 h de reação, o que pode estar relacionado com a baixa reatividade do etanol, necessitando-se de mais temperatura se comparado ao metanol. Já a maior eficiência de conversão encontrada (79,73%) foi alcançada nas seguintes condições: 90 °C, RM= 24:1 e 6 h de tempo reacional.

5.3 MODELAGEM MATEMÁTICA

5.3.1 Teste de significância da regressão

Os valores encontrados para F_0 e F_{tab} foram 106,68 e 8,788 respectivamente, antes do teste de significância dos parâmetros, de modo que se rejeitaria a hipótese nula. Após o teste de significância dos parâmetros, os novos valores de F_0 e F_{tab} foram 0,218 e 3,633, respectivamente. Dessa forma a hipótese nula não seria rejeitada e a regressão não seria validada. Resolveu-se então reincorporar o parâmetro de menor p-valor (β_3) que havia sido descartado. Calculou-se novamente os valores de F_0 e F_{tab} , encontrando respectivamente os valores de 3,038 e 3,688, ainda não podendo ser rejeitada a hipótese nula. Novamente buscou-se reincorporar o próximo parâmetro descartado de menor p-valor (β_4) e calculou-se novamente os valores de F_0 e F_{tab} , encontrando-se respectivamente, 9,618 e 3,866, dessa forma sendo possível a rejeição da hipótese nula. A rejeição da hipótese nula implica que pelo menos um dos parâmetros contribui significativamente e o modelo pode ser validado.

5.3.2 Teste de significância dos parâmetros e modelo final

Através da ANOVA foram determinados quais parâmetros dos modelos são significativos. A Tab. 9 abaixo apresenta a conclusão acerca da significância dos parâmetros.

Tabela 9 - Análise de variância (ANOVA) dos fatores e suas iterações.

Fatores	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	F-valor	p-valor	Decisão ¹
X_1	0,0696	1	2,5142	0,2537	0
X_2	0,0055	1	0,1994	0,6989	0
X_3	0,4831	1	17,4599	0,0528	1 ²
$X_1 \cdot X_2$	0,1010	1	3,6488	0,1963	1 ²
$X_1 \cdot X_3$	0,0007703	1	0,0278	0,8828	0
$X_2 \cdot X_3$	0,0066	1	0,2390	0,6733	0
X_1^2	1,1675	1	42,1971	0,0229	1
X_2^2	1,2255	1	44,2908	0,0218	1
X_3^2	1,4994	1	54,1813	0,0180	1
Erro experimental	0,0553	2	0	0	0

Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

¹ 1 – parâmetro significativo, 2 – parâmetro não significativo

² Os parâmetros foram considerados significativos mesmo tendo p-valor > 0,05 para poder validar o modelo.

Portanto, somente alguns parâmetros foram considerados significativos, além do parâmetro relativo ao efeito de ordem zero. O modelo final, considerando apenas estes efeitos é apresentado abaixo pela Eq. 6.

$$Y = 0,6394 + 0,2457x_3 - 0,2247x_1x_2 - 0,1588x_1^2 - 0,1401x_2^2 - 0,0571x_3^2 \quad (8)$$

O coeficiente de determinação para o modelo foi $R^2=0,89$.

5.3.3 Relações dos dados experimentais com o modelo

Com o objetivo de relacionar os resultados obtidos experimentalmente com os preditos pelo modelo validado é apresentada a Tab. 10.

Tabela 10 - Resultados experimentais e preditos pelo modelo.

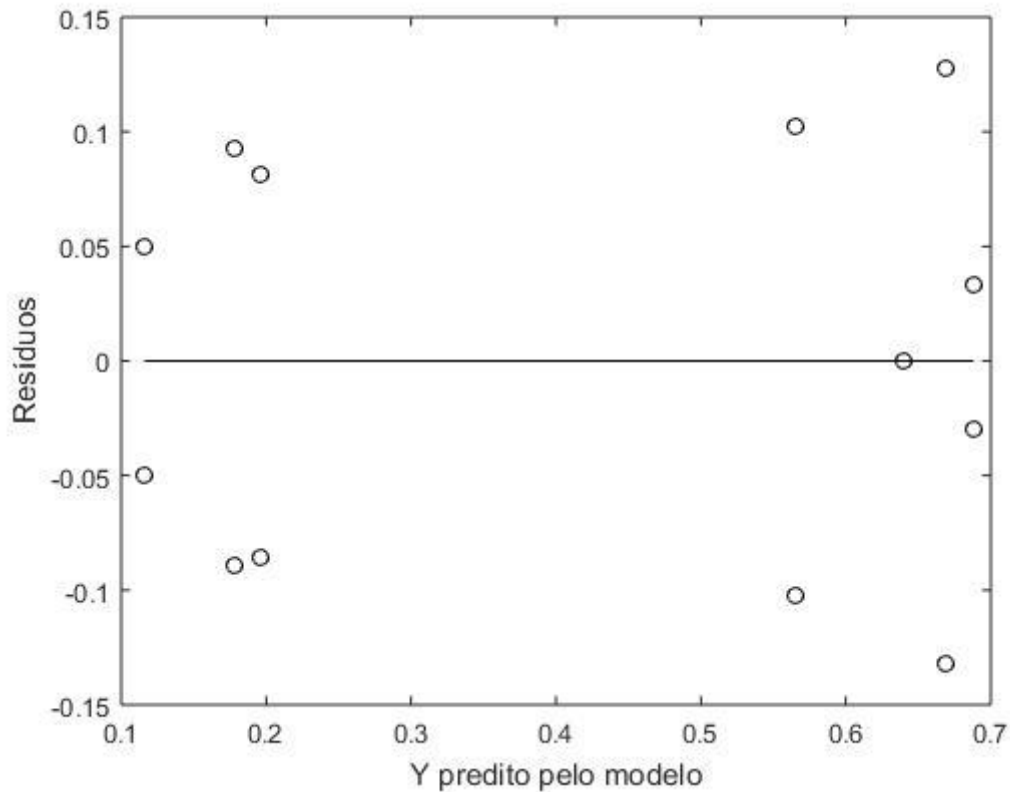
N	Rendimento experimental (%)	Rendimento predito pelo modelo ajustado (%)	Erro
1	6,63	11,6	-4,97
2	66,8	56,5	10,3
3	46,3	56,5	-10,2
4	16,5	11,6	4,90
5	8,90	17,8	8,90
6	27,1	17,8	9,30
7	53,7	66,9	-13,2
8	79,7	66,9	12,8
9	27,8	19,6	8,20
10	11,1	19,6	-8,50
11	65,8	68,8	-3,00
12	72,2	68,8	3,40
13	63,9*	63,4	0,00

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

A partir da Tab. 10 é possível concluir que o modelo apresenta um erro percentual máximo de -13,2%, o que pode ser justificado pelo seu coeficiente de determinação.

A Fig. 14 mostra a análise dos resíduos (erro) relacionados com o rendimento predito pelo modelo, onde é possível visualizar a forma aleatória de distribuição.

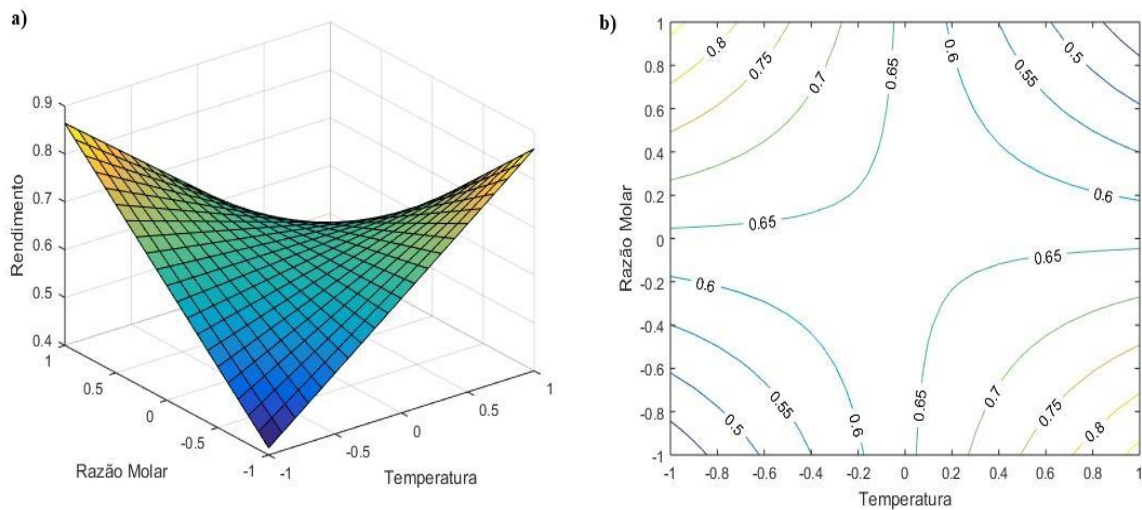
Figura 14 - Relação dos resíduos com o rendimento predito pelo modelo.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A Fig. 15a traz uma superfície de resposta que relaciona a RM álcool:óleo com a temperatura, fixando assim a variável tempo reacional no ponto central (4 h), onde é possível visualizar o rendimento predito em relação às duas variáveis que não foram fixadas, enquanto a Fig. 15b apresenta as curvas de nível dessa superfície. É possível visualizar pelo gráfico 3D que quanto maior o nível das variáveis estudadas, maior será o rendimento obtido, ou seja, em temperaturas próximas de 90 °C e RM álcool:óleo de 27:1.

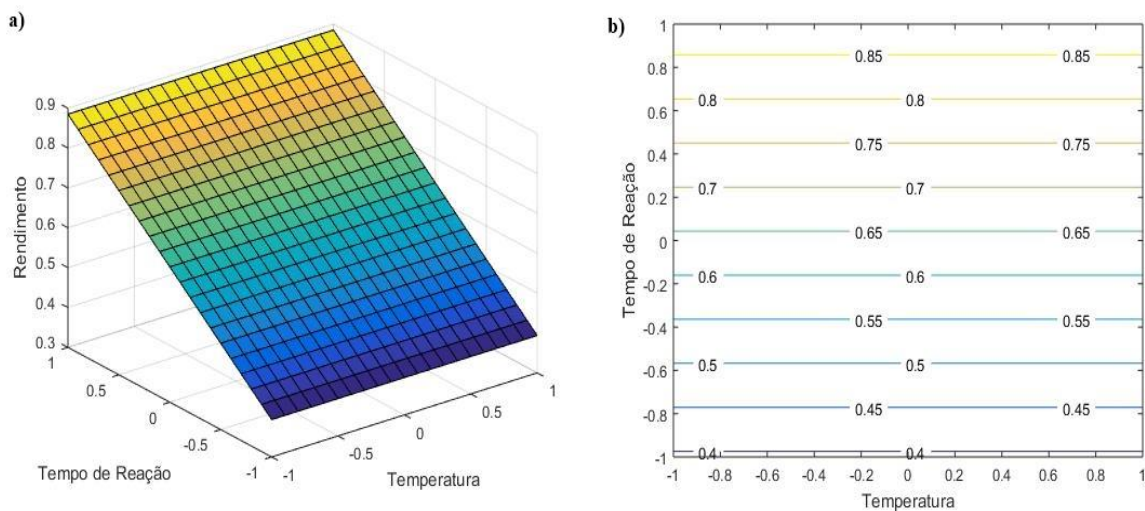
Figura 15 - Relação RM e temperatura através de (a) Superfície resposta e (b) Curvas de nível.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Já na Fig. 16a é apresentada uma superfície de resposta que relaciona o tempo reacional com a temperatura, tornando assim a RM álcool:óleo a variável fixa no ponto central (24:1), enquanto a Fig. 16b apresenta as curvas de nível dessa superfície.

Figura 16 - Relação tempo de reação e temperatura através de (a) Superfície resposta e (b) Curvas de nível.

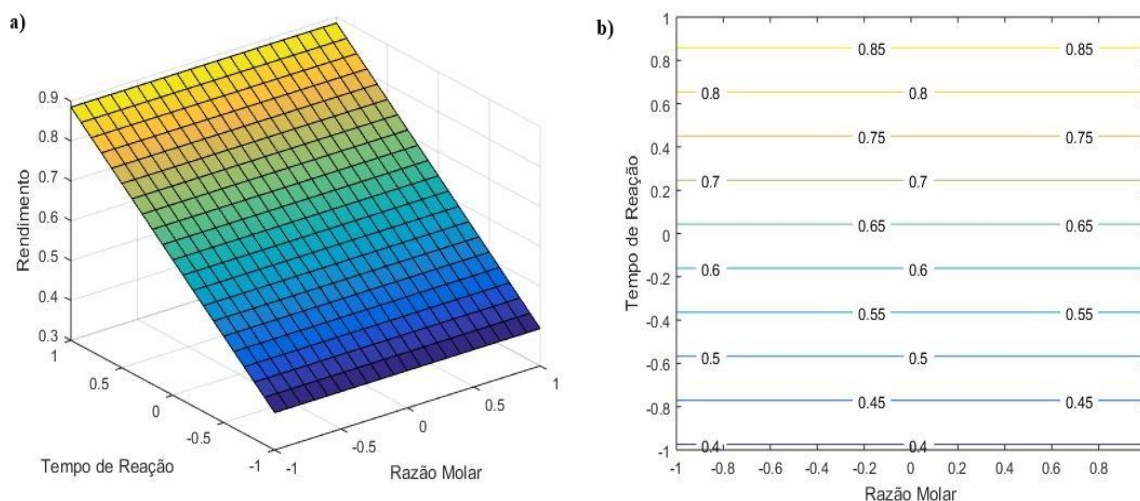


Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Nas figuras é possível visualizar que, quando a variável fixa é a RM álcool:óleo, o que mais influencia no rendimento é o tempo reacional. Quanto mais ao extremo estiver essa variável, maior será o rendimento.

Na Fig. 17a é apresentada uma superfície de resposta que relaciona o tempo reacional com a RM álcool:óleo, onde a variável fixa no ponto central é a temperatura (75%), enquanto a Fig. 17b apresenta as curvas de nível dessa superfície.

Figura 17 - Relação tempo de reação e RM através de (a) Superfície resposta e (b) Curvas de nível.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Quando se fixa a temperatura no ponto central, a variável que mais influencia no rendimento da reação continua sendo o tempo reacional, o que mostra a grande importância dessa variável no rendimento. Quanto mais alto o nível dessa variável (dentro da faixa de fatores estudados), mais satisfatória será a reação.

Com base no modelo predito, o rendimento máximo será de 82,8%, com as seguintes condições de operações: RM álcool:óleo 24:1, 75 °C durante 6 h, além de 5 %wt de catalisador em relação ao óleo, parâmetro que foi fixado.

6 CONCLUSÕES

A partir das reações de transesterificação realizadas infere-se que é viável a utilização do ORF como matéria-prima na produção do biodiesel, tendo em vista que esse material possui custo zero levando em consideração de que se trata de um resíduo. É importante também a realização de processos de caracterização da matéria-prima para se averiguar a necessidade da realização de etapas de pré-tratamento do mesmo, bem como a qualidade e o modo de produção do biodiesel.

O catalisador CaO mostrou-se um catalisador eficiente para a transesterificação etílica do ORF, onde se obteve um rendimento experimental máximo de 79,7%. É importante salientar que as etapas de pré-tratamento e ativação deste catalisador são muito importantes, tendo em vista que se não forem realizadas, o rendimento da reação pode ser afetado.

O estudo das variáveis da reação (temperatura, razão molar álcool:óleo e tempo reacional), através do delineamento experimental, foi de grande importância para as reações de transesterificação realizadas, em que, os maiores rendimentos encontrados estavam relacionados com as maiores temperaturas (90 °C) e maiores tempos de reação (6 h).

A partir dos resultados experimentais foi possível ajustar um modelo linear de segunda ordem, com uma considerável capacidade de predição ($R^2=0,89$), dentro do intervalo utilizado para os fatores. Com base no modelo validado, um rendimento máximo de 82,8% foi predito.

As pesquisas nas áreas dos combustíveis renováveis devem ser encorajadas e valorizadas por meio de políticas públicas e medidas governamentais que resultaria em uma maior capacidade de adaptação na matriz energética, visto que, os combustíveis fósseis além de não renováveis, causam diversos impactos ambientais.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. Resolução ANP Nº 45/2014. **Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional.**, Brasília, DF, 25 Ago. 2014.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. Biocombustíveis: Biodiesel. **Site da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.**, 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 29 Jun. 2019.
- ANVISA. RESOLUÇÃO Nº 482/1999. **Dispõe sobre regulamento técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais**, Brasília, DF, 23 Set. 1999.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14448: Óleos lubrificantes, produtos de petróleo e biodiesel - Determinação do número de acidez pelo método de titulação potenciométrica.** [S.l.]. 2013.
- ATABANI, A. E. et al. 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, Maio 2012.
- AVHAD, M.; MARCHETTI, J. Uses of Enzymes for Biodiesel. In: M, H. **Advanced Bioprocessing for Alternative Fuels, Biobased Chemicals, and Bioproducts.** [S.l.]: Woodhead Publishing, 2019. Cap. 7, p. 448.
- BOEY, P. L.; MANIAM, G. P.; HAMID, S. A. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p. 15-22, Mar. 2011.
- BRASIL. Lei Nº 11.097/2005. **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências.**, Brasília, DF, 13 Jan. 2005.
- BSBIOS ENERGIA RENOVÁVEL. A batalha do Biodiesel. **Notícias**, 2017. Disponível em: <https://www.bsbios.com/noticias/batalha-do-biodiesel/>. Acesso em: 19 Set. 2019.
- CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de Caso: Guaratuba, Litoral Paranaense.** Dissertação (Dissertação em Desenvolvimento de Tecnologia) - LACTEC E IEP. Curitiba, PR, p. 82. 2006.
- COLOMBO, K. **Produção de biodiesel por transesterificação com catálise heterogênea utilizando CaO como catalisador.** Dissertação (Dissertação em Engenharia Química) - FURB. Blumenau, p. 179. 2013.
- CVENGROS, J.; CVENGROSOVÁ, Z. Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids. **Biomass & Bioenergy**, v. 27, n. 2, p. 173-181, Ago. 2004.
- DA SILVA, T. A. R. **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das**

condições reacionais. Tese (Tese em Química) - UFG/UFMS/UFU. Uberlândia, MG, p. 152. 2011.

DE SOUZA, V. et al. Produção de biodiesel utilizando catalisador comercial enzimático e óleo residual usado em frituras. **2º Simpósio de Integração Científica e Tecnológica do Sul Catarinense – SICT-Sul**, Araranguá, 2013.

DI NICOLA, G. et al. Development and optimization of a method for analyzing biodiesel mixtures with non-aqueous reversed phase liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1190, n. 1-2, p. 120-126, Maio 2008.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma visão geral dos diferentes tipos de catálise em síntese orgânica. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 6, p. 840-871, Dez. 2012. ISSN 1984/6835.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um motor-gador.** (Dissertação em Engenharia Mecânica) - UNESP. Ilha Solteira, p. 144. 2010.

FONSECA, J. et al. Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. **Energy Conversion and Management**, v. 184, p. 205-218, Jan. 2019.

GERPEN, J. V. et al. **Biodiesel Production Technology.** [S.l.]: USA: National Renewable Energy Laboratory, 2004. 110 p. ISBN NREL/SR-510-36244.

HAJÉK, M. et al. Ethanolysis of rapeseed oil by KOH as homogeneous and as heterogeneous catalyst supported on alumina and CaO. **Energy**, v. 48, n. 1, p. 392-397, Dez. 2012.

JAMIL, F. et al. Current scenario of catalysts for biodiesel production: A critical review. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 34, n. 2, Fev. 2018.

KNOTHE, G. et al. **Manual do Biodiesel.** São Paulo: Blücher, 2006. 352 p.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel Fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36-59, Jan. 2017.

KOUZU, M. et al. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2798-2806, Set. 2008.

LENZ, D. L. G. et al. TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO SOJA CATALISADA POR Zr/CaO. **I Simpósio do Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis - PPGATS: Biodiversidade e sustentabilidade**, 2019. Disponível em: <https://ppgatsuffs.wixsite.com/simposio/anais>. Acesso em: 26 Nov. 2019.

LIU, X. et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, v. 87, n. 2, p. 216-221, Fev. 2008.

MACHADO, S. A. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (Acrocomia aculeata) pela rota etílica.** Dissertação (Dissertação em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena, SP, p. 135. 2013.

MOFIJUR, M. et al. Effect of biodiesel from various feedstocks on combustion characteristics, engine durability and materials compatibility: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 441-455, Dez. 2013.

- MONTGOMERY, D. C. Response surface methods and designs. In: MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 8^a. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012. Cap. 11, p. 730.
- PIKER, A. et al. A green and low-cost room temperature biodiesel production method from waste oil using egg shells as catalyst. **Fuel**, v. 182, p. 15, Out. 2016.
- RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, Out. 2011. ISSN 1984-6835.
- ROSS, R. H. Chapter 1: An Introduction to Heterogeneous Catalysis and Its Development Through the Centuries—Chemistry in Two Dimensions. In: ROSS, J. R. H. **Contemporary Catalysis: Fundamental and Current Applications**. 1^a. ed. Limerick, IRL: Elsevier, v. 1, 2019. Cap. 1, p. 3-38.
- SALUM, T. Catálise enzimática produz biodiesel mais verde. **biodieselbr**, 2011. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/catalise-enzimatica-biodiesel-verde-020311>. Acesso em: Maio 2019.
- SAURABH, J. et al. Intensification of Biodiesel production from soybean oil and waste cooking oil in the presence of heterogeneous catalyst using high speed homogenizer. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 39, p. 645-653, Nov. 2017.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 3, p. 199-210, Maio 1998.
- SEBRAE. **Biodiesel**. Brasília, DF, p. 68. 2007.
- TAPANES, N. C. et al. Biodiesel no Brasil: Matérias-primas e tecnologias de produção. **Acta Scientiae et Technicae**, v. 1, n. 1, Jun. 2013. ISSN 2317-8957.
- U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (EIA). International Energy Statistics, 2019. Disponível em: https://www.eia.gov/odata/embed/iframe.php?series_id=INTL.79-1-WORL-TBPD.A. Acesso em: 14 Set. 2019.
- UBRABIO. Percentual mínimo de biodiesel agora é 11%. O que isso significa? **Biodiesel**, 2019. Disponível em: <https://ubrablo.com.br/2019/08/07/percentual-minimo-de-biodiesel-agora-e-11-o-que-isso-significa/>. Acesso em: 19 Set. 2019.
- VAZ, L. M. O. **Produção de biodiesel utilizando óxido de cálcio e zirconato de sódio livre e suportado em materiais poliméricos**. Dissertação (Dissertação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, SP, p. 102. 2015.
- ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 770-777, Jun. 2009.