



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM AMBIENTE E TECNOLOGIAS
SUSTENTÁVEIS**

DJONATHAN LUIZ GIORDANI LENZ

**MODELAGEM CINÉTICA E TERMODINÂMICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE
ÓLEO DE SOJA DEGOMADO CATALISADA POR Zr/CaO**

**CERRO LARGO
2020**

DJONATHAN LUIZ GIORDANI LENZ

**MODELAGEM CINÉTICA E TERMODINÂMICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE
ÓLEO DE SOJA DEGOMADO CATALISADA POR Zr/CaO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ambiente e tecnologias Sustentáveis da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis.
Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Processos e Tecnologias.

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Liziara da Costa Cabrera

CERRO LARGO

2020

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Lenz, Djonathan Luiz Giordani
Modelagem Cinética e Termodinâmica da
Transesterificação de Óleo de Soja Degomado Catalisada
por Zr/CaO / Djonathan Luiz Giordani Lenz. -- 2020.
79 f.:il.

Orientador: Dr. Bruno München Wenzel.

Co-orientadora: Dr.^a Liziara da Costa Cabrera.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da
Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Ambiente e
Tecnologias Sustentáveis-PPGATS, Cerro Largo, RS , 2020.

1. Transesterificação de óleos vegetais. 2.
Etanolise. 3. Catálise heterogênea. 4. Metodologia de
Superfície-Resposta. 5. Modelagem cinética e
termodinâmica. I. Wenzel, Bruno München, orient. II.
Cabrera, Liziara da Costa, co-orient. III.
Universidade Federal da Fronteira Sul.
IV. Título.

DJONATHAN LUIZ GIORDANI LENZ

**MODELAGEM CINÉTICA E TERMODINÂMICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE
ÓLEO DE SOJA DEGOMADO CATALISADA POR Zr/CaO**

Dissertação de Mestrado, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis.

Área de Concentração: Monitoramento, Controle e Gestão Ambiental

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Processos e Tecnologias

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Liziara da Costa Cabrera

Esta Dissertação foi defendida e aprovada pela banca em: 17/03/2020

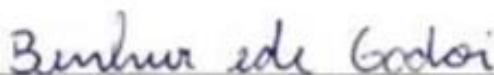
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Bruno München Wenzel (Orientador) – UFFS



Prof.^a Dr.^a Liziara da Costa Cabrera (Co-orientadora) – UFFS



Prof. Dr. Benhur de Godoi – UFFS



Prof. Dr. Marcelo Godinho - UCS

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Neivo e Morgani, e minha
irmã Djeniffer.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que me guiou ao longo da vida, não apenas na vida acadêmica, mas em todos os momentos, permitindo a realização deste trabalho, por ter me dado força e saúde para superar as dificuldades.

À minha família, em especial aos meus pais Neivo José Lenz e Morgani Giordani Lenz, pelo apoio e confiança incondicional, que trouxeram força e confiança para superar as adversidades.

Ao professor orientador Dr. Bruno München Wenzel pela parceria, apoio, amizade, confiança e empenho nas orientações prestadas.

À professora co-orientadora Dr^a. Liziara da Costa Cabrera pelo auxílio, disponibilidade e por compartilhar seu conhecimento.

Aos demais professores do PPGATS, pelos ensinamentos.

À equipe técnica de laboratórios da UFFS, em especial ao técnico Jonas Simon Dugatto, por todo o auxílio prestado no desenvolvimento das metodologias analíticas.

Aos meus amigos e colegas pela amizade, apoio e incentivo.

À Universidade Federal da Fronteira Sul, pela oportunidade de realização de meu mestrado, assim como pela disponibilização da infraestrutura e materiais para a realização da pesquisa.

À CAPES, pelo apoio financeiro através da concessão de bolsa durante parte do mestrado.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

RESUMO

O biodiesel apresenta-se como uma alternativa de menor impacto ambiental em relação ao diesel mineral. A incorporação de parcelas maiores de biodiesel ao diesel de origem fóssil representa uma significativa redução de emissão de poluentes atmosféricos. A aplicação de catálise heterogênea para reações de transesterificação tem como principal finalidade a redução de custos do processo, o que é favorecido pela maior facilidade de recuperação e potencial de reciclagem apresentada. A utilização de etanol como reagente apresenta vantagens como menor toxicidade e produção de um combustível com maior número de cetano e melhor lubrificidade, além de ter produção consolidada no Brasil. Uma revisão bibliográfica foi realizada investigando a aplicação de catalisadores heterogêneos para a transesterificação de óleo de soja. A pesquisa foi aplicada no banco de dados do Science Direct buscando artigos de pesquisa escritos em inglês, através das palavras-chave biodiesel AND transesterification and (“heterogeneous catalyst” OR “heterogeneous catalysis”) AND soybean oil, dentro do período de 2015 a 2019. Este trabalho apresenta uma investigação da utilização de óxido de cálcio impregnado com zircônio na produção de biodiesel a partir da transesterificação etílica de óleo de soja degomado. O catalisador foi preparado a partir de um método de impregnação úmida, contendo 15 wt % de Zr e calcinado a 700°C. As reações de transesterificação foram conduzidas em um reator em batelada com sistema de refluxo de etanol. Foram investigadas temperaturas entre 60°C e 90°C, quantidades de etanol em razão molar entre 15:1 e 27:1 em relação ao óleo e tempo de reação até 6h. As amostras obtidas foram filtradas para remoção do catalisador, o excesso de etanol foi evaporado e a mistura resultante foi centrifugada para separar a fase sobrenadante contendo biodiesel e acilgliceróis do glicerol. As amostras foram analisadas em HPLC-UV para quantificação dos acilgliceróis e determinação do rendimento. Para investigar os efeitos dos parâmetros reacionais, foi ajustado um modelo empírico linear de segunda ordem a partir de um delineamento experimental de Box-Behnken. Foi considerado um modelo cinético composto de três reações reversíveis consecutivas, em que para elevados valores de excesso de álcool, as reações podem ser descritas como de Pseudo primeira ordem na direção de formação dos produtos e de segunda ordem para a reação reversa. A partir das concentrações obtidas experimentalmente de acilgliceróis ao longo do tempo, para uma faixa de temperatura entre 60°C e 90°C foram ajustados 4 parâmetros para cada reação: A , E_a , ΔH^0 e ΔS^0 . Dentro da faixa de parâmetros avaliada, o rendimento apresenta correlação direta com a temperatura e o tempo de reação e correlação inversa com a RM. Foi possível descrever com precisão o processo a partir do modelo proposto.

Palavras-chave: Biodiesel. Etanol. Óleo degomado. Catálise heterogênea. Modelagem cinética e termodinâmica.

ABSTRACT

Biodiesel presents itself as an alternative with less environmental impact in relation to mineral diesel. The incorporation of larger portions of biodiesel into diesel of fossil origin represents a significant reduction in the emission of air pollutants. The application of heterogeneous catalysis to transesterification reactions has as main objective the reduction of process costs, which is favored by the greater ease of recovery and recycling potential presented. The use of ethanol as a reagent has advantages such as lower toxicity and production of a fuel with a higher cetane number and better lubricity, in addition to having consolidated production in Brazil. A bibliographic review was carried out investigating the application of heterogeneous catalysts for the transesterification of soybean oil. The research was applied in the database of Science Direct searching for research articles written in English, with the keywords biodiesel AND transesterification and (“heterogeneous catalyst” OR “heterogeneous catalysis”) AND soybean oil, within the period from 2015 to 2019. This work presents an investigation of the use of zirconium impregnated calcium oxide in the production of biodiesel from ethyl transesterification of degummed soybean oil. The catalyst was prepared using a wet impregnation method, containing 15 wt % of Zr and calcined at 700 ° C. The transesterification reactions were conducted in a batch reactor with an ethanol reflux system. Temperatures between 60°C and 90°C, quantities of ethanol in molar ratio between 15: 1 and 27: 1 in relation to oil, and reaction time up to 6h were investigated. The samples were filtered to remove the catalyst, the excess ethanol was evaporated and the resulting mixture was centrifuged to separate the upper layer containing biodiesel and acylglycerols from the glycerol. The samples were analyzed on HPLC-UV to quantify the acylglycerols and determine the yield. To investigate the effects of the reaction parameters, a second order linear empirical model was adjusted based on a Box-Behnken experimental design. It was considered a kinetic model composed of three consecutive reversible reactions, in which for high values of excess alcohol, the reactions can be described as Pseudo first order in the direction of product formation and second order for the reverse reaction. From the experimentally obtained concentrations of acylglycerols over time, for a 60°C – 90°C temperature range, 4 parameters were adjusted for each reaction: A , E_a , ΔH^0 e ΔS^0 . Within the range of parameters evaluated, the yield has a direct correlation with temperature and reaction time and an inverse correlation with MR. It was possible to accurately describe the process using a proposed model.

Key-words: Biodiesel. Ethanol. Degummed oil. Heterogeneous catalysis. Kinetic and thermodynamic modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em usinas brasileiras no mês de dezembro de 2019.....	15
Figura 2 – Artigos publicados ou aceitos para publicação entre 2015 e 2019, envolvendo a transesterificação de óleo de soja via catálise heterogênea.....	21
Figura 3 – Artigos publicados ou aceitos para publicação envolvendo a transesterificação de óleo de soja via catálise heterogênea entre 2015 e 2019 por país de realização do estudo.....	22
Figura 4 – Exemplos de cromatogramas dos padrões de acilgliceróis (a) 60 mg/L; (b) 300mg/L.....	45
Figura 5 – Exemplos de cromatogramas das corridas experimentais (a) Óleo de soja degomado; (b) T = 75 °C, RM = 21:1, t = 2h.	46
Figura 7 – (a) Resultados experimentais vs. Resultados preditos pelo modelo; (b) Resíduos vs. Resultados preditos pelo modelo.....	54
Figura 8 – Superfície de resposta correlacionando (a) razão molar EtOH:óleo e temperatura com o rendimento, com tempo de reação fixado em 4h; (b) tempo de reação e temperatura com o rendimento, com razão molar EtOH:óleo fixada em 21:1; (c) razão molar EtOH:óleo e tempo de reação com o rendimento, com temperatura de reação fixada em 75°C.	55
Figura 9 – Influência da razão molar no rendimento de reação. Temperatura fixa em 90°C e RM de 15:1, 21:1 e 27:1.	56
Figura 10 – Influência da temperatura no rendimento de reação. Razão molar fixa em 21:1 e temperaturas de 60°C, 75°C e 90°C.....	57
Figura 11 – Resultados experimentais e simulados para as concentrações de acilgliceróis ao longo do tempo. Condições de reação: RM = 21:1 e temperatura de (a) 60°C; (b) 75°C; (c) 90°C.	58
Figura 12 – Resultados experimentais e simulados para o rendimento de reação a partir do ajuste dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos.....	59
Figura 13 – Variação da Energia Livre de Gibbs em função da temperatura para as etapas envolvidas na reação de transesterificação.	60
Figura S1 – Curvas de calibração: (a) Monooleína, $t_R = 4,4$ min; (b) Trioleína, $t_R = 16,6$ min; (c) Dioleína, $t_R = 11,5$ min; (d) Dioleína, $t_R = 11,7$ min.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção de biodiesel de óleo de soja refinado a partir de catálise heterogênea	25
Tabela 2 – Produção de biodiesel de óleo de soja residual a partir de catálise heterogênea.	31
Tabela 3 – Testes de reutilização de catalisadores.....	33
Tabela 4 – Método cromatográfico para a quantificação de acilgliceróis	44
Tabela 5 – Delineamento experimental Box Behnken de 3 fatores.....	47
Tabela 6 – Resultados experimentais vs. resultados preditos pelo modelo.	52
Tabela 7 – Análise de variância (ANOVA) dos fatores e suas interações.....	53
Tabela 8 – Parâmetros cinéticos e termodinâmicos ajustados.....	59
Tabela S1 – Identificação dos componentes da solução padrão de acilgliceróis (Supelco 178-1AMP).....	62

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

\hat{y}	Rendimento predito pelo modelo de regressão linear
$\beta_{i,j}$	Parâmetros do modelo de regressão linear relacionados com os efeitos de segunda ordem
β_i	Parâmetros do modelo de regressão linear relacionados com os efeitos de primeira ordem
A	Constante pré-exponencial da equação de Arrhenius
AGL	Ácido graxo livre
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	American Oil Chemists' Society
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DAG	Diacilglicerol
E_a	Energia de ativação
ECN	“Equivalent Carbon Number” – Número de carbono efetivo
EDO	Equação diferencial ordinária
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
Eq.	Equação
EtOH	Etanol
FAEE	“Fatty acid ethyl ester” – Éster etílico de ácido graxo
FTIR	“Fourier-Transform Infrared Spectroscopy” - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
G	Glicerol
GC	“Gas chromatography” – Cromatografia gasosa
HPLC	“High-performance Liquid Chromatography” - Cromatógrafo líquido de alta eficiência
K	Constante cinética
K_c	Constante de equilíbrio
M	Massa
MAG	Monoacilglicerol
MM	Massa molar
MME	Ministério de Minas e Energia
N	Normalidade

PDA	“Photodiode array” – Arranjo de diodos
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
Q	Número de fatores do modelo de regressão linear
R	Constante dos gases
R ²	Coeficiente de determinação
Rend	Rendimento
RM	Razão molar álcool:óleo
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RSS _{mod}	Soma dos quadrados dos resíduos entre os dados experimentais e os preditos
RV	Razão volumétrica álcool:óleo
RWT	Razão em peso álcool:óleo
SS _{exp}	Soma dos quadrados dos desvios da média experimental
T	Temperatura
t	Tempo
TA	Temperatura ambiente
TAG	Triacilglicerol
tR	Tempo de retenção
US EPA	United States Environmental Protection Agency
UV-vis	Ultravioleta – visível
vs.	Versus
wt %	Percentual em peso
X	Variáveis independentes do modelo de regressão linear
ΔG°	Variação da energia livre de Gibbs
ΔH°	Variação da entalpia
ΔS°	Variação da entropia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS	16
1.1.1 Objetivo Geral	16
1.1.2 Objetivos Específicos	16
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	17
2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
RESUMO.....	18
ABSTRACT	19
2.1 INTRODUÇÃO	19
2.2 METODOLOGIA.....	20
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
2.3.1 Análises bibliométricas	21
2.3.2 Parâmetros reacionais.....	22
2.3.3 Quantificação do rendimento.....	23
2.3.4 Matérias-Primas	23
2.3.4.1 Óleo de soja refinado	23
2.3.4.2 Óleo de soja cru	30
2.3.4.3 Óleo de soja residual.....	30
2.3.5 Recuperação de catalisadores	32
2.3.6 Aplicação de processos sonoquímicos.....	35
2.3.7 Aplicações em reatores contínuos	36
2.4 CONCLUSÃO.....	37
3 TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO DE SOJA DEGOMADO CATALISADA POR Zr/CaO.....	39
RESUMO.....	39
ABSTRACT	40
3.1 INTRODUÇÃO	40
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.2.1 Reagentes e materiais.....	42
3.2.2 Preparo do catalisador	43
3.2.3 Determinação do índice de acidez do óleo.....	43

3.2.4 Reações de transesterificação	43
3.2.5 Quantificação de acilgliceróis e do rendimento da reação	44
3.2.6 Metodologia de Superfície Resposta.....	47
3.2.7 Análise dos efeitos dos parâmetros	48
3.2.8 Modelagem cinética e termodinâmica	48
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
3.3.1 Índice de acidez do óleo.....	50
3.3.2 Delineamento e rendimentos experimentais	51
3.3.3 Modelo de Regressão Linear Múltipla	52
3.3.4 Efeitos dos parâmetros experimentais	54
3.3.5 Ajuste do Modelo.....	57
3.3.6 Parâmetros cinéticos e termodinâmicos.....	59
3.4 CONCLUSÃO.....	61
MATERIAL SUPLEMENTAR.....	62
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.....	64
REFERÊNCIAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel apresenta-se como uma alternativa renovável e de menor impacto ambiental em relação ao diesel mineral, tanto para utilização em direta, quanto em misturas (DEMIRBAS, 2007; PINTO et al., 2005). A incorporação de parcelas maiores de biodiesel ao diesel de origem fóssil representa uma significativa redução de emissão de poluentes atmosféricos, como material particulado (CHEUNG et al., 2009), monóxido de carbono e hidrocarbonetos totais (WANG et al., 2000; YU et al., 2014), além de aumentar a taxa de oxidação da fuligem, o que facilita a regeneração dos filtros de partículas nos motores diesel (BOEHMAN; SONG; ALAM, 2005). Também há um reflexo na questão da saúde pública. Quanto maior a parcela de biodiesel incorporada ao diesel derivado de petróleo, menor é a emissão de poluentes tóxicos com efeitos locais (ANDRÉ; VORMITTAG; SALVDIVA, 2017; GUIMARÃES, 2004).

No Brasil, em 2004 foi lançado o PNPB, através do Decreto nº 5.297 de 6 de dezembro de 2004. O objetivo inicial do programa era a introdução do biodiesel na matriz energética nacional, focando na inclusão social e desenvolvimento regional (MME, 2020). O primeiro marco regulatório do biodiesel no Brasil ocorreu com a promulgação da Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, estabelecendo um percentual mínimo de adição de biodiesel ao diesel mineral de 2% em um prazo de 3 anos e de 5% em 8 anos. Posteriormente a Lei nº 13.033 de 24 setembro de 2014 elevou o percentual mínimo obrigatório para 7% e a Lei nº 13.263 de 23 março de 2016 para 10%. Atualmente está em vigor a Resolução nº16, de 29 de outubro de 2018 do CNPE, que estabeleceu um percentual mínimo de 15% a ser implementado até março de 2023.

O biodiesel pode ser produzido de diversas formas, como micro-emulsão, *blending*, craqueamento térmico, esterificação ou transesterificação (ATADASHI et al., 2013; KIRUBAKARAN; SELVAN, 2018), sendo mais utilizado o método de transesterificação de triacilgliceróis (SOLTANI et al., 2016). A transesterificação é uma reação catalisada de uma gordura com um álcool para formar ésteres e glicerol (sub-produto), em que as características do biodiesel produzido aproximam-se do petrodiesel e o glicerol também possui valor comercial (TALHA; SULAIMAN, 2016).

Conforme dados do Balanço Energético Nacional 2019, realizado pela EPE, no ano base de 2018, decorrente da matriz energética brasileira foram emitidos 416,1

milhões de toneladas equivalentes de dióxido de carbono (Mt CO₂-eq), dos quais 46,3% foram gerados pelo setor de transportes, que é responsável por 32,7% da demanda energética nacional. Enquanto o óleo diesel representou 43,6% do consumo de combustíveis, o biodiesel correspondeu a 4,4%.

A Figura 1 apresenta as matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em usinas brasileiras no mês de dezembro de 2019. No Brasil, a matéria-prima mais utilizada para a produção de biodiesel é o óleo de soja, correspondendo a 70,39% da produção de biodiesel em dezembro de 2019 (BRASIL, 2020).

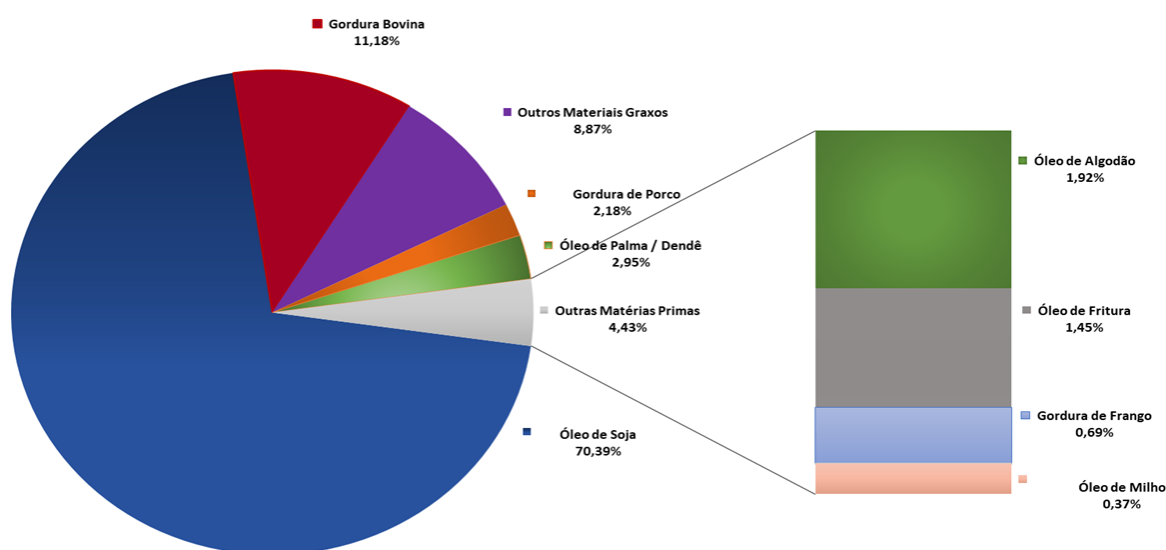


Figura 1 – Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em usinas brasileiras no mês de dezembro de 2019

Fonte: BRASIL, 2020

O biodiesel já está presente no mercado e na matriz energética brasileira e mundial, porém com amplo espaço para desenvolvimento e aprimoramento de processos e tecnologias. Com o esgotamento das fontes naturais de petróleo e os diversos impactos ambientais inerentes à sua utilização, a incorporação de biocombustíveis em parcelas cada vez maiores na matriz energética é fundamental diante dos aspectos econômico, social e ambiental. Para tanto, se faz necessário o desenvolvimento de pesquisas com intuito de aumentar e otimizar a produção de biocombustíveis, com alto padrão de qualidade e redução de custos.

Tipicamente, o metanol é utilizado como reagente para as reações de transesterificação, devido a sua maior reatividade e necessidade de menores

temperaturas e tempos de residência no reator, porém a utilização de etanol apresenta algumas vantagens como menor toxicidade e produção de um combustível com maior número de cetano e melhor lubricidade (LÔBO; FERRERIA; CRUZ, 2009). A utilização de etanol como reagente também justifica-se porque este tem sua produção consolidada no Brasil, em que os produtos de cana-de-açúcar representam 16% do suprimento nacional de energia, com produção de 750 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por ano (SOUZA et al., 2018).

Para o processo da produção de biodiesel via transesterificação, a presença de um catalisador é fundamental para acelerar a conversão. Os catalisadores podem ser homogêneos ou heterogêneos e separados em três categorias: básicos, ácidos e enzimáticos (TALHA; SULAIMAN, 2016). Os catalisadores mais usuais são homogêneos, como soluções de NaOH, KOH, HCl e H₂SO₄, porém devido a questões ambientais, como uma menor geração de efluentes devido a eliminação de uma etapa de lavagem, estes vem sendo substituídos por catalisadores heterogêneos, que são mais facilmente separados após a reação e podem ser recuperados e reutilizados (SOLTANI et al., 2016), além de menor corrosividade e redução dos custos do processo (KIRUBAKARAN; SELVAN, 2018).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliação da produção de biodiesel tendo como matéria-prima óleo de soja degomado, utilizando etanol como reagente e Zr/CaO como catalisador.

1.1.2 Objetivos Específicos

- (i) Investigação bibliográfica sobre a utilização de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel, como forma de contextualização com a pesquisa desenvolvida;
- (ii) Elaboração de um método para quantificação de acilgliceróis em amostras de óleo e biodiesel;
- (iii) Elaboração de um método para determinação do rendimento das reações de transesterificação;

- (iv) Obtenção de um modelo empírico que descreva o rendimento para o processo em batelada dentro dos intervalos dos parâmetros aplicados;
- (v) Determinação das etapas do processo com suas respectivas leis de velocidade que descrevam o processo.
- (vi) Investigação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação;

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

A fim de atingir os objetivos definidos, este trabalho foi estruturado no formato de dissertação contendo artigos, como previsto pelo Ato Deliberativo Nº 01/PPGATS/UFFS/2017, contendo os seguintes tópicos:

- (i) Capítulo 2: Apresenta um artigo de revisão bibliográfica intitulado “Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de soja via catálise heterogênea”, a fim de discutir os diferentes catalisadores heterogêneos aplicados na produção de biodiesel de óleo de soja, e contextualizar com a pesquisa desenvolvida;
- (ii) Capítulo 3: Os resultados obtidos são apresentados no formato de um artigo científico intitulado “Transesterificação etílica de óleo de soja degomado catalisada por Zr/CaO”. Neste estudo é desenvolvido um modelo empírico dentro de faixas de parâmetros experimentais típicos da literatura e são investigados diferentes parâmetros cinéticos e termodinâmicos, de modo a estabelecer um modelo que represente adequadamente os dados experimentais a partir da descrição das etapas reacionais.
- (iii) Capítulo 4: Apresenta as considerações finais, abordando o trabalho de uma forma mais geral e elencando algumas possibilidades de trabalhos futuros.

2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Djonathan Luiz Giordani Lenz^a, Liziara da Costa Cabrera^a, Pedro Vinnicius Caitano Guimarães^a, Bruno München Wenzel^a

^aPrograma de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis, Universidade Federal da Fronteira Sul, Rua Major Antônio Cardoso 1580, 97900-00, Cerro Largo, RS, Brasil.

RESUMO

Devido a questões ambientais, para a produção de biodiesel via transesterificação, catalisadores heterogêneos vêm sendo estudados como alternativa aos catalisadores homogêneos, devido a maior facilidade de separação e recuperação, além de maior capacidade de reutilização. O tema desta revisão bibliográfica é a aplicação de catalisadores heterogêneos para a transesterificação de óleo de soja. A pesquisa foi aplicada no banco de dados do Science Direct buscando artigos de pesquisa escritos em inglês, através das palavras-chave biodiesel AND transesterification and (“heterogeneous catalyst” OR “heterogeneous catalysis”) AND soybean oil, dentro do período de 2015 a 2019. Foram realizadas análises bibliométricas dos dados, verificação e avaliação dos catalisadores e reagentes utilizados, parâmetros reacionais, a recuperação e reaplicação de catalisadores ao processo, a aplicação de ondas sonoras para aumentar a eficiência dos processos e as aplicações em reatores contínuos. Os principais parâmetros reacionais avaliados na transesterificação correspondem a temperatura, quantidade de catalisador, tempo de reação e razão álcool:óleo. De modo geral, os catalisadores testados apresentam boa capacidade de reutilização, o que varia de acordo com as características e composições dos catalisadores e da matéria-prima. A aplicação de ondas sonoras é uma alternativa para substituição da agitação mecânica e fornece tanto a energia mecânica para a mistura, quanto a energia de ativação para o início da reação. A maior parte dos estudos abordaram reações de transesterificação em reatores batelada, utilizada geralmente em escala laboratorial, porém reatores de escoamento contínuo são os mais adequados para aplicações em larga escala. A aplicação de catálise heterogênea para reações de transesterificação tem como principal finalidade a redução de custos do processo, o que é favorecido pela maior facilidade de recuperação e potencial de reciclagem apresentada.

Palavras-chave: Biodiesel. Transesterificação. Óleo de soja. Catalisador heterogêneo.

ABSTRACT

Due to environmental issues, for the production of biodiesel via transesterification, heterogeneous catalysts have been studied as an alternative to homogeneous catalysts, due to greater ease of separation and recovery, in addition to greater capacity for reuse. The theme of this bibliographic review is the application of heterogeneous catalysts for the transesterification of soybean oil. The research was applied in the database of Science Direct searching for research articles written in English, with the keywords biodiesel AND transesterification and (“heterogeneous catalyst” OR “heterogeneous catalysis”) AND soybean oil, within the period from 2015 to 2019. Bibliometric data analysis, verification and evaluation of the catalysts and reagents used, reaction parameters, the recovery and reapplication of catalysts to the process, the application of sound waves to increase the efficiency of the processes were performed and continuous reactor applications. The main reaction parameters evaluated in the transesterification correspond to temperature, amount of catalyst, reaction time and alcohol:oil ratio. In general, the catalysts tested have good reusability, which varies according to the characteristics and compositions of the catalysts and the feedstocks. The application of sound waves is an alternative to replace mechanical agitation and provides the mechanical energy for the mixture and the activation energy for the beginning of the reaction. Most of the studies have dealt with transesterification reactions in batch reactors, generally used on a laboratory scale, but continuous flow reactors are the most suitable for large-scale applications. The application of heterogeneous catalysis to transesterification reactions has as main objective the reduction of process costs, which is favored by the greater ease of recovery and recycling potential presented.

Keywords: Biodiesel. Transesterification. Soybean oil. Heterogeneous catalyst.

2.1 INTRODUÇÃO

Há uma tendência mundial de crescimento da demanda energética, que em conjunto com o esgotamento das reservas petrolíferas, elevados impactos ambientais dos derivados de petróleo, como a emissão de gases de efeito estufa e as legislações nacionais e internacionais cada vez mais restritivas resulta em uma necessidade cada vez maior de substituição de combustíveis derivados de petróleo por biocombustíveis (STOYTCHIEVA; MONTERO, 2011).

Conforme definição da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), biodiesel é um combustível não-baseado em petróleo formado por ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, oriundos de fontes renováveis de lipídios (EUA, 2009).

A forma mais comum de produção de biodiesel é a partir da transesterificação de triacilgliceróis na presença de um álcool e um catalisador, apresentando tipicamente uma alta conversão em um curto período de tempo (SOLTANI et al., 2016). A partir da reação são gerados ésteres (biodiesel) e glicerol (subproduto), em que as propriedades do combustível produzido aproxima-se do petro-diesel e o glicerol também possui valor comercial (TALHA; SULAIMAN, 2016).

Os dois maiores produtores mundiais de biodiesel, EUA e Brasil tem como o óleo de soja a matéria-prima mais utilizada (BRASIL, 2020; ATADASHI et al., 2013). O grão de soja contém de 14 a 17% de óleo, e o biodiesel de soja possui uma performance ambiental entre 2 e 8,5 MJ de energia gerada/MJ de energia fóssil consumida (SOUZA; SEABRA; NOGUEIRA, 2017).

Para as reações de transesterificação, os catalisadores mais usuais são homogêneos, porém devido a questões ambientais, como uma menor geração de efluentes devido a eliminação de uma etapa de lavagem, estes vem sendo substituídos por catalisadores heterogêneos, que são mais facilmente separados após a reação e podem ser recuperados e reutilizados (SOLTANI et al., 2016), além de menor corrosividade e redução dos custos do processo (KIRUBAKARAN; SELVAN, 2018).

Este estudo discute o uso de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel de óleo soja em pesquisas recentes, no período de 2015 a 2019.

2.2 METODOLOGIA

A metodologia foi desenvolvida visando selecionar artigos que abordem a utilização de catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação de óleo de soja para a produção de biodiesel.

A pesquisa foi realizada no banco de dados do Science Direct, através do link <<https://www.sciencedirect.com/search/advanced>>. Foram buscados artigos publicados ou aceitos para publicação escritos em inglês, através das palavras-chave inseridas no campo "Title, abstract or keywords", biodiesel AND transesterification and ("heterogeneous catalyst" OR "heterogeneous catalysis") AND soybean oil. O período abrangido foi de 2015 a 2019, foi selecionado dentre os tipos de artigo, apenas a opção "Research articles", para selecionar apenas artigos de pesquisa. Foi realizado

download de todos os artigos selecionados, os quais foram analisados individualmente.

Foram realizadas análises bibliométricas dos dados, de modo a obter a distribuição dos artigos conforme o ano de publicação, o periódico em que foi publicado e o país de realização do estudo. Dentre os artigos selecionados foram investigados os diferentes fatores que interferem no rendimento da reação de transesterificação, como a qualidade de óleo e os parâmetros reacionais. Também foi abordada a recuperação e reaplicação de catalisadores ao processo e as aplicações e simulações em reatores contínuos.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Análises bibliométricas

As análises bibliométricas tem por finalidade examinar a produção de artigos de uma área do conhecimento, como uma forma de mapeamento para as comunidades acadêmicas (CHUEKE; AMATUCCI, 2015).

Através da pesquisa, foram selecionados 42 artigos que atenderam aos critérios de busca, dos quais 33 já publicados e 9 aceitos para publicação, em 16 periódicos diferentes. O periódico com o maior número de publicações foi o Fuel, com 7 artigos, que corresponde a 16,7% do total.

A Figura 2 apresenta os resultados da busca conforme o ano de publicação. O ano com o maior número de publicações foi 2019, com um total de 11 artigos.

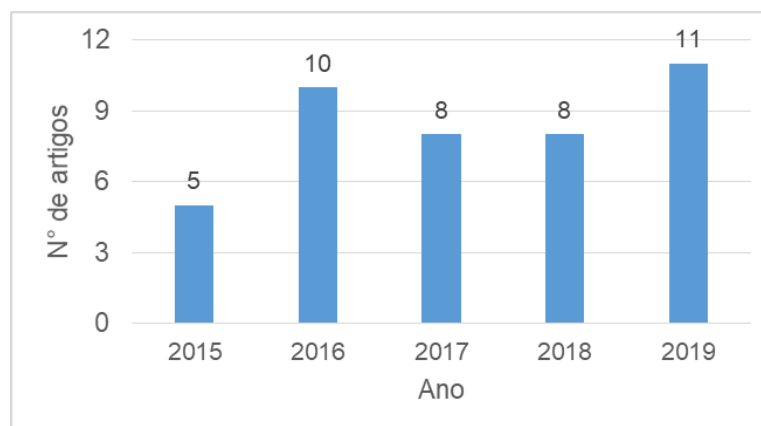


Figura 2 – Artigos publicados ou aceitos para publicação entre 2015 e 2019, envolvendo a transesterificação de óleo de soja via catálise heterogênea.

A Figura 3 aborda os países onde foram realizados os estudos abordados. O maior número de publicações foi no Brasil, com um total de 13 artigos (31,0%).

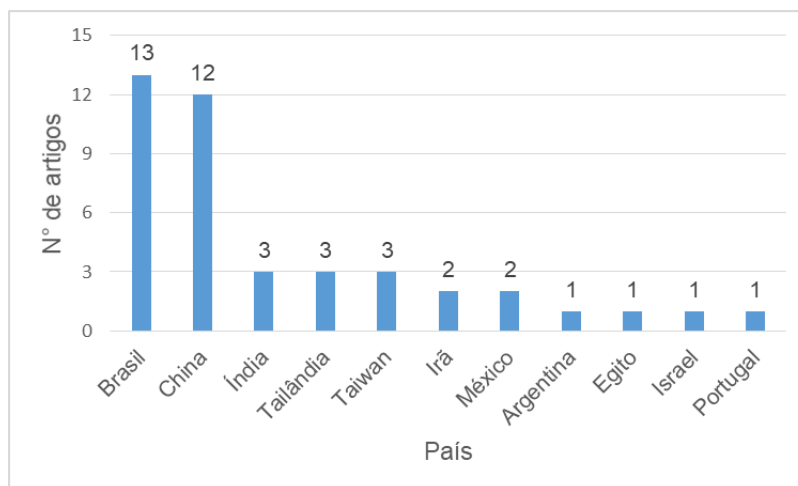


Figura 3 – Artigos publicados ou aceitos para publicação envolvendo a transesterificação de óleo de soja via catálise heterogênea entre 2015 e 2019 por país de realização do estudo

2.3.2 Parâmetros reacionais

Os principais parâmetros reacionais avaliados na transesterificação, abordados na maior parte dos estudos relativos ao tema, correspondem a temperatura, quantidade de catalisador, tempo de reação e razão álcool:óleo. A quantidade de catalisador geralmente é expressa em percentual em peso em relação à quantidade de óleo, e a quantidade de solvente, que usualmente é um álcool, é expressa como razão em relação ao óleo, na maior parte das vezes como razão molar, mas em alguns casos como razão em peso ou razão volumétrica.

Outros parâmetros abordados em diversos estudos são: velocidade de agitação, pressão, e formas de preparo do catalisador, como tempo e temperatura de calcinação, pureza dos reagentes e das matérias, características do reator onde é conduzida a reação e em alguns casos, aplicação de ondas sonoras.

2.3.3 Quantificação do rendimento

Existem diversas metodologias validadas para determinação do rendimento de biodiesel. A mais comum é quantificação através da identificação do teor de ésteres por métodos cromatográficos. A cromatografia gasosa (GC) foi o método mais utilizado, em 61,9% dos trabalhos avaliados, enquanto a quantificação do rendimento via HPLC abrangeu 14,3% dos estudos. A diferença entre as duas técnicas se deve aos métodos oficiais utilizarem GC (ASTM D6584 – 17 e BS EN 14105:2011) e pela disponibilidade de equipamentos. No entanto a análise por HPLC apresenta algumas vantagens, como permitir a análise direta, sem etapa de derivatização e menor tempo de análise (LÔBO; FERRERIA; CRUZ, 2009).

Métodos espectroscópicos também são frequentemente utilizados, diversas vezes em conjunto com a cromatografia gasosa (GC). Métodos de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) foram aplicados em 16,7% estudos, enquanto espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em 9,5%. A frequência menor de uso se deve ao elevado custos desses métodos.

Alguns métodos foram visualizados em apenas um estudo. Al-Sakkari et al. (2017) utilizaram o método gravimétrico a partir da massa de glicerol obtida em função da massa de glicerol teórica da reação completa. Sukasem e Manophan (2017) utilizaram o método gravimétrico a partir da massa de fase sobrenadante, após a remoção do álcool em excesso. Shi et al. (2017) utilizaram o método iodométrico. Ambos tem a vantagem de serem métodos clássicos e de baixo custo. Apesar de exatos e precisos para compostos com baixa concentração, a detectabilidade dos componentes pode ser comprometida.

2.3.4 Matérias-Primas

2.3.4.1 Óleo de soja refinado

O óleo de soja refinado foi a matéria mais utilizada dentre os estudos, tendo em vista sua melhor qualidade em relação ao óleo cru, uma vez que o refino remove a maior parte dos ácidos graxos livres e pigmentos (FILLETI JUNIOR, 2000).

A Tabela 1 apresenta os estudos selecionados que abordam a utilização de catalisadores heterogêneos na transesterificação de óleo de soja refinado. São expressos o catalisador utilizado, os principais parâmetros reacionais e o rendimento máximo de biodiesel obtido.

O reagente mais utilizado para a reação foi o metanol, o que justifica-se pela cadeia carbônica curta, gerando maior reatividade (CHOEDKIATSAKUL et al., 2011; LÔBO; FERRERIA; CRUZ, 2009). Abreu et al. (2004) ao investigarem a utilização de 7 diferentes álcoois (metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, terc-butanol e ciclo-hexanol) para a reação de transesterificação de diferentes óleos constataram uma melhor reatividade para os álcoois de menor cadeia carbônica linear. A reação de transesterificação ocorre de forma mais lenta quando realizada tanto com álcoois de maiores cadeias carbônicas, principalmente com álcoois de cadeia ramificada, devido à efeitos de impedimento estérico (ABREU et al., 2004; MUSA, 2016).

As temperaturas ótimas de reação variaram conforme o catalisador utilizado e as características dos reatores, dentro de uma faixa entre 25°C e 180°C. O tempo necessário para atingir o rendimento máximo, ou próximo do máximo de modo que seja economicamente viável variou entre 15 min e 24h com percentuais em peso de catalisador entre 0,4% e 25%. A maior parte das reações ocorreu sob pressão atmosférica.

Oito diferentes catalisadores apresentaram rendimentos iguais ou superiores a 99%: nano-polímero de coordenação de bário, MCM-41-TBD, CH₃OK, Fe₃O₄/MCM-41, CaO, rGO-SO₃H, SG-TBD e MnCO₃/Na-silicato.

Dois diferentes estudos abordaram a utilização do óxido de cálcio como catalisador, Joshi et al. (2017) e Colombo et al. (2019), com rendimentos de 84% e 99,5%, respectivamente. Além das diferentes condições apresentadas na Tabela 1, no segundo estudo, a reação era conduzida sob pressão de 4 bar.

Tabela 1 – Produção de biodiesel de óleo de soja refinado a partir de catálise heterogênea

Catalisador	Condições de reação				Rendimento máximo (%)	Referência
	Reagente	T (°C)	wt %	t (min)		
CH ₃ OK	Carbonato de dimetila RM 6:1	80	2,0	15	99	Celante, Schenkel e Castilhos, (2018)
Casca de laranja	MeOH RM 6:1	TA	7	420	98	Changmai; Sudarsanam e Rokhum (2019)
Li ₂ SiO ₃ preparado a partir de terras de diatomáceas	MeOH RWT 10:1	60	25	240	89,8	Chen, Lin e Chen, (2019)
LDHs	EtOH RM 20:1	120	20	720	85	Coelho et al. (2017)
CaO	MeOH RM 6:1	65	3	75	99,5	Colombo et al. (2019)
Li ₄ SiO ₄	MeOH RM 12:1	65	1	180	98,8	Dai et al. (2016)
rGO-SO ₃ H	MeOH RM 20:1	80	3	180	99	Dos Santos et al. (2019)
Mistura de CaO com glicerol e MeOH	MeOH RM 14:1	60	0,4	180	91,60	Ferrero et al. (2015)
Mistura de CaO com glicerol e EtOH	MeOH RM 14:1	60	0,4	180	88,19	
Ca _{0.9} Li _{0.6} Zr _{0.9} O ₃	EtOH RM 12:1	50	10	30	92	Gonçalves et al. (2017)

Catalisador	Condições de reação				Rendimento máximo (%)	Referência
	Reagente	T (°C)	wt %	t (min)		
Nanotubos de Na ₂ TiO ₃ dopados com K	MeOH RM 20:1	80	1	60	96,3	Hernández-Hipólito et al. (2015)
CaO	MeOH RM 10:1	50	3	30	84	Joshi et al. (2017)
MCM-41	MeOH RM 12:1	140	-	480	4	
SG	MeOH RM 12:1	140	-	480	3	
MCM-41-TBD	MeOH RM 12:1	70	-	120	100	Lima et al. (2017)
MCM-41-3AQ	MeOH RM 12:1	140	-	480	32	
SG-TBD	MeOH RM 12:1	140	-	480	98	
SG-3AQ	MeOH RM 12:1	140	-	480	24	
MgFe ₂ O ₄ @CaO	MeOH RM 12:1	70	1,0	180	98,3	Liu et al. (2016)
MnCO ₃ /Na-silicato	MeOH RM 18:1	175	-	-	>99	Liu et al. (2018)
Ni _{0.3} Zn _{0.7} Fe ₂ O ₄	MeOH RM 12:1	180	2	60	94	Mapossa et al. (2019)
NiFe ₂ O ₄	MeOH RM 12:1	180	2	60	49	
Sementes de cupuaçu	EtOH RM 20:1	80	10	480	98,36	Mendonça et al. (2019a)

Catalisador	Condições de reação				Rendimento máximo (%)	Referência
	Reagente	T (°C)	wt %	t (min)		
Casca de tucumã	MeOH RM 15:1	80	1	240	97,3	Mendonça et al. (2019b)
Nano-polímero de coordenação de Bário	MeOH RM 12:1	50	6	150	99	Moghzi e Soleimannejad (2018)
Sementes de mostarda-preta (<i>Brassica nigra</i>)	MeOH RM 12:1	32	7	75	98,87	Nath et al. (2019)
CaO/ γ -Al ₂ O ₃	MeOH RM 6:1	60	5	360	18	Navas et al. (2018)
MgO/ γ - Al ₂ O ₃	MeOH RM 6:1	60	5	360	57	
ZnO/ γ - Al ₂ O ₃	MeOH RM 6:1	60	5	360	31	
MgO/ γ - Al ₂ O ₃	Butanol RM 6:1	80	5	360	50	
ZnO/ γ - Al ₂ O ₃	Butanol RM 6:1	80	5	360	45	
Cascas de ovos	MeOH RM 6:1	25	5,8	660	98	Piker et al. (2016)
Carvão ativado de espigas de milho sulfonado	MeOH RM 6:1	75	20	20	88,7	Rocha, Oliveira e Franca (2019)
Catalisador de celulose dopado com Selênio	MeOH RV 1:1	170	-	1440	55	Santos et al. (2016)

Catalisador	Condições de reação				Rendimento máximo (%)	Referência
	Reagente	T (°C)	wt %	t (min)		
KF/ γ -Al ₂ O ₃	MeOH RM 12:1	50	2	40	95	Shahraki, Entezari e Goharshadi (2015)
Membrana APSF	MeOH (RWT 1:1) e Hexano (RWT 1:2)	60	25	240	95,3	Shi et al. (2016a)
CaO@ γ -Fe ₂ O ₃	MeOH RM 15:1	70	2,0	180	98,8	Shi et al. (2017)
Sílica híbrida sintetizada na presença de CTABr	MeOH RM 6:1	80	2	60	62,3	Silva et al. (2019)
Mistura de CaO e NaOH	MeOH RM 6:1	60	1,25	120	84,1	Sukasem e Manopphan (2017)
K-Mordenita	MeOH RM 18:1	70	5	180	97,22	Supamathanon e Khabuanchalad (2019)
Na ₂ ZrO ₃	MeOH RM 30:1	65	1	60	96,0	Torres-Rodríguez et al. (2016)
Cs/Na ₂ ZrO ₃	MeOH RM 30:1	65	1	15	98,8	
NaOH intensificado com bentonita	MeOH RM 6:1	60	0,6	180	96,5	Wu et al. (2016)

Catalisador	Condições de reação				Rendimento máximo (%)	Referência
	Reagente	T (°C)	wt %	t (min)		
Fe ₃ O ₄ @ HKUST-1-ABILs	MeOH RM 30:1	65	1,2	180	92,3	Xie e Wan (2018)
ZIF-90-Gua	MeOH RM 15:1	65	1	360	95,4	
Fe ₃ O ₄ /MCM-41	MeOH RM 25:1	-	3	480	99,2	Xie, Han e Wang (2018)
SBA-15 imobilizada com 1,3-diciclohexil-2-octilguanidina	MeOH RM 15:1	65	8	900	92,6	Xie, Yang e Fan (2015)
CaO@ (Sr ₂ Fe ₂ O ₅ -Fe ₂ O ₃)	MeOH RM 12:1	70	0,5	120	94,9	Zhang et al. (2016)

2.3.4.2 Óleo de soja cru

O óleo de soja cru é uma matéria-prima menos usual que o óleo refinado, devido a sua maior acidez e outras impurezas que o tornam menos nobre. Porém é mais barato, pois necessita de menos etapas de produção.

Apenas um dos artigos selecionados abordou a utilização de óleo de soja cru como matéria-prima. Nasreen et al. (2016) obtiveram um rendimento de 91,6% para a transesterificação metálica de óleo cru em um reator autoclave, com RM 18:1, 140°C, 3 wt % de catalisador (óxido de cério-manganês) e 1h de reação.

2.3.4.3 Óleo de soja residual

A produção de biodiesel através da transesterificação de óleos residuais é estudada com menor frequência em relação aos óleos de melhor qualidade, porém este panorama vem sendo modificado. Usualmente é aplicada alguma forma de pré-tratamento aos óleos residuais, de forma a aumentar a eficiência dos processos, principalmente de modo a manter a concentração de ácidos graxos livres dentro dos limites da reação, evitando a reação de saponificação, e conseqüentemente evitando problemas no refino dos produtos (ATADASHI et al., 2013; BANERJEE; CHAKRABORTY, 2009; ZHANG et al., 2003).

A Tabela 2 apresenta os estudos abordados que utilizaram catalisadores heterogêneos na transesterificação de óleos residuais. Foram encontrados rendimentos superiores a 90% em apenas dois estudos. Piker et al. (2016) conseguiu um rendimento de 97% ao utilizar um catalisador produzido a partir de cascas de ovos calcinadas, porém com um longo tempo necessário de reação (660 min), de 97%. Já Chen, Lin e Chen (2017) obtiveram um rendimento de 95,8% utilizando Li_2SiO_3 (preparado a partir de diatomita) com 1h de reação, apresentando maior viabilidade.

Tabela 2 – Produção de biodiesel de óleo de soja residual a partir de catálise heterogênea.

Catalisador	Condições de reação				Rendimento máximo	Referência
	Solvente	T (°C)	wt %	t (min)		
Li ₂ SiO ₃	MeOH RM 20:1	60	2,0	60	95,8%	Chen, Lin e Chen (2017)
Li ₂ SiO ₃ preparado a partir de terras de diatomáceas	MeOH RWT 10:1	60	25	240	80,6%	Chen, Lin e Chen (2019)
Mistura de CaO com glicerol e MeOH	MeOH RM 14:1	60	0,4	180	89,0%	Ferrero et al. (2015)
CaO	MeOH RM 10:1	50	1	30	88%	Joshi et al. (2017)
Cascas de ovos	MeOH RM 6:1	25	5,8	660	97%	Piker et al. (2016)
Mistura de CaO e NaOH	MeOH RM 6:1	60	1,25	120	76,4%	Sukasem e Manophan (2017)

2.3.5 Recuperação de catalisadores

Os catalisadores heterogêneos têm sido estudados com finalidade de contornar problemas decorrentes do uso dos catalisadores homogêneos. Com isso, vem aumentando o número de catalisadores testados e tecnologias que aumentam o desempenho (ATADASHI et al., 2013). Para um catalisador heterogêneo obter sucesso comercial, é muito importante que ele possua boa capacidade de reciclagem, o que tem impacto direto nos custos do produto (SEMWAL et al., 2011). A Tabela 3 aborda as pesquisas que investigaram a capacidade de reutilização dos catalisadores.

De modo geral, constata-se que os catalisadores testados apresentam boa capacidade de reutilização, em ao menos mais um ciclo, porém varia consideravelmente de acordo com as características e composições dos catalisadores. O óleo utilizado como matéria-prima também tende a interferir na capacidade de reutilização do catalisador. Piker et al., (2016) obtiveram maior vida útil e menor queda de rendimento após cada ciclo do catalisador ao aplica-lo a um óleo de boa qualidade em comparação à aplicação em óleo residual. Normalmente é necessária alguma etapa de tratamento para regeneração antes da reincorporação do catalisador, como lavagem com algum solvente, secagem ou re-calcinação, porém gera custos menores em relação à síntese ou compra de material novo.

Tabela 3 – Testes de reutilização de catalisadores

Catalisador	Rendimento inicial (%)	Número de recuperações de catalisador		Referência
		Realizadas	Com rendimento superior a 90% do inicial	
Casca de laranja	98	3	3	Changmai; Sudarsanam e Rokhum (2019)
rGO-SO ₃ H	99	4	3	Dos Santos et al. (2019)
Mistura de CaO com glicerol e MeOH	91,6	4	3	Ferrero et al. (2015)
MCM-41-TBD	100	4	1	Lima et al. (2018)
MgFe ₂ O ₄ @CaO	98,3	5	5	Liu et al. (2016)
Óxido de cério-manganês	91,6	12 ¹	5	Nasreen et al. (2016)
Sementes de mostarda-preta (<i>Brassica nigra</i>)	98,87	3 ²	3	Nath et al. (2019)
Cascas de ovos *para óleo refinado	98	11	9	Piker et al. (2016)

Catalisador	Rendimento inicial (%)	Número de recuperações de catalisador		Referência
		Realizadas	Com rendimento superior a 90% do inicial	
Cascas de ovos *para óleo residual	97	5	4	Piker et al. (2016)
'Catalisador de celulose dopado com Selênio	55	7	7	Santos et al. (2016)
CaO@ γ -Fe ₂ O ₃	98,8	4	3	Shi et al. (2017)
Fe ₃ O ₄ @ HKUST-1-ABILs	92,3	5	5	Xie e Wan (2018)
ZIF-90-Gua	95,4	5	4	
Fe ₃ O ₄ /MCM-41	99,2	5	5	Xie, Han e Wang (2018)
SBA-15 imobilizada com 1,3-diciclohexil-2-octilguanidina	92,6	4	4	Xie, Yang e Fan (2015)
CaO@ (Sr ₂ Fe ₂ O ₅ -Fe ₂ O ₃)	94,9	5	5	Zhang et al. (2016)

¹ Realizado tratamento apenas após a sétima recuperação.

² O tempo necessário para a reação aumentou de 25 min com catalisador fresco para 135 min após a terceira recuperação

2.3.6 Aplicação de processos sonoquímicos

Em alguns estudos foram investigadas aplicações sonoquímicas, ou seja, o uso de ondas sonoras (ultrassom), na produção de biodiesel. Foram encontrados três estudos que abordaram o uso desta técnica para melhorar a eficiência da reação de transesterificação de óleo de soja. A aplicação de ondas sonoras é uma alternativa para substituição da agitação mecânica e fornece tanto a energia mecânica para a mistura, quanto a energia de ativação para o início da reação (MOGHZI; SOLEIMANNEJAD, 2018).

Shahraki, Entezari e Goharshadi (2015) conseguiram otimizar o rendimento de biodiesel de óleo de soja catalisado pelo nano-sólido $KF/\gamma-Al_2O_3$ através da aplicação de ondas sonoras de baixa frequência (20kHz), posicionando o sonicador à metade da profundidade da mistura em um reator cilíndrico de vidro, com aplicação de um poder acústico de 45W. O rendimento máximo obtido em 40 min foi de 95% sob as condições reacionais otimizadas (RM MeOH:óleo 12:1, 50°C, 2 wt % de catalisador). Ao substituir-se a sonicação por agitação mecânica, o rendimento máximo caiu para 76% em 360 min, além de aumentar os requisitos dos parâmetros principais (RM MeOH:óleo 15:1, 65°C, 3 wt % de catalisador). Os autores sugerem que a mistura ultrassônica forma gotículas muito pequenas, aumentando o contato entre reagentes e catalisador, acelerando a reação.

Moghzi e Soleimannejad (2018) investigaram a aplicação de um novo nanopolímero de coordenação de bário, $\{(bipyH)[Ba_2(pydc)_2(Hpydc)(H_2O)_2]\}_n \cdot nH_2O$, na transesterificação metílica de óleo de soja com aplicação de ondas sonoras utilizando água como meio de transmissão da radiação ultrassônica. Para tanto, o balão onde foi conduzida a reação foi mergulhado em água de modo que dois terços do volume da mistura ficassem submersos e foi aplicado um banho ultrassônico com frequência de 37 kHz e potência de 100W. Sob os parâmetros otimizados, foi obtido um rendimento de 99% após 150 min de reação.

Rocha, Oliveira e Franca (2019) obtiveram um rendimento de 88,7% em 20 minutos de reação, para a transesterificação metílica de óleo de soja, utilizando como catalisador carvão ativado de espigas de milho sulfonado, sob condições otimizadas, aplicando uma potência de 0-600W, com média de 240W. Ao substituir a sonicação por agitação mecânica, houve uma redução no rendimento para 52%, em 3 horas de reação.

2.3.7 Aplicações em reatores contínuos

A maior parte dos estudos abordaram reações de transesterificação em reatores batelada. Esta configuração de reatores é utilizada de modo geral para processos em escala laboratorial, a fim de obter uma melhor compreensão das questões fenomenológicas. Esta configuração tem por vantagem altas conversões que podem ser obtidas mantendo os reagentes por longos períodos, porém não é muito usual em aplicações de larga escala devido aos altos custos e dificuldade de operacionalização para grandes volumes. (FOGLER, 2009; LEVENSPIEL, 2000).

Reatores de escoamento contínuo, geralmente operados em regime permanente, são os mais adequados para aplicações industriais em larga escala. As principais configurações de reatores contínuos utilizadas são reator de tanque agitado, reator de escoamento empistonado e reator de leito fixo (FOGLER, 2009). Dentre os artigos selecionados, 3 abordaram produção de biodiesel em reatores contínuos.

Boon-Anuwat et al. (2015) modelaram o processo de produção contínua de biodiesel de soja através das combinações de diferentes catalisadores e formas de destilação. Com o uso do pacote comercial Aspen Plus[®], foram simulados 4 processos contínuos, a partir das combinações de catalisador (NaOH – básico homogêneo x $Mg(OCH_3)_2$ – básico heterogêneo) e forma de destilação (convencional x reativa). Os parâmetros operacionais foram otimizados para cada processo e os modelos foram validados a partir de experimentos realizados em reator batelada sob condições controladas. O processo de destilação reativa apresentou vantagens para a catálise homogênea em relação à destilação convencional, como a eliminação da exigência de separação e purificação dos produtos, maior rendimento e menor consumo de metanol e energia. O catalisador $Mg(OCH_3)_2$ apresentou vantagens em relação ao NaOH, como menor número de operações unitárias, menor consumo de energia, não exigência de neutralização, menor descarte de águas residuárias e sem processamento de resíduos de sal. O processo de destilação reativa com catalisador heterogêneo proporcionou um rendimento de biodiesel de 97,5%, para um produto final com pureza de 97%.

(SHI et al., 2016b) investigaram a utilização de um reator de membrana catalítica de polissulfona quaternizada de fluxo contínuo. A membrana foi cortada em 4 folhas e fixada no reator. A reação ocorreu a 60°C e razão mássica MeOH:óleo = 3:1, escoando pela membrana, entrando na parte superior e saindo na parte inferior.

Os autores utilizaram os dados experimentais para desenvolver um modelo matemático para estimar a conversão do processo como função das características da membrana, temperatura e transferência de massa dos reagentes, considerando uma reação irreversível de primeira ordem e o reator como um PFR (perfect-flow reactor) com comprimento equivalente à espessura da membrana. Os resultados de rendimento percentual do modelo foram comparados aos experimentais através do erro quadrático médio (RMS). Para o critério dos autores, que $RMS < 10$ representa um modelo razoável, o RMS máximo obtido de 3,76 representou um bom ajuste.

Liu et al. (2018) projetaram uma planta piloto de um reator tubular de leito fixo com catalisador $MnCO_3/Na$ -silicato para produção contínua de biodiesel de óleo de soja. Para o dimensionamento do reator, os autores partiram de resultados experimentais em um reator autoclave batelada, a temperatura de $175^\circ C$, pressão de 25 bar, razão molar MeOH:óleo = 18:1 e diferentes concentrações de catalisador (5, 10 e 20 wt %). Os resultados experimentais, bem como o modelo cinético foram a base do projeto da planta-piloto com capacidade diária de produção de 100L de biodiesel. Após instalado o reator, foi realizada produção contínua por 85h a uma vazão de 6,3 L/h, obtendo rendimentos de biodiesel superiores a 97,5%, enquanto o catalisador retirado após o processo não apresentou alterações estruturais visíveis.

2.4 CONCLUSÃO

O biodiesel, embora já esteja presente no mercado e na matriz energética mundial, ainda possui amplo espaço para desenvolvimento e aprimoramento de processos e tecnologias, a fim de aumentar eficiência e reduzir custos. Com o esgotamento das fontes naturais de petróleo e os impactos decorrentes da sua utilização, bem como a tendência de crescimento da demanda energética evidencia essa necessidade de investimento em biocombustíveis.

O óleo de soja é uma das principais matérias-primas utilizadas mundialmente para a produção de biodiesel com produção em larga escala, enquanto vem sendo investigada uma ampla quantidade de novos catalisadores e condições reacionais, de modo a aumentar o custo-benefício da produção. Tecnologias com finalidade de produzir biodiesel com alta eficiência a partir de óleos residuais também vem sendo desenvolvidas e aprimoradas, devido a elevada significância ambiental de reutilizar

um resíduo produzido em altos volumes e que quando disposto de formas incorreta representa um elevado risco de contaminação dos recursos naturais.

A aplicação de catálise heterogênea para reações de transesterificação tem como principal finalidade a redução de custos do processo, o que é favorecido pela maior facilidade de recuperação e potencial de reciclagem apresentado pelos catalisadores sólidos de modo geral, em comparação aos catalisadores homogêneos.

3 TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO DE SOJA DEGOMADO CATALISADA POR Zr/CaO

Djonathan Luiz Giordani Lenz^a, Liziara da Costa Cabrera^a, Jonas Simon Dugatto^a, Fernando Henrique Borba^a, Pedro Vinnicius Caitano Guimarães^a, Bruno München Wenzel^a

^aPrograma de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis, Universidade Federal da Fronteira Sul, Rua Major Antônio Cardoso 1580, 97900-00, Cerro Largo, RS, Brasil.

RESUMO

O biodiesel é uma alternativa de menor impacto ambiental em relação ao diesel mineral. Para a produção deste combustível, a utilização do óleo de soja degomado tem como principal vantagem o menor valor agregado da matéria-prima. A aplicação de catálise heterogênea tem como principal finalidade a redução de custos do processo, o que é favorecido pela maior facilidade de recuperação e potencial de reciclagem apresentada. A utilização de etanol como reagente apresenta vantagens como menor toxicidade, produção de um combustível com maior número de cetano, melhor lubrificidade, e produção consolidada no Brasil. Este trabalho apresenta uma investigação da utilização de óxido de cálcio impregnado com zircônio na transesterificação etílica de óleo de soja degomado. O catalisador foi preparado a partir de um método de impregnação úmida, contendo 15 wt % de Zr e calcinado a 700°C. As reações de transesterificação foram conduzidas em um reator em batelada com sistema de refluxo de etanol. Foram investigadas temperaturas entre 60°C e 90°C, quantidades de etanol em razão molar entre 15:1 e 27:1 em relação ao óleo e tempo de reação até 6h. As amostras obtidas foram filtradas para remoção do catalisador, o excesso de etanol foi evaporado e a mistura resultante foi centrifugada para separar a fase sobrenadante contendo biodiesel e acilgliceróis do glicerol. As amostras foram analisadas em HPLC-UV para quantificação dos acilgliceróis e determinação do rendimento. Para investigar os efeitos dos parâmetros reacionais, foi ajustado um modelo empírico linear de segunda ordem a partir de um delineamento experimental de Box-Behnken. Foi considerado um modelo cinético composto de três reações reversíveis consecutivas, em que para elevados valores de excesso de álcool, as reações podem ser descritas como de Pseudo primeira ordem na direção de formação dos produtos e de segunda ordem para a reação reversa. A partir das concentrações de acilgliceróis obtidas experimentalmente ao longo do tempo, para uma faixa de temperatura entre 60°C e 90°C foram ajustados 4 parâmetros para cada reação: A , E_a , ΔH^0 e ΔS^0 . Dentro da faixa de parâmetros avaliada, o rendimento apresenta correlação direta com a temperatura e o tempo de reação e correlação inversa com a RM. Foi possível descrever com precisão o processo a partir do modelo proposto.

Palavras-chave: Biodiesel. Etanol. Óleo degomado. Catalisador heterogêneo. Modelagem cinética e termodinâmica.

ABSTRACT

Biodiesel presents itself as an alternative with less environmental impact in relation to mineral diesel. For the production of this fuel, the use of degummed soybean oil has as main advantage the lower added value of the material. The application of heterogeneous catalysis has the main purpose of reducing process costs, which is favored by the greater ease of recovery and recycling potential presented. The use of ethanol as a reagent has advantages such as lower toxicity, production of a fuel with a higher cetane number, better lubricity, and consolidated production in Brazil. This work presents an investigation of the use of zirconium impregnated calcium oxide in ethyl transesterification of degummed soybean oil. The catalyst was prepared using a wet impregnation method, containing 15 wt % of Zr and calcined at 700 ° C. The transesterification reactions were conducted in a batch reactor with an ethanol reflux system. Temperatures between 60°C and 90°C, quantities of ethanol in molar ratio between 15: 1 and 27: 1 in relation to oil, and reaction time up to 6h were investigated. The samples were filtered to remove the catalyst, the excess ethanol was evaporated and the resulting mixture was centrifuged to separate the upper layer containing biodiesel and acylglycerols from the glycerol. The samples were analyzed on HPLC-UV to quantify the acylglycerols and determine the yield. To investigate the effects of the reaction parameters, a second order linear empirical model was adjusted based on a Box-Behnken experimental design. It was considered a kinetic model composed of three consecutive reversible reactions, in which for high values of excess alcohol, the reactions can be described as Pseudo first order in the direction of product formation and second order for the reverse reaction. From the experimentally obtained concentrations of acylglycerols over time, for a 60°C – 90°C temperature range, 4 parameters were adjusted for each reaction: A , E_a , ΔH^0 e ΔS^0 . Within the range of parameters evaluated, the yield has a direct correlation with temperature and reaction time and an inverse correlation with MR. It was possible to accurately describe the process using a proposed model.

Key-words: Biodiesel. Ethanol. Degummed oil. Heterogeneous catalyst. Kinetic and thermodynamic modeling.

3.1 INTRODUÇÃO

Atualmente a utilização de combustíveis fósseis supre a maior parte da demanda mundial de energia. É inegável sua importância para a aceleração do desenvolvimento mundial durante um vasto período de tempo. Porém os combustíveis fósseis são recursos naturais não renováveis e causam diversos impactos ambientais. Diante disso, o biodiesel apresenta-se como uma alternativa mais sustentável em relação ao diesel mineral (DEMIRBAS, 2007; PINTO et al., 2005).

Biodiesel é definido como um mono-alquil éster de ácidos graxos, obtido a partir de óleos vegetais e gorduras animais que pode ser usado como combustível ou

aditivo, puro ou em mistura com o diesel de petróleo (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005; TALHA; SULAIMAN, 2016).

Atabani et al. (2012) localizaram na literatura mais de 350 espécies de plantas com potencial de utilização para produção de biodiesel. A seleção da matéria-prima depende da posição geográfica, do clima, características do solo e práticas agrícolas típicas dos países (ATABANI et al., 2012; ATADASHI et al., 2013). Na Europa, as principais matérias-primas são óleo de girassol e colza, nos Estados Unidos, óleo de soja, no Canadá, óleo de canola e nas regiões tropicais, óleo de palma. No Brasil, a matéria-prima mais utilizada é o óleo de soja (BRASIL, 2020).

Um dos principais problemas associados ao biodiesel é o preço mais elevado inerente, quando não compensado por incentivos como redução de impostos. Knothe, Van Gerpen e Krahl (2010) sugerem que esse valor elevado pode ser parcialmente compensado ao utilizar matérias-primas de menor valor agregado, onde enquadra-se o óleo de soja degomado. O processo de degomagem do óleo de soja é responsável pela remoção da maior parte dos fosfolipídeos (FILLETI JUNIOR, 2000), de modo que o óleo degomado embora apresente uma qualidade inferior ao óleo refinado, seja superior ao óleo cru.

Diversos álcoois são aplicáveis para alcoólise na reação de transesterificação, porém os mais utilizados são metanol e etanol devido à curta cadeia carbônica. Enquanto o metanol é mais reativo e necessita menores tempos e temperaturas de reação, o etanol já é consolidado nacionalmente no Brasil, é menos tóxico e gera um combustível com melhor lubricidade e maior número de cetano, o que proporciona uma maior velocidade de ignição. Para melhores rendimentos, utiliza-se o álcool em excesso, devido à esterificação ser uma reação reversível (CHOEDKIATSAKUL et al., 2011; LÔBO, FERRERIA; CRUZ, 2009).

Industrialmente, os catalisadores homogêneos são mais utilizados para a produção de biodiesel, porém a utilização destes traz consigo alguns problemas que devem ser contornados, destacando a dificuldade de separação do catalisador do produto final, o que acaba aumentando o número de etapas e elevando os custos do processo (LAM; LEE; MOHAMED, 2010; TALHA; SULAIMAN, 2016). Devido a estas questões, os catalisadores homogêneos vem sendo substituídos em diversos estudos por catalisadores heterogêneos, que são mais facilmente separados após a reação e podem ser recuperados e reutilizados (SOLTANI et al., 2016), além de menor corrosividade e redução dos custos do processo (KIRUBAKARAN; SELVAN, 2018). A

capacidade de recuperação e reutilização dos catalisadores heterogêneos é um fator essencial para que estes consigam atingir sucesso comercial (SEM WAL et al., 2011).

O óxido de cálcio (CaO) tem diversas aplicações industriais e tem potencial para a utilização como catalisador na transesterificação de triacilgliceróis (BOEY; MANIAM; HAMID, 2011). Diversos estudos tem investigado esta aplicação, conseguindo elevados rendimentos (COLOMBO et al., 2019; FERRERO et al., 2015; JOSHI et al., 2017; LATCHUBUGATA et al., 2018; PIKER et al., 2016; SUKASEM; MANOPHAN, 2017). A impregnação do CaO com metais tem sido investigada como uma alternativa para otimização do processo (JOSHI et al., 2015; KAUR; ALI, 2014; LIU et al., 2016; NAVAS et al., 2018; SHI et al., 2017; ZHANG et al., 2016). Kaur e Ali (2014), ao utilizar o CaO impregnado com zircônio (Zr/CaO) conseguiram rendimentos superiores a 99% para a metanólise dos óleos de algodão, algodão residual, pinhão-mansão e karanja, assim como para a etanólise de óleo de pinhão-mansão.

Nesse contexto, os objetivos deste estudo são investigar o potencial de utilização do Zr/CaO para a etanólise de óleo de soja degomado e determinar parâmetros cinéticos e termodinâmicos do processo através de otimização numérica não-linear.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Reagentes e materiais

Óleo de soja degomado foi obtido junto à indústria de óleos vegetais Giovelli do município de Guarani das Missões/RS. Para a realização das análises cromatográficas foram utilizados solventes grau HPLC, previamente filtrados e sonicados por 10 min, enquanto para as demais análises e corridas experimentais foram utilizados apenas reagentes PA. Uma coluna cromatográfica de fase reversa C18, de diâmetro interno 4,6 mm, comprimento 25 cm e tamanho de partícula 5 µm foi utilizada para as análises cromatográficas. O padrão de acilgliceróis utilizado foi o 1787-1AMP, obtido da Supelco Inc. (St. Louis, MO, EUA).

3.2.2 Preparo do catalisador

O catalisador Zr/CaO foi preparado através de um método de impregnação úmida reportado por Kaur e Ali (2014). Em cada batelada, foi preparada uma suspensão de 0,25 g/mL de CaO em água destilada, a qual foi adicionada uma solução aquosa de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, sob agitação através de barra magnética, em concentração adequada, de modo a obter uma concentração de zircônio de 15 wt %. O material resultante permaneceu sob agitação por 4 horas, então foi transportado para um almofariz e mantido em estufa a 120°C por 24h, seguido de calcinação a 700°C por 5h. O sólido resultante foi moído com auxílio de um pistilo e posteriormente mantido em um dessecador.

3.2.3 Determinação do índice de acidez do óleo

O índice de acidez do óleo foi determinado em triplicata através de titulação ácido-base, conforme a norma AOCS Ca 5^a 40. Foram pesados 7,05 ± 0.05 g de óleo em um erlenmeyer, o qual foi colocado sob uma chapa de aquecimento com agitação eletromagnética. Foram adicionados 75 mL de EtOH e 2 gotas de solução indicadora de fenolftaleína 1%. A titulação foi realizada com solução de NaOH 0,25N. O cálculo realizado para a determinação deste índice é apresentado pelas Eqs. 1 e 2

$$\% \text{ Ácido oleico} = \frac{\text{vol NaOH (mL)} * N * 28,2}{\text{massa da amostra (g)}} \quad (1)$$

$$\text{Índice de acidez (mg de KOH/g)} = \% \text{ Ácido oleico} * 1,99 \quad (2)$$

3.2.4 Reações de transesterificação

As reações de transesterificação foram conduzidas em um reator batelada, composto de uma balão de fundo redondo de 500 mL, equipado com um condensador de Graham, para formar um sistema de refluxo resfriado à água e evitar perdas de EtOH. Ao balão, são adicionados 12g de óleo de soja degomado e uma mistura catalítica contendo EtOH em quantidade equivalente à razão molar EtOH:óleo desejada, 5 wt % de catalisador em relação ao peso de óleo e uma barra magnética.

O balão é imerso em um banho de óleo a temperatura controlada em uma chapa de aquecimento com agitação, e começa a contagem do tempo de reação.

As amostras foram filtradas à vácuo com papel filtro faixa preta e conduzidas a um evaporador rotativo, para remoção do EtOH excedente. A mistura resultante foi centrifugada a 9500 rpm por 10 min, e posteriormente retirada a fase sobrenadante, correspondente ao óleo não reagido, intermediários da reação e biodiesel, a qual foi armazenada em frasco de vidro âmbar, sem qualquer tratamento adicional, e mantido sob refrigeração em geladeira até o momento da análise.

3.2.5 Quantificação de acilgliceróis e do rendimento da reação

As concentrações de trioleína, dioleína e monooleína nas amostras foram determinadas através da adaptação de uma metodologia descrita por Nicola et al. (2008), para caracterização de biodiesel em HPLC-UV. As especificações deste método aplicado são estabelecidas na Tabela 4.

Tabela 4 – Método cromatográfico para a quantificação de acilgliceróis

Especificações:		
Coluna cromatográfica: C18, 250 mm x 4,6 mm x 5 µm		
Volume de injeção: 20 µL		
Vazão de eluente: 1 mL/min		
Temperatura do forno: 45°C		
Detector: UV-vis com arranjo de diodos (PDA)		
Comprimento de onda analisado: 205 nm		
Gradiente:	Fase móvel A	Fase móvel B
Tempo (min)	Acetonitrila:MeOH 4:1 (v/v)	N-Hexano:Isopropanol 8:5 (v/v)
0,01	100%	0%
5,20	90%	10%
16,00	34%	66%
20,00	34%	66%
22,00	100%	0%
22,01	100%	0%

A partir de uma solução padrão de acilgliceróis (Supelco 1787-1AMP), contendo 10 mg de monooleína, 10 mg de 1,2-dioleína, 10 mg de 1,3-dioleína e 10 mg de trioleína, foi preparada uma solução estoque de 2000 mg/L de cada componente, dissolvida em fase móvel B, a partir da qual foram preparadas diluições com concentrações conhecidas entre 2 e 750 mg/L. As especificações dos componentes da solução padrão são apresentadas na Tabela S1.

Estas diluições foram injetadas no HPLC em duplicata, resultando em cromatogramas, conforme apresentado na Figura 4. A correlação entre os tempos de retenção (t_R) com a molécula adequada foi feita a partir de uma característica da cromatografia líquida em coluna C_{18} , que a ordem de eluição está diretamente relacionada com o número de carbono efetivo (ECN), de modo que o tempo de retenção apresenta a seguinte ordem: MAGs < DAGs < TAGs (ANDRADE; MAZZEI; D'AVILA, 2011; NICOLA et al., 2008; HOLČAPEK et al., 1999).

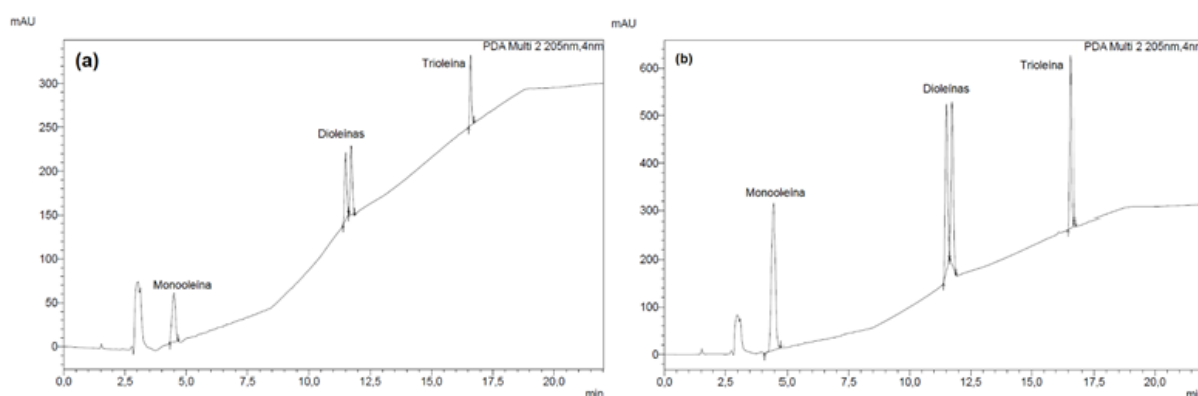


Figura 4 – Exemplos de cromatogramas dos padrões de acilgliceróis (a) 60 mg/L; (b) 300mg/L.

A partir dos cromatogramas, foram determinados os t_R dos acilgliceróis para este método, de 4,4 min para a monooleína, 11,5 e 11,7 min para as dioleínas e 16,6 min para a trioleína. Considerou-se como área do sinal cromatográfico do componente, a média entre as duplicatas realizadas. Correlacionando-se as áreas dos sinais cromatográficos produzidos nos cromatogramas com as concentrações previamente conhecidas, foram produzidas 4 curvas de calibração (Figura S1).

As amostras obtidas a partir da reação de transesterificação foram diluídas em fase móvel B, de modo a obter concentração de 5000 mg de amostra/ L de solvente. Para representar a condição inicial da reação, foi feita uma injeção de óleo, na mesma

diluição das outras amostras. As concentrações de acilgliceróis foram determinadas com base na áreas dos sinais cromatográficos referentes ao t_R do componente, obtidos nos cromatogramas (Figura 5) e nas equações das curvas de calibração. A concentração total de dioleína foi considerada como a soma das concentrações de 1,2-dioleína e 1,3-dioleína.

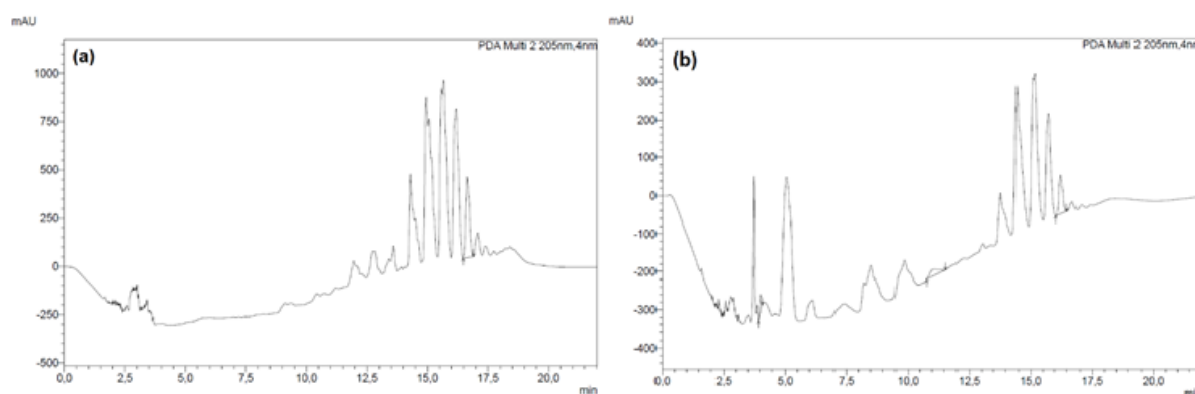


Figura 5 – Exemplos de cromatogramas das corridas experimentais (a) Óleo de soja degomado; (b) $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{RM} = 21:1$, $t = 2\text{h}$.

A reação de transesterificação etílica é expressa em sua forma global através da Eq. 3, em que um mol de TAG reage com 3 mol de etanol, formando um mol de glicerol e 3 mol de ésteres etílicos (biodiesel). Porém esta pode ser descrita através de um processo composto por três etapas, em que são incluídos MAGs e TAGs como intermediários de reação, apresentado pelas Eqs. 4-6.



As concentrações molares totais de TAG, DAG e MAG foram determinadas a partir da multiplicação da concentração do acilglicerol de referência multiplicada por um fator de correção (F_c). O F_c para os TAGs foi calculado com base na Eq. 7 e a concentração total de TAG com base na Eq. 8. O mesmo F_c foi aplicado para as

concentrações totais de DAG e MAG. A massa molar média dos TAGs para o óleo de soja foi considerada 872,37 g/mol (LIS, 2004).

$$F_c = \frac{m_{TAG,total}}{m_{trioleína}} * \frac{MM_{trioleína}}{MM_{TAG}} \quad (7)$$

$$C_{TAG,total} = F_c * C_{trioleína} \quad (8)$$

O rendimento foi determinado com base nas concentrações molares totais de acilgliceróis através de um balanço de massa realizado para reator em batelada, considerando o processo reacional em três etapas. A Eq. 9 representa o cálculo do rendimento, em que $F_m = 1,053$ representa o ganho teórico de massa da reação completa.

$$Rend = 1 - \frac{F_m(3C_{TAG} + 2C_{DAG} + C_{MAG})}{3C_{TAG,0} + 2C_{DAG,0} + C_{MAG,0}} \quad (9)$$

3.2.6 Metodologia de Superfície Resposta

Para investigar os efeitos de diferentes parâmetros operacionais no rendimento da reação de transesterificação foi utilizado um delineamento experimental Box-Behnken de 3 fatores (BOX; BEHNKEN, 1960): Temperatura, Razão molar EtOH:óleo e tempo de reação, conforme apresentado na Tabela 5. Os experimentos no ponto central foram realizados em triplicata.

Tabela 5 – Delineamento experimental Box Behnken de 3 fatores

Variáveis	Níveis no delineamento		
	-1	0	+1
Níveis codificados			
Temperatura (°C) (X_1)	60	75	90
Razão molar (X_2)	15	21	27
Tempo de reação (h) (X_3)	2	4	6

Foi proposto um modelo de regressão linear de segunda ordem através do método dos mínimos quadrados, que permite analisar tanto os efeitos lineares quanto

os quadráticos, conforme apresentado na Eq. 10 (MONTGOMERY, 2012), e os resultados foram analisados com uso do software Matlab® R2015a.

$$\hat{y} = \beta_0 + \sum_{i=1}^q (\beta_i X_i) + \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^q (\beta_{ij} X_i X_j) + \sum_{i=1}^q (\beta_{ii} X_i^2) \quad (10)$$

Para a validação do modelo, foi realizada uma análise de variância (ANOVA), a fim de verificar a significância dos parâmetros do modelo, a significância da regressão e a avaliação da falta de ajuste (lack of fit). Foi considerado um nível de 5% de significância para todos os testes estatísticos.

3.2.7 Análise dos efeitos dos parâmetros

Além das superfícies de resposta obtidas a partir do modelo matemático, para uma melhor análise dos efeitos dos parâmetros experimentais e para dar suporte à análise cinética, foram conduzidos alguns experimentos adicionais. Para investigar a influência da temperatura de reação, a RM foi fixada em 21:1 e foram conduzidos experimentos a 60°C, 75°C e 90°C. Para investigar a influência da RM, a temperatura foi fixada em 90°C e foram conduzidos experimentos RM de 15:1, 21:1 e 27:1. As concentrações de monooleína, dioleína e trioleína, bem como o rendimento da reação foram acompanhados ao longo do tempo, até 6h de reação, sendo realizada uma batelada diferente para a obtenção de cada amostra.

3.2.8 Modelagem cinética e termodinâmica

Através da modelagem cinética é possível estabelecer leis de velocidades que descreve as velocidades de consumo ou geração dos componentes de um meio reacional. A taxa de consumo de uma substância A em uma determinada reação pode ser descrita como uma função da concentração, conforme mostra a Eq. 11.

$$-r_A = kC_A^n \quad (11)$$

Freedman, Butterfield e Pryde (1986) propuseram um modelo cinético para a transesterificação de óleo de soja, abordando o processo reacional de três reações reversíveis consecutivas (Eqs. 4-6). Os autores constataram que para elevados valores de excesso de álcool, as reações podem ser descritas como de Pseudo primeira ordem na direção de formação dos produtos (em relação às concentrações de TAG, DAG e MAG, respectivamente) e de segunda ordem para a reação reversa (em relação às concentrações de DAG, MAG e G, respectivamente). A aplicação deste modelo para um reator em batelada resulta em um sistema de EDOs, conforme apresentado nas Eqs. 12-15.

$$\frac{dC_{TAG}}{dt} = -k_1 \left(C_{TAG} - \frac{C_{DAG}^2}{K_{C_1}} \right) \quad (12)$$

$$\frac{dC_{DAG}}{dt} = -k_2 \left(C_{DAG} - \frac{C_{MAG}^2}{K_{C_2}} \right) + k_1 \left(C_{TAG} - \frac{C_{DAG}^2}{K_{C_1}} \right) \quad (13)$$

$$\frac{dC_{MAG}}{dt} = -k_3 \left(C_{MAG} - \frac{C_G^2}{K_{C_3}} \right) + k_2 \left(C_{DAG} - \frac{C_{MAG}^2}{K_{C_2}} \right) \quad (14)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = k_3 \left(C_{MAG} - \frac{C_G^2}{K_{C_3}} \right) \quad (15)$$

A constante cinética da reação (k), normalmente pode ser descrita em função da temperatura através da Lei de Arrhenius, apresentada na Eq. 16 (FOGLER, 2009; LEVENSPIEL, 2000), em que A é a constante pré-exponencial e E_a é a energia de ativação.

$$k = A * e^{-\left(\frac{E_a}{R*T}\right)} \quad (16)$$

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0) pode ser escrita como função da constantes de equilíbrio da reação (K_c), como demonstrado na Eq. 17 (LIU, 2009). Trabalhando-se essa equação, pode-se obter K_c (Eq. 18).

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_c) \quad (17)$$

$$K_c = e^{-\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right)} \quad (18)$$

A Eq. 19 expressa a relação entre ΔG^0 e as variações de entalpia (ΔH^0) e entropia (ΔS^0) (LIU, 2009).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T * \Delta S^0 \quad (19)$$

A partir das concentrações obtidas experimentalmente de acilgliceróis ao longo do tempo, para uma faixa de temperatura entre 60°C e 90°C foram ajustados 4 parâmetros para cada reação: A , E_a , ΔH^0 e ΔS^0 . Para realizar esse ajuste foi aplicado o algoritmo de otimização trust-region-reflective, de modo a minimizar a função objetivo dos mínimos quadrados, proposto por Coleman e Li, (1996). O sistema de EDOs apresentado nas Eqs. 12-15 foi resolvido numericamente utilizando o método de Runge-Kutta de 4ª ordem. Todos os ajustes foram realizados com uso do software Matlab® R2015a.

Como forma de avaliar o ajuste do modelo aos dados experimentais (concentrações de TAG, DAG e MAG), foi calculado o coeficiente de determinação (Eq. 20), em que RSS_{mod} é a soma dos quadrados dos resíduos entre os dados experimentais e os preditos e SS_{exp} é a soma dos quadrados dos desvios da média experimental.

$$R^2 = 1 - \frac{RSS_{mod}}{SS_{exp}} = 1 - \frac{\sum(C_{i,mod} - C_{i,exp})^2}{\sum(C_{i,exp} - \bar{C}_{i,exp})^2} \quad (20)$$

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Índice de acidez do óleo

Através da realização da titulação ácido-base em triplicata, foi determinado um índice de acidez de $2,4 \pm 0,1$ mg de KOH/g de óleo. Este índice de acidez é potencialmente adequado para a transesterificação catalisada por sólidos à base

CaO, com base em estudos relatados na literatura (JOSHI et al., 2015; KAUR; ALI, 2013; PIKER et al., 2016).

Kaur e Ali (2014), utilizando Zr/CaO como catalisador, ao comparar a metanólise de óleos com diferentes valores de acidez, entre 1,2 e 15,0 mg de KOH/g de óleo, constataram que a presença de AGLs reduz a atividade catalítica, de modo que quanto maior a acidez do óleo, mais tempo é necessário para completar a reação. Piker et al. (2016) conseguiu um rendimento de 97% ao utilizar CaO produzido a partir de casca de ovos para a metanólise de óleo de soja residual, com acidez de 3,6 mg de KOH/g de óleo. Ao comparar com a utilização de óleo refinado, nas mesmas condições operacionais, o rendimento foi similar (98%), porém a utilização do óleo com maior acidez reduziu o número de reutilizações do catalisador com rendimentos similares de 9 para 4. Joshi et al. (2015) investigaram a utilização de diferentes catalisadores à base de CaO (Zn/CaO, Mn/CaO, Fe/CaO e Al/CaO) para a metanólise dos óleos crus de pinhão-mansão e karanja (12,5 e 17,5 mg de KOH/g de óleo, respectivamente). Os autores conseguiram rendimentos superiores a 90% para os três primeiros catalisadores citados, e o óleo de pinhão-mansão, que possui menor acidez apresentou melhores resultados. Joshi et al. (2017) avaliaram a metanólise de óleo de soja residual utilizando CaO como catalisador. O óleo original apresentava acidez de 27 mg de KOH/g, porém através de um processo de esterificação, reduziram para 1,5 mg de KOH/g, conseguiram um rendimento de 88% em 30 min de reação.

3.3.2 Delineamento e rendimentos experimentais

A Tabela 6 apresenta a matriz de planejamento experimental executada, bem como os rendimentos de reação obtidos. A partir do delineamento Box-Behnken, foram definidos 13 experimentos a serem realizados, sendo que o ponto central (Exp. 13) foi realizado em triplicata. A partir da análise de uma amostra de óleo foi determinado $F_c = 4,99$ e o rendimento experimental foi calculado com base na Eq. 9.

Tabela 6 – Resultados experimentais vs. resultados preditos pelo modelo.

Exp	Fatores						Rendimento experimental (%)	Rendimento predito pelo modelo (%)
	Codificados			Decodificados				
	X ₁	X ₂	X ₃	T (°C)	RM	t (h)		
1	-1	-1	0	60	15	4	69,2	74,6
2	1	-1	0	90	15	4	98,5	74,6
3	-1	1	0	60	27	4	0	37,7
4	1	1	0	90	27	4	57,0	37,7
5	-1	0	-1	60	21	2	45,5	22,0
6	1	0	-1	90	21	2	0	22,0
7	-1	0	1	60	21	6	90,6	96,1
8	1	0	1	90	21	6	100,0	96,1
9	0	-1	-1	75	15	2	42,5	43,4
10	0	-1	-1	75	27	2	5,9	6,5
11	0	-1	1	75	15	6	100,0	100,0
12	0	1	1	75	27	6	99,5	80,6
13	0	0	0	75	21	4	55,1	55,1

3.3.3 Modelo de Regressão Linear Múltipla

Baseado nos resultados experimentais apresentados na Tabela 6, um modelo linear de segunda ordem foi construído conforme a configuração apresentada na Eq. 6. Para avaliar os efeitos dos fatores e de suas interações, foi realizada uma ANOVA (Tabela 7), considerando os valores codificados, de modo a manter no modelo apenas os parâmetros significativos.

Primeiramente, foram considerados não-significativos e retirados do modelo os parâmetros cujo p-valor foi inferior a 0,05, então foi aplicado um teste F para verificar a significância da regressão. Como retirando-se estes parâmetros, a regressão não pôde ser validada, outros parâmetros foram adicionados, um a um, em ordem crescente em relação ao p-valor, até que se chegou a uma regressão válida, que é apresentado na Eq. 21. O teste F aplicado para esta regressão resultou de valores de $F_0 = 3,88$ e $F_{tab} = 3,86$. Como $F_0 > F_{tab}$, a regressão é considerada significativa.

Tabela 7 – Análise de variância (ANOVA) dos fatores e suas interações

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	F-valor	p-valor	Decisão*
X ₁	0,031	1	0,469	0,564	0
X ₂	0,272	1	4,062	0,181	1
X ₃	1,097	1	16,358	0,056	1
X ₁ X ₂	0,010	1	0,144	0,741	0
X ₁ X ₃	0,038	1	0,562	0,532	0
X ₂ X ₃	0,016	1	0,242	0,671	0
X ₁ ²	2,655	1	39,583	0,024	1
X ₂ ²	2,792	1	41,627	0,023	1
X ₃ ²	2,929	1	43,672	0,022	1
Erro Experimental	0,134	2	0	0	0

*0 – Não incorporado ao modelo; *1 – Incorporado ao modelo.

$$\text{Rend} = 0,551 - 0,184 X_2 + 0,370 X_3 - 0,009 X_1^2 + 0,020 X_2^2 + 0,049 X_3^2$$

$$R^2 = 0,79 \quad (21)$$

Para a validação do modelo, foi aplicado um teste de “lack of fit” que compara a variância associada ao modelo com a variância experimental. O teste aplicado resultou de valores de $F_0 = 1,27$ e $F_{\text{tab}} = 9,16$. Como $F_0 < F_{\text{tab}}$, conclui-se que o modelo é significativo para a predição do rendimento da reação.

A Figura 6(a) representa visualmente a correlação entre os valores de rendimento obtidos experimentalmente e aqueles preditos pelo modelo. Quanto mais próximo está o ponto da linha diagonal traçada, melhor foi a capacidade de predição do modelo para as condições experimentais avaliadas. A Figura 6(b) representa a correlação entre os resíduos e os resultados preditos pelo modelo. Pode-se constatar visualmente que os resíduos estão dispostos de forma aleatória. O rendimento otimizado é observado na temperatura de 75°C, RM 15:1 e tempo de reação de 6 horas.

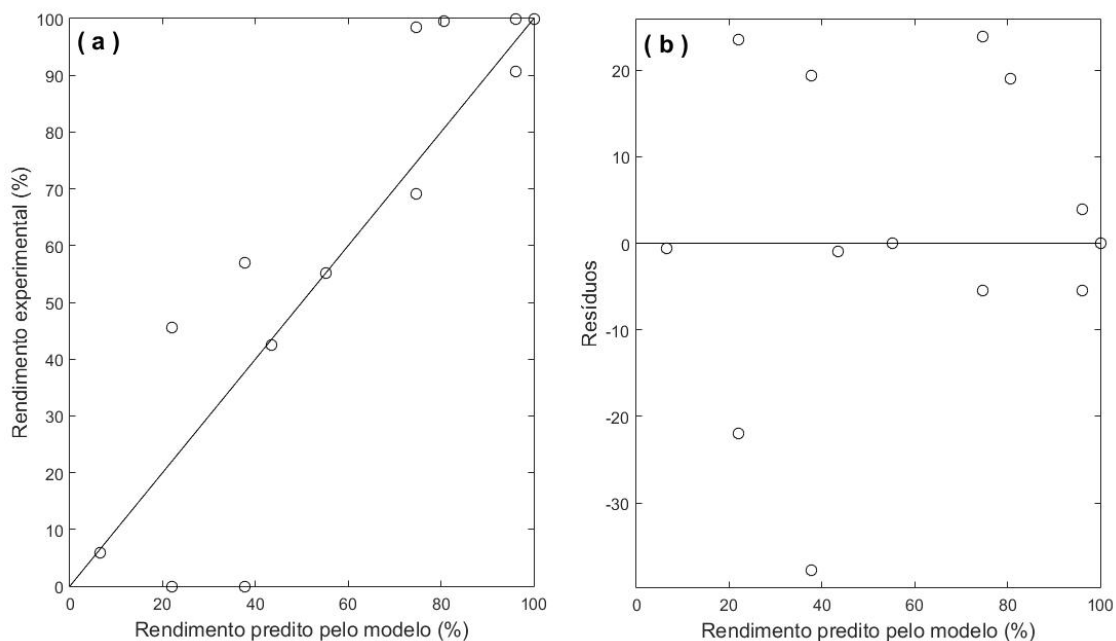


Figura 6 – (a) Resultados experimentais vs. Resultados preditos pelo modelo; (b) Resíduos vs. Resultados preditos pelo modelo.

3.3.4 Efeitos dos parâmetros experimentais

As superfícies de resposta, bem com os gráficos de contorno são ferramentas visuais importantes para interpretar a influência dos fatores e seus efeitos na variável resposta. A partir do modelo matemático obtido, foram plotados os gráficos apresentado na Figura 7, que apresenta a superfícies de resposta com seus respectivos gráficos de contorno, em que um dos fatores é fixado em seu valor central e o rendimento da reação é resultado da interação dos outros dois efeitos. A predição do rendimento conforme o modelo desenvolvido somente pode ser aplicada dentro dos intervalos testados para os parâmetros experimentais.

A análise dos parâmetros experimentais foi realizada a partir das superfícies de resposta apresentadas na Figura 7 e nos experimentos adicionais realizados. As Figuras 6 e 7 apresentam dados comparativos de rendimento de reação ao longo do tempo para três diferentes RMs e três diferentes temperaturas.

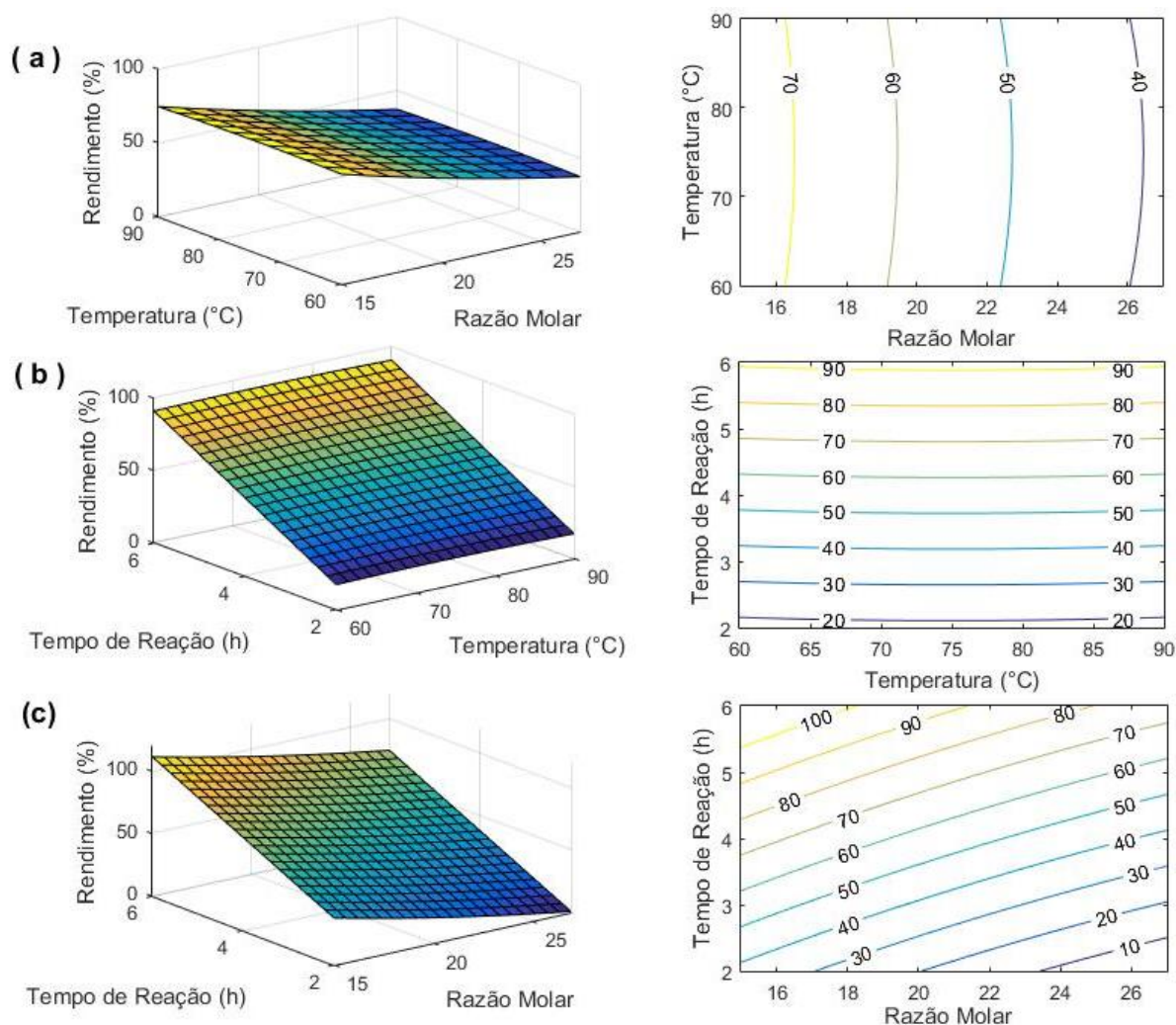


Figura 7 – Superfície de resposta correlacionando (a) razão molar EtOH:óleo e temperatura com o rendimento, com tempo de reação fixado em 4h; (b) tempo de reação e temperatura com o rendimento, com razão molar EtOH:óleo fixada em 21:1; (c) razão molar EtOH:óleo e tempo de reação com o rendimento, com temperatura de reação fixada em 75°C.

A estequiometria da reação de transesterificação indica a necessidade de 3 mol álcool para cada mol de triacilglicerol, porém a aplicação de álcool em excesso desloca o equilíbrio na direção de formação do biodiesel (ROOSTA; SABZPOOSHAN, 2016). As superfícies de resposta (a) e (c) indicaram um decréscimo do rendimento com o aumento da RM. Esse comportamento é corroborado com os resultados apresentados na Figura 8. Embora ao tempo de 6h, as três curvas apresentem resultados similares (97%, 100% e 98% para 15:1, 21:1 e 27:1, respectivamente), a reação com RM 15:1 alcançou maiores rendimentos mais rapidamente. Com 3 horas

de reação enquanto o rendimento para RM de 15:1 já era superior a 90%, as demais curvas estavam abaixo de 80%.

Essa redução do rendimento a partir de certo ponto de excesso de álcool é relatado em diversos estudos (HANH et al., 2007; LATCHUBUGATA et al., 2018; LIMA et al., 2010; MORAIS et al., 2013). Uma das possibilidades é que o rendimento diminui devido à dissolução do glicerol no excesso de álcool, que inibe a reação (LATCHUBUGATA et al., 2018). Kaur e Ali (2014), ao utilizarem Zr/CaO para a etanolise de óleo de pinhão-manso, ao avaliar RM entre 3:1 e 24:1, obtiveram melhores resultados com RM 21:1.

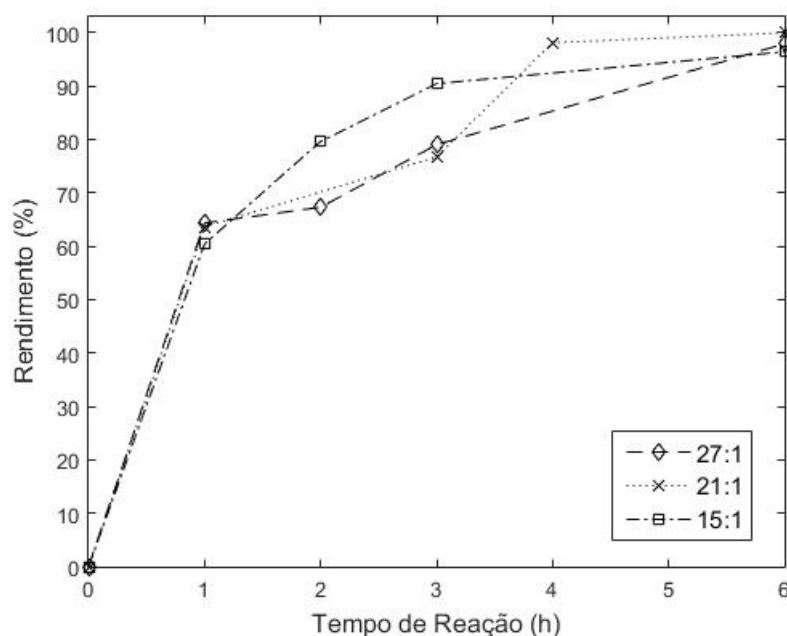


Figura 8 – Influência da razão molar no rendimento de reação. Temperatura fixa em 90°C e RM de 15:1, 21:1 e 27:1.

A temperatura é um parâmetro influente no rendimento da reação de transesterificação, pois um aumento de temperatura aumenta o movimento das partículas e a solubilidade dos reagentes, e quando para catalisadores heterogêneos, a temperatura também afeta a atividade catalítica (SOLTANI et al., 2016). As superfícies de resposta (a) e (b) não indicaram uma alteração acentuada do rendimento para a faixa de temperatura de 60°C a 90°C, o que se deve ao fato de apenas o efeito quadrático da temperatura ter sido incorporado ao modelo, de modo que a temperatura ótima de 75°C descrita pelo modelo representa um rendimento

levemente superior às temperaturas de 60°C e 90°C. Os resultados acompanhados na Figura 9 indicam uma correlação direta da temperatura com o rendimento de reação. Ao tempo de 6h foram apresentados resultados de 91%, 99% e 100% para as temperaturas de 60°C, 75°C e 90°C, respectivamente.

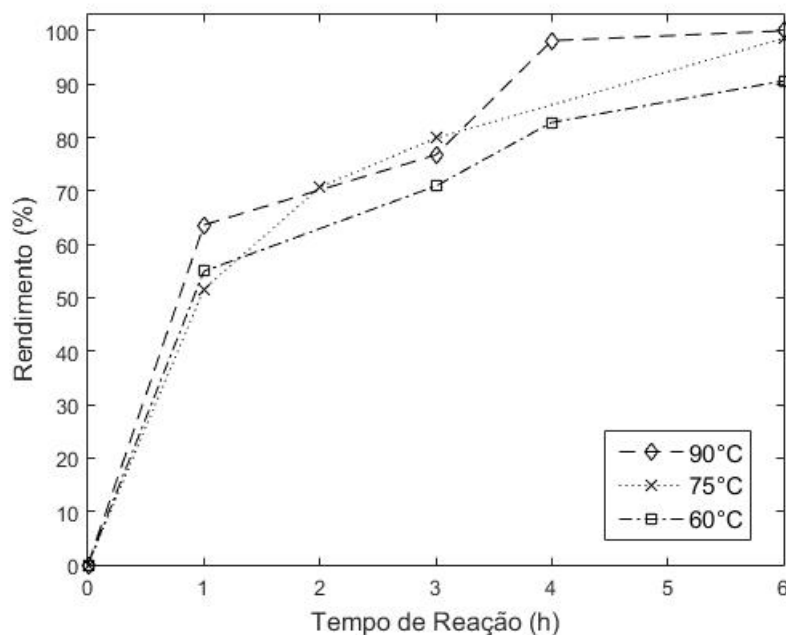


Figura 9 – Influência da temperatura no rendimento de reação. Razão molar fixa em 21:1 e temperaturas de 60°C, 75°C e 90°C.

3.3.5 Ajuste do Modelo

Com base nos parâmetros ajustados, foram simuladas as concentrações de TAG, DAG e MAG como função do tempo de reação e da temperatura. A Figura 10 apresenta uma comparação entre os resultados preditos pelo modelo e os resultados obtidos experimentalmente para as temperaturas de 60°C, 75°C e 90°C. O modelo ajustado apresentou R^2 de 0,985. O teste F aplicado para esta regressão não-linear resultou de valores de $F_0 = 174,95$ e $F_{tab} = 2,06$. Como $F_0 > F_{tab}$, a regressão é considerada significativa.

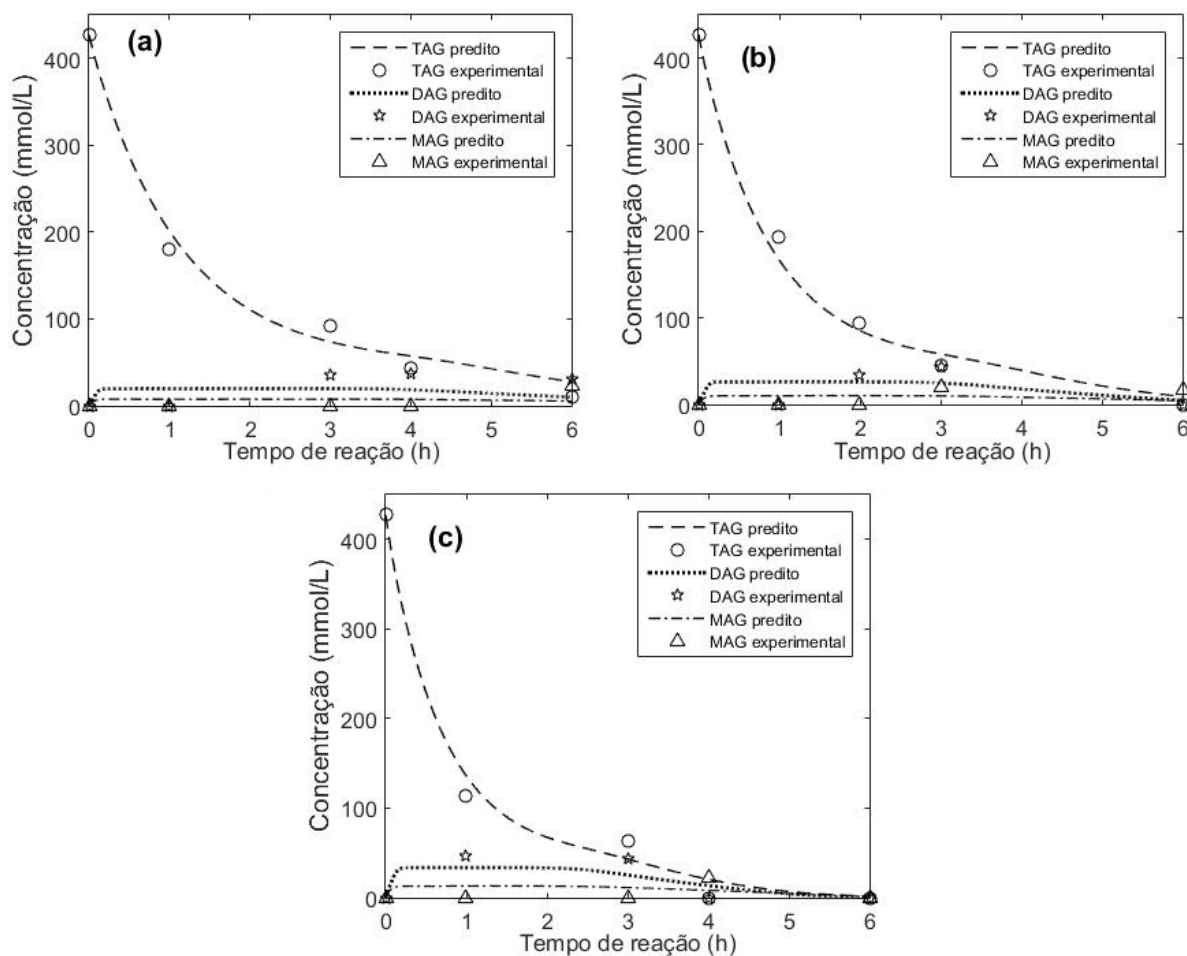


Figura 10 – Resultados experimentais e simulados para as concentrações de acilgliceróis ao longo do tempo. Condições de reação: RM = 21:1 e temperatura de (a) 60°C; (b) 75°C; (c) 90°C.

A partir das concentrações simuladas de acilgliceróis foi determinado o rendimento previsto ao longo do tempo para as condições experimentais avaliadas a partir da Eq. 9. A Figura 11 apresenta uma comparação entre os rendimentos preditos pelo modelo e os rendimentos obtidos experimentalmente para as temperaturas de 60°C, 75°C e 90°C. O modelo ajustado apresentou R^2 de 0,986.

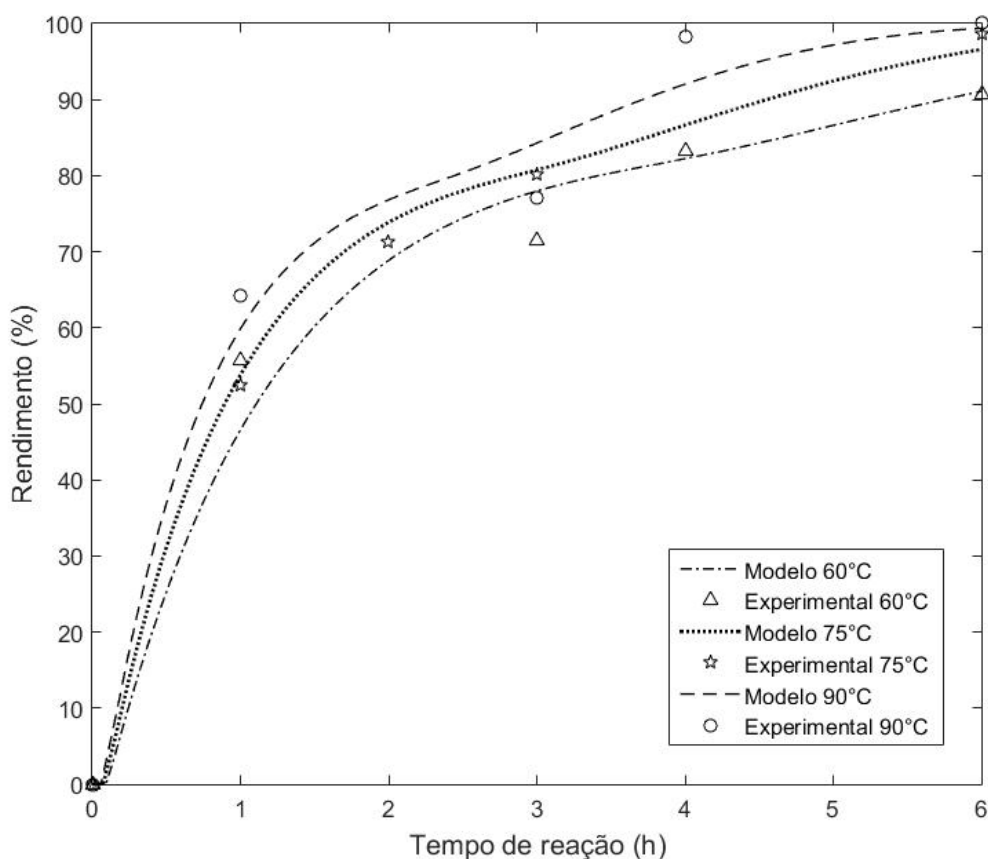


Figura 11 – Resultados experimentais e simulados para o rendimento de reação a partir do ajuste dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos.

3.3.6 Parâmetros cinéticos e termodinâmicos

Os dados obtidos experimentalmente para as concentrações TAG, DAG e MAG a partir dos experimentos ao longo do tempo com RM 21:1 e temperaturas de 60°C, 75°C e 90°C foram utilizados para o ajuste dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos e termodinâmicos ajustados

Reação	A (min ⁻¹)	E _a (kJ*mol ⁻¹)	ΔH° (kJ*mol ⁻¹)	ΔS° (J*mol ⁻¹ K ⁻¹)
TAG + EtOH ⇌ DAG + FAEE	4,02	15,50	37,34	129,46
DAG + EtOH ⇌ MAG + FAEE	8,98	6,79*10 ⁻⁵	17,90	62,76
MAG + EtOH ⇌ G + FAEE	0,66	6,27	-14,58	270,52

Os valores positivos de ΔH° para as duas primeiras etapas processo indicam que estas reações são endotérmicas, enquanto ΔH° negativo para a terceira etapa indica que esta é exotérmica na condição padrão. Os valores positivos de ΔS° para todas as etapas refletem um menor grau de organização do estado final em relação ao inicial. A partir dos parâmetros ΔH° e ΔS° , foi determinada a ΔG° para cada etapa, de acordo com a Eq. 19 e apresentado na Figura 12. Os valores negativos de ΔG° para todas as reações indica que estas são exergônicas e energeticamente favoráveis dentro da faixa de temperatura avaliada.

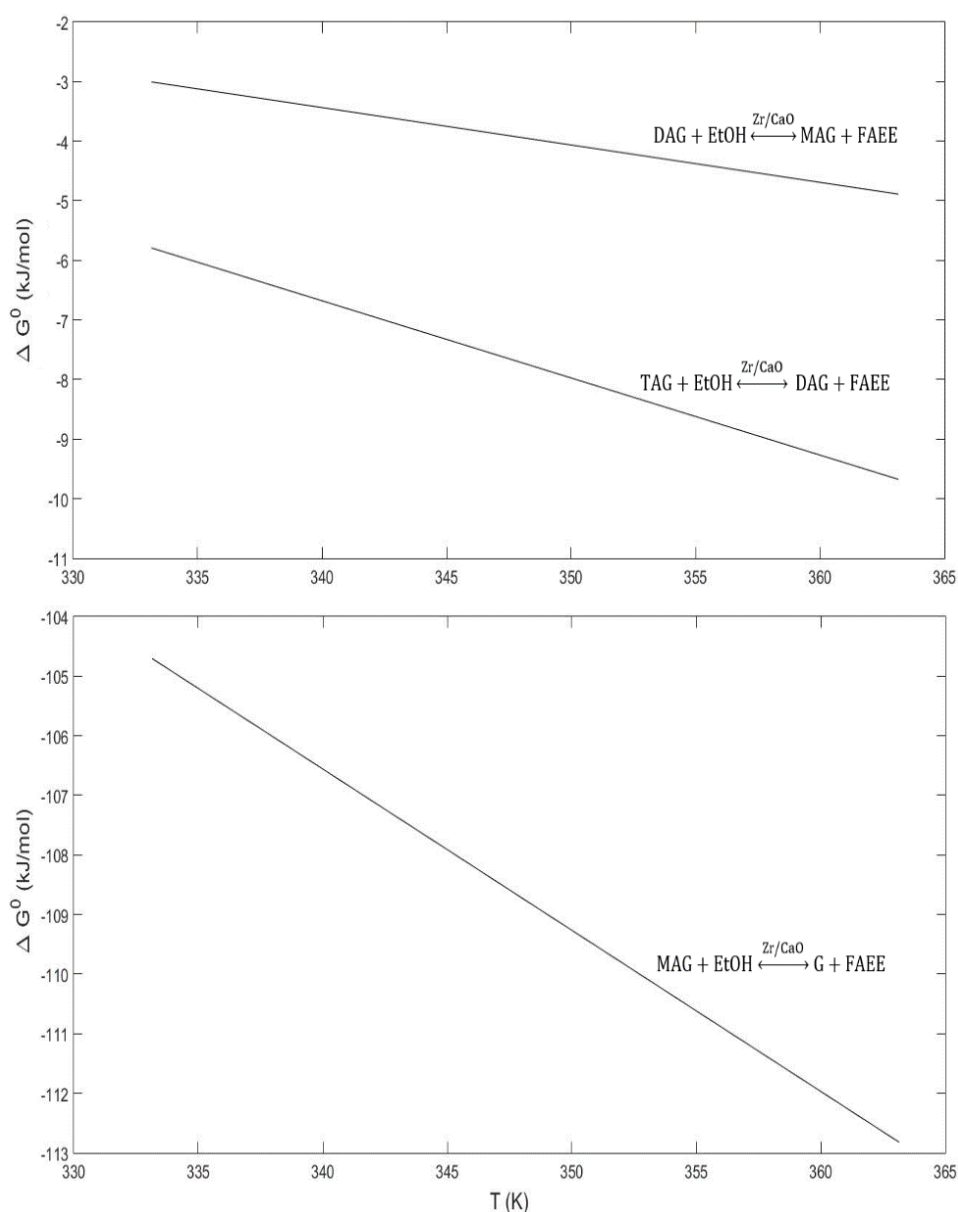


Figura 12 – Variação da Energia Livre de Gibbs em função da temperatura para as etapas envolvidas na reação de transesterificação.

A presença de catalisador reduz a energia de ativação necessária para a reação ocorrer, o que aumenta a velocidade de reação (NATH et al., 2019; ROCHA; OLIVEIRA; FRANCA, 2019). Os valores de E_a encontrados neste estudo são inferiores a outros relatados na literatura para transesterificação etílica com catalisadores a base de CaO, 94,0 kJ/mol para a transesterificação de óleo girassol catalisada por CaO para temperaturas de 65°C a 75°C (VELICKOVIC et al., 2016), 42,5 kJ/mol para a transesterificação de óleo de pinhão-mansão catalisada por Zr/CaO para temperaturas de 45°C a 75°C (KAUR; ALI, 2013), e 70,0 kJ/mol para a transesterificação de semente de algodão residual catalisada por Li/CaO para temperaturas de 35°C a 65°C (KAUR; ALI, 2015).

3.4 CONCLUSÃO

O catalisador Zr/CaO foi preparado a partir de um método de impregnação úmida e avaliado quanto à sua aplicação na transesterificação etílica de óleo de soja degomado.

O óleo utilizado neste trabalho apresentou índice de acidez de $2,4 \pm 0,1$ mg de KOH/g de óleo, que encontra-se dentro de uma faixa de valores já relatados na literatura para aplicação na transesterificação catalisada por sólidos à base de CaO.

A partir dos resultados experimentais foi possível ajustar e validar um modelo linear de segunda ordem para predição do rendimento de reação dentro dos intervalos de temperatura de 60°C a 90°C, RM de 15:1 a 27:1 e tempo de reação de 2h a 6h.

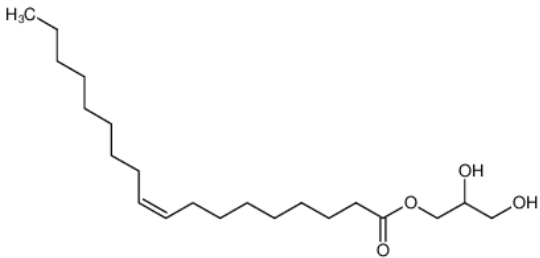
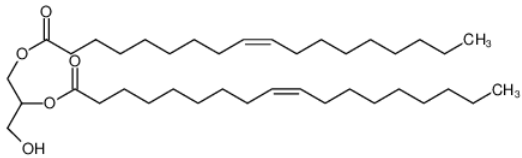
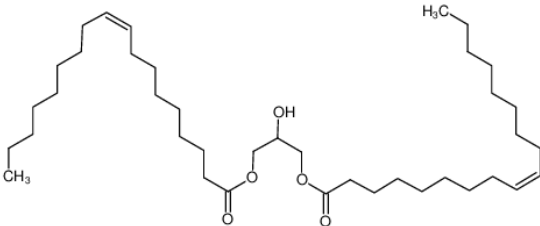
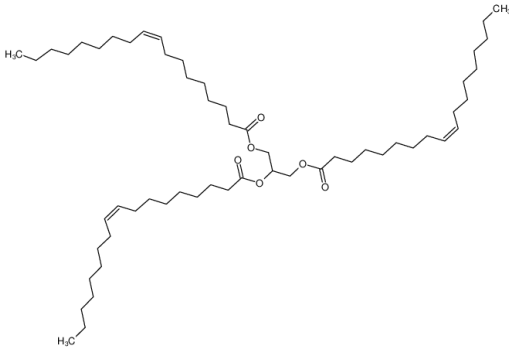
Dentro da faixa de parâmetros avaliada, o rendimento apresenta correlação direta com a temperatura e o tempo de reação e correlação inversa com a RM e o rendimento otimizado foi observado na temperatura de 75°C, RM 15:1 e tempo de reação de 6 horas.

Foi possível descrever com precisão o processo a partir de um processo reacional de 3 etapas, composto por três reações reversíveis, partindo de uma mistura reacional de etanol e triglicerídeos para a formação de biodiesel e avaliando os intermediários de reação.

Os resultados são promissores, uma vez que o óleo degomado apresenta menor valor agregado em relação ao óleo refinado que usualmente é utilizado na produção de biodiesel e o etanol tem sua cadeia de produção consolidada no Brasil.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Tabela S1 – Identificação dos componentes da solução padrão de acilgliceróis (Supelco 1787-1AMP).

Componente	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Estrutura molecular	Número CAS
Monoleína	$C_{21}H_{40}O_4$	356,54		111-03-5
1,2-Dioleína	$C_{39}H_{72}O_5$	620,99		2442-61-7
1,3-Dioleína	$C_{39}H_{72}O_5$	620,99		2465-32-9
Trioleína	$C_{57}H_{104}O_6$	885,43		122-32-7

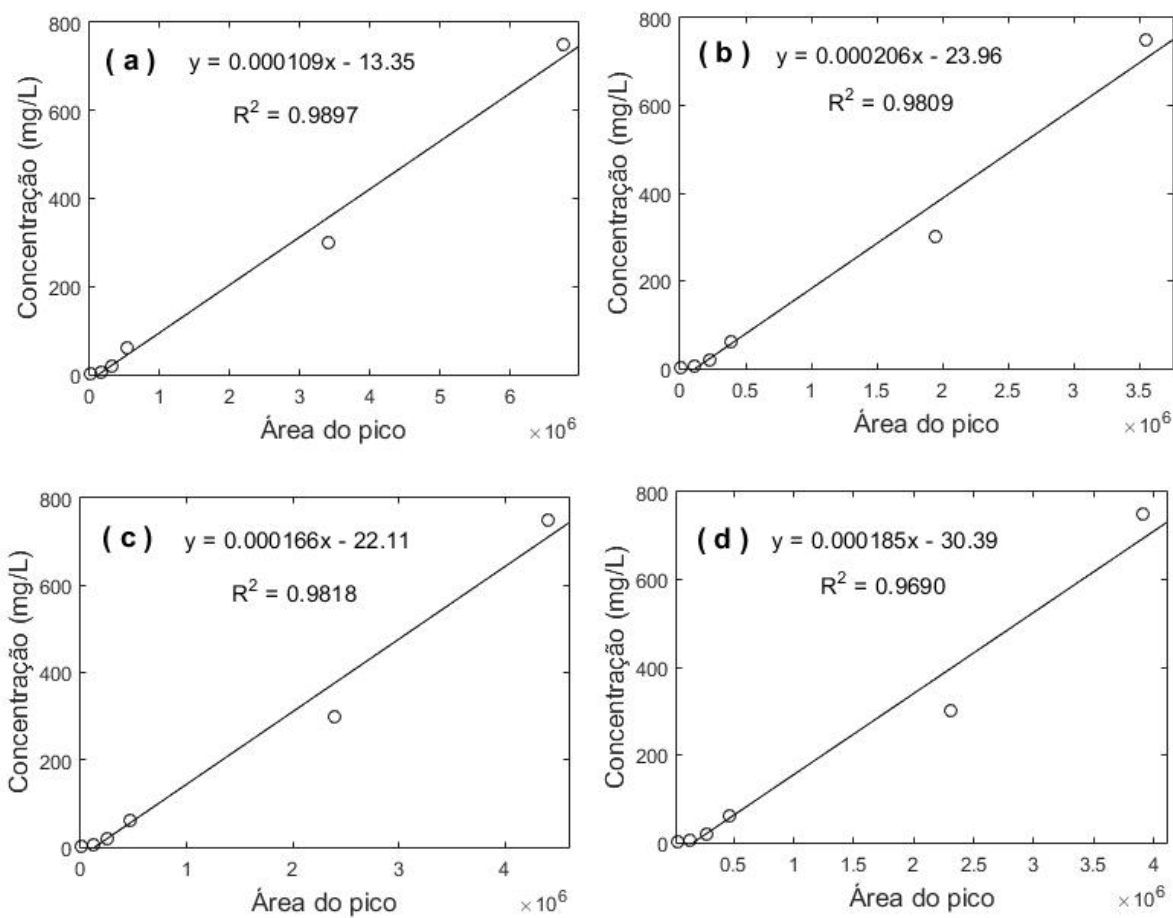


Figura S1 – Curvas de calibração: (a) Monooleína, $t_R = 4,4$ min; (b) Trioleína, $t_R = 16,6$ min; (c) Dioleína, $t_R = 11,5$ min; (d) Dioleína, $t_R = 11,7$ min

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

A matriz energética, tanto a brasileira quanto a mundial, gradualmente vem sofrendo alterações e as legislações vem exigindo parcelas crescentes de incorporação de biocombustíveis aos combustíveis de origem fóssil. O biodiesel apresenta-se como alternativa para o diesel mineral, visto que pode ser usado em motores diesel padrão, tanto em sua forma pura, quanto em mistura com o diesel mineral.

A utilização de óleo de soja degomado, embora apresente maior acidez quando comparado ao óleo de soja refinado, tem sua utilização justificada pelo menor valor agregado, já que passa por um número menor de etapas de produção, o que pode baratear a produção de biodiesel. A utilização de etanol como reagente, embora menos reativo que o metanol, apresenta vantagens de ser menos tóxico, ter cadeia de produção consolidada no Brasil e não ter seu uso controlado. A aplicação de catalisadores heterogêneos tem como principal finalidade a diminuição de etapas de processo, já que é mais facilmente removido em comparação aos catalisadores homogêneos.

Os resultados experimentais obtidos demonstram que a transesterificação etílica de óleo de soja degomado catalisada por Zr/CaO, para uma razão molar etanol:óleo de 21:1 pode ser descrita a partir de uma adaptação de um modelo cinético descrito por Freedman, Butterfield e Pryde (1986), que considera um processo reacional de 3 etapas, composto de três reações reversíveis, levando-se em consideração a formação de diacilgliceróis e monoacilgliceróis como intermediários da reação, em que as reações diretas apresentam cinética de pseudo-primeira ordem e a reação inversa apresenta cinética de segunda ordem.

Com base nos resultados deste trabalho, demonstra-se a viabilidade técnica de utilização de óleo de soja com menor valor agregado (óleo degomado) e etanol como reagente de transesterificação para a produção de biodiesel com o emprego de catalisador heterogêneo (Zr/CaO).

Como perspectiva para trabalhos futuros, sugere-se a investigação do efeito de diferentes concentrações de catalisador, sua capacidade de reutilização, com ou sem tratamento adicional, a aplicação de processos sonoquímicos e a aplicação em processos contínuos de maior escala.

REFERÊNCIAS

ABREU, Frederique R et al. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 209, n. 1-2, p.29-33, fev. 2004. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2003.08.003>>.

AL-SAKKARI, Eslam G. et al. Kinetic study of soybean oil methanolysis using cement kiln dust as a heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 206, p. 146-157, jun. 2017. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.008>>.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **AOCS Official Method Ca 5a-40**: Free Fatty Acids in Crude and Refined Fats and Oils. 7 ed. Boulder, CO, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6584 – 17**: Standard Test Method for Determination of Total Monoglycerides, Total Diglycerides, Total Triglycerides, and Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography. West Conshohocken, PA, 2017.

ANDRADE, Débora F. de; MAZZEI, José L.; D'AVILA, Luiz A. Separation of Acylglycerols from Biodiesel by High Performance Liquid Chromatography and Solid-Phase Extraction. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 3, n. 6, p. 452-466, 2011. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <<http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20110050>>.

ANDRÉ, Paulo A. de; VORMITTAG, Evangelina da M. P. A. de A.; SALDIVA, Paulo H. N. **Avaliação e valoração dos impactos da poluição do ar na saúde da população decorrente da substituição da matriz energética do transporte público na cidade de São Paulo**. São Paulo: Instituto Saúde e Sustentabilidade, 2017. 131 p. Disponível em: <<https://www.saudeesustentabilidade.org.br/publicacao/pesquisa-avaliacao-e-valoracao-dos-impactos-da-poluicao-do-ar-na-saude-da-populacao-decorrente-da-substituicao-da-matriz-energetica-no-transporte-publico-na-cidade-de-sao-paulo/>>. Acesso em: 06 jan. 2020.

ATABANI, Abdulaziz E. et al. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 16, n. 4, p. 2070-2093, maio 2012. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.003>>.

ATADASHI, Idris M. et al. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 19, n. 1, p. 14-26, jan. 2013. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2012.07.009>>.

BANERJEE, Atiya; CHAKRABORTY, Runu. Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production - A review. **Resources, Conservation and Recycling**, [s.l.], v. 53, n. 9, p. 490-497, jul. 2009. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2009.04.003>>.

BOEHMAN, André L.; SONG, Juhun; ALAM, Mahabubul. Impact of Biodiesel Blending on Diesel Soot and the Regeneration of Particulate Filters. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 19, n. 5, p. 1857-1864, set. 2005. American Chemical Society (ACS). <<http://dx.doi.org/10.1021/ef0500585>>.

BOEY, Peng-lim; MANIAM, Gaanty P.; HAMID, Shafida A. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 168, n. 1, p. 15-22, mar. 2011. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.009>>.

BOON-ANUWAT, Natja-nan et al. Process design of continuous biodiesel production by reactive distillation: Comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [s.l.], v. 92, p. 33-44, jun. 2015. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2015.03.025>>.

BOX, George E. P.; BEHNKEN, Donald W. Simplex-Sum Designs: A Class of Second Order Rotatable Designs Derivable From Those of First Order. **The Annals of Mathematical Statistics**, [s.l.], v. 31, n. 4, p. 838-864, dez. 1960. Institute of Mathematical Statistics. <<http://dx.doi.org/10.1214/aoms/1177705661>>.

BRASIL. **Decreto nº 5.297, de 6 de dezembro de 2004**. Dispõe sobre os coeficientes de redução das alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes na produção e na comercialização de biodiesel, sobre os termos e as condições para a utilização das alíquotas diferenciadas, e dá outras providências. Brasília, DF, Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2004/Decreto/D5297.htm>. Acesso em: 13 fev. 2020.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. Ministério de Minas e Energia. **Balanco Energético Nacional 2019**: ano base 2018. Rio de Janeiro: EPE, 2019. 292 p. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2019.pdf>>. Acesso em: 06 jan. 2020.

BRASIL. **Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 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, Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 13 fev. 2020.

BRASIL. **Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014**. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências. Brasília, DF, Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm> Acesso em: 13 fev. 2020.

BRASIL. **Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016**. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Brasília, DF, Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm>. Acesso em: 13 fev. 2020.

BRASIL. **Resolução CNPE nº 16, de 29 de outubro de 2018**. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. Brasília, DF, Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/36074/265770/Resolucao_16_CNPE_29-10-18.pdf/03661cf7-007d-eb99-10b4-61ee59c30941>. Acesso em: 13 fev. 2020.

BRASIL. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Ministério de Minas e Energia. **Sobre o Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel - PNPB**. 2020. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis/acoes-e-programas/programas/biodiesel/sobre-o-pnpb>>. Acesso em: 13 fev. 2020.

BRASIL. Superintendência de Refino e Processamento de Gás Natural. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim Mensal do Biodiesel**: dezembro de 2019. Brasília: 2020

CELANTE, Dian; SCHENKEL, João V. D.; CASTILHOS, Fernanda de. Biodiesel production from soybean oil and dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide. **Fuel**, [s.l.], v. 212, p. 101-107, jan. 2018. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.040>>.

CHANGMAI, Bishwajit et al. Biodiesel production using a renewable mesoporous solid catalyst. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 145, p. 1-10, mar. 2020. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111911>>.

CHEN, Ying-chen; LIN, Dai-ying; CHEN, Bing-hung. Metasilicate-based catalyst prepared from natural diatomaceous earth for biodiesel production. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 138, p. 1042-1050, ago. 2019. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2019.02.054>>.

CHEN, Ying-chen; LIN, Dai-ying; CHEN, Bing-hung. Transesterification of acid soybean oil for biodiesel production using lithium metasilicate catalyst prepared from diatomite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s.l.], v. 79, p. 31-36, out. 2017. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.001>>.

CHEUNG, K. Lam et al. Chemical Characteristics and Oxidative Potential of Particulate Matter Emissions from Gasoline, Diesel, and Biodiesel Cars. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 43, n. 16, p. 6334-6340, 15 ago. 2009. American Chemical Society (ACS). <<http://dx.doi.org/10.1021/es900819t>>.

CHOEDKIATSAKUL, Issara et al. Patent Review on “Biodiesel Production Process”. **Recent Patents on Chemical Engineering**, [s.l.], v. 4, n. 3, p. 265-279, 21 out. 2011. Bentham Science Publishers Ltd. <<http://dx.doi.org/10.2174/1874478811104030265>>.

CHUEKE, Gabriel V.; AMATUCCI, Marcos. O que é bibliometria? Uma introdução ao Fórum. **Revista Eletrônica de Negócios Internacionais**, [s.l.], v. 10, n. 2, p. 1-5, 9 set. 2015. Escola Superior de Propaganda e Marketing (ESPM). <<http://dx.doi.org/10.18568/1980-4865.1021-5>>.

COELHO, Adonis et al. Mixed metal oxides from sucrose and cornstarch templated hydrotalcite-like LDHs as catalysts for ethyl biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 532, p. 32-39, fev. 2017. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2016.12.012>>.

COLEMAN, Thomas F.; LI, Yuying. An Interior Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds. **Siam Journal on Optimization**, [s.l.], v. 6, n. 2, p. 418-445, maio 1996. <<http://dx.doi.org/10.1137/0806023>>.

COLOMBO, Kamila et al. Production of biodiesel from Soybean Oil and Methanol, catalyzed by calcium oxide in a recycle reactor. **South African Journal of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 28, p. 19-25, abr. 2019. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.sajce.2019.02.001>>.

DAI, Yong-ming et al. Solid-base catalysts for biodiesel production by using silica in agricultural wastes and lithium carbonate. **Advanced Powder Technology**, [s.l.], v. 27, n. 6, p. 2432-2438, nov. 2016. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2016.08.021>>.

DEMIRBAS, Ayhan. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, [s.l.], v. 35, n. 9, p. 4661-4670, set. 2007. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2007.04.003>>.

EUA. National Service Center for Environmental Publications. Environmental Protection Agency. **Biodiesel**. Washington DC: 2009. 3 p. EPA-420-F-09-064.

EUROPEAN STANDARDS. **BS EN 14105:2011**: Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents. 2011.

FERRARI, Roseli A; OLIVEIRA, Vanessa da S.; SCABIO, Ardalla. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, [s.l.], v. 28, n. 1, p. 19-23, fev. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422005000100004>>.

FERRERO, Gabriel O. et al. Glycerol-enriched heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil and waste frying oil. **Energy Conversion and Management**, [s.l.], v. 89, p. 665-671, jan. 2015. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.10.032>>.

FILLETI JUNIOR, Waldomiro. **Refino a Seco de Óleo de Soja**. 2000. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000. Disponível em: <http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/CAMP_6ec7fedd3981987a3ecc5f9e158fd16b>. Acesso em: 06 jan. 2020.

FOGLER, Henry S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 853 p.

FREEDMAN, Bernard; BUTTERFIELD, Royden O.; PRYDE, Everett H. Transesterification kinetics of soybean oil 1. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 63, n. 10, p. 1375-1380, out. 1986. Wiley. <<http://dx.doi.org/10.1007/bf02679606>>.

GONÇALVES, Alexandra M. et al. Lithium and calcium based perovskite type oxides for ethylic transesterification. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 279, p. 177-186, jan. 2017. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.018>>.

GUIMARÃES, J. R. P. DE F. Toxicologia das emissões veiculares de diesel: um problema de saúde ocupacional e pública. **Revista de Estudos Ambientais**, v. 6, n. 1, p. 82-94, 2004.

HANH, Hoang D. et al. Effects of Molar Ratio, Catalyst Concentration and Temperature on Transesterification of Triolein with Ethanol under Ultrasonic Irradiation. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, [s.l.], v. 50, n. 4, p. 195-199, 2007. Japan Petroleum Institute. <<http://dx.doi.org/10.1627/jpi.50.195>>.

HERNÁNDEZ-HIPÓLITO, Patricia et al. Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodium titanate nanotubes doped with potassium. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 250, p. 187-196, jul. 2015. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.025>>.

HOLČAPEK, Michal et al. Analytical monitoring of the production of biodiesel by high-performance liquid chromatography with various detection methods. **Journal of Chromatography A**, [s.l.], v. 858, n. 1, p. 13-31, out. 1999. Elsevier BV. <[http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673\(99\)00790-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673(99)00790-6)>.

JOSHI, Girdhar et al. Transesterification of Jatropha and Karanja oils by using waste egg shell derived calcium based mixed metal oxides. **Energy Conversion and Management**, [s.l.], v. 96, p. 258-267, maio 2015. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2015.02.061>>.

JOSHI, Saurabh 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**, [s.l.], v. 39, p. 645-653, nov. 2017. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.05.029>>.

KAUR, Navjot; ALI, Amjad. Kinetics and reusability of Zr/CaO as heterogeneous catalyst for the ethanolysis and methanolysis of Jatropha crucas oil. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 119, p. 173-184, mar. 2014. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.002>>.

KAUR, Navjot; ALI, Amjad. Lithium zirconate as solid catalyst for simultaneous esterification and transesterification of low quality triglycerides. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 489, p.193-202, jan. 2015. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.013>>.

KIRUBAKARAN, M.; SELVAN, V. A. M. A comprehensive review of low cost biodiesel production from waste chicken fat. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 82, p. 390-401, fev. 2018. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.039>>.

KNOTHE, Gerhard; VAN GERPEN, Jon; KRAHL, Jürgen (ed.). **The Biodiesel Handbook**. 2. ed. Champagne - USA: AOCS Press, 2010. 494 p. Elsevier Inc. <<https://doi.org/10.1016/C2015-0-02453-4>>.

LAM, Man K.; LEE, Keat T.; MOHAMED, Abdul R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, [s.l.], v. 28, n. 4, p. 500-518, jul. 2010. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>>.

LATCHUBUGATA, Chandra S. et al. Kinetics and optimization studies using Response Surface Methodology in biodiesel production using heterogeneous catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, [s.l.], v. 135, p. 129-139, jul. 2018. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2018.05.022>>.

LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000. 581 p.

LIMA, Ana L. de et al. Tailored hybrid materials for biodiesel production: Tuning the base type, support and preparation method for the best catalytic performance. **Molecular Catalysis**, [s.l.], v. 458, p. 240-246, out. 2018. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mcat.2017.09.032>>.

LIMA, Ana L. et al. Parâmetros da reação de transesterificação etílica com óleo de milho para produção de biodiesel. **Eclética Química**, [s.l.], v. 35, n. 4, p. 101-106, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-46702010000400013>>.

LIS, Nicole Marques Hoff. **Levantamento de Dados para a Esterificação e Transesterificação Etílica do Óleo de Soja para Projeto de uma Unidade Piloto**. 2004. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004. Disponível em: <<https://www.acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/2153/Disserta?sequence=1>>. Acesso em: 06 jan. 2020.

LIU, Hui et al. Continuous biodiesel production under subcritical condition of methanol – Design of pilot plant and packed bed reactor with $\text{MnCO}_3/\text{Na-silicate}$ catalyst. **Energy Conversion and Management**, [s.l.], v. 168, p. 494-504, jul. 2018. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.028>>.

LIU, Yanlei et al. Biodiesel production from soybean oil catalyzed by magnetic nanoparticle $\text{MgFe}_2\text{O}_4 @\text{CaO}$. **Fuel**, [s.l.], v. 164, p. 314-321, jan. 2016. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.008>>.

LIU, Yu. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? **Journal of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 54, n. 7, p. 1981-1985, 9 jul. 2009. American Chemical Society (ACS). <<http://dx.doi.org/10.1021/jc800661q>>.

LÔBO, Ivon P.; FERREIRA, Sérgio L. C.; CRUZ, Rosenira S. da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000600044>>.

MAPOSSA, António B. et al. Catalytic performance of NiFe₂O₄ and Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe₂O₄ magnetic nanoparticles during biodiesel production. **Arabian Journal of Chemistry**, [s.l.], v. 13, n. 2, p. 4462-4476, fev. 2020. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.09.003>>.

MENDONÇA, Iasmin M. et al. Application of calcined waste cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) seeds as a low-cost solid catalyst in soybean oil ethanolysis: Statistical optimization. **Energy Conversion and Management**, [s.l.], v. 200, p. 1-12, nov. 2019a. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112095>>.

MENDONÇA, Iasmin M. et al. New heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste tucumã peels (*Astrocaryum aculeatum Meyer*): Parameters optimization study. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 130, p. 103-110, jan. 2019b. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2018.06.059>>.

MOGHZI, Faezeh; SOLEIMANNEJAD, Janet. Sonochemical synthesis of a new nano-sized barium coordination polymer and its application as a heterogeneous catalyst towards sono-synthesis of biodiesel. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s.l.], v. 42, p. 193-200, abr. 2018. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.11.023>>.

MONTGOMERY, Douglas C. **Design and Analysis of Experiments**. 8. ed. Tempe, AZ, USA: John Wiley & Sons, 2012. 730 p. ISBN-13: 978-1118146927.

MORAIS, F. R. et al. Influencia da Temperatura e da Razão Molar na Produção Contínua de Biodiesel. **Scientia Plena**, [s.l.], v. 9, n. 10, p. 1-8, out. 2013. <www.scientiaplenu.org.br>.

MUSA, Idris Atadashi. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.21-31, mar. 2016. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.007>>.

NASREEN, Sadia et al. Cerium–manganese oxide as catalyst for transesterification of soybean oil with subcritical methanol. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 148, p. 76-84, jul. 2016. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.035>>.

NATH, Biswajit et al. Waste to value addition: Utilization of waste *Brassica nigra* plant derived novel green heterogeneous base catalyst for effective synthesis of biodiesel. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 239, p. 1-15, dez. 2019. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118112>>.

NAVAS, Marisa B. et al. Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 187, p. 444-454, set. 2018. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2018.04.068>>.

NICOLA, G. di et al. Development and optimization of a method for analyzing biodiesel mixtures with non-aqueous reversed phase liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, [s.l.], v. 1190, n. 1-2, p. 120-126, maio 2008. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2008.02.085>>.

PIKER, Alla et al. A green and low-cost room temperature biodiesel production method from waste oil using egg shells as catalyst. **Fuel**, [s.l.], v. 182, p. 34-41, out. 2016. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.078>>.

PINTO, Angelo C. et al. Biodiesel: an overview. **Journal of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 16, n. 6, p. 1313-1330, nov. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <<http://dx.doi.org/10.1590/s0103-50532005000800003>>.

ROCHA, Pablo D.; OLIVEIRA, Leandro S.; FRANCA, Adriana S. Sulfonated activated carbon from corn cobs as heterogeneous catalysts for biodiesel production using microwave-assisted transesterification. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 143, p. 1710-1716, dez. 2019. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.070>>.

ROOSTA, Aliakbar; SABZPOOSHAN, Iman. Modeling the effects of cosolvents on biodiesel production. **Fuel**, [s.l.], v. 186, p.779-786, dez. 2016. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.037>>.

SANTOS, M. R. et al. Metal-cellulose catalytic systems for biodiesel preparation and reductive stabilization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 422, p. 131-141, out. 2016. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2016.01.009>>.

SANTOS, Thiago C. dos et al. Reduced graphene oxide as an excellent platform to produce a stable Brønsted acid catalyst for biodiesel production. **Fuel**, [s.l.], v. 256, p.1-10, nov. 2019. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115793>>.

SEMWAL, Surbhi et al. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 102, n. 3, p. 2151-2161, fev. 2011. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.080>>.

SHAHRAKI, Hossein. et al. Sono-synthesis of biodiesel from soybean oil by KF/ γ -Al₂O₃ as a nano-solid-base catalyst. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s.l.], v. 23, p. 266-274, mar. 2015. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.09.010>>.

SHI, Min et al. Influence of crystal of Fe₂O₃ in magnetism and activity of nanoparticle CaO@Fe₂O₃ for biodiesel production. **Fuel**, [s.l.], v. 197, p. 343-347, jun. 2017. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.060>>.

SHI, Wenying et al. Biodiesel production from soybean oil by quaternized polysulfone alkali-catalyzed membrane. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 210, p. 43-48, jun. 2016a. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.086>>.

SHI, Wenying et al. Biodiesel Production by Quaternized Polysulfone Membrane: Experimental and Kinetics Model. **Energy Procedia**, [s.l.], v. 104, p. 402-406, dez. 2016b. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2016.12.068>>.

SILVA, Laura L. et al. Catalytic evaluation of MCM-41 hybrid silicas in the transesterification reactions. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 284, p. 265-275, ago. 2019. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.04.024>>.

SOLTANI, Soroush et al. Recent progress in synthesis and surface functionalization of mesoporous acidic heterogeneous catalysts for esterification of free fatty acid feedstocks: A review. **Energy Conversion and Management**, [s.l.], v. 141, p. 183-205, jun. 2017. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.042>>.

SOUZA, Simone P.; SEABRA, Joaquim E. A.; NOGUEIRA, Luiz A. H. Feedstocks for biodiesel production: Brazilian and global perspectives. **Biofuels**, [s.l.], v. 9, n. 4, p. 455-478, 31 jan. 2017. Informa UK Limited. <<http://dx.doi.org/10.1080/17597269.2017.1278931>>.

SOUZA, Simone P. et al. Sugarcane can afford a cleaner energy profile in Latin America & Caribbean. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 121, p. 164-172, jun. 2018. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.024>>.

STOYTICHEVA, Margarita; MONTERO, Gisela (ed.). **Biodiesel: feedstocks and processing technologies**. Feedstocks and Processing Technologies. Rijeka, Croácia: Intech Open Access Publisher, 2011. 458 p. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/biodiesel-feedstocks-and-processing-technologies>>. Acesso em: 06 jan. 2020.

SUKASEM, Natthanicha; MANOPHAN, Siriwan. The Development of Biodiesel Production from Vegetable Oils by Using Different Proportions of Lime Catalyst and Sodium Hydroxide. **Energy Procedia**, [s.l.], v. 138, p. 991-997, out. 2017. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.108>>.

SUPAMATHANON, Natkanin; KHABUANCHALAD, Supatra. Development of K-mordenite catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Materials Today: Proceedings**, [s.l.], v. 17, p. 1412-1422, 2019. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.162>>.

TALHA, Nur S.; SULAIMAN, Sarina. Overview of Catalysts in Biodiesel Production. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, [s.l.], v. 1, n. 11, p. 439-448, jan. 2016. Asian Research Publishing Network (ARPN). ISSN 1819-6608.

TORRES-RODRÍGUEZ, Daniela A. et al. Biodiesel production from soybean and Jatropha oils using cesium impregnated sodium zirconate as a heterogeneous base catalyst. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 93, p. 323-331, ago. 2016. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2016.02.061>>.

VELICKOVIC, Ana et al. Kinetics of the sunflower oil ethanolysis using CaO as catalyst. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, [s.l.], v. 22, n. 4, p. 409-418, 2016. National Library of Serbia. <<http://dx.doi.org/10.2298/ciceq160106003v>>.

WANG, W. G. et al. Emissions from Nine Heavy Trucks Fueled by Diesel and Biodiesel Blend without Engine Modification. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 34, n. 6, p. 933-939, mar. 2000. American Chemical Society (ACS). <<http://dx.doi.org/10.1021/es981329b>>.

WU, Lian et al. Bentonite-enhanced biodiesel production by NaOH-catalyzed transesterification of soybean oil with methanol. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 144, p. 334-340, abr. 2016. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.12.017>>.

XIE, Wenlei; HAN, Yuxiang; WANG, Hongyan. Magnetic Fe₃O₄/MCM-41 composite-supported sodium silicate as heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 125, p. 675-681, set. 2018. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.010>>.

XIE, Wenlei; YANG, Xinli; FAN, Mingliang. Novel solid base catalyst for biodiesel production: Mesoporous SBA-15 silica immobilized with 1,3-dicyclohexyl-2-octylguanidine. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 80, p. 230-237, ago. 2015. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2015.02.014>>.

YU, Linxiao et al. Experimental investigation of the impact of biodiesel on the combustion and emission characteristics of a heavy duty diesel engine at various altitudes. **Fuel**, [s.l.], v. 115, p. 220-226, jan. 2014. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.056>>.

ZHANG, Pingbo et al. Sr doping magnetic CaO parcel ferrite improving catalytic activity on the synthesis of biodiesel by transesterification. **Fuel**, [s.l.], v. 186, p. 787-791, dez. 2016. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.024>>.

ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 89, n. 1, p. 1-16, ago. 2003. Elsevier BV. <[http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524\(03\)00040-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(03)00040-3)>.