

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Mariana Albarello

**AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA
DEGOMADO E ACETATO DE METILA CATALISADA POR FOSFATO DE
NIÓBIO**

SANTA MARIA, RS.
2021

Mariana Albarello

**AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA
DEGOMADO E ACETATO DE METILA CATALISADA POR FOSFATO DE
NIÓBIO**

Dissertação apresentada ao Curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química.**

Orientadora: Prof^a. Dra. Fernanda de Castilhos

Santa Maria, RS.
2021

Albarelo, Mariana
AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE
SOJA DEGOMADO E ACETATO DE METILA CATALISADA POR POSFATO
DE NÍOBIO / Mariana Albarelo.- 2021.
86 p.; 30 cm

Orientadora: Fernanda de Castilhos
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2021

1. Biodiesel 2. Triacetina 3. Éster metílico de ácido
graxo 4. Degradação 5. Reuso de catalisador I. de
Castilhos, Fernanda II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CBR 10/1728.

Declaro, MARIANA ALBARELLO, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Mariana Albarello

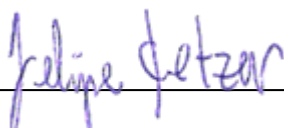
**AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA
DEGOMADO E ACETATO DE METILA CATALISADA POR FOSFATO DE
NIÓBIO**

Dissertação apresentada ao Curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química.**

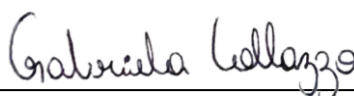
Aprovado em 04 de Outubro de 2021



Fernanda de Castilhos, Dra. (UFSM)
(Presidente/Orientadora)



Felipe Ketzer, Dr. (IFFar)



Gabriela Carvalho Collazzo, Dra. (UFSM)

Santa Maria, RS

2021

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por serem exemplos de determinação e caráter e por impulsionarem essa longa caminhada no meio acadêmico. A eles, toda a minha gratidão e amor, com a certeza de que retribuir tamanho sentimento é quase impossível;

À Prof.^a Fernanda, pela orientação, confiança, paciência, incentivo e exemplo de profissional competente, ética e dedicada;

Aos colegas de laboratório pela parceria. Em especial à Ana Luiza (Coori), pela amizade que construímos e por toda a orientação, sem teus ensinamentos não teria o conhecimento que tenho hoje. A Liara (Dila), pela amizade que edificamos, pelas horas de estudo, conselhos e incentivos, obrigada por segurar a minha mão nessa caminhada. Luiza, Vitória, Aline, Estevan e Leoni pela amizade e companheirismo, risadas, por dividirem comigo seus conhecimentos e por fazer do laboratório um ambiente mais divertido;

Ao Marcos pela disponibilidade;

À Mariana e à Margiani pela ajuda com as análises;

Ao PPGEQ pela oportunidade, espaço e materiais necessários para a pesquisa;

À CAPES pela bolsa concedida;

À banca examinadora pela disponibilidade e gentileza em contribuir para a melhora deste trabalho;

A todos outros que de alguma forma me ajudaram a finalizar essa etapa importante de minha vida. Muito obrigada!!

RESUMO

AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO E ACETATO DE METILA CATALISADA POR FOSFATO DE NIÓBIO

AUTORA: Mariana Albarello

ORIENTADORA: Fernanda de Castilhos

O biodiesel é considerado o combustível mais limpo e viável do mundo, uma alternativa substituinte do petróleo, menos poluente não contribuindo para o aumento de emissões de gás carbônico. A busca incessante por novas rotas e matérias-primas para uma produção mais eficiente e sustentável incentivou este estudo, que teve como objetivo investigar a reação de interesterificação para a produção de biodiesel, a partir do óleo de soja degomado (OSD) em acetato de metila (AcMe) utilizando um processo em batelada com fosfato de nióbio (NbOPO_4) como catalisador. O OSD foi caracterizado e apresentou baixo teor de acidez (2,17 % (m/m)), baixo teor de água (0,14% (m/m)) e uma convertibilidade de $69,29 \pm 3,62$ %. O catalisador também foi caracterizado e mostrou-se ativo nas condições experimentais investigadas. O NbOPO_4 possui uma estrutura amorfa com uma grande área específica. Os efeitos da temperatura, concentração de catalisador e da razão molar OSD: AcMe foram investigados por meio de um planejamento experimental do tipo composto central rotacional (DCCR) em dois tempos de reação diferentes. Todas as variáveis foram significativas para o processo. A partir do estudo cinético, o maior teor de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) foi de 60,61% representando em termos de rendimento 87,47%, obtido a 345 °C, 8% de concentração de catalisador e razão molar OSD: AcMe de 1:35 em 60 min de reação. Algumas condições de reação foram utilizadas na análise de decomposição. Em todas as condições de reação estudadas ocorre decomposição dos componentes graxos principalmente devido à exposição do OSD a grandes concentrações de catalisador, altas temperaturas e longos períodos de reação. Por fim, o teste de reutilização do catalisador apontou para uma diminuição da atividade de 34,59%, que pode estar relacionada à adsorção de contaminantes, além da perda de massa.

Palavras-chave: biodiesel, triacetina, éster metílico de ácido graxo, degradação, reuso de catalisador

ABSTRACT

EVALUATION OF INTERESTERIFICATION REACTION FROM DEGUMMED SOYBEAN OIL AND METHYL ACETATE CATALYZED BY NIOBIUM PHOSPHATE

AUTHOR: Mariana Albarello
ADVISOR: Fernanda de Castilhos

Biodiesel is considered the cleanest and most viable fuel in the world, an alternative to petroleum, which is less polluting and does not contribute to the increase in carbon dioxide emissions. The incessant search for new routes and raw materials for a more efficient and sustainable production encouraged this study, which aimed to investigate the interesterification reaction for the production of biodiesel from degummed soybean oil (DSO) in methyl acetate (MeA) in a batch process with niobium phosphate (NbOPO_4) as a catalyst. DSO was characterized and showed low acidity (2.17 wt%), low water content (0.14 wt%) and a convertibility of $69.29 \pm 3,62$ wt%. The catalyst was also characterized and proved to be active in the experimental conditions investigated. NbOPO_4 has an amorphous structure with a large specific area. The effects of temperature, catalyst concentration and DSO: MeA molar ratio were investigated through an experimental design rotational central composite type (RCCD) in two different reaction times. All variables were significant for the process. From the kinetic study, the highest FAME content was 60.61% representing in terms of yield 87.47 wt%, obtained at 345 °C, 8 wt% catalyst concentration and molar ratio OSD: MeA of 1:35 in 60 min of reaction. Some reaction conditions were used in the decomposition analysis, in all studied reaction conditions there is decomposition of fatty components mainly due to OSD exposure to large catalyst concentrations, high temperatures and long reaction periods. Finally, the catalyst reuse test pointed to a 34,59 wt% decrease in activity, which may be related to the adsorption of contaminants, in addition to the loss of mass.

Keywords: biodiesel, triacetin, fatty acid methyl ester, degradation, catalyst reuse

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Plantas autorizadas a produzir biodiesel no território brasileiro.....	18
Figura 2 – Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) – 2010-2019.....	20
Figura 3 – Degomagem do óleo bruto.	22
Figura 4 – Reação de transesterificação de triglicerídeos com álcool.....	24
Figura 5 – Reação de esterificação de um ácido graxo.	26
Figura 6 – Reação de esterificação com acetato de metila.	27
Figura 7 – Etapas da reação de interesterificação de triglicerídeos com acetato de metila.....	28
Figura 8 – Fragmento da estrutura $NbOPO_4 \cdot 3H_2O$ no plano CA.....	34
Figura 9 – Reator PARR utilizado nas reações.	40
Figura 10 – Cromatograma típico de uma reação incompleta de interesterificação.	43
Figura 11 – Difratoograma de raio-X do fosfato de nióbio calcinado a 300°C.	47
Figura 12 – Isotermas de adsorção e dessorção do fosfato de nióbio calcinado a 300°C.	49
Figura 13 – FTIR estrutural do fosfato de nióbio calcinado a 300°C.....	50
Figura 14 – Diagrama de Pareto com os efeitos das variáveis no teor de EMAG após 60 minutos de reação.	53
Figura 15 – Diagrama de Pareto com os efeitos das variáveis no teor de EMAG após 180 minutos de reação.	54
Figura 16 – Superfície de resposta do teor de EMAG após 60 min de reação em função da concentração de catalisador e temperatura, na razão molar OSD: AcMe de 1:25.	56
Figura 17 – Superfície de resposta do teor de EMAG após 60 min de reação em função da concentração de catalisador e razão molar OSD:AcMe, na temperatura de 320°C.	57
Figura 18 – Superfície de resposta do teor de EMAG após 180 min de reação em função da concentração de catalisador e temperatura, na razão mássica (óleo de soja degomado: acetato de metila) 1:25.....	58
Figura 19 – Superfície de resposta do teor de EMAG após 180 min de reação em função da concentração de catalisador e temperatura, na razão molar OSD: AcMe de 1:25.	59
Figura 20 – Perfis dos teores dos componentes (lado esquerdo: EMAG, TG , MADG e DAMG; lado direito: TA) em diferentes condições experimentais.....	63
Figura 21 – Perfis de EMAG e Decomposição.	65
Figura 22 – Reuso do catalisador.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do nióbio.....	33
Tabela 2 – Fatores e níveis do planejamento experimental.....	41
Tabela 3 – Condições experimentais de acordo com o planejamento experimental.	42
Tabela 4 – Propriedades do óleo de soja degomado.....	46
Tabela 5 – Propriedades texturais do fosfato de nióbio.....	48
Tabela 6 – Matriz de planejamento experimental com valores reais e codificados.	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL	Ácido graxo livre
AcMe	Acetato de metila
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	American Oil Chemists' Society
BET	Brunauer, Emmett e Teller
DAMG	Diacetilmonoglicerídeo
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
DG	Diglicerídeo
DRX	Difração de raio-X
EAAGs	Ésteres alquílicos de ácidos graxos
EASAC	European Academies' Science Advisory Council
EMAG	Éster metílico de ácido graxo
FID	Detector de ionização em chama
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
MADG	Monoacetildiglicerídeos
MG	Monoglicerídeo
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PROALCOOL	Programa Nacional do Alcool
TA	Triacetina
TG	Triglicerídeos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	14
1.1.1	Objetivos específicos	14
2	REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1	BIODIESEL	15
2.2	MATÉRIAS PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL	18
2.2.1	Óleo de soja degomado	20
2.3	REAÇÕES QUÍMICAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	23
2.3.1	Transesterificação	23
2.3.2	Esterificação	26
2.3.3	Interesterificação	27
2.4	CATALISADORES HETEROGÊNEOS.....	31
2.4.1	Materiais a base de nióbio como catalisadores heterogêneos	32
2.5	CONCLUSÕES PRELIMINARES SOBRE O ESTADO DA ARTE.....	35
3	MATERIAIS E METODOLOGIA	37
3.1	MATERIAIS	37
3.2	METODOLOGIA.....	37
3.2.1	Preparo e caracterização do catalisador	37
3.2.2	Caracterização do óleo de soja degomado	38
3.2.3	Reações de Interesterificação	39
3.2.3.2	<i>Planejamento experimental</i>	40
3.2.4	Procedimentos Analíticos	43
3.2.5	Decomposição dos ácidos graxos	44
3.2.6	Reuso do catalisador	44
4	RESULTADOS	46
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO	46
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	47
4.3	ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS	50
4.4	EXPERIMENTOS CINÉTICOS	60
4.5	ANÁLISE DA DECOMPOSIÇÃO.....	65
5	CONCLUSÃO	71
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
	REFERÊNCIAS	73
	APÊNDICE A – PERFIS DOS TEORES DE EMAG DOS COMPONENTES DA TRIPLICADA DO PONTO CENTRAL	80
	APÊNDICE B – PERFIS DE TEMPERATURA E PRESSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO	81
	APÊNDICE C – PERFIS DOS TEORES DOS COMPONENTES EM DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	82
	ANEXO	85

1. INTRODUÇÃO

Dentre as fontes renováveis de energia, o biodiesel é considerado o combustível mais limpo e viável do mundo (MAHMUDUL et al., 2017). O processo industrial mais comum para a produção de biodiesel é a transesterificação de triglicerídeos com álcool de cadeia curta (ex: metanol, etanol ou butanol), na presença ou não de um catalisador que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático, originando uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (EAAGs) e glicerol (DEMIRBAS, 2003; POSTAUE et al., 2019). Nesse contexto, o glicerol tem sido produzido em excesso, pois esse coproduto corresponde a $\pm 10\%$ do rendimento do biodiesel. Como consequência, problemas associados à sua desvalorização são gerados devido ao seu fornecimento excessivo e descarte inadequado, aliado aos altos custos de separação e purificação, o que faz com que o glicerol seja considerado resíduo e descartado no meio ambiente (POSTAUE et al., 2019).

Encontram-se disponíveis pesquisas recentes para novas rotas de produção, como a substituição do álcool por alquil acetatos em uma reação de interesterificação. A partir dessa reação, são produzidos ésteres alquílicos de ácidos graxos (EAAGs) e triacetina (TA). Nessa rota, a triacetina é um subproduto de grande valor agregado, considerado um aditivo ao biodiesel, não necessitando de etapas de separação ou purificação e nem gerando grande volume de efluentes (CASAS; RAMOS; PEREZ, 2013; GOEMBIRA; SAKA, 2013). A reação de interesterificação tem sido relatada na literatura em alguns trabalhos recentes, catalisada por enzimas (USAI et al., 2010; XU; DU; LIU, 2005), utilizando catalisadores homogêneos e heterogêneos (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2011a; NUNES; CASTILHOS, 2020; RIBEIRO et al., 2017) e também por meio de processos não catalíticos (DONÁ et al., 2013; SAKA; ISAYAMA, 2009).

A reação de interesterificação com catalisadores heterogêneos surge como uma possibilidade de redução de custos operacionais, além de ser utilizado em diversos ciclos de reação sem nenhum tratamento prévio. Catalisadores heterogêneos podem ser facilmente regenerados ao final da reação sem o uso de água para separação, apresentando um caráter menos corrosivo, o que leva a procedimentos mais baratos, ecológicos e mais seguros, diferente de catalisadores homogêneos que são solúveis em reagentes, o que dificulta a separação (GEORGOGIANNI et al., 2009; NUNES; CASTILHOS, 2020; RIBEIRO et al., 2017).

O Brasil possui uma das maiores reservas mundiais de nióbio cerca de 80,2%, o que permite estudar a aplicação de catalisadores a partir desse elemento (RESENDE, 2020). O fosfato de nióbio (NbOPO_4) é um catalisador ácido heterogêneo que apresenta boa estabilidade, forte interação metálica e tolerância à água. É menos agressivo ao meio ambiente e possui propriedades consideráveis na obtenção de biodiesel a partir de óleos não comestíveis como matéria-prima, além de ser reutilizável (ALVES et al., 2019). Poucos estudos têm sido realizados a fim de verificar o potencial do fosfato de nióbio nas reações de esterificação (ALESSIO et al., 2017; ALVES et al., 2019; BASSAN et al., 2013a) e interesterificação (RIBEIRO et al., 2017). Embora este catalisador tenha apresentado um bom potencial para reação de interesterificação, uma investigação mais abrangente ainda não foi relatada.

As matérias-primas para produção do biodiesel podem ser divididas em diferentes categorias como: óleos comestíveis, óleos não comestíveis, óleos residuais, gorduras animais e óleos provenientes de algas (AVHAD; MARCHETTI, 2015). O custo com matéria-prima representa aproximadamente 60% a 75% do total da produção de biodiesel, logo a escolha por uma fonte adequada é de extrema importância (SINGH; SINGH, 2010). Uma alternativa com grande potencial para a síntese de biodiesel é o óleo de soja degomado (OSD), que é um óleo parcialmente processado e uma matéria-prima de baixo custo, o que reduziria o custo da produção do biodiesel. Depois de extraído do grão, o óleo degomado tem somente os fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais retirados, mas não é neutralizado, clarificado e desodorizado. Também, diferente da maioria dos óleos utilizados hoje em dia em escala industrial, este óleo não é comestível.

O OSD é constituído pelos mesmos componentes principais do óleo de soja refinado, sendo que a diferença envolve somente a presença de alguns componentes menores como antioxidantes, fosfolípidios, ácidos graxos livres e pigmentos, que podem ter algum efeito na eficiência de transesterificação ou na estabilidade oxidativa dos ácidos graxos. (RADE et al., 2015; VIEITEZ et al., 2010). A produção de biodiesel utilizando óleo de soja degomado tem sido estudada apenas por meio de reação de transesterificação usando etanol e metanol em condições supercríticas sem catalisador (RADE et al., 2015; VIEITEZ et al., 2008), usando catalisador básico e remoção de glicerol usando membranas cerâmicas (GOMES; ARROYO; PEREIRA, 2011) e catalisada por enzima (WATANABE et al., 2002).

Neste contexto, a reação de interesterificação utilizando óleo de soja degomado e acetato de metila (AcMe), catalisada por fosfato de nióbio surge como alternativa para ser

estudada, a fim de minimizar custos com matérias-primas, etapas de separação do catalisador e purificação do glicerol.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar a reação de interesterificação do óleo de soja degomado em acetato de metila em batelada utilizando fosfato de nióbio como catalisador heterogêneo.

1.1.1 Objetivos específicos

- Caracterizar o óleo de soja degomado analisando o teor de ácidos graxos livres, o teor de água, perfil de ácidos graxos e a convertibilidade do óleo em ésteres;
- Caracterizar as propriedades texturais e estruturais do catalisador utilizando difração raio-X (DRX), fisissorção de N₂ a 77K e espectroscopia de infravermelho (FTIR);
- Avaliar a influência de variáveis de processo temperatura, razão molar OSD:AcMe e concentração de catalisador em dois tempos de reação, através de um delineamento composto central rotacional (DCCR);
- Avaliar o comportamento cinético da reação entre óleo de soja degomado e AcMe em reator batelada;
- Analisar a ocorrência do fenômeno de decomposição em diferentes condições reacionais;
- Determinar a melhor condição reacional e avaliar o potencial de reutilização do catalisador (sem lavagem).

2. REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo abordará temas necessários para o entendimento do trabalho, tais como a origem do biodiesel, suas características, técnicas de produção, descrição das matérias-primas utilizadas (óleos vegetais, reagentes e catalisadores) e os problemas envolvidos na técnica, a reação de interesterificação e os trabalhos existentes sobre o assunto.

2.1 BIODIESEL

A preocupação da sociedade com a preservação do meio ambiente juntamente com a busca pelo desenvolvimento sustentável estimula o uso de energias renováveis. Uma alternativa viável é o biodiesel surgindo como substituinte do petróleo, podendo ser utilizado em motores a diesel sem nenhuma ou com poucas alterações em suas propriedades, além de diminuir as emissões de carbono fóssil, atenuando as mudanças climáticas. Os produtos gerados a partir da combustão do biodiesel são menos poluentes por conterem uma menor quantidade de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados (KUZHIYIL et al., 2009) e, neste caso, não contribuem para o aumento de emissões de gás carbônico e, por consequência não afetam o efeito estufa.

A concepção de biocombustível surgiu na Exposição Mundial em Paris, em 1900 quando Rudolf Diesel mostrou ser viável a utilização do óleo de amendoim em motores, após testar inúmeros combustíveis, como relata em seu livro “Die Entstehung des Dieselmotors”. Apesar de ter sido construído para funcionar com combustível oriundo do petróleo, o motor operou sem qualquer modificação. Ainda assim, na época o diesel passou a ser o principal combustível devido ao baixo custo e a grande disponibilidade do petróleo (KNOTHE & RAZON, 2017). Independentemente de o desempenho ter sido o mesmo de um combustível fóssil, a alta viscosidade cinemática e baixa volatilidade destes óleos aliados a uma mistura incompleta de ar na câmara de combustão levam a uma combustão incompleta, com consequente formação de depósitos de carbono no motor, exigindo manutenções mais frequentes e tornando a vida da máquina mais curta (SINGH; SINGH, 2010).

Em 1973, após a crise energética e a elevação do preço do petróleo as pesquisas sobre biocombustíveis começaram a ser retomadas. Em busca de resolver os problemas do uso dos óleos vegetais *in natura*, e ainda ser possível utilizar energias renováveis como matérias-primas energéticas é que surgiram estudos voltados à investigação de seus derivados, como os

ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel) (SINGH; SINGH, 2010). Pesquisadores de diversas partes do mundo tentando descobrir fontes mais limpas de energia para o setor de transporte originado de fonte de energia renovável para atender a energia e o meio ambiente em crise. Entre as fontes de energia renováveis, o biodiesel é considerado o combustível mais limpo viável em todo o mundo (MAHMUDUL et al., 2017).

Desde o surgimento de movimentos ambientalistas após a crise do petróleo da década de 1970, discutem-se alternativas energéticas para substituição às fontes de origem fóssil. O Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL) foi criado com o propósito de incentivar a produção e o consumo de álcool como combustível no Brasil. Também, a produção e o consumo de biodiesel no Brasil foram determinados por meio da Medida Provisória nº. 214/2004, convertida na Lei nº. 11.097/05. Essa lei, contida no Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), pode ser considerada como um marco na história do biodiesel no Brasil. O sentido do PNPB era implantar um modelo de energia sustentável, a partir da produção e uso do biodiesel obtido de diversas fontes oleaginosas para produção ser possível em todas as regiões do país, possibilitando a inclusão social para fortalecer a agricultura familiar, garantindo preços competitivos visando à redução da importação de diesel, assim como desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda. Bem como um produto de qualidade e abastecimento (TAPANES et al., 2013).

O uso do biodiesel foi introduzido no Brasil de forma experimental em 2004, e entre os anos de 2005 e 2007 houve a comercialização voluntária de uma mistura de 2% (B2) de biodiesel no diesel fóssil. Somente em janeiro de 2008, passou a ser obrigatória mistura B2 dos dois combustíveis através do artigo 2º da Lei nº 11.097/2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. Ao passo que o mercado brasileiro vem amadurecendo, o percentual tem sido continuamente ampliado até o atual percentual de 13% (B13), estima-se que até 2023 o percentual será de 15%.

O biodiesel é definido pela Lei 11.097/05, em seu artigo 6º, inciso XXV, como “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. De acordo com a resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) nº14, de 11.5.2012, em seu artigo 2º, a definição de biodiesel é “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e

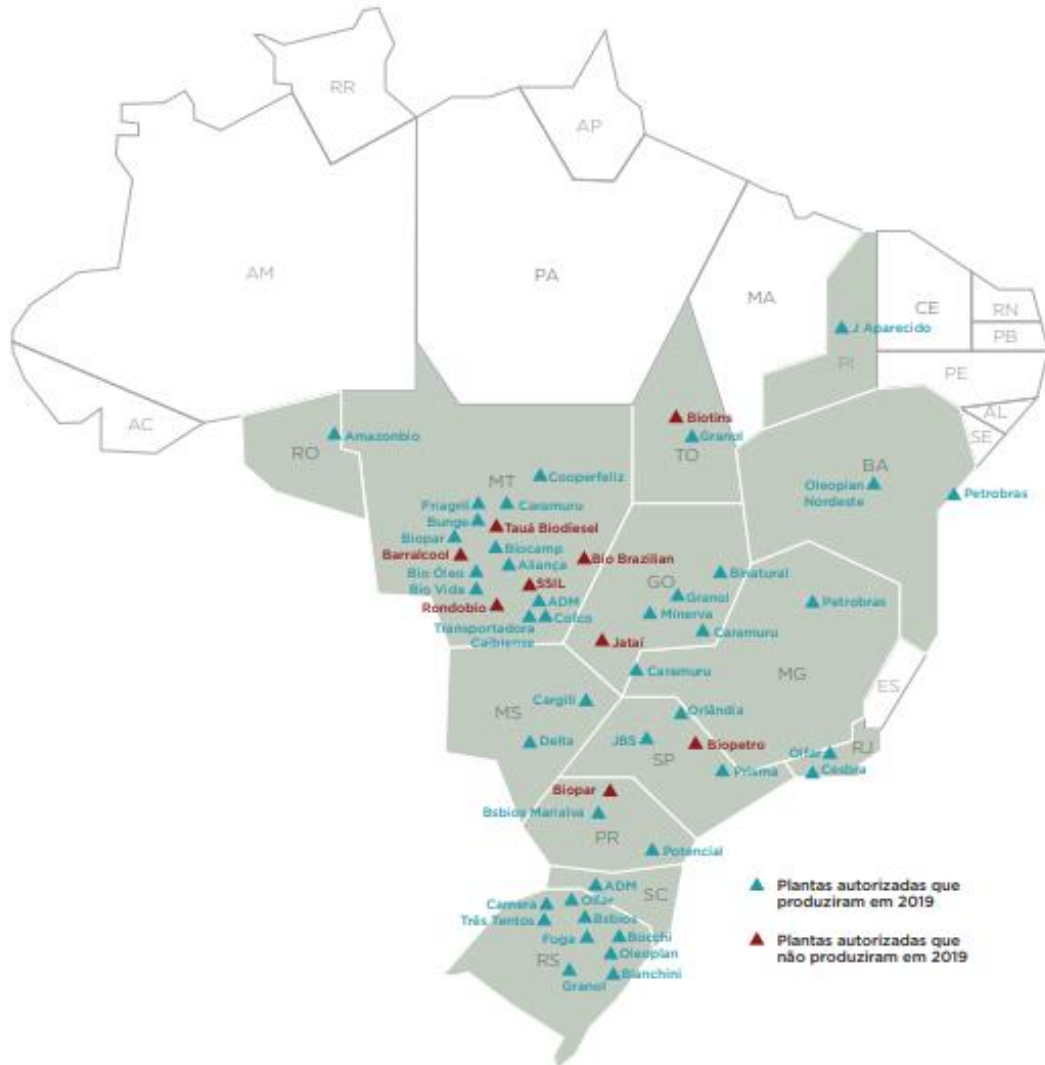
ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012” (ANP, 2020).

No Brasil, a ANP é o órgão regulador das atividades que integram as indústrias de petróleo e gás natural e de biocombustíveis, cabendo a eles fiscalização e regulamentação das especificações sobre a qualidade dos combustíveis comercializados. As especificações para o biodiesel (localizadas em anexos) são regidas pela Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014 e pela Resolução ANP nº 51 DE 25/11/2015, mediante o emprego das normas nacionais da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e internacionais da American Society for Testing and Materials (ASTM), International Organization for Standardization (ISO) e European Committee for Standardization (CEN). Segundo a ANP (2020) a especificação do biodiesel tem sido aperfeiçoada ao longo dos anos, o que tem contribuído para a sua concordância com as normas internacionais e ajuste da sua qualidade às condições do mercado brasileiro, assegurando maior previsibilidade aos agentes financeiros.

Assim, o biodiesel é uma realidade no país e garante ao Brasil uma posição destacada em relação ao resto do mundo, como um país que valoriza a diversidade de fontes energéticas. De acordo com a ANP, atualmente existem 51 plantas produtoras de biodiesel autorizadas para operação no País. Em 2019, a capacidade de produção de biodiesel (B100) no Brasil era de cerca de 9,2 milhões de m³ (25,6 mil m³/dia). Entretanto, a produção nacional foi de 5,9 milhões de m³, o que correspondeu a 64,1% da capacidade total, 10,3% superior que no ano anterior, em 2018 ANP,(2020). A figura 1 representa as plantas autorizadas de biodiesel que produziram no ano de 2019.

De acordo com a figura 1, é possível concluir que as plantas encontram-se principalmente nas regiões sul, sudeste e centro-oeste, devido principalmente à facilidade de acesso às matérias-primas dessas regiões. As regiões norte e nordeste possuem uma capacidade instalada menor, porém, apresentam um grande potencial devido ao clima e condições propícias ao cultivo de oleaginosas. A região Centro-oeste possui uma capacidade nominal para produção de biodiesel B100 de 3.885,6 mil m³/ano e no ano de 2019 produziu 2.441,8 mil m³. Seguida da região sul com capacidade nominal 3.404,3 mil m³/ano produziu 2.396,9 3 mil m³.

Figura 1 – Plantas autorizadas a produzir biodiesel no território brasileiro.



FONTE: ANP/SPC.

Fonte: ANP, (2020).

2.2 MATÉRIAS PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

As matérias-primas para produção do biodiesel podem ser divididas em diferentes categorias como: óleos comestíveis, óleos não comestíveis, óleos residuais, gorduras animais e lipídeos de algas (AVHAD; MARCHETTI, 2015). O custo com matéria-prima representa

aproximadamente 60% a 75% do total da produção de biodiesel, logo a escolha por uma fonte adequada é de extrema importância (SINGH; SINGH, 2010).

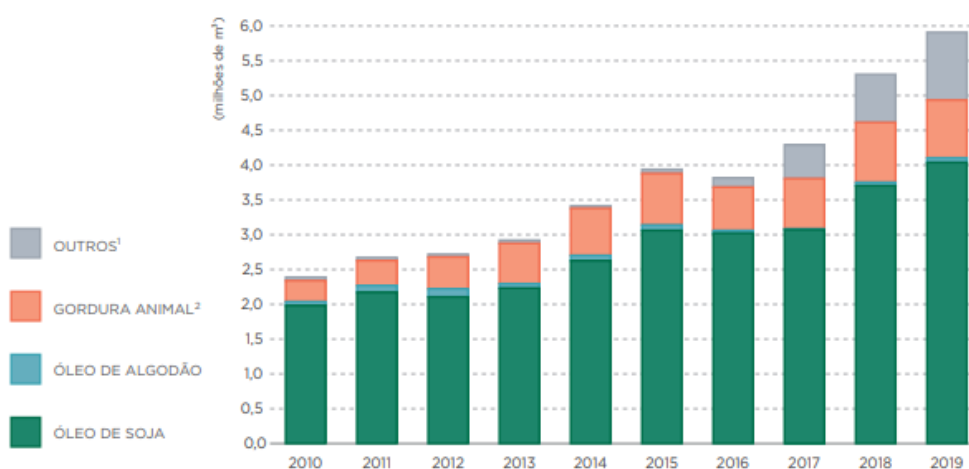
De acordo com relatório de 2012 do Conselho Consultivo de Ciências das Academias Europeias (European Academies' Science Advisory Council- EASAC), a origem do biodiesel é geralmente classificada como de primeira, segunda e terceira geração (SINGH et al., 2019). O biodiesel de primeira geração é produzido a partir de matéria-prima comestível como óleo de soja, palma, canola, milho, semente de algodão, etc. A disponibilidade de safras e procedimento de conversão comparativamente fácil são os principais benefícios das matérias-primas de primeira geração, porém a principal desvantagem é o risco de limitação no fornecimento de alimentos, o que aumenta o custo dos produtos alimentícios. Os biocombustíveis de segunda geração são produzidos a partir de matéria-prima não comestível como o óleo de semente de jatropha (pinhão manso), algodão, karanja, entre outros. O menor custo de produção, erradicação da desigualdade alimentar e menor necessidade de terra para agricultura são os principais benefícios da segunda geração, já a desvantagem é o rendimento das plantas. O biodiesel produzido a partir de microalgas e óleos residuais é denominado como biodiesel de terceira geração. As vantagens são menor efeito estufa, elevada taxa de crescimento e produtividade, menor esforço para cultivar terras, maior porcentagem de óleo e menor influência nos alimentos. O grande investimento, necessidade de luz solar, são as desvantagens. As principais fontes de biodiesel de terceira geração são óleo de peixe, gordura animal, microalgas, resíduos de óleo de cozinha (SINGH et al., 2020).

O Brasil possui capacidade de produção de óleo vegetal, capaz de alimentar boa parte da população mundial e de produzir energia. O óleo pode ser extraído de diversas espécies de plantas que crescem em diferentes condições ambientais. A abundância de plantas oleaginosas é enorme, representadas por espécies como: dendê, macaúba, babaçu, tucum, coco, buriti, noz pecã, castanha, macadâmia, pinhão, amendoim, soja, canola, nabo forrageiro, pinhão-manso, tungue, girassol, algodão, linhaça, gergelim, crambe, cártamo, nim e moringa, dentre muitas outras (PEREZ; FUCHS, 2010). As vantagens do Brasil têm origem não apenas na biodiversidade, uma vez que o território nacional possui diversas latitudes e climas, favorecendo o aparecimento de espécies diferentes em cada região, mas também na qualidade do solo e na disponibilidade de água doce para irrigação em escala industrial (SIMÕES, 2016).

2.2.1 Óleo de soja degomado

A soja continuou sendo a principal matéria-prima para a produção de biodiesel (B100), equivalente a 68,3% do total, com um aumento de 9% em relação a 2018. A utilização demasiada do óleo de soja se deve à sua grande produção nas regiões sul e centro-oeste do país. Outras matérias-primas, que incluem óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo-forrageiro, óleo de girassol, óleo de mamona, óleo de sésamo, óleo de canola, óleo de milho, óleo de fritura usado e outros materiais graxos, corresponderam a segunda maior quantidade utilizada na produção de biodiesel (B100), equivalente a 16,5% do total, após elevação de 31,5% em relação a 2018, seguida por gordura animal (14,1% do total) e óleo de algodão (1,1%) (ANP,2020).

Figura 2 – Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) – 2010-2019.



¹ Inclui óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo-forrageiro, óleo de girassol, óleo de mamona, óleo de sésamo, óleo de canola, óleo de milho, óleo de fritura usado e outros materiais graxos.

²Inclui gordura bovina, gordura de frango e gordura de porco

Fonte: ANP, (2020).

Segundo Simões (2016), o predomínio da soja é consequência da crescente demanda por mais farelo proteico, a matéria-prima da ração animal que alimenta o frango, porco e o gado confinado, produtores de carne, de ovos e de leite. Esse fato é resultado do crescimento da economia e da renda per capita, principalmente dos países emergentes.

O cultivo da soja possui uma cadeia produtiva bem estruturada e, atualmente, a sua produção conta com uma tecnologia de ponta, que são bem definidas em cada etapa do processo. O seu modelo de fabricação foi totalmente padronizado e pode ser aplicado com eficiência em qualquer parte do país, além disso, o retorno do plantio é rápido, entre 4 e 5 meses. Outra vantagem da produção da soja está na sua comercialização, é um dos produtos agrícolas mais fáceis de serem vendidos, tendo em vista os poucos produtores mundiais que existem (EUA, Brasil, Argentina, China, Índia e Paraguai) e a quantidade ainda mais reduzida de exportadores (EUA, Brasil, Argentina e Paraguai). Outro simplificador comercial é o armazenamento, a soja pode ser guardada por longos períodos, até uma oportunidade de venda mais lucrativa (SIMÕES, 2016).

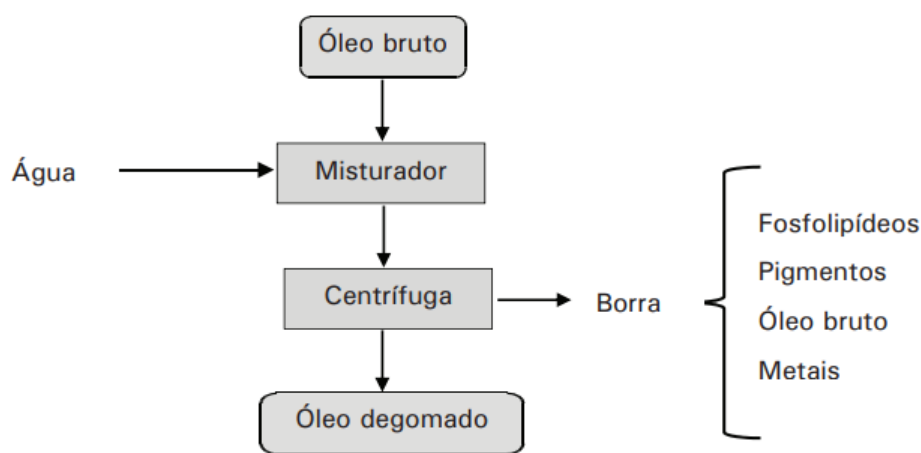
O processo de industrialização da soja, de forma geral, divide-se em duas etapas principais: a produção de óleo bruto, tendo como resíduo o farelo, e o refino do óleo bruto produzido. A obtenção do óleo bruto e do farelo ocorre em três etapas: armazenamento dos grãos, preparação dos grãos e a extração do óleo bruto. O armazenamento dos grãos é uma etapa importante, pois incide diretamente no rendimento e qualidade do produto final. A preparação dos grãos consiste na pré-limpeza realizada por peneiras vibratórias que separam os grãos dos contaminantes maiores, seguida por descascamento onde se separa os cotilédones (polpas) dos tegumentos (cascas). Estes últimos são quebrados por batedores ou facas giratórias e separados das polpas por peneiras vibratórias e insuflação de ar. A preparação continua com o condicionamento onde os cotilédones sofrem aquecimento entre 55°C e 60°C, trituração e laminação por meio do rompimento dos tecidos e das paredes das células. Isso diminui a distância entre o centro do grão e a sua superfície o que influencia na transferência de massa para a saída de óleo e por fim, o processo de cozimento que visa o rompimento das paredes celulares facilitando a saída de óleo. A extração pode ser realizada em duas etapas onde o óleo é parcialmente extraído por meio mecânico em prensas seguido de uma extração com solvente orgânico ou os flocos podem ser introduzidos diretamente nos extratores com solvente, geralmente hexano. O farelo passa por evaporação do solvente e cocção, e a mistura do óleo com solvente é filtrada e destilada, o hexano é recuperado e se obtém o óleo bruto (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015).

O processo de degomagem tem a finalidade de remover do óleo bruto fosfolipídios, proteínas e substâncias coloidais e produzir óleos crus capazes de serem refinados, por via química ou física, com a mínima contaminação ambiental. Diversos são os motivos que levam à degomagem do óleo bruto, como facilitar o armazenamento e o transporte do óleo cru;

produzir fosfatídeos como um subproduto valioso; facilitar a etapa subsequente de neutralização alcalina (maior rendimento e qualidade, menor consumo); diminuir os problemas de poluição de água ácida depois da acidulação da borra; eliminar fosfatídeos e outros compostos não desejados de forma eficiente para o refino físico (FRÉ, 2009).

O método de degomagem mais utilizado consiste na adição de 1% a 3% de água ao óleo bruto aquecido a 60 °C - 70 °C, sob agitação constante, durante 20 a 30 minutos. O precipitado formado é removido do óleo por centrifugação a 5000rpm-6000rpm. As gomas assim obtidas, que contém 50% de umidade, são secas a vácuo (aproximadamente 100 mm de Hg de pressão) à temperatura de 70 °C a 80 °C. O produto denominado lecitina comercial, que é extraído nessa etapa, consiste em cerca de 60% de uma mistura de fosfatídeos (lecitina, cefalina e fosfatidil- inositol), 38% de óleo e 2% de umidade (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015). O esquema simplificado de degomagem é apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Degomagem do óleo bruto.



Fonte: Adaptado de (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015)

O óleo de soja degomado, que consiste em um óleo parcialmente processado, também mostra ser uma opção de grande potencial para síntese de biodiesel, já que é uma matéria-prima de baixo custo, o que reduz o custo da produção do biodiesel, garantindo maior competitividade com o óleo diesel convencional. Além disso, diferentemente da maioria dos óleos utilizados atualmente em escala industrial, este óleo não é comestível. Sua classificação como degomado se deve ao grau de elaboração e qualidade: o óleo degomado, depois de

extraído do grão, teve somente os fosfolipídeos retirados, mas não foi neutralizado, clarificado e desodorizado. Ele é constituído pelos mesmos componentes principais do óleo de soja refinado, a diferença envolve somente a presença de alguns componentes menores como antioxidantes, pigmentos, etc. (RADE, 2014).

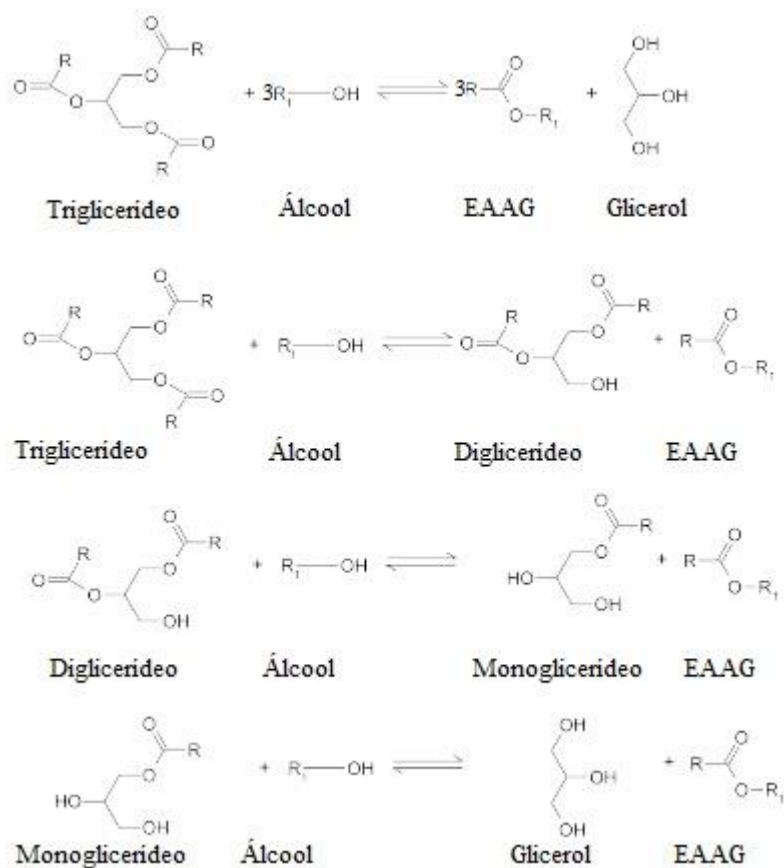
A alternativa de usar óleo de soja degomado em vez de óleos refinados para a síntese de biodiesel pode ser muito relevante a fim de reduzir o custo de matéria-prima. Em Maio de 2021 o litro do óleo de soja degomado estava cotado em R\$7,30 e o litro do óleo refinado em R\$7,80 (EDITORA STILO, 2021). Embora ambos os óleos sejam constituídos pelos mesmos componentes principais, as diferenças envolvem alguns componentes menores, como antioxidantes, fosfolipídios, ácidos graxos livres e pigmentos, que podem ter algum efeito na eficiência de transesterificação ou na estabilidade oxidativa dos ácidos graxos (VIEITEZ et al., 2010).

2.3 REAÇÕES QUÍMICAS PARA A PRODUÇÃO DE BODIESEL

2.3.1 Transesterificação

O biodiesel é comumente produzido pela transesterificação (ou alcoólise) de triglicerídeos com um álcool de cadeia curta. A reação de transesterificação consiste em três reações reversíveis consecutivas, em que os triglicerídeos (TG) provenientes de óleos vegetais ou gorduras animais, que são misturas complexas de várias substâncias, estando presentes compostos glicerídeos e não glicerídeos reagem com o álcool para formar diglicerídeos (DG), monoglicerídeos (MG), e finalmente, glicerol e ésteres alquílicos de ácidos graxos (EAAG). Catalisadores geralmente são utilizados para melhorar a taxa de reação e o rendimento (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001; KESIC et al., 2016). A transesterificação propõe principalmente remover a ligação glicerídea dos ácidos graxos, convertendo assim em uma mistura de três moles de alquil ésteres diferentes para cada tipo de ácidos graxos presentes no óleo ou gordura e um mol de glicerol. (OLIVEIRA, 2014). Como pode ser visto na Figura 4.

Figura 4 – Reação de transesterificação de triglicerídeos com álcool.



Fonte: Adaptado de LOURINHO; BRITO, (2014).

Diversos álcoois podem ser utilizados na reação de transesterificação, dentre eles metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. Metanol e etanol são usados com mais frequência, especialmente o metanol devido ao seu baixo custo e por ser um álcool polar e de cadeia curta. Devido à alta reversibilidade do sistema, é necessária uma proporção molar de álcool para triglicerídeos de 3:1 para que o equilíbrio da reação seja conduzido a um rendimento máximo de ésteres (MA; HANNA, 1999).

A reação de transesterificação pode ser catalisada por diversas classes: catalisadores químicos ou enzimáticos, homogêneos ou heterogêneos, ácidos ou básicos. O mecanismo da reação depende fortemente do tipo de catalisador utilizado no processo, relacionado à natureza ácida ou básica do mesmo ou se esse se encontra na forma homogênea ou heterogênea no meio reacional (OLIVEIRA, 2014). Ainda que existam diferenças físicas entre os sistemas, os mecanismos reacionais para a reação de transesterificação com catalisadores

heterogêneos apresentam semelhança aos mecanismos do sistema com catálise homogênea. A distinção se dá pelas etapas de adsorção e dessorção dos componentes para produzirem os intermediários da reação (ARANSIOLA et al., 2013).

A reação de transesterificação por catálise alcalina em meio homogêneo é a mais utilizada industrialmente, os catalisadores mais usados são NaOH e KOH. A transesterificação por catálise ácida em meio homogêneo é mais empregada industrialmente quando a matéria-prima possui maior concentração de ácidos graxos livres. Uma vantagem evidente em relação ao uso de catalisadores alcalinos é que a quantidade de ácidos graxos livres no meio não é relevante, pois estes podem ser esterificados no mesmo meio reacional propiciando o uso de matérias-primas de menor valor agregado no processo. No entanto, a transesterificação ácida demanda condições de operacionais mais enérgicas em relação à alcoólise em meio alcalino. As reações devem ser conduzidas com elevadas razões molares, em temperaturas próximas da temperatura de ebulição do álcool utilizado como agente de transesterificação. A cinética de reação também é menos favorecida, sendo comum o uso de pelo menos 3h de reação (OLIVEIRA, 2014).

A transesterificação catalisada por enzimas apresenta algumas vantagens, como a conversão de triglicerídeos e ácidos graxos livres em uma única etapa sem a ocorrência de reações paralelas, o processo não necessita de uma etapa de lavagem posterior por serem altamente específicas, apresenta fácil separação dos produtos e obtenção de um glicerol com maior grau de pureza. A adversidade relacionada ao uso de enzimas está na necessidade de sua imobilização, para evitar perdas com os subprodutos. A taxa de reação enzimática é mais lenta do que nos processos catalisados por ácido ou base; e a imobilização reduz ainda mais a taxa, uma vez que as enzimas presas não podem entrar em contato com os reagentes o suficiente para catalisar o processo de forma eficaz. Então, fatores como a estabilidade, as condições de cultivo, pureza, e o rendimento obtido determinam o custo de produção das enzimas, o que limita a sua aplicação em escala industrial (GONÇALVES, 2007; KARMAKAR; HALDER, 2019).

A reação de transesterificação também pode ser realizada na ausência de catalisador, na transesterificação supercrítica onde ocorre a formação de uma única fase sob altas temperaturas e pressões. Conforme a temperatura e a pressão da mistura de reação aumentam, aumenta a solubilidade dos triglicerídeos no metanol supercrítico. O processo é aplicável a um grande número de matérias-primas, pois é tolerante à ácidos graxos livres (AGL) e água, cuja presença não afeta o rendimento (KARMAKAR; HALDER, 2019). No entanto, altas

pressões e temperaturas requerem equipamentos específicos o que eleva o custo de todo o processo, ainda podem haver reações de decomposição do óleo e produtos decorrentes das condições drásticas de reação (ZENG; YANG; FANG, 2017).

2.3.2 Esterificação

A esterificação, também chamada de Esterificação de Fischer, ocorre quando um ácido graxo livre (AGL) presente em óleos vegetais e gorduras reage com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol produzindo alquil ésteres (EAAG), porém estes não estão ligados à molécula de glicerol, não apresentam o mesmo como subproduto da reação, e sim água, sendo que a reação inversa é denominada reação de hidrólise, como mostrado na Figura 5.

Figura 5 – Reação de esterificação de um ácido graxo.



Fonte: Adaptado de KNOTHE et al., (2005).

A reação de esterificação é importante quando se utiliza matérias-primas com alta concentração de ácidos graxos livres, que se forem transesterificados na presença de um catalisador básico, poderão reagir com o mesmo ocasionando neutralização e promovendo uma reação de saponificação. Então, geralmente se utiliza catalisador ácido na reação de esterificação, para evitar que essa reação concorrente ocorra (OLIVEIRA, 2014). Catalisadores heterogêneos têm apresentado boa competência no estudo da produção de biodiesel, como: zeólitas, óxidos inorgânicos, resinas trocadoras de ions, entre outros (ALESSIO, 2017).

A reação de esterificação também pode ser realizada substituindo o álcool por ésteres carboxilados como dialquil carbonatos e alquil acetatos, como dimetil carbonato e acetato de metila. Então, quando matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres são utilizadas,

simultaneamente ocorre a reação de esterificação gerando ésteres metílicos e ácido acético, como mostra a Figura 6.

O ácido acético pode ser facilmente retirado do meio por evaporação, uma vez que seu ponto de ebulição é de 119°C e o de EMAG é superior a 180°C (SAKA; ISAYAMA, 2009). Contrariamente a esterificação com álcool, água não é gerada no meio, o que evita reações indesejáveis de saponificação e hidrólise melhorando o rendimento de EMAG. Estudos supõem que o ácido acético pode melhorar ligeiramente a produção de biodiesel devido a um efeito catalítico ácido moderado na reação de interesterificação dos acilglicerídeos auxiliando na redução da degradação térmica da triacetina (CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA, 2010; MARX, 2016).

Figura 6 – Reação de esterificação com acetato de metila.



Fonte: Adaptado de Marx (2016).

2.3.3 Interesterificação

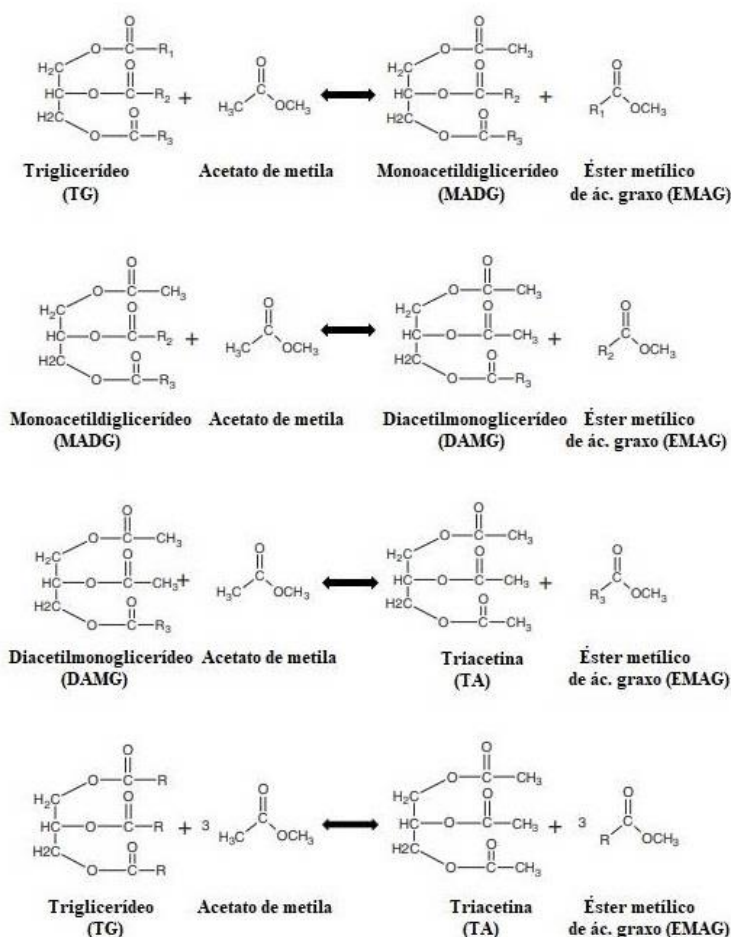
A saturação da produção de biodiesel via transesterificação com metanol fizeram com que a produção de biodiesel sem a cogeração do glicerol ganhasse visibilidade no meio acadêmico e industrial devido ao alto custo da separação glicerina- biodiesel e o baixo preço de venda do coproduto. O glicerol deve ser separado do biodiesel, uma vez que sua presença durante a combustão acarretaria em emissões de compostos tóxicos e problemas técnicos no motor. Ainda, o alto custo da separação glicerina-biodiesel e o baixo preço de venda do subproduto (BRONDANI, 2018).

Neste contexto, tem sido estudada a substituição do álcool por ésteres carboxilados como dialquil carbonatos e alquil acetatos, como dimetil carbonato e acetato de metila, ambos dispõem de cadeias alquílicas menores e apresentam maiores taxas de reação. O acetato de metila possui maior tolerância ao teor de água na matéria-prima, quando comparado ao

dimetil carbonato, e forma triacetina como subproduto ao invés de glicerol dicarbonato (MARX, 2016).

A reação entre triglicerídeos e alquil acetatos é denominada interesterificação e consiste em três reações consecutivas e reversíveis, em que cada etapa reacional produz uma molécula de éster alquílico de ácido graxo e ao final da reação são obtidas três moléculas de ésteres alquílicos de ácidos graxos e uma molécula de triacetina a partir de uma molécula de triglicerídeo e três moléculas de alquil acetato. Os triglicerídeos (TG) são convertidos a monoacetildiglicerídeos (MADG), sem seguida a diacetilmonoglicerídeos (DAMG) e, por fim, a triacetil glicerol ou triacetina (TA). A Figura 7 apresenta as três etapas da reação de interesterificação utilizando acetato de metila.

Figura 7 – Etapas da reação de interesterificação de triglicerídeos com acetato de metila.



Fonte: Adaptado de Maddikeri et al., (2013).

A partir da substituição do metanol por acetato de metila leva a produção de triacetina, a mesma tem recebido muito interesse. Ademais, a triacetina pode ser considerada um triglicerídeo de baixo peso molecular que contém moléculas de ácido acético em vez de ácidos graxos (CASAS et al., 2010).

A triacetina gerada é usada principalmente como um plastificante e um agente gelatinizante em polímeros e explosivos e como um aditivo em tabaco, produtos farmacêuticos compostos e cosméticos. Também é usada como agente anti-detonação no petróleo e não há necessidade de se remover do meio, pois pode servir como um aditivo para o biodiesel por serem mutualmente solúveis, dito que melhora a viscosidade e as propriedades de fluxo a frio do biodiesel (CASAS et al., 2010; MARX, 2016). A norma americana ASTM D6751 não limita a adição de triacetina, por outro lado, a norma europeia EN 14214 avalia a adição de até 10% de triacetina ao biodiesel, para que não haja alteração da qualidade final do biodiesel (CASAS et al., 2010).

A interesterificação utilizando acetato de metila foi estudada utilizando diferentes matérias-primas como, óleo de soja (NUNES; CASTILHOS, 2020; SIMÕES, 2016), óleo de macaúba e polpa de macaúba (RIBEIRO et al., 2018; VISIOLI et al., 2018), óleo de cozinha residual (RAZACK; DURAIARASAN, 2016; SUBHEDAR; GOGATE, 2016) e lipídios de algas (DURAIARASAN et al., 2016; PATIL et al., 2017). A reação tem sido analisada de forma supercrítica e não supercrítica, na presença ou ausência de catalisadores, resultando em rendimentos de biodiesel promissores (ESAN et al., 2021). Assim, é possível encontrar na literatura pesquisas sobre a influência da temperatura, pressão, razão molar de óleo para acetato de metila, características e concentração de catalisador, tempo de residência reacional e matéria-prima nas reações de interesterificação (MARX, 2016).

Xu e colaboradores estudaram a interesterificação enzimática de óleo de soja com acetato de metila e altas conversões foram obtidas em aproximadamente 10 horas de reação (XU; DU; LIU, 2005). A reação de interesterificação catalisada por enzimas pode ocorrer sob condições moderadas para que não ocorra a perda de atividade da enzima, o acetato de metila não provoca a sua desativação, porém, para se atingir altas conversões são necessários tempos de reação mais longos. Maddikeri et al., (2013) aponta a dificuldade na utilização industrial de enzimas devido à inerente lentidão reacional. Diferentes enzimas foram testadas por Usai et al., (2010) na reação entre tributirina e acetato de metila e entre óleo de oliva e acetato de metila, altos rendimentos foram obtidos para algumas enzimas apenas com 96 horas de reação, os autores sugerem o aumento da temperatura e uso de uma

enzima mais termoestável ou uso de catalisadores sintéticos capazes de atingir seletividade e conversão pelo menos tão altos quanto aqueles alcançados por enzimas, mas em uma reação mais curta.

A interesterificação do óleo de soja e óleo de macaúba com acetato de metila supercrítico foi estudada por Doná et al., (2013) eles obtiveram rendimento de 44% para o óleo de soja a 350°C, 20 MPa, com razão molar acetato de metila para óleo de 60:1 e 45 minutos de reação, enquanto que para o óleo de macaúba em 45 min, a 325°C, 20 MPa e razão mássica de acetato de metila para óleo de 5:1 foram obtidos 83% de rendimento. A diferença significativa no rendimento de éster obtido para os dois óleos foi atribuída ao alto teor de ácidos graxos livres no óleo de macaúba, o que levou à maior produção de EMAG por meio do processo de esterificação. Porém, nessas condições, foram observadas decomposições de 48% para o óleo de soja, já para o óleo de macaúba de 17% devido à presença de menor éster poli-insaturado em comparação ao óleo de soja.

Casas et al., (2011) estudaram a interesterificação do óleo de soja com acetato de metila utilizando metóxido de potássio como catalisador. As frações mássicas de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) e triacetina no produto foram 76,7% e 17,2%, respectivamente utilizando razão molar acetato de metila para óleo de 50:1 e razão molar de catalisador para óleo de 0,1:1, a dissolução do catalisador na mistura de reação foi a etapa limitante. A utilização de catalisadores homogêneos gera a necessidade de etapas posteriores de separação e tratamento de efluentes, uma vez que produtos e o catalisador estão miscíveis em fase líquida, o que encarece o processo. Então, o uso de catalisadores heterogêneos se mostram como possíveis recursos (RIBEIRO, 2017).

Nunes & Castilhos, (2020) avaliaram a reação de interesterificação do óleo de soja com acetato de metila a 325°C, razão molar de óleo para acetato de metila de 1:40, utilizando CaO como catalisador heterogêneo na concentração de 10% em peso por 240 min, o teor de EMAG obtido foi de 62,3%. Ribeiro et al., (2017) estudaram a reação de interesterificação do óleo de macaúba com quatro catalisadores heterogêneos (γ -alumina, zeólita HY, fosfato de nióbio e ácido nióbio). Fosfato de nióbio e γ -alumina foram os mais efetivos, que atingiram, respectivamente, 51,60% e 53,55% de teores de EMAGs mais triacetina em 2 horas de reação, com razão molar metil acetato: óleo 30:1, 5% de catalisador e 250°C.

2.4 CATALISADORES HETEROGÊNEOS

A interesterificação se assemelha a transesterificação quanto aos mecanismos reacionais e às restrições de basicidade e acidez frente à matéria-prima. Na atualidade, dentro da academia existem linhas de pesquisas que exploram as diferenças entre os sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos, a fim de aperfeiçoar condições reacionais e possibilitar a melhor viabilidade econômica ao processo (BRONDANI, 2018).

Os catalisadores homogêneos possuem o mesmo estado físico dos reagentes, ficam dissolvidos no meio reacional, são simples de usar e as reações requerem menos tempo (ALESSIO, 2017). O mecanismo dos catalisadores homogêneos é baseado no ataque nucleofílico ao grupo carbonila (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011). As principais vantagens dos catalisadores homogêneos básicos são: alta atividade catalítica, baixo custo, cinética favorável e condições de operações modestas. Já os ácidos catalisam simultaneamente a esterificação e a transesterificação, não apresentam a formação de sabão. Ambos apresentam baixo custo porém necessitam uma série de etapas de lavagem e purificação, gerando grandes quantidades de água residual e são difíceis de reciclar. Além disso os catalisadores homogêneos básicos formam emulsão, não são recicláveis e exigem condições anidras. Já os homogêneos ácidos apresentam como desvantagem corrosão de equipamentos, maior efluente para neutralização, necessitam de altas temperaturas e longos tempos de reação e apresentam baixa atividade catalítica (BASKAR; AISWARYA, 2016; OLIVEIRA, 2014).

Os catalisadores heterogêneos são conhecidos como catalisadores sólidos, são facilmente separados e podem ser reaproveitados. Os mesmos são separados entre ácidos e alcalinos. Os ácidos possuem como vantagem que podem ser utilizados em reações de esterificação e transesterificação simultâneas, pois são tolerantes a presença de água e ácidos graxos, são recicláveis e ambientalmente amigáveis. Porém apresentam baixa concentração de sítios ácidos, baixa microporosidade, limitações de difusão e alto custo. Os catalisadores básicos não são corrosivos, são ambientalmente amigáveis, recicláveis, possuem poucos problemas com resíduos, são de fácil separação, alta seletividade e com longa vida útil além de requerem menor quantidade de catalisador para a reação (BASKAR; AISWARYA, 2016; OLIVEIRA, 2014).

O principal mecanismo de catálise heterogênea é similar ao princípio da catálise homogênea de sistemas ácidos ou básicos. Duas hipóteses podem ser consideradas quanto ao

mecanismo da reação: mecanismo de Eley-Rideal (sítio único) a carboxila do triglicerídeo ou do ácido graxo é adsorvida ao sítio ativo do catalisador e protonizada para que um álcool na fase fluída a ataque. Ou mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (dois sítios) se aceita do ponto de vista químico que os dois reagentes (triglicerídeo ou ácido graxo e solvente) são adsorvidos aos sítios ativos do catalisador e a reação acontece com as espécies adsorvidas (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011).

Avaliando economicamente, a utilização de catalisadores heterogêneos é mais vantajosa em termos de maior rendimento em biodiesel e obtenção de glicerina mais pura, menores custos com catalisadores e manutenção. A redução de custos operacionais é estimada em US\$ 59 por tonelada de biodiesel em relação ao processo homogêneo. O maior desafio para sua competitividade está no alto consumo energético. Estudos mostram que se os custos de energia forem menores que US\$ 85 por tonelada de biodiesel, o processo heterogêneo seria economicamente viável (KISS; JOVANOVI; BO, 2010).

Os catalisadores heterogêneos surgem então como uma alternativa para a produção de biodiesel com a possibilidade de reciclo do catalisador usado, devido a sua natureza, normalmente sólida, esse permite uma fácil remoção do meio reacional, alta eficiência e atividade na reação de transesterificação e também na esterificação de ácidos graxos livres, contudo sempre sob alta temperatura e pressão, além de longos tempos reacionais requerido, custo de produção desses catalisadores é bem maior do que os catalisadores homogêneos, além de não possuírem uma cinética reacional tão intensa. Isso tem limitado muito a aplicação industrial dos mesmos, a despeito de simplificarem o processo de produção facilitando a separação do catalisador e as etapas de purificação (DABDOUB; BRONZEL, 2009; OLIVEIRA, 2014).

2.4.1 Materiais a base de nióbio como catalisadores heterogêneos

Descoberto em 1801 pelo inglês Charles Hatchett, o elemento químico originalmente chamando de “Colúmbio”, posteriormente foi melhor caracterizado pelo químico alemão Heinrich Rose, que o chamou de “nióbio”, o mais leve dos metais refratários, é um recurso mineral precioso ao Brasil. O nióbio é uma das substâncias de mais baixa concentração na crosta terrestre, na proporção de 24 partes por milhão e uma possui forte afinidade geoquímica com o tântalo, ou seja, eles são estreitamente associados e encontrados juntos na maioria das rochas e dos minerais em que ocorrem. Na natureza há mais de 90 espécies

minerais de nióbio e tântalo conhecidas (ALESSIO, 2017; OLIVEIRA, 2014). A Tabela 1 apresenta as propriedades físico-químicas do nióbio.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do nióbio.

Propriedade	Valor
Massa atômica	92,91 u
Densidade	8570 kg/m ³
Ponto de fusão	2750 K
Ponto de ebulição	5017K
Entalpia de fusão	30 kJ/mol
Entalpia de vaporização	689,9 kJ/mol
Pressão de vapor	1 Pa a 2942 K
Calor específico	265 J/(kg·K)
Condutividade térmica	53,7 W/(m·K)

Fonte: Oliveira (2014).

O nióbio possui muitas utilidades e é aplicado em diversos âmbitos econômicos que se estende desde a siderurgia até setores tecnológicos. E atualmente tem sido estudada a aplicação de materiais a base de nióbio como catalisadores em diversas reações químicas com importantes aplicações industriais.

Os compostos de nióbio podem ser usados como catalisadores ou como suporte para outros catalisadores. Os óxidos de nióbio aumentam notavelmente a atividade catalítica e prolongam a vida útil do catalisador quando pequenas quantidades são adicionadas a catalisadores conhecidos. Além disso, os óxidos de nióbio e óxidos mistos contendo nióbio e óxido de nióbio exibem um efeito pronunciado como suportes de metal e catalisadores de óxido de metal (TANABE, 2003). Ziolk, (2003) argumenta que os compostos de nióbio exibem propriedades especiais, não mostradas pelos compostos de elementos vizinhos do nióbio na tabela periódica, como boa estabilidade ou interação metálica de suporte, que são muito importantes para um catalisador de boa qualidade.

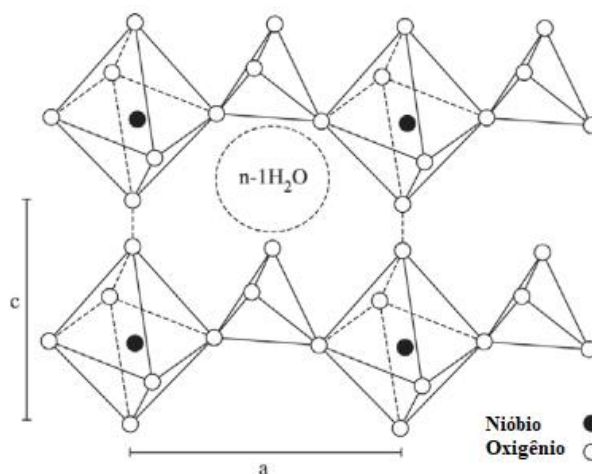
Catalisadores à base de nióbio têm ampla aplicação industrial, em reações de desidratação, hidratação, esterificação, hidrólise, condensação, alquilação, oxidação, entre outras (TANABE; OKAZAKI, 1995). Os compostos de nióbio se tornam, portanto, excelentes candidatos para substituir os catalisadores homogêneos em reações de transesterificação e esterificação para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais,

principalmente por apresentarem propriedades catalíticas, serem menos agressivos ao meio ambiente e reutilizáveis.

2.4.1.1 Fosfato de Nióbio

O fosfato de nióbio (NbOPO_4) tem a estrutura similar à do Óxido de nióbio (Nb_2O_5), porém com maior força ácida. Os grupos terminais P-OH e Nb-OH coexistem na superfície do catalisador. Nesses materiais, os grupos P-OH são ácidos de Brønsted mais fortes do que os grupos Nb-OH. Os sítios ácidos de Lewis no fosfato de nióbio são os cátions Nb^{5+} insaturados coordenados (SUN et al., 2007). O fosfato de nióbio (NbOPO_4) é constituído por uma rede cristalina formada por octaedros (NbO_6) e tetraedros (PO_4) que partilham vértices. Camada individual é eletricamente neutra e interage por ligações de hidrogênio, permitindo a oclusão de moléculas neutras que aumentam a distância interlamelar e, portanto, o volume deste sólido (REGUERA et al., 2004), como mostra a Figura 8.

Figura 8 – Fragmento da estrutura $\text{NbOPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ no plano CA.



Fonte: Adaptado de Reguera et al., 2004.

De acordo com Nowak & Ziolk (1999), o fosfato de nióbio possui textura, propriedades ácidas e catalíticas semelhantes do óxido de nióbio, além de possuir forte acidez superficial, se tornando uma boa opção para catálise heterogênea. Este catalisador tem sido

aplicado nas reações que produzem biodiesel, em trabalhos recentes na literatura (ALESSIO et al., 2017; ALVES et al., 2019).

Reguera et al., (2004) estudaram a possibilidade do uso de nióbio como agente catalítico na reação de conversão do ácido oleico em hidrocarbonetos. Foram feitos testes com três catalisadores a base de nióbio: fosfato de nióbio (NbOPO_4), óxido de nióbio (Nb_2O_5) e o óxido de nióbio impregnado com ácido fosfórico ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$). Obtendo conversões de 32,4% para o Nb_2O_5 , 54% para o $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e 81,9% para NbOPO_4 , sendo o último o mais eficiente e apresentado os melhores resultados em atividade e seletividade. O uso de fosfato de nióbio como catalisador também foi estudado por Bassan et al., (2013b) na reação de esterificação de ácidos graxos com álcoois (metanol, etanol e butanol) que obteve a conversão de 81%, em 4 horas a 120°C e razão molar de butanol/ácido graxo de 10:1. Quando realizada durante 7 horas, a reação catalisada pelo fosfato obteve conversão superior a 95%.

Ribeiro et al., (2017) utilizaram o fosfato de nióbio na interesterificação com óleo de macaúba e metil acetato e obtiveram 53,55% de teor de EMAGs e triacetina em 2 horas de reação (razão molar metil acetato: óleo de 30:1, 5% de catalisador e 250°C). Ainda, realizaram teste de reuso do catalisador o fosfato de nióbio apresentou significativa perda de atividade já do primeiro para o segundo ciclo. Alessio et al., (2017) avaliaram o fosfato de nióbio comercial como um potencial catalisador heterogêneo para ser usado na produção de biodiesel com matéria-prima de baixo custo e carbonato de dimetila. A concentração do catalisador teve um rendimento positivo na reação de esterificação, a condição de reação mais adequada foi a 250°C , razão molar AGL: DMC de 1: 5, catalisador de 5% e 3 h de reação, atingindo um teor de EMAG de 81,2%. Experimentos de reaproveitamento mostraram que o catalisador permanece por até 5 ciclos sem perda de atividade catalítica, com leve diminuição no quinto ciclo.

O fosfato de nióbio foi escolhido como catalisador heterogêneo pois apresenta bom desempenho em diversas reações de catálise ácida, em largas faixas de temperatura e pressão, além de ser reutilizável, o que diminui consideravelmente os problemas inerentes ao seu destino final. Além disso, o Brasil é detentor das maiores reservas mundiais de nióbio, estudos envolvendo este composto são de extrema importância para o país (RESENDE, 2020).

2.5 CONCLUSÕES PRELIMINARES SOBRE O ESTADO DA ARTE

A rota industrial para a produção de biodiesel já é bem consolidada, sendo a transesterificação o processo mais utilizado para a produção de biodiesel. Porém, o estímulo à produção mundial incentivada por programas governamentais acabou levando a um excesso de produção de glicerol e a desvalorização dos preços do subproduto, que apesar da ampla aplicabilidade o mercado não consegue absorver a grande produção. Pesquisas vem sendo desenvolvidas empregando acetato de metila como alternativa em que não há formação de glicerol, e sim, um composto com maior valor agregado a triacetina, considerada um aditivo ao biodiesel, não necessitando de etapas de separação ou purificação.

A utilização de matérias-primas de baixo custo pode tornar o biodiesel mais competitivo no mercado. O óleo de soja degomado é uma opção potencial, além de não ser comestível, o mesmo possui um menor valor o que poderia impactar na redução de custos na produção de biodiesel.

O nióbio é capaz de gerar catalisadores com alta atividade para reações de produção de biodiesel. Apesar de ter sido pouco explorado o fosfato de nióbio apresenta bom desempenho em algumas reações de catálise ácida utilizando largas faixas de temperatura e pressão, e além de ser um recurso nacional é reutilizável. Embora este catalisador tenha apresentado um bom potencial para reação de interesterificação, uma investigação mais abrangente ainda não foi relatada.

Com base em todos esses aspectos, verifica-se que o óleo de soja degomado é uma matéria-prima interessante para a produção de biodiesel e mesmo assim ainda não foi avaliado pela rota de interesterificação. Desta forma, a ausência de pesquisas utilizando a união dessa matéria-prima e com o catalisador justifica a importância da realização deste trabalho. Tendo como sua principal contribuição a investigação da interesterificação visando a utilização de insumos de baixo custo sem a produção de glicerol.

3. MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

Para este trabalho foram utilizados, acetato de metila (ReagentPlus®, 99%) da Sigma Aldrich e óleo de soja degomado gentilmente cedido pela Cocamar, que foi armazenado em local seco, protegido de luz e utilizado sem tratamento prévio. Para análise do óleo e do teor de EMAG, heptano (99%), heptadecanoato de metila (padrão interno), tricaprina (padrão interno) e outros padrões de referência, que compreendem palmintato de metila, oleato de metila, linoleato de metila e linolenato de metila foram adquiridos da Sigma Aldrich Brasil. O catalisador fosfato de nióbio foi atenciosamente doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Preparo e caracterização do catalisador

O catalisador, fosfato de nióbio (NbOPO_4) foi calcinado em um forno tipo mufla a 300°C por duas horas, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, com base no trabalho de Rade et al., (2019).

As estruturas dos cristais foram identificadas por difração de Raio- X, utilizando um difratômetro Rigaku (Miniflex 300) com radiação $\text{Cu K}\alpha$, tensão de 30 kV e corrente de 10 mA . O escaneamento foi feito entre os ângulos 2 a 80° , com variação de 0.03° por segundo. A identificação dos picos de difração foi realizada de modo qualitativo por comparação do espectro de difração de raios-X da amostra com os padrões. Propriedades texturais foram determinadas por adsorção - dessorção de N_2 em 77K usando equipamento Micromeritics (modelo ASAP 2020). A área específica foi determinada pelo método de Brunauer, Emmett and Teller (BET) e volume total dos poros (VP) pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

A identificação de grupos funcionais do material em estudo foi realizada através de espectros de absorção na região do infravermelho obtidos na região entre 400 e 4000 cm^{-1} em espectrômetro com Transformada de Fourier, modelo IR PRESTIGE-21 da marca Shimadzu.

Para a análise, as amostras na forma ácida foram diluídas em aproximadamente 5% em massa de brometo de potássio (KBr) (Pike Technologies) e prensadas para a obtenção de pastilhas.

3.2.2 Caracterização do óleo de soja degomado

O óleo degomado, condicionado em local seco e protegido da luz, teve seu teor de ácidos graxo livres determinado por titulação da amostra com 0,01 mol/L de solução de hidróxido de sódio previamente padronizada com biftalato de potássio, de acordo com a metodologia da American Oil Chemists' Society (AOCS) Ca-5a-40, este valor pode ser facilmente convertido para índice de acidez.

O teor de água foi determinado por titulação em Karl-Fisher. Para a análise do perfil de ácidos graxos do óleo, foi utilizado um método otimizado do proposto por Hartman e Lago (1973) para converter todos ácidos graxos em EMAG antes da análise, com base no método padrão EN 14103 (ANTONIASSI et al., 2018). O método consistiu inicialmente na transesterificação alcalina do óleo previamente pesado com a adição de solução metanólica de hidróxido de potássio e posterior aquecimento. Imediatamente foi promovida saponificação, seguida de acidificação e esterificação por meio de adição da solução metanólica com cloreto de amônio e ácido sulfúrico. A seguir adicionou-se um solvente orgânico (heptano) para recuperar os ésteres metílicos e realizou-se lavagem utilizando água deionizada para remover o ácido e sais formados. Para análise, 2 mL da fase superior foram transferidos para vial de cromatografia gasosa; disto 1µL foi injetado no cromatógrafo a gás (Shimadzu GCMS-QP2010) equipado com detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar RTX-Wax (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm). O programa de temperatura foi 70 °C por 1 min, taxa de 15 °C/min até 190 °C, taxa de 7 °C/min até 260 °C e taxa de 20 °C/min até 380 °C durante 5 min. Hélio foi o gás de arraste com velocidade de 30 cm/s e a razão split 1:60. As temperaturas do injetor e do detector foram ajustadas para 250°C. Os ácidos graxos foram identificados pela comparação do tempo de retenção dos picos das amostras com os picos de padrão de EMAG.

Desde que óleos vegetais brutos podem conter compostos não conversíveis em alquil ésteres, o teor máximo teórico de ésteres no produto final pode não corresponder a 100%. Para analisar a convertibilidade do óleo em ésteres a metodologia adaptada de Gonzalez et al., (2013) foi adotada. Esta análise parte da derivatização de cerca de 20 mg da amostra. Foram adicionados 1,5 mL de solução metanólica de NaOH (0,5 mol/L) em tubos de ensaio de vidro. Em seguida, os tubos foram fechados e aquecidos a 100°C durante 10 min, passado esse

tempo os tubos foram resfriados e adicionou-se 2 mL de solução metanólica de BF₃ 14%, a mistura foi novamente aquecida a 100°C por 10 min. Por fim, foi adicionado 2 mL de hexano e 5 mL de solução saturada de NaCl, após decantação da mistura a fase sobrenadante foi retirada e o solvente evaporado em estufa a 100°C. Para a quantificação dos ésteres através de cromatografia gasosa foi utilizado cromatógrafo GCMS-QP2010 (Shimadzu), conforme relatado em trabalho anterior (RIBEIRO et al., 2017). A convertibilidade foi determinada a partir da porcentagem de área obtida na análise de GC, utilizando o heptadecanoato de metila pico como o padrão interno, conforme a Equação (1):

$$\text{Convertibilidade (\%)} = \frac{\sum A - A_{PI}}{A_{PI}} \frac{C_{PI} V_{PI}}{m} \times 100 \quad (1)$$

Sendo que *A* são as áreas do cromatograma, *PI* se refere ao padrão interno da análise, *C* e *V* são concentração e volume do padrão interno utilizados na amostra e *m* se refere à massa de óleo.

3.2.3 Reações de Interesterificação

3.2.3.1 Aparato e Procedimento Experimental

As reações de interesterificação foram realizadas em um reator batelada de 500 mL feito de aço inoxidável (marca PARR, modelo 4575), com controlador de temperatura e agitação, e indicador de pressão, como mostra a Figura 9. Com o intuito de arrefecer as válvulas e juntas do reator, utilizou-se água corrente a temperatura ambiente.

Figura 9 – Reator PARR utilizado nas reações.



Fonte: autora

Inicialmente, o reator foi preenchido com óleo, acetato de metila e catalisador em proporções pré-definidas de acordo com o planejamento de experimentos. Posteriormente, fechado, a taxa de agitação ajustada, o aquecimento ligado, o tempo de reação começou a ser contabilizado e a pressão monitorada. O volume de todas as reações foi de 300 mL e a rotação de 600 rpm. O reator alcançava a temperatura desejada em aproximadamente 40 minutos.

Para o estudo cinético as amostras foram retiradas nos tempos de 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 240 min. Cada amostra foi centrifugada (Fanem Excelsa Baby 206-R) a fim de propiciar a separação do catalisador da fase líquida. Em seguida, a fase líquida foi filtrada utilizando filtros de membrana (25mm) de politetrafluoretileno (PTFE) com diâmetro de 0.45 μm com o intuito de remover quaisquer partículas sólidas remanescentes. A remoção do excesso de acetato de metila foi realizada em um rotavaporador (Buchi RII) a 80°C durante 20 min e para certificar que todo o restante de acetato de metila foi retirado as amostras permaneceram em estufa a 105°C durante 15 horas.

3.2.3.2 *Planejamento experimental*

Para avaliar a influência dos fatores temperatura (T), razão molar óleo de soja degomado/acetato de metila (RM) e concentração de catalisador (CAT), em relação à massa de óleo, foi realizado um planejamento experimental DCCR.

O significado estatístico das variáveis e suas interações foram avaliados pela análise do gráfico de Pareto, calculando-se os efeitos, em um nível de confiança de 90%, através do software Statistica® versão 7.0. Os níveis inferiores (-1), superiores (+1) e o ponto central (0) do planejamento proposto estão representados na Tabela 2.

Os valores estabelecidos para cada variável foram baseados em reações de interesterificação entre diversos óleos e acetato de metila presentes na literatura, uma vez que não existem registros do estudo da reação do óleo de soja degomado com acetato de metila catalisada por fosfato de nióbio até o presente, além de testes preliminares realizados para determinar as condições de reação. Em geral, as faixas reportadas para reação de interesterificação são de 225-380°C (SAKA; ISAYAMA, 2009; NUNES; CASTILHOS, 2020).

Postaue et al. (2019) estudaram a interesterificação do óleo de crumbe em acetato de metila pressurizado usando um processo contínuo sem catalisadores, variando as temperaturas entre 300°C, 325°C e 350°C e a razão molar 1:12, 1:24 e 1:48 a 20 MPa. Ribeiro et al. (2018) avaliaram interesterificação do óleo de macauba com acetato de metila catalisada por fosfato de nióbio, variando as temperaturas entre 225° e 300° C, a variação do catalisador entre 2% e 10% e a razão molar óleo: metil acetato entre 1:10 e 1:40.

Tabela 2 – Fatores e níveis do planejamento experimental.

	-1	0	1
Razão Molar (OSD/Acetato de Metila)	1:15	1:25	1:35
Catalisador (% em massa)	2,0	5,0	8,0
Temperatura (°C)	295	320	345

Fonte: Autora (2021).

A partir dos fatores e níveis do planejamento experimental, foi possível determinar o número de experimentos a serem realizados. Neste caso, com três variáveis independentes, foi utilizado DCCR, portanto realizou-se um planejamento fatorial completo 2³, no qual foram utilizados todos os níveis superiores e inferiores para os três fatores, resultando em dezessete experimentos com triplicata no ponto central, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições experimentais de acordo com o planejamento experimental.

ENSAIO	TEMPERATURA (C°)	RAZÃO MOLAR (OSD:ACETATO DE METILA)	CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR (%)
01	295(-1)	1:15(-1)	02(-1)
02	345(1)	1:15(-1)	02(-1)
03	295(-1)	1:35(1)	02(-1)
04	345(1)	1:35(1)	02(-1)
05	295(-1)	1:15(-1)	08(1)
06	345(1)	1:15(-1)	08(1)
07	295(-1)	1:35(1)	08(1)
08	345(0)	1:35(1)	08(1)
09	320(0)	1:25(0)	-0,05(-1,68)
10	320(0)	1:25(0)	10,05(1,68)
11	320(0)	1:8,18(-1,68)	05(0)
12	320(0)	1:41,82(1,68)	05(0)
13	278(-1,68)	1:25(0)	05(0)
14	362(1,68)	1:25(0)	05(0)
15	320(0)	1:25(0)	05(0)
16	320(0)	1:25(0)	05(0)
17	320(0)	1:25(0)	05(0)

Fonte: Autora (2021).

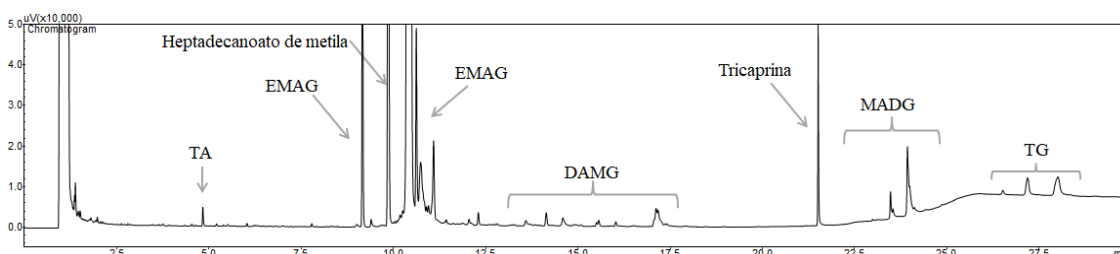
A partir das respostas obtidas com o planejamento, que foi o teor de EMAG, foi possível avaliar a influência das variáveis estudadas tanto no início da reação quanto próximo ao equilíbrio, uma vez que as amostras analisadas foram retiradas após 60 min e 180 min de reação. A avaliação estatística dos efeitos principais e da interação entre as variáveis estudadas, além das respostas obtidas pelo planejamento fatorial, foram realizadas também com o auxílio do programa Statistica®. Um modelo estatístico foi obtido a partir dos fatores significativos. Os gráficos de superfície de respostas também foram obtidos, onde foi possível localizar a região onde foi encontrada a melhor concentração através das combinações de dois fatores entre as variáveis estudadas.

3.2.4 Procedimentos Analíticos

3.2.4.1 Quantificação das amostras de reação

Os teores de EMAG, a triacetina e os intermediários da reação foram quantificados por análise cromatográfica através do método do padrão interno no cromatógrafo GCMS-QP2010 Shimadzu. O equipamento opera com detector FID a 380 °C e coluna capilar ZB-5HT (15 m × 0,32 mm × 0,10 µm) programada para as seguintes temperaturas: 70 °C por 1 min, taxa de 15 °C/min até 190 °C, taxa de 7 °C/min até 260 °C e taxa de 20 °C/min até 380 °C durante 5 min. Hélio foi o gás de arraste com velocidade de 35 cm/s e a razão split 1:60. Em um balão volumétrico, de 1 mL, 20 mg da mistura reacional foi adicionado e o volume completado com heptano. Disto 1000 µL foram misturados a 100 µL de uma solução de tricaprina 10.000 mg/L em piridina e 500 µL de uma solução de heptadecanoato de metila de 10.000 mg/L em piridina. 1 µL foi injetado no cromatógrafo a gás. Um cromatograma de uma amostra reacional com temperatura de 345°C, razão molar OSD/AcMe 1:35 e 8% de catalisador, no tempo de 60 min, pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 – Cromatograma típico de uma reação incompleta de interesterificação.



Fonte: Autora (2021).

A quantificação de cada composto foi feita pela equação (2), como mencionado na literatura (BRONDANI et al., 2018).

$$x_i = \left(\frac{A_i \times m_{PI}}{A_{PI} \times m_{amostra}} \right) \times \frac{1}{FRR_i} \quad (2)$$

Onde x_i é a fração mássica não volátil [g/g_{amostra}], “i” é o composto analisado (TA, EMAG, TG, MADG e DAMG), “PI” é o padrão interno de referência de “i”, A é a área do

cromatograma [unA], m é a massa no balão volumétrico [mg] e $FRR_{i/PI}$ é o fator de resposta relativo para “i/PI”.

Para avaliar o rendimento de EMAG considerando a convertibilidade do OSD em ésteres, a equação (3) foi usada:

$$\text{Rendimento de EMAG}(\%) = \frac{\text{teor de EMAG}}{\text{convertibilidade}} \times 100 \quad (3)$$

3.2.5 Decomposição dos ácidos graxos

Em temperaturas muito elevadas o rendimento da produção de ésteres metílicos pode declinar devido a possível degradação. Para avaliar a ocorrência do fenômeno de degradação, a mesma metodologia utilizada para determinar a convertibilidade do óleo, proposta por Gonzalez et al., (2013) pôde ser utilizada para estabelecer o grau de decomposição dos produtos da reação. O grau de decomposição foi calculado de acordo com a Equação (4), o ácido palmítico foi considerado não passível de degradação, considerando sua alta estabilidade (VIEITEZ et al., 2008).

$$\text{Decomposição}(\%) = 100 \times \left[1 - \left(\frac{\sum P_i}{P_{16:0}} \right)_S \times \left(\frac{P_{16:0}}{\sum P_i} \right)_O \right] \quad (4)$$

Onde, $\sum P_i$ = É o somatório da porcentagem de todos os ésteres etílicos de ácidos graxos, $P_{16:0}$ = é a porcentagem de C:16 presente no óleo e no produto, O “s” e “o” subscritos indicam que as expressões entre ambos foram calculadas considerando a composição do produto das amostras e o óleo original, respectivamente.

3.2.6 Reuso do catalisador

Ajustando as melhores condições reacionais a partir da análise da cinética da reação de interesterificação do óleo de soja degomado com acetato de metila, a eficiência catalítica do fosfato de nióbio foi verificada diante do processo de reuso, submetendo o catalisador a testes sucessivos de sua atividade com 60 min de duração a 345°C, razão molar OSD: AcMe de 1:35 e 8% de concentração de catalisador.

Após esse tempo, uma amostra da reação foi retirada para análise do teor de éster metílico e o meio reacional líquido foi retirado do reator e centrifugado para a separação do

catalisador heterogêneo utilizado no estudo. O catalisador foi reutilizado em uma nova reação, sem nenhum tratamento ou procedimento de lavagem, onde se adicionou óleo de soja degomado e acetato de metila nas mesmas proporções anteriores. O catalisador foi testado em mais quatro ciclos reacionais, totalizando em cinco experimentos de reutilização do fosfato de nióbio.

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

O índice de acidez, o teor de água e o perfil de ácidos graxos do óleo de soja degomado são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades do óleo de soja degomado.

Propriedade	Valor medido
Índice de acidez (mg KOH/g)	4,32
Teor de acidez (%)	2,17 ±0,00
Teor de água (% m/m)	0,14 ± 0,01
Convertibilidade (%)	69,29 ±3,62
Perfil de ácidos graxos (% m/m)	
Ácido Palmítico (C16:0)	11,14 ±0,01
Ácido Esteárico (C18:0)	3,95 ±0,00
Ácido Oleico (C18:1)	28,15 ±0,01
Ácido Linoleico (C18:2)	51,42 ±0,01
Ácido Linolênico (C18:3)	5,34 ±0,01

Fonte: Autora (2021).

O óleo de soja degomado utilizado tem composição média centrada em cinco principais ácidos graxos: palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico. Assim, a composição mássica do óleo em termos de triglicerídeos é 11,14% tripalmitina, 3,95% triestearina, 28,15% trioleína, 51,42% trilinoleína e 5,34% trilinolenina. Resultados semelhantes aos encontrados por Rade et al. (2015) também para o óleo de soja degomado.

O teor de ácidos graxos livres e o teor de umidade são parâmetros chave para determinar a viabilidade de um processo de produção de biodiesel a partir de óleos vegetais. Segundo Meher et al. (2006) a quantidade de ácidos graxos livres presentes nos óleos e gorduras deve ser inferior a 3% em uma conversão eficiente na produção de biodiesel por transesterificação, pois quanto maior a acidez do óleo menor a conversão.

O óleo degomado utilizado neste trabalho apresentou teor de acidez de 2,17%, ainda pode ser considerado baixo, a acidez não está suficientemente alta para comprometer o

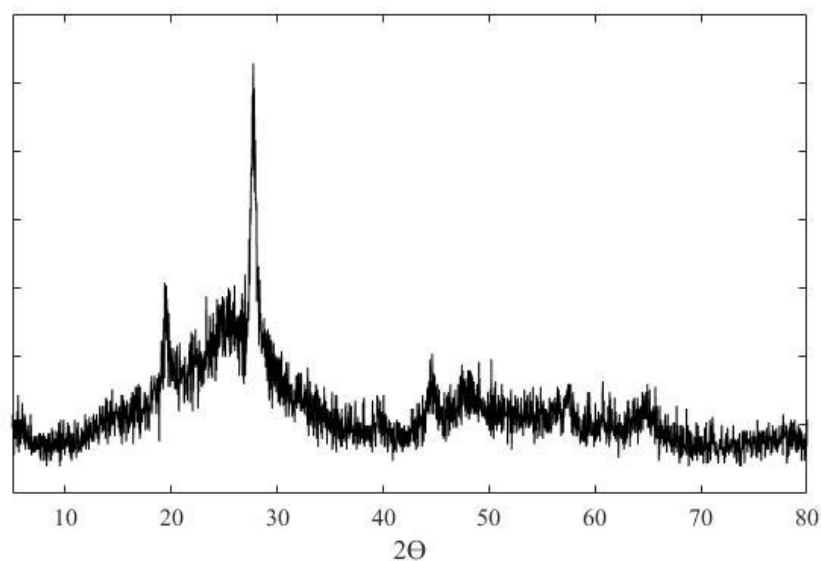
desempenho da reação (GOMES; ARROYO; PEREIRA, 2011). O teor de água do OSD foi de 0,14% (m/m), próximo ao exposto por (GOMES; ARROYO; PEREIRA, 2015; RADE et al., 2015) pode ser julgado como baixo, o excesso de água pode forçar a reação para a formação de ácidos graxos, comprometendo assim a produção de biodiesel. Portanto, a partir desses resultados, pode-se afirmar que embora o OSD seja um óleo não comestível, ele apresentou perfil de ácidos graxos semelhante ao óleo de soja e baixo teor de água e ácidos.

A convertibilidade do OSD foi determinada como sendo 69,29%; assim, o OSD manteve 30,71% de compostos que não contribuiriam para o teor de éster, independente da eficiência do processo de conversão usado.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

Após sua calcinação a 300°C, a amostra de fosfato de nióbio foi submetida à análise por difração de raio-X e o resultado pode ser observado na Figura 11. O NbOPO₄ não apresentou picos de difração, indicando uma estrutura amorfa, assim como apontam outros resultados disponíveis na literatura (ALESSIO et al., 2017; ALVES et al., 2019; BASSAN et al., 2013a).

Figura 11 – Difratoograma de raio-X do fosfato de nióbio calcinado a 300°C.



Fonte: Autora (2021).

Na Tabela 5 estão expostos os resultados obtidos a partir da análise das propriedades texturais do catalisador neste estudo, a área específica e volume total de poro, assim como valores encontrados na literatura.

Tabela 5 – Propriedades texturais do fosfato de nióbio.

Área específica (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)	Referências
152,41	0,29	Este trabalho
187,00	0,29	(DE LA CRUZ et al., 2010)
165,00	0,16	(BASSAN et al., 2013a)
119,00	0,31	(REGUERA et al., 2004)
190,00	0,30	(SCALDAFERRI; PASA, 2019)

Fonte: Autora (2021).

A área específica do fosfato de nióbio pode mudar de acordo com as temperaturas utilizadas no seu tratamento (DE LA CRUZ et al., 2010). A área específica e o volume dos poros são duas propriedades importantes na catálise heterogênea, pois, enquanto a primeira influencia na quantidade dos sítios ativos em um catalisador sólido, o segundo controla os fenômenos de transporte, podendo determinar a seletividade nas reações catalíticas (ARCEO, 2012).

As propriedades texturais identificadas do catalisador foram área específica 152,41m²/g e volume de poros 0,29 cm³/g. Tais resultados mostram que o fosfato de nióbio utilizado neste trabalho apresentou área específica maior que a observada por Reguera et al., (2004) que obtiveram uma área específica de 119 m²/g a partir de fosfato de nióbio calcinado a 350°C. Bassan et al., (2013), comparou o uso do fosfato de nióbio comercial com o com fosfato de nióbio sintetizado na reação de esterificação do ácido láurico com butanol e isobutanol. O que apresentou melhor desempenho foi o catalisador sintetizado, pois apresentava maior área específica além de conter maior teor de sítios ácidos de Brønsted.

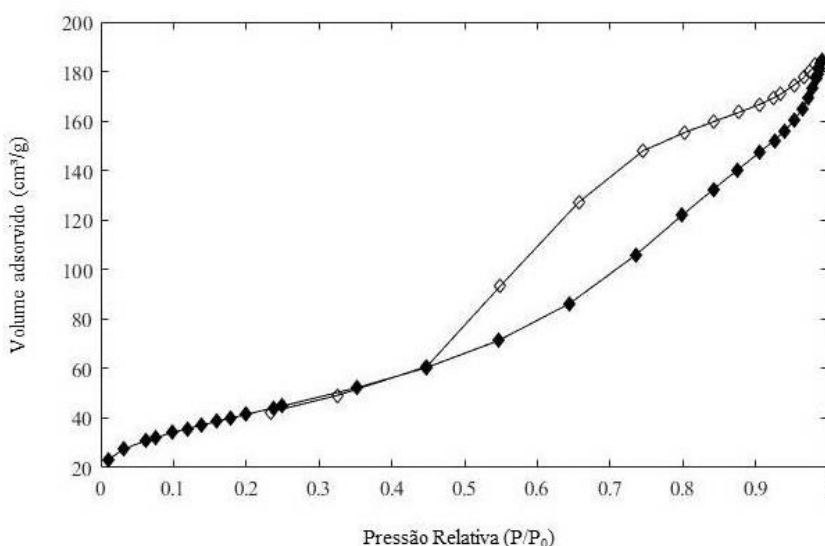
Carniti et al. (2005), estudaram a reação de desidratação da frutose catalisada por catalisadores a base de nióbio, e apuraram que a atividade catalítica do fosfato de nióbio era superior em relação ao ácido de nióbio, o que está relacionada a sua maior área específica.

Scaldeferri e Pasa (2019), investigaram o fosfato de nióbio como catalisador na produção de biocombustíveis drop-in a partir do óleo de soja em condições experimentais amenas. O fosfato de nióbio foi calcinado a 200°C por cinco horas e apresentou área específica de 190m²/g.

Sobre o volume do poro, o fosfato de nióbio apresentou valor igual ao encontrado neste trabalho por De la Cruz et al., (2010) de 0,29 cm³/g, próximo ao registrado por Reguera et al. (2004) e Scaldeferri; Pasa (2019) que foi de 0,31 cm³/g e 0,30 cm³/g, respectivamente, e maior do que o reportado por Bassan et al. (2013) de 0,16 cm³/g.

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do fosfato de nióbio calcinado a 300°C são apresentadas na Figura 12, onde a curva formada pelos símbolos preenchidos e não preenchidos representam as isotermas de adsorção e dessorção, respectivamente. A curva obtida para as isotermas do fosfato de nióbio pode ser classificada de acordo com a IUPAC, como sendo do Tipo IV, sendo que a presença de histerese na isoterma classifica o material como mesoporoso (SCALDAFERRI; PASA, 2019).

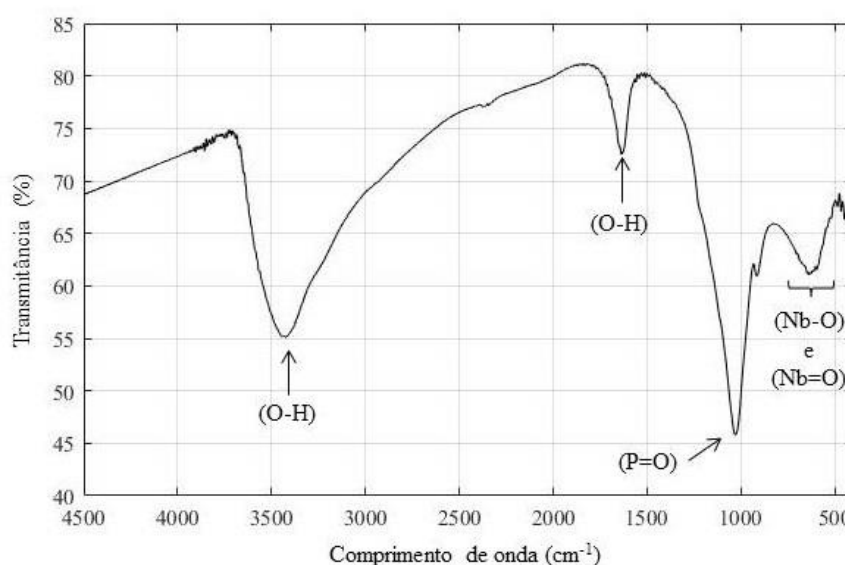
Figura 12 – Isotermas de adsorção e dessorção do fosfato de nióbio calcinado a 300°C.



Fonte: Autora (2021).

O espectro FTIR da amostra de catalisador é apresentado na Figura 13 e representa típicos compostos de nióbio onde os grupos terminais P-OH e Nb-OH coexistem na superfície do catalisador, como descrito na literatura (ALESSIO et al., 2017; ALVES et al., 2019; BASSAN et al., 2013). O espectro apresenta bandas de absorção com picos em 3446 cm^{-1} e 1636 cm^{-1} . Bandas em torno de 1031 cm^{-1} podem estar relacionadas a vibrações de estiramento do grupo P=O. As vibrações do grupo Nb-O aparecem em torno de $647\text{-}596\text{ cm}^{-1}$. As bandas de vibração do fosfato de nióbio utilizado são semelhantes aos resultados obtidos por De la Cruz et al. (2010) no estudo com fosfato de nióbio.

Figura 13 – FTIR estrutural do fosfato de nióbio calcinado a 300°C .



Fonte: Autora (2021).

4.3 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS

A Tabela 3 mostra o planejamento de experimentos com os teores de EMAG correspondentes obtidos para a reação com tempo de reação de 60 e 180 min. O código na coluna Experimento foi criado para melhor entendimento, onde E significa ensaio, os três primeiros números se referem à temperatura da reação, os dois números seguintes são relacionados à razão molar e os dois últimos tratam-se da concentração de catalisador utilizada.

Examinando a triplicata do ponto central (o perfil cinético da triplicata do ponto central encontra-se no APÊNDICE A), os três ensaios finais apresentaram resultados semelhantes onde se obteve média e desvio padrão $41,88 \pm 3,71$ nos primeiros 60 minutos de reação e $57,46 \pm 0,51$ nos 180 min de reação apresentando pequena variação e, portanto, indicando boa repetibilidade do experimento

Tabela 6 – Matriz de planejamento experimental com valores reais e codificados.

EXPERIMENTO	T (°C)	RM	CAT (%)	TEOR DE EMAG	TEOR DE EMAG
				(g _{EMAG} /100g _{amostra}) (60 min)	(g _{EMAG} /100g _{amostra}) (180 min)
E295_15_02	295(-1)	1:15(-1)	02(-1)	10,79	34,89
E345_15_02	345(1)	1:15(-1)	02(-1)	34,98	39,37
E295_35_02	295(-1)	1:35(1)	02(-1)	6,65	33,24
E345_35_02	345(1)	1:35(1)	02(-1)	31,74	47,83
E295_15_08	295(-1)	1:15(-1)	08(1)	41,71	60,29
E345_15_08	345(1)	1:15(-1)	08(1)	53,84	34,78
E295_35_08	295(-1)	1:35(1)	08(1)	33,25	62,56
E345_35_08	345(0)	1:35(1)	08(1)	60,61	43,85
E320_25_00	320(0)	1:25(0)	-0,05(-1,68)	2,64	16,27
E320_25_10	320(0)	1:25(0)	10,05(1,68)	54,01	47,86
E320_08_05	320(0)	1:8,18(-1,68)	05(0)	42,26	44,28
E320_41_05	320(0)	1:41,82(1,68)	05(0)	45,27	53,88
E278_25_05	278(-1,68)	1:25(0)	05(0)	13,74	44,07
E362_25_05	362(1,68)	1:25(0)	05(0)	59,33	40,40
ET1_320_25_05	320(0)	1:25(0)	05(0)	43,88	56,92
ET2_320_25_05	320(0)	1:25(0)	05(0)	37,59	57,53
ET3_320_25_05	320(0)	1:25(0)	05(0)	44,16	57,94

Fonte: Autora.

É importante observar que ensaios com temperaturas mais elevadas como, E345_15_08, E345_35_08, E362_25_05, alcançaram teores de EMAG satisfatórios nos primeiros 60 min de reação, iguais a 53,84%, 60,61%, e 59,33%, respectivamente.

Considerando que a convertibilidade do OSD é 69,29%, o rendimento é obtido pela divisão do teor de EMAG pela convertibilidade, representando em termos de rendimento se obtém 77,70%, 87,48%, e 85,63%, nessa ordem. Já no tempo de 180 min, houve uma redução no teor de EMAG para 34,78%, 43,85% e 40,40%, nessa ordem, o que pode ser um indicativo de decomposição dos produtos.

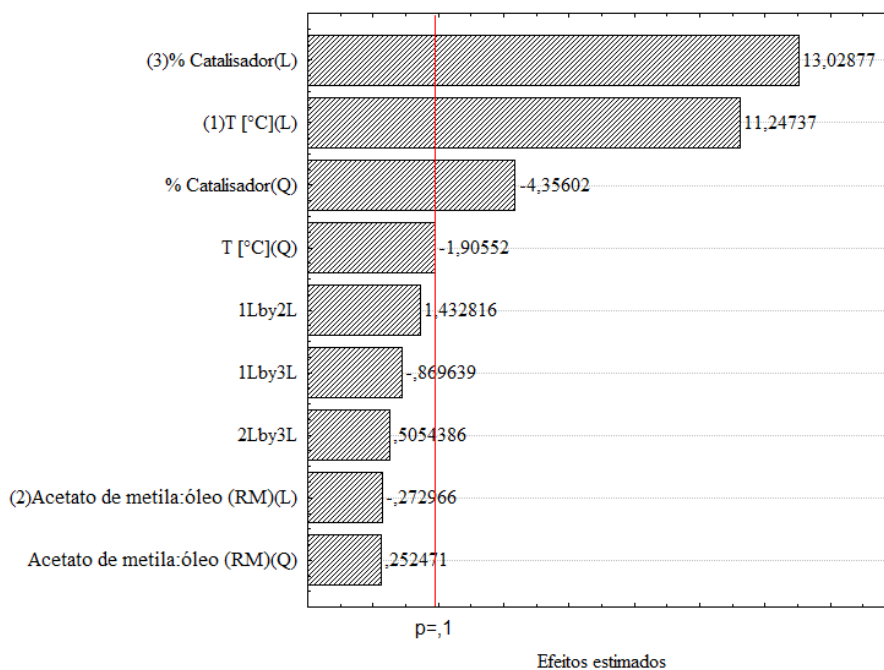
Os ensaios nas menores temperaturas e com baixas concentrações de catalisador, E295_15_02, E295_35_02, e E320_25_00 atingiram um teor de EMAG de 10,79%, 6,65% e 2,64% nos 60 minutos e 34,89 %, 33,24% e 16,27% nos 180 min. Embora um aumento no conteúdo de EMAG tenha ocorrido de 60 min para 180 min, o conteúdo de EMAG foi muito baixo e não benéfico para o processo de produção. Pode-se afirmar também que o fosfato de nióbio se mostra ativo na reação, observando o experimento E320_25_00 sem catalisador e a triplicata do ponto central (E320_25_05) nos 60 min de reação em que se obteve apenas 2,64% de teor de EMAG no ensaio não catalisado e o resultado da média da triplicata 41,88% com concentração de 5% de catalisador. Considerando estes mesmos experimentos com 180 min foram obtidos 16,27% e 57,46% (média da triplicata), respectivamente, comprovando que o catalisador foi muito ativo na reação de interesterificação.

A partir destes resultados, é possível afirmar que temperaturas mais amenas e maior concentração de catalisador se mostraram como condições experimentais mais adequadas do que uma elevada temperatura e maior concentração de catalisador. Isso pode ser observado nos ensaios E345_15_08 e E345_35_08, onde se utilizou 8% de concentração de catalisador a 345°C com 53,84% e 60,61% de teor de EMAG nos primeiros 60 min e 34,78% e 43,85% nos 180 min. Uma possibilidade para esse decréscimo pode ser a decomposição do produto, ressaltando a importância de temperaturas menores serem investigadas para esta reação. A introdução de catalisadores no sistema reacional é importante, proporcionando sítios ativos para a reação, diminuindo a energia de ativação, reduzindo o tempo e custo do processo e aumentando as concentrações do produto.

No ensaio E345_35_08 um teor de 60,61% de EMAG foi atingido em apenas 60 minutos de reação, sendo esse o melhor teor de EMAG do planejamento experimental. Outros resultados semelhantes, mas com tempo de reação maior, podem ser observados no ensaio E295_15_08 com um teor de EMAG de 41,71% aos 60 min e 60,29% após 180 min de reação. Também, no ensaio E295_35_08, as mesmas condições de temperatura e concentração de catalisador modificando somente a razão para 1:35, alcançou-se 33,25% de teor de EMAG em 60 min e 62,56% aos 180 min.

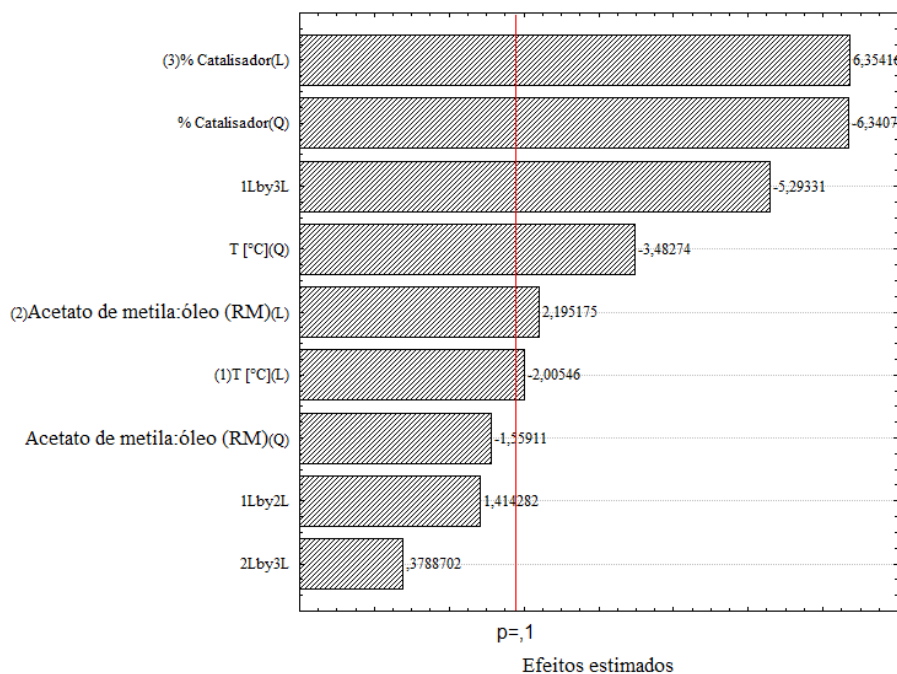
Utilizando os resultados de concentração apresentados na Tabela 6 foi possível obter as estimativas dos efeitos das variáveis. A Figura 14 mostra o Diagrama de Pareto para um nível de confiança de 90%, para as concentrações após 60 min de reação, e a Figura 15, para as concentrações após 180 min de reação. O efeito de um determinado parâmetro é tão significativo sobre o teor de EMAG quanto mais a direita da linha tracejada ele estiver, aqueles que estiverem atrás dessa linha, não são considerados estatisticamente significativos. Pelo gráfico também é possível visualizar o efeito de interação entre duas variáveis.

Figura 14 – Diagrama de Pareto com os efeitos das variáveis no teor de EMAG após 60 minutos de reação.



Fonte: Autora (2021).

Figura 15 – Diagrama de Pareto com os efeitos das variáveis no teor de EMAG após 180 minutos de reação.



Fonte: Autora (2021).

Pela análise do gráfico de Pareto em ambos os tempos de reação, o termo de catalisador linear foi estatisticamente o mais significativo positivamente, portanto seu aumento favorecerá a concentração de EMAG. Nos primeiros 60 min de reação os termos significativos foram catalisador linear, temperatura linear, catalisador quadrático e temperatura quadrático, sendo que os termos de catalisador linear e temperatura linear afetam positivamente a concentração de EMAG. Nos 180 min de reação, os termos significativos positivamente foram catalisador linear, razão molar linear. Já os termos catalisador quadrático, temperatura quadrático, temperatura linear e a interação entre temperatura e catalisador contribuem de forma significativa, porém afetam negativamente a reação.

Esses resultados mostram a diferença entre dois momentos da reação: no início e próximo ao equilíbrio. No início da reação, um aumento na temperatura e no conteúdo do catalisador aumentaria o conteúdo de EMAG, enquanto a razão molar OSD: AcMe não o afetaria. Por outro lado, se a reação estiver próxima do equilíbrio, o aumento da temperatura reduzirá o conteúdo de EMAG. Isso pode ser devido a um possível fenômeno de

decomposição, que faz com que o conteúdo de EMAG seja reduzido. Vale ressaltar que para ambos os tempos de reação (60 e 180 min), o teor de catalisador foi significativo favorecendo o teor de EMAG.

Finalmente, também pode ser visto que a razão molar OSD: AcMe foi a variável menos significativa para esta reação. Conforme a Figura 15, foi significativo apenas para a reação de 180 min e, mesmo assim, seu efeito foi bem menor em relação às demais variáveis. Comportamento semelhante foi relatado por outros autores em reações de interesterificação utilizando catalisador heterogêneo, os resultados mostraram que o catalisador, a razão molar e a temperatura influenciam. O aumento do conteúdo de catalisador resultou em taxas de reação mais altas, o que demonstra que usando catalisadores o processo pode ser realizado em temperaturas mais amenas do que sistemas sem catalisador, e há pouca diferenciação entre os perfis de rendimento obtidos por diferentes razões molares (BRONDANI et al., 2018; NUNES; CASTILHOS, 2020; SIMÕES et al., 2020).

A partir dos termos significativos apontados no Diagrama de Pareto, é possível determinar um modelo estatístico que relacione a variável resposta teor de EMAG com os fatores significativos. Esta equação permite encontrar o teor de EMAG ótimo do processo. A Equação (5) apresenta o modelo para teor de EMAG com 60 min considerando os termos significativos com nível de confiança 90%. Foi realizado o teste F com o mesmo nível de confiança. No ajuste obtido o valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,97 e, o valor de F calculado foi de 93,75, superior ao valor tabelado de 2,48, validando o modelo obtido.

Já a equação (6) apresenta o modelo para teor de EMAG com 180 min e nível de confiança de 90%. O valor obtido para o coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,91 e, o valor de F calculado foi de 17,05, superior ao valor tabelado de 2,46 que seria o valor mínimo necessário para o ajuste poder ser considerado preditivo. Os modelos empíricos apresentados, apenas com termos significativos, foram capazes de prever satisfatoriamente os teores de EMAG.

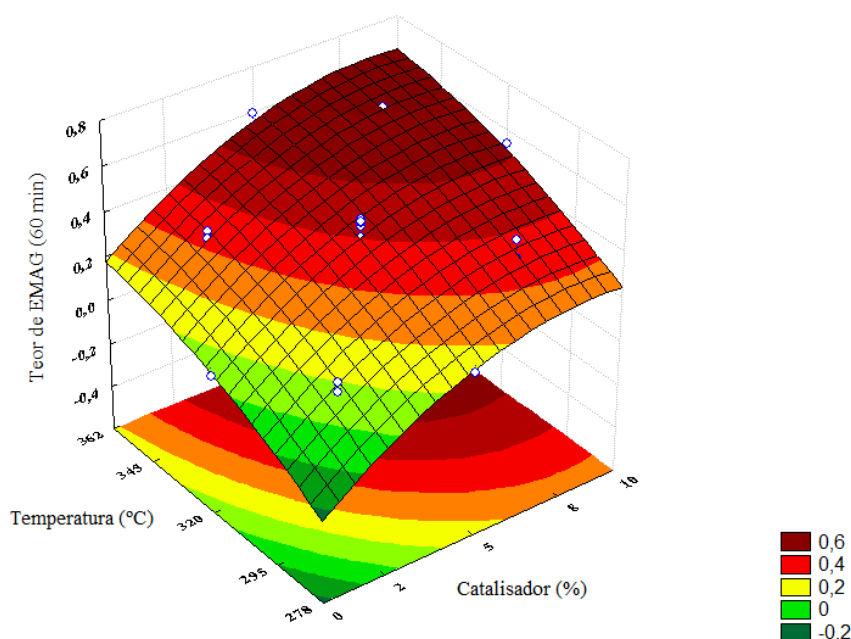
$$Y(\text{teor de EMAG})_{60 \text{ min}} = 0,4237 + 0,1212 \times T - 0,0235 \times T^2 + 0,1404 \times CAT - 0,0526 \times CAT^2 \quad (5)$$

$$Y(\text{teor de EMAG})_{180 \text{ min}} = 0,5465 - 0,0229 \times T - 0,0381 \times T^2 + 0,0251 \times RM + 0,0727 \times CAT - 0,0741 \times CAT^2 - 0,0791 \times T \times CAT \quad (6)$$

Com base em ambas as Equações (5) e (6) o coeficiente de maior valor é a concentração de catalisador (CAT) que indica que a reação é altamente dependente da concentração de catalisador e que este é ativo para este sistema reacional. Isso pode ser verificado comparando na tabela 3 os ensaios E295_15_02 e E295_15_08 onde há um aumento na concentração de catalisador e as demais variáveis são mantidas, gerando um maior teor de EMAG. No primeiro experimento, obteve-se 10,79% de EMAG e no segundo 41,71% nos 60 min de reação; para 180 min foram obtidos 34,89% para 60,29%, respectivamente. Este efeito positivo significativo da concentração de catalisador sobre o teor de EMAG está em concordância com o maior valor de F obtido.

Considerando o modelo obtido, foi possível gerar a superfície de resposta para teor de EMAG nos primeiros 60 min de reação. As Figuras 16 e 17 mostram as superfícies obtidas, nas quais pode ser vista grande influência do catalisador e da temperatura no teor de EMAG, o qual independe da razão mássica como pode ser observado na figura 17.

Figura 16 – Superfície de resposta do teor de EMAG após 60 min de reação em função da concentração de catalisador e temperatura, na razão molar OSD: AcMe de 1:25.



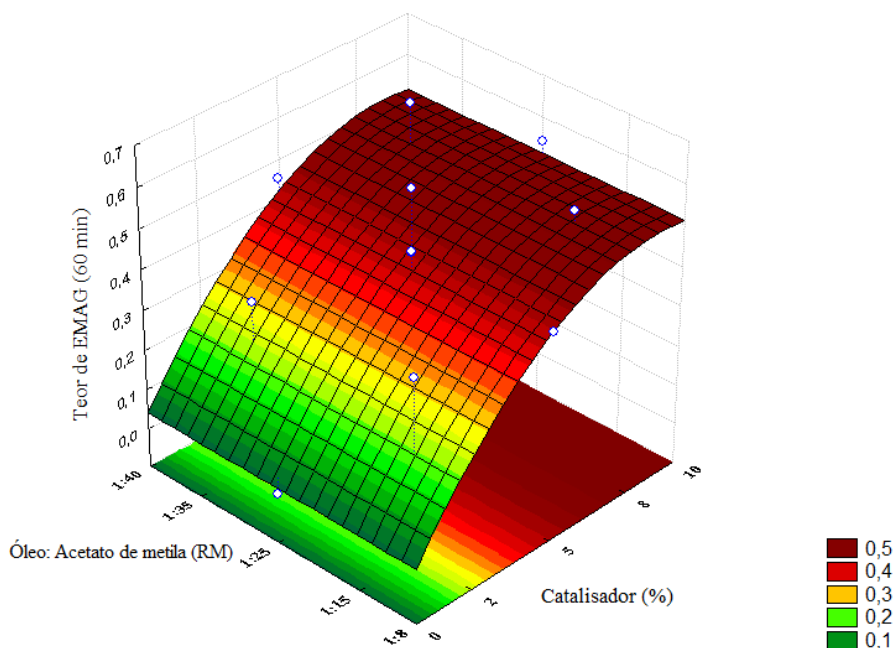
Fonte: Autora (2021).

De acordo com a superfície de resposta pode-se observar que quanto mais elevadas as temperaturas e maiores as concentrações de catalisador, maior é o teor de EMAG nos primeiros 60 min de reação. É possível observar também, que em temperaturas mais baixas,

mas com grande concentração de catalisador obtêm-se resultados satisfatórios. Cabe ressaltar que o contrário também é válido, ao utilizar pequenas concentrações de catalisador, mas com temperaturas mais elevadas alcançou-se um teor de EMAG aceitável para esse tempo de reação.

A partir destas superfícies de resposta da equação (5) do modelo pode-se estimar o melhor resultado para a variável resposta, dentro da região experimental avaliada. Utilizando este modelo e a ferramenta Solver (Microsoft Excel), a condição ótima de temperatura e concentração de catalisador com uma razão molar de 1:25 foi obtida. Assim, seria possível obter 65,47% de teor de EMAG, em termos de rendimento 94.49 % na temperatura de 362°C, e concentração de catalisador de 9,01% em 60 min de reação.

Figura 17 – Superfície de resposta do teor de EMAG após 60 min de reação em função da concentração de catalisador e razão molar OSD:AcMe, na temperatura de 320°C.



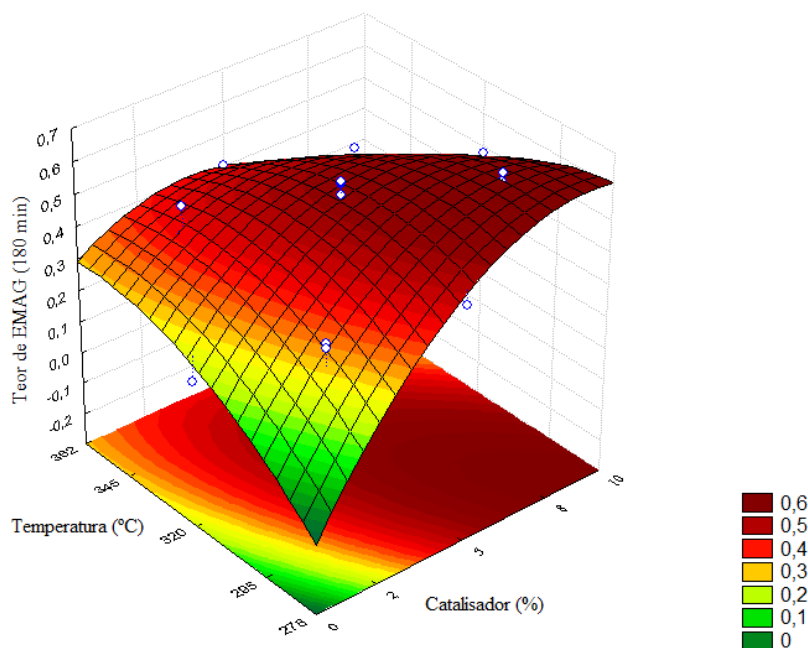
Fonte: Autora (2021).

Pode-se observar que nos primeiros 60 min de reação o teor de EMAG não depende da razão molar de óleo acetato de metila. Então, quando relacionada à razão molar e a concentração de catalisador, a zona de maior concentração de EMAG se encontra onde há maior concentração de catalisador.

Da mesma forma, foi possível gerar a superfície de resposta para teor de EMAG nos 180 min de reação, como mostram as Figuras 18 e 19, nas quais pode ser vista a grande

influência da concentração de catalisador no teor de EMAG e do efeito combinado de temperatura e concentração de catalisador, que causa um decréscimo no teor de EMAG.

Figura 18 – Superfície de resposta do teor de EMAG após 180 min de reação em função da concentração de catalisador e temperatura, na razão mássica (óleo de soja degomado: acetato de metila) 1:25.



Fonte: Autora (2021).

Conforme a figura 18 constata-se que diferente do que acontece no tempo de 60 min, quando são utilizadas elevadas temperaturas e grandes concentrações de catalisador observa-se um decréscimo no teor de EMAG. Os melhores resultados ocorrem quando são utilizadas temperaturas mais brandas e concentrações maiores de catalisador ou temperaturas mais elevadas e menores concentrações de catalisador.

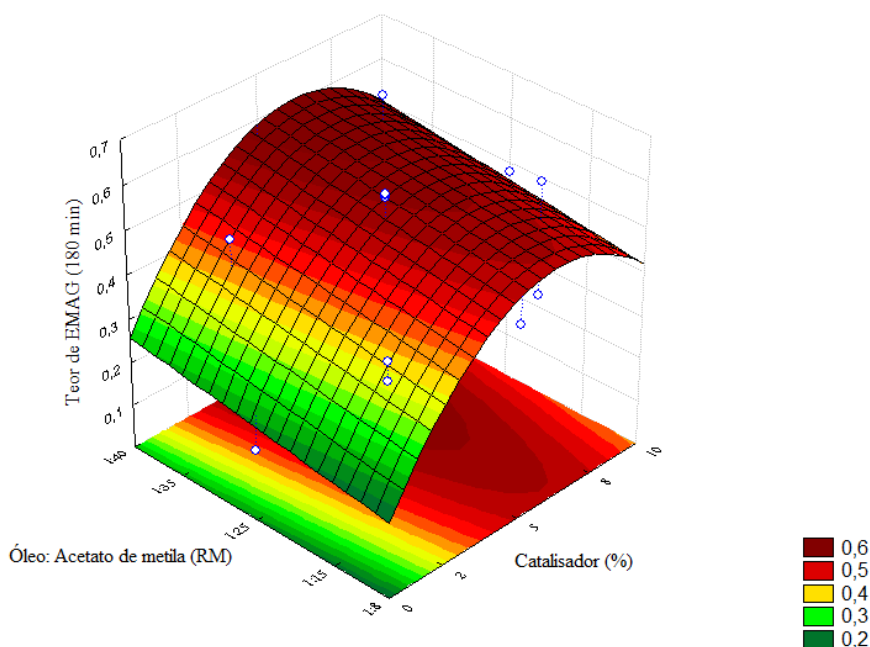
Examinando a figura 19, a área de maior concentração de EMAG ocorre quando é utilizado entre 5% e 8% de catalisador, sendo que com concentrações maiores que essas já é possível observar um declínio no teor de EMAG. Um aumento na razão molar favoreceu a formação de EMAG, para aumentar a reação direta aos produtos tem sido demonstrado que razões molares altas até 1:42 são necessárias para que altos rendimentos sejam obtidos (CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA, 2010; MARX, 2016; SAKA; ISAYAMA, 2009).

Tan et.al (2011) constaram uma diminuição no rendimento do combustível biodiesel com um aumento na proporção de acetato de metila do óleo maior que 1:42. Isso

provavelmente se deveu à alta temperatura e ao tempo de reação usados durante esses experimentos. No entanto, mostrou que um aumento nos reagentes não impede a degradação dos componentes em altas temperaturas de reação. Campanelli et. al (2010) e Saka e Isayama (2009) avaliaram o efeito da razão molar óleo:acetato de metila na transesterificação com acetato de metila supercrítico para o óleo de soja e para o óleo de colza em um reator batelada. Os dois grupos de pesquisadores afirmam que o melhor rendimento de éster era a proporção molar 1:42.

Como no presente trabalho a razão molar mínima foi de 8,18, pode-se afirmar que o uso de catalisador resultou em uma diminuição na quantidade de AcMe excedente necessária em comparação com condições supercríticas sem catalisador. Brondani et al., (2018) afirmam que é um resultado importante do ponto de vista tecnológico uma vez que o uso do catalisador contribui para realizar este processo em condições mais amenas de temperatura e com menor excesso de acetato de metila.

Figura 19 – Superfície de resposta do teor de EMAG após 180 min de reação em função da concentração de catalisador e temperatura, na razão molar OSD: AcMe de 1:25.



Fonte: Autora (2021).

A partir destas superfícies de resposta e da equação (6) do modelo pode-se estimar o melhor resultado para a variável resposta, dentro da região experimental avaliada. Com a ferramenta Solver (Microsoft Excel) conseguiu-se determinar o resultado ótimo para a

variável resposta, dentro da região experimental avaliada. Seria possível obter 60,65% de teor de EMAG em termos de rendimento 87,54% na temperatura de 320°C, quando adotada razão mássica óleo: acetato de metila de 1: 41,82 e concentração de catalisador de 6,46% em 180 min de reação.

4.4 EXPERIMENTOS CINÉTICOS

Ácidos graxos livres presentes nas matérias-primas reagem com os solventes das reações de transesterificação e interesterificação, como uma reação paralela de esterificação. A reação de AGLs com metanol leva a formação de ésteres metílicos de ácidos graxos e água, enquanto a reação com acetato de metila leva a formação de ésteres metílicos e ácido acético, melhorando o rendimento de EMAG ao invés de promover a saponificação (MARX, 2016). Os AGLs foram consumidos nos primeiros 45 min de reação, após esse tempo as amostras não mostraram presença de AGLs, sugerindo a formação de ésteres metílicos e ácido acético. Alguns gráficos com o perfil de concentração de EMAG nas reações conduzidas nas mesmas condições experimentais da Tabela 6 podem ser observados na Figura 20 e o restante no APÊNDICE C.

Validando os resultados obtidos com a análise do planejamento de experimentos, pode-se constatar que a concentração de catalisador foi a variável que mais afetou as reações de interesterificação de óleo degomado: acetato de metila. É notória a diferença de comportamento do sistema quando são empregadas concentrações de catalisador mínima (0%, E320_25_00) ou máxima (10,05%, E320_25_10). Analisando o primeiro caso a taxa de reação é mais lenta, baixos teores de EMAG são atingidos mesmo com o aumento do tempo de reação, no segundo caso a reação ocorre rapidamente, atingindo alto teor de EMAG com tempo de reação menor.

Contrapondo os experimentos nas concentrações de catalisador de 2% (Figura 20 (E345_35_02)) ou 8% (Figura 20 (E345_35_08)) percebe-se a diferença de comportamento, nos experimentos da Figura 20 (E345_35_08) a alta concentração de catalisador permite a obtenção de bons teores de produtos e consumo de TG já nos curtos tempos de reação. Porém, nota-se que o teor de EMAG e TA diminuem com a permanência no reator, o que pode ser indicativo de degradação dos produtos. Com base nesses resultados, pode-se apontar que um aumento no conteúdo do catalisador também favoreceria a reação de degradação do TA e TG.

Um comportamento semelhante já foi relatado por Ribeiro et al., (2017) na reação de interesterificação catalisada por fosfato de nióbio.

Lam et.al (2009) também constataram que o rendimento de EMAG aumentou com uma maior quantidade de catalisador, até que em um determinado valor não aumentou mais. Esse crescimento de EMAG com o aumento da concentração de catalisador pode ser explicado pelo fato de que acrescentando uma maior quantidade de catalisador no ambiente reacional, aumenta-se, conseqüentemente, a quantidades de sítios ativos necessários para que a reação ocorra. No entanto, a adição de catalisador além do seu valor ótimo, terá um aumento insignificante no teor de EMAG ou catalisar a reação de decomposição.

A alta concentração de catalisador faz com que a mistura de reagentes seja mais viscosa, o que causa uma diminuição na taxa de reação e, conseqüentemente, diminui no rendimento de EMAG, devido à resistência à transferência de massa (EL-GENDY et al., 2015). Portanto, o conteúdo do catalisador é uma variável muito importante; pode ser visto em outros trabalhos que utilizaram catalisador heterogêneo, óleo de soja e acetato de metila na produção de EMAG. O conteúdo obtido no presente trabalho é próximo ao relatado na literatura com condições experimentais semelhantes (NUNES; CASTILHOS, 2020; SIMÕES et al., 2020). Então, o fosfato de nióbio parece ser ativo em reações de interesterificação.

É possível perceber que a temperatura também é uma variável significativa, com temperaturas maiores se obtém um maior teor de EMAG, comparando E295_35_02 (APÊNDICE C) e E345_35_02. Em E295_35_02 obteve-se 41,30% de teor de EMAG nos 240 min de reação, em E345_35_02 obteve-se um teor maior de 47,29% em apenas 90 min de reação. Também pode ser visto que o consumo de TG é maior em E345_35_02 do que E295_35_02, uma vez que o aumento da temperatura provoca um aumento nas taxas de reação.

Pode-se destacar também que o perfil de TA mostrou-se muito influenciado pela temperatura de reação, uma vez que em temperaturas mais elevadas foram atingidos menores teores de TA. Isso também pode ser devido a um fenômeno de degradação (RIBEIRO et al., 2018). O efeito da temperatura sob a conversão de ácidos graxos é muito importante nas reações heterogêneas (SHI; HE; LI, 2011). Utilizar temperaturas elevadas, após certo tempo de reação, pode levar a degradação dos produtos, ocasionando uma redução da conversão como é possível observar em E362_25_05 (APÊNDICE C) onde se obteve 59,33% de EMAG nos primeiros 60 min de reação e nos 240 min 33,74% de teor de EMAG com temperatura de 362°C.

A união entre temperaturas mais brandas, concentrações maiores de catalisador e maior tempo de reação se mostra promissora, como pode ser observado nos experimentos E278_25_05 e E295_15_08 no tempo de 240 min apresentaram teores de EMAG 55,55% e 64,23%, respectivamente. Segundo Komintarachat et al. (2015), há um efeito de interação entre o tempo e a temperatura de reação, de modo que temperaturas reacionais mais altas requerem tempos de residência mais curtos para se obter o mesmo rendimento de EMAG. Como é possível observar no experimento E278_25_05, em E295_35_02 e E295_15_02 (APÊNDICE C) em que as temperaturas foram mais baixas, possivelmente se a reação tivesse continuado o teor de EMAG poderia ser maior porém quanto maior o tempo de reação, maior o custo do processo.

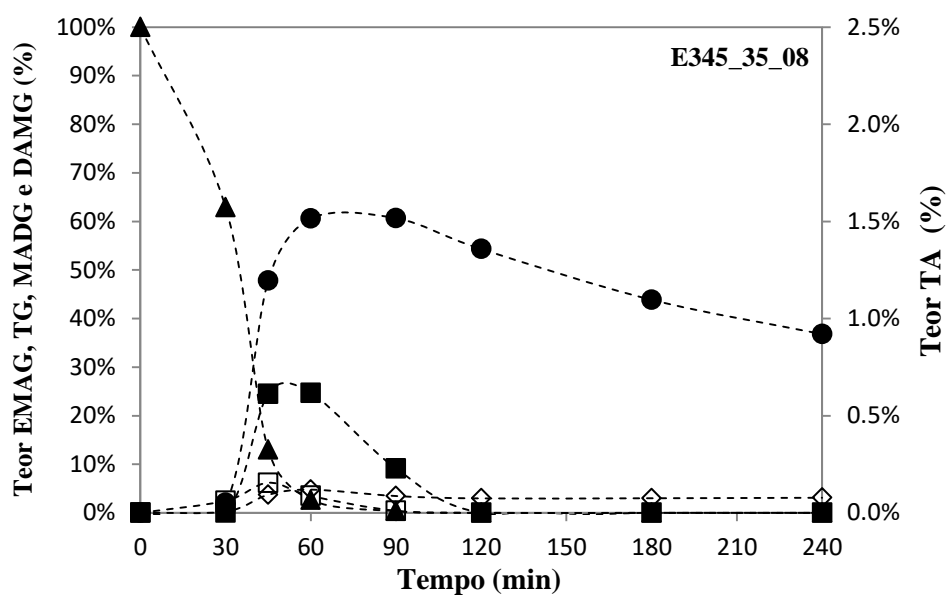
Contraopondo as duas razões OSD: acetato de metila, mínima e máxima, nos respectivos experimentos E320_08_05 e E320_41_05 (APÊNDICE C) é possível constatar que maiores concentrações de acetato de metila resultam num maior teor de EMAG, devido ao excesso de reagente que deslocou o equilíbrio da reação para a produção de ésteres. Obtendo 46,91% no primeiro e 56,84% no segundo, quando se analisa os 120 min de reação, onde os teores de EMAG foram maiores. Fato que corrobora com a literatura, que indica a relação molar óleo: acetato de metila 1:42 como melhor teor de acetato de metila para a reação de interesterificação (GOEMBIRA; SAKA, 2013).

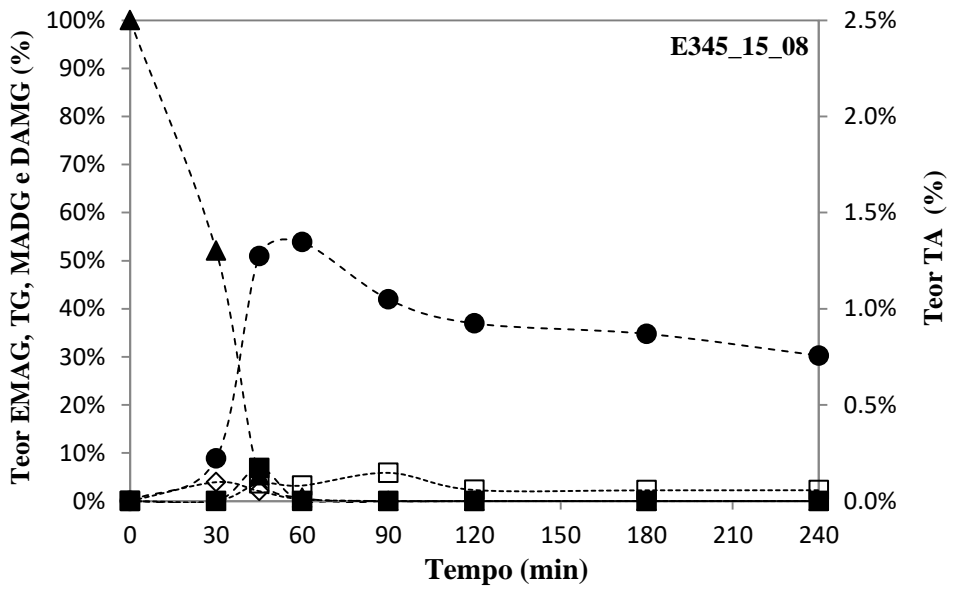
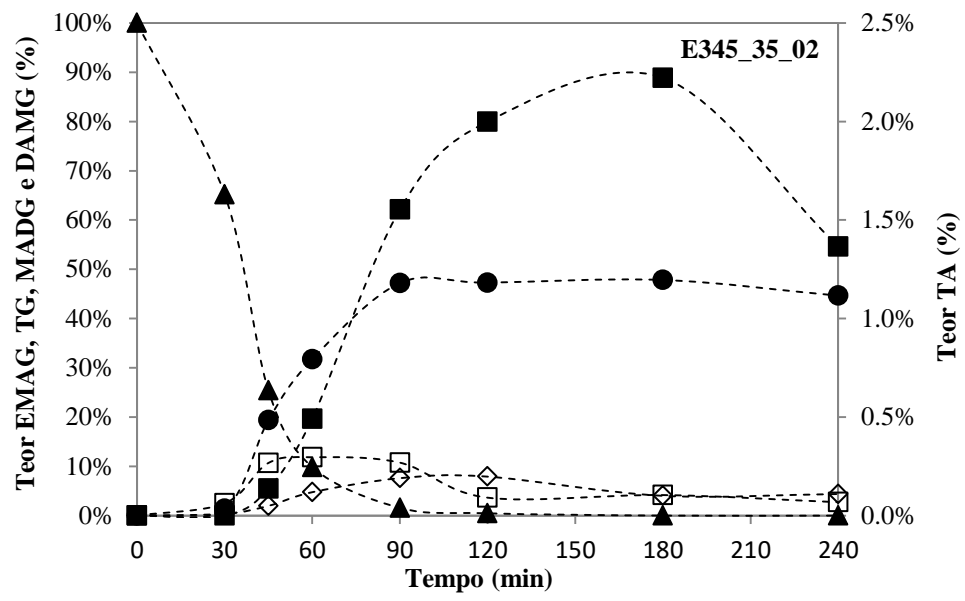
Este fato pode ser melhor visualizado através dos perfis de TA, uma vez que o TA é produzido apenas na terceira etapa desta reação, enquanto o EMAG é produzido em cada etapa da reação. Portanto, uma alta concentração de TA pode estar associada à ocorrência da reação completa, ou seja, as três etapas, evidenciando o efeito do deslocamento do equilíbrio da reação. Como a razão molar mínima era de 1:8,18, pode-se afirmar que o uso de catalisador resultou em uma diminuição na quantidade de AcMe em excesso necessária em comparação com a razão molar de 1:41,82 (DSO: AcMe).

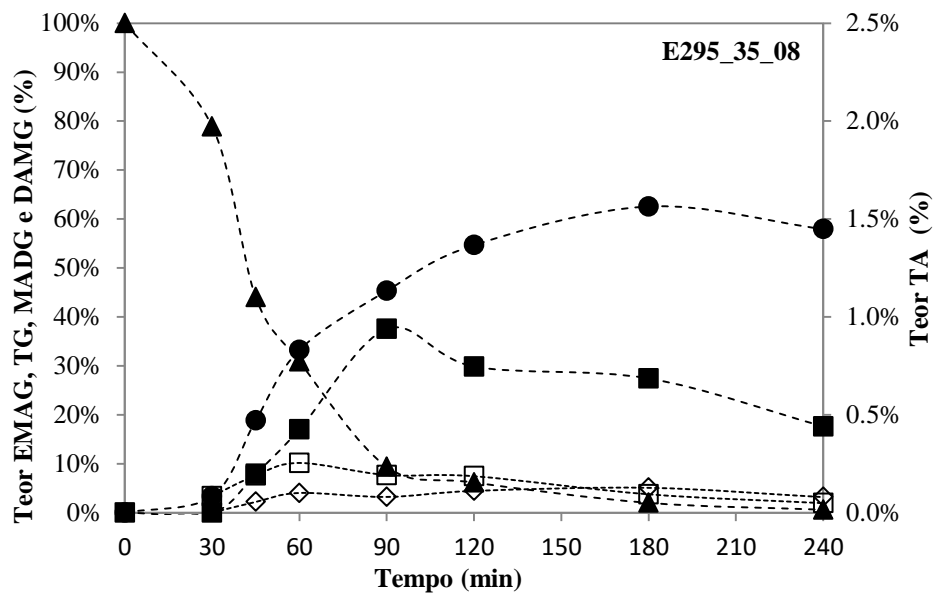
Comparando as duas razões molares estudadas nos experimentos E345_15_08 e E345_35_08 (1: 15-1: 35), pode-se notar que a diferença nas razões molares causou perfis de pressão diferentes, como mostrado na Fig. B1 b) e Fig.B1 d) (APÊNDICE B), visto que a pressão era autógena, ou seja, depende da temperatura e do sistema de composição. A razão molar mais alta (1:35) aumenta a formação de EMAG por meio da pressão mais alta alcançada, também uma grande quantidade de acetato de metila faz com que o equilíbrio da reação desloque para os produtos.

Os triglicerídeos (TG) foram convertidos a monoacetildiglicerídeos (MADG), depois diacetilmonoglicerídeos (DAMG) e, por fim em triacetina (TA). Os intermediários reacionais apresentaram o comportamento esperado, assim como o teor de EMAG, a variável concentração de catalisador foi a que mais afetou a conversão dos produtos intermediários. A temperatura também é uma variável significativa, quando temperaturas maiores são observadas a conversão dos subprodutos necessita de um tempo de reação menor. A relação entre temperaturas menores, concentrações maiores de catalisador e maior tempo de reação foi a que apresentou maior conversão de intermediários como pode ser observado também para os teores de EMAG. A partir do estudo cinético, a maior concentração de EMAG foi de 60,61% ou em termos de rendimento 87,47%, obtido a 345 ° C, 8% de concentração de catalisador e razão molar OSD: MeAc 1: 35 em 60 min de reação. Portanto, esta condição experimental foi considerada para os experimentos de reutilização do catalisador.

Figura 20 – Perfis dos teores dos componentes (lado esquerdo: EMAG, TG, MADG e DAMG; lado direito: TA) em diferentes condições experimentais.





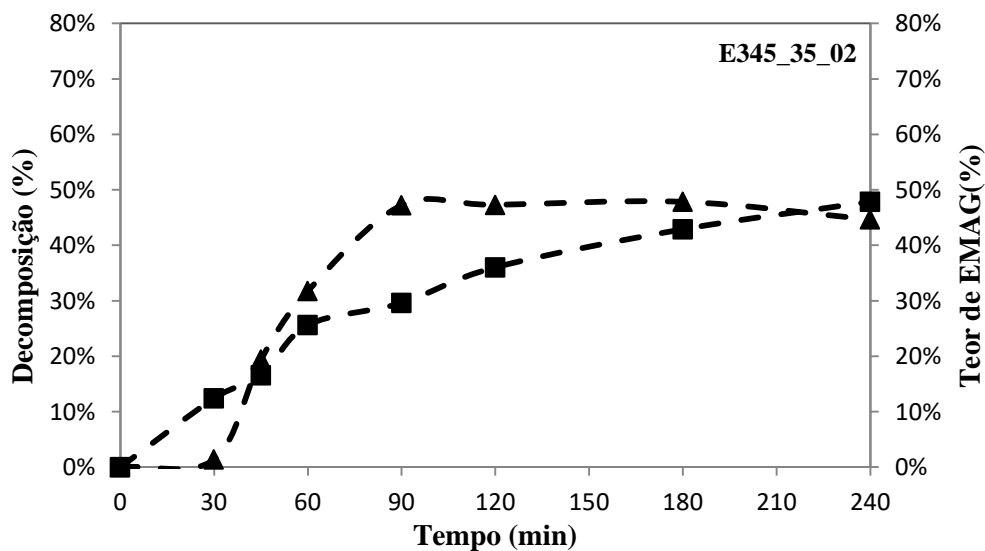


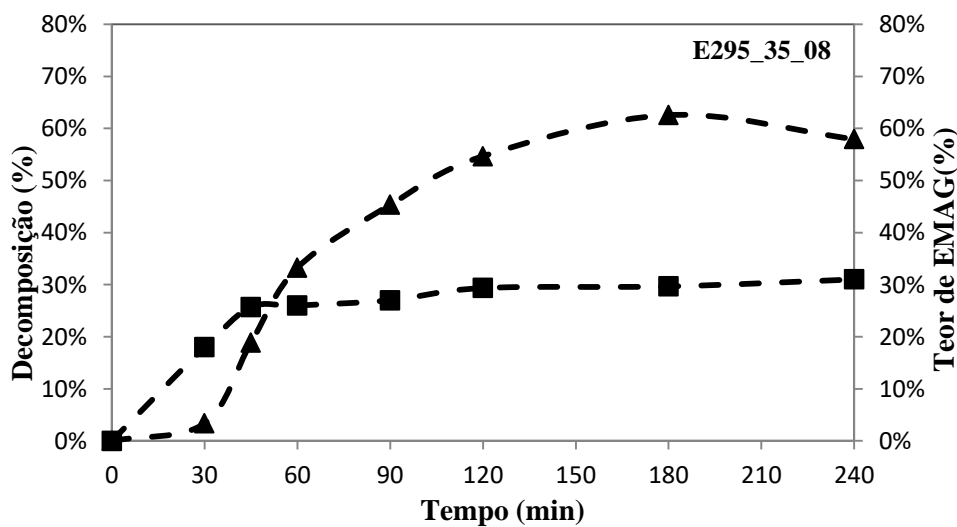
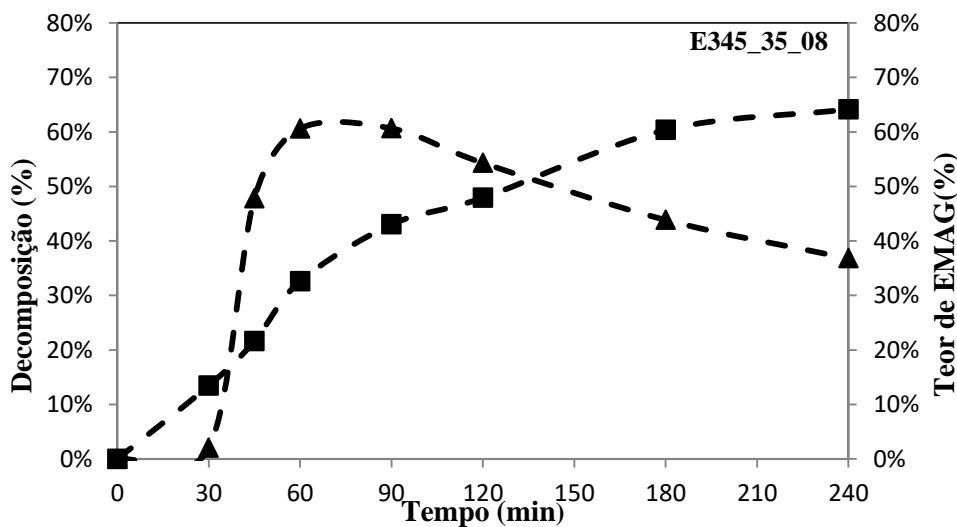
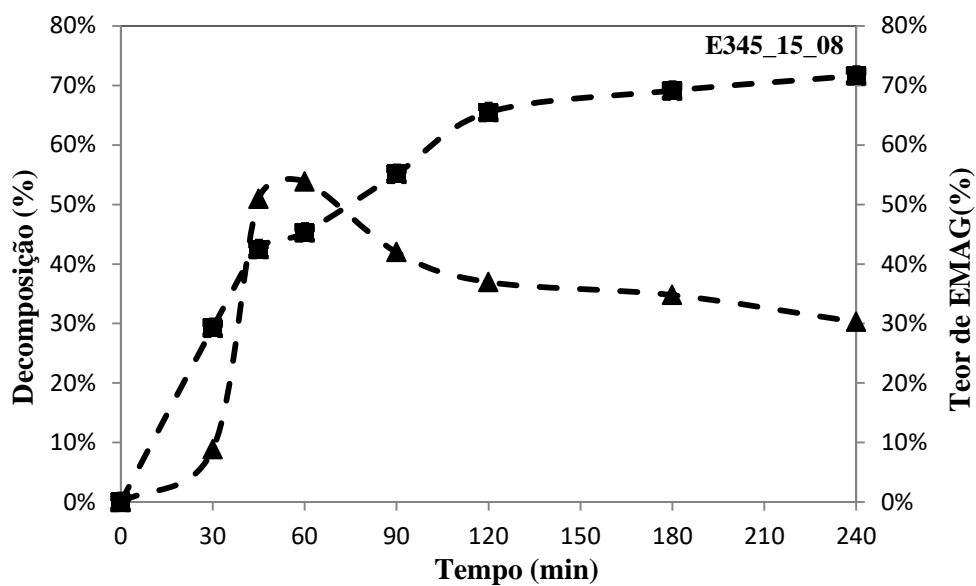
Onde: TG (▲); EMAG (●); TA (■); MADG (□) e DAMG(◇).

4.5 ANÁLISE DA DECOMPOSIÇÃO

A Figura 21 apresenta os perfis de EMAG e os resultados obtidos na análise de decomposição para os experimentos E345_35_02, E345_15_08, E345_35_08 e E295_35_08, que apresentam diferentes condições de reação para uma melhor avaliação.

Figura 21 – Perfis de EMAG e Decomposição.





Onde: Teor de EMAG (▲) e decomposição (■) em diferentes condições experimentais: **E345_35_02**: 345°C, 1:35 OSD: AcMe e 2 % de concentração de catalisador ; **E345_15_08**: 345°C, 1:15 OSD: AcMe e

8 % de concentração de catalisador; **E345_35_08**: 345°C, 1:35 OSD: AcMe e 8 % de concentração de catalisador; **E295_35_02**: 295°C, 1:35 OSD: AcMe e 8 % de concentração de catalisador.

De acordo com a Figura 21, os resultados demonstram que em todas as condições de reação estudadas ocorre decomposição dos componentes graxos, causando o decréscimo no rendimento da reação em termos de ésteres metílicos de ácidos graxos. Ao longo do tempo de reação há um aumento na decomposição, devido, sobretudo, a exposição do óleo na condição de elevada quantidade de catalisador e alta temperatura, gerando a decomposição dos ésteres metílicos de ácidos graxos.

É possível observar que onde se tem maior concentração de catalisador há uma maior taxa de decomposição como se constata comparando E345_35_02 e E345_35_08. Esta decomposição dos EMAG alcançou valores de 64,14%, para o tempo de 240 min no experimento E345_35_08 e 47,86% no experimento E345_35_02 se mostrando maior no ensaio onde se utilizou 8% de catalisador com as mesmas condições de temperatura e razão de óleo para acetato de metila. Diante destes resultados, é admissível considerar, que além de catalisar a reação para formação de EMAG, o fosfato de nióbio também é ativo na(s) reação(ões) de decomposição dos produtos gerados.

Ficou evidente na Figura 21 uma maior decomposição com uma quantidade de acetato de metila menor, como é possível constatar contrapondo os experimentos E345_15_08 e E345_35_08, com temperaturas e quantidades de catalisador iguais, sendo que no primeiro experimento obteve-se 71,62% e no segundo 64,14% de decomposição no tempo de 240 min. O excesso de acetato de metila gera um efeito protetor em relação a decomposição térmica. (GOEMBIRA; SAKA, 2013). Tal efeito ocorre devido aos ésteres metílicos de cadeia poli-insaturada, que são mais sensíveis a degradação térmica. O mecanismo de cage-effect (onde as moléculas de acetato de metila formam uma espécie de gaiola protetora em torno dos ésteres metílicos poliinsaturados), promove uma diminuição da degradação em elevadas temperaturas (EHARA; SAKA; KAWAMOTO, 2002). No entanto, o excesso de acetato de metila adiciona custos ao processo global e também necessita ser recuperado após a reação.

Doná et al. (2013) investigaram a produção de biodiesel com acetato de metila supercrítico em reator de leito compacto tubular. Eles constataram que a razão molar tem efeito sobre a decomposição, com maiores percentuais de decomposição observados para uma razão mássica óleo: acetato de metila de 1:2. Em tempo de residência de 45 min, estes autores obtiveram percentuais de decomposição de 53%, 49% e 47% nas razões mássicas de 1:2, 1:4 e 1:5, respectivamente.

Da Silva et al. (2010) estudaram a influência da razão molar na decomposição dos ácidos graxos em uma reação contínua de transesterificação supercrítica com óleo de soja e etanol. A faixa de temperatura estudada foi de 250 °C a 325 °C, pressão de 100 bar a 200 bar e razão mássica de 1:0,6 a 1:2. A razão mássica óleo de soja: etanol influenciou a decomposição dos ácidos graxos, na temperatura de 325 °C, obtendo 5 %, 4,8 % e 4,2 % nas respectivas razões mássicas 1:0,6, 1:1 e 1:2.

Percebe-se que mesmo em temperaturas mais baixas, no experimento E295_35_08 a decomposição já é relevante alcançando 28,87% nos 240 min de reação a 295°C, relacionando com o experimento E345_35_08 apenas com a temperatura diferente de 345°C, há uma maior decomposição, de 64,14%. De acordo com a equação (4) do item 4.3 , a temperatura ótima é 320°C então, 345°C já é uma temperatura muito alta para a reação, justificando a decomposição dos produtos.

Lin et.al (2013) examinaram o estresse térmico de um lote de biodiesel comercial, na faixa de 250 a 425°C por 3 a 63 min, para estudar os efeitos da temperatura, tempo na estabilidade térmica e decomposição do biodiesel. Descobriram que o biodiesel era estável abaixo de 275°C e a decomposição ocorreu acima desta temperatura, à mesma não só reduz o rendimento de biodiesel como também influencia na qualidade dos produtos finais do combustível.

Medina et.al (2011) estudaram a degradação térmica dos ésteres metílicos, durante a produção de biodiesel a partir do óleo de soja refinado com metanol em condições supercríticas utilizando um reator batelada. A faixa de temperatura estudada foi de 250 a 350 °C, pressão de 120 a 430 bar e tempo de reação de 15 a 90 min. Os autores destacam que a partir da temperatura de 300 °C ocorreu a degradação térmica dos ésteres metílicos de ácidos graxos e essa degradação aumentou, com o aumento da temperatura.

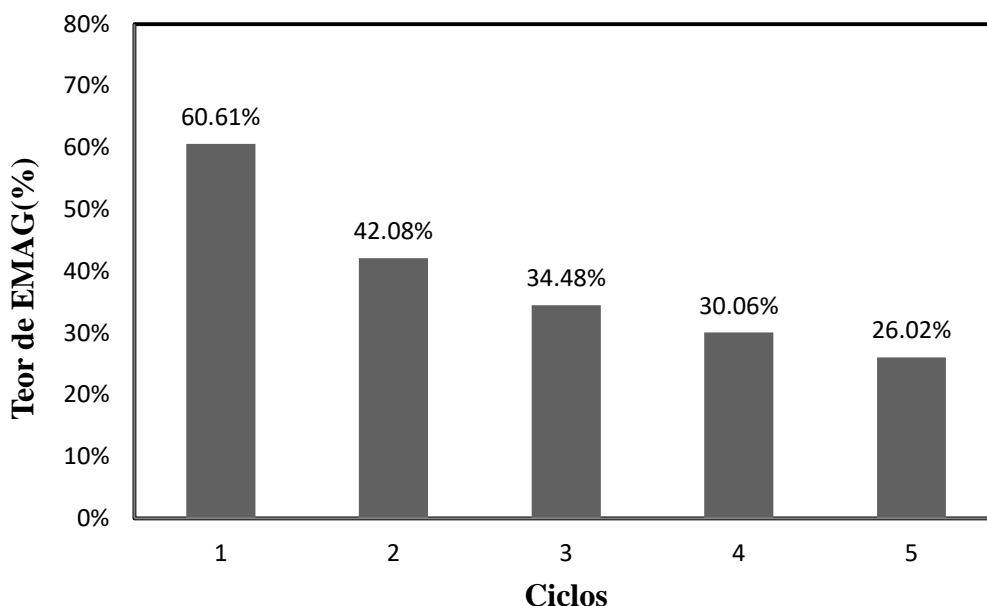
É possível observar a influência do tempo na decomposição do biodiesel em todas as condições estudadas. Segundo He et.al (2007), o decréscimo apresentado no rendimento das reações foi motivado por reações paralelas que ocorrem no processo, como a reação de decomposição térmica e reações de hidrogenação, consumindo os ésteres insaturados, especificamente ácido linoleico (C18: 2) e ácido linolênico (C18:3). Os autores citam um tempo de residência crítico, pois ao ultrapassar esse tempo com altas temperaturas, o rendimento pode diminuir, pois outras reações podem ocorrer, formando outros novos produtos.

4.6 REUSO DO CATALISADOR

Uma característica significativa do catalisador heterogêneo é sua reutilização. O NbOPO_4 calcinado a 300°C foi testado para reuso, em reação de interesterificação com razão molar de óleo para acetato de metila de 1:35, teor de catalisador de 8% em massa, temperatura de reação 345°C e 60 minutos. Os resultados dos testes de reutilização são mostrados na Figura 22, onde pode ser visto que houve um decréscimo no teor de EMAG após cada ciclo. A concentração de EMAG foi de 60,61% em peso no primeiro ciclo, seguida por 42,08% no segundo, 34,48% no terceiro ciclo, no quarto ciclo diminuiu para 30,06%, e no quinto e último ciclo para 26,02% o que corresponde a 34,59% de decaimento da eficiência catalítica.

Esse decréscimo pode estar relacionado ao bloqueio dos sítios ativos do catalisador pelos reagentes, causando perda de atividade, visto que o NbOPO_4 não foi lavado entre os ciclos. Outra razão para a diminuição do teor pode ser a perda de massa de catalisador na etapa de centrifugação, na realimentação ao reator ou também o fenômeno de lixiviação entre os ciclos.

Figura 22 – Reuso do catalisador.



Fonte: Autora (2021).

Ribeiro et al. (2017) utilizaram fosfato de nióbio na interesterificação do óleo de macaúba com metil acetato e resultados semelhantes foram obtidos, a cada novo ciclo de

reuso do catalisador, o rendimento de EMAG caiu consideravelmente, tendo a reação no quinto ciclo estatisticamente o mesmo rendimento que a reação sem catalisador. Essa queda na atividade do NbOPO_4 foi atribuída à perda de massa, lixiviação no meio reacional e ao envenenamento do catalisador.

Alessio et al. (2017) estudaram o reuso do fosfato de nióbio em uma reação de esterificação do ácido oleico com dimetil carbonato (DMC), os estudos mostraram que o catalisador permanece por até cinco ciclos apresentando uma boa conversão do ácido oleico. Tal resultado positivo pode se dar devido ao metanol formado na reação que pode reagir com o ácido graxo, o que facilita a reação, que apresentou um leve decréscimo no quinto ciclo do reuso.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho avaliou-se a reação de interesterificação do óleo de soja degomado em acetato de metila em um processo batelada utilizando fosfato de nióbio como catalisador heterogêneo. Analisou-se o comportamento cinético da reação, a influência de variáveis de processo (temperatura, razão molar OSD: AcMe e concentração de catalisador) em diversos tempos de reação, através de um delineamento composto central rotacional (DCCR).

O catalisador NbOPO_4 foi caracterizado e apresentou resultados compatíveis com os disponíveis na literatura, revelando uma estrutura amorfa com grande área específica. Também foi caracterizado o óleo de soja degomado, sendo que o mesmo apresentou baixo teor de acidez (2,17 % (m/m)), baixo teor de água ($0,14 \pm 0,01\%$ (m/m)) e uma convertibilidade de $69,29 \pm 3,62\%$ (m/m). Assim, 30,71 % (m/m) do OSD é constituído de compostos que não contribuiriam para o teor de éster, independente da eficiência do processo de obtenção usado.

O efeito das variáveis temperatura, razão molar óleo de soja degomado: acetato de metila e concentração de catalisador foram estudados. No início da reação aos 60 minutos, constatou-se que um aumento na temperatura e na concentração do catalisador aumentou o conteúdo de EMAG, enquanto a razão molar OSD: AcMe não o afetou. Por outro lado, com a reação próxima do equilíbrio aos 180 minutos, o aumento da temperatura reduziu o conteúdo de EMAG, o que pode ser devido a um possível fenômeno de decomposição, que fez com que o conteúdo de EMAG fosse reduzido. O catalisador mostrou-se ativo nas condições experimentais investigadas, o que pôde ser confirmado por comparações com diferentes concentrações de catalisador. Em ambos os tempos de reação, o teor de catalisador foi o mais significativo favorecendo o teor de EMAG. A partir da análise da triplicata do ponto central obteve-se média e desvio padrão $41,88 \pm 3,71$ nos primeiros 60 minutos de reação e $57,46 \pm 0,51$ nos 180 min de reação apresentando pequena variação e, portanto, indicando boa repetibilidade do experimento.

O estudo cinético da reação foi realizado para consolidar as condições de reação mais adequadas para este processo. Os efeitos da temperatura, razão molar e concentração de catalisador também ficaram evidentes nos experimentos cinéticos. Constatou-se que ao utilizar temperaturas elevadas após certo tempo de reação, a possibilidade de degradação dos produtos. O fosfato de nióbio também favoreceu a reação de degradação dos produtos, pois percebeu-se que teores de EMAG e TA diminuíram com o aumento de concentração do

catalisador. Afinal, observou-se que a condição de temperaturas mais amenas, concentrações maiores de catalisador foi a que apresentou maiores concentrações de EMAG, mas por outro lado um maior tempo de reação seria necessário. Alcançou-se um teor de 60,61% de EMAG, o que é equivalente a 87,47% de rendimento, em apenas 60 min de reação, a 345°C, razão molar OSD: AcMe 1: 35 e concentração de catalisador de 8%. Portanto, definiu-se esta como sendo a condição mais adequada para a reação e a mesma foi usada nos testes de reuso do catalisador.

O teste do reuso do catalisador foi realizado e o mesmo apresentou perda de atividade no segundo ciclo de reuso, decaindo gradualmente no decorrer dos ciclos e apresentando perda significativa em sua atividade, 34,59% de decaimento da eficiência catalítica. Esse decréscimo pode estar relacionado ao bloqueio dos sítios ativos do catalisador pelos reagentes, causando perda de atividade, a perda de massa de catalisador na etapa de centrifugação, na realimentação ao reator ou também o fenômeno de lixiviação entre os ciclos.

A análise de decomposição foi analisada e os resultados mostraram que em todas as condições de reação estudadas ocorre decomposição dos componentes graxos, causando o decréscimo no rendimento da reação em termos de EMAG. Ao longo do tempo de reação há um aumento na decomposição, devido, sobretudo, a exposição do óleo na condição de elevada quantidade de catalisador e temperatura.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos neste trabalho, propõe-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar a modelagem cinética da reação, simular e otimizar estratégias de operação que objetivem maximizar a produção de EMAG;
- Investigar a operação em reator contínuo;
- Testes com co-solventes que possibilitem a redução da degradação térmica;
- Analisar a produção de biodiesel em um sistema reacional de duas etapas (em série).

REFERÊNCIAS

- ALESSIO, C. et al. Kinetics of methyl esters production with dimethyl carbonate over niobium phosphate. **Energy Conversion and Management**, v. 151, n. July, p. 670–680, 2017.
- ALESSIO, C. **Estudo cinético da produção de ésteres metílicos com dimetil carbonato catalisada por fosfato de nióbio**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2017.
- ALVES, M. A. L. et al. Assessment of niobium phosphate as heterogeneous catalyst in esterification with methyl acetate. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 94, n. 10, p. 3172–3179, 2019.
- ANP, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E B. (BRASIL). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2020**. Rio de Janeiro, RJ.
- ANTONIASSI, R. et al. **Otimização do Método Hartman e Lago de Preparação de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos** Embrapa Agroindústria de Alimentos. Rio de Janeiro, p. 20. 2018. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento ISSN 0101-630X; 26).
- ARANSIOLA, E. F. et al. ScienceDirect A review of current technology for biodiesel production : State of the art. **Biomass and Bioenergy**, p. 1–22, 2013.
- ARCEO, Á. A. Produção de biodiesel mediante o processo de Hidroesterificação da biomassa das microalgas *Scenedesmus dimorphus e Nannochloropsis oculata*. Rio de Janeiro, RJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 696–718, 2015.
- BASKAR, G.; AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 496–504, 2016.
- BASSAN, I. A. L. et al. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 619–624, 2013a.
- BASSAN, I. A. L. et al. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 619–624, 2013b.
- BRONDANI, L. N. Modelagem cinética da produção de biodiesel em estado supercrítico com catalisador heterogêneo. Santa Maria, RS: Universidade Federal de Santa Maria, 2018.
- BRONDANI, L. N. et al. Kinetic modeling of supercritical transesterification with heterogeneous catalyst to produce methyl esters considering degradation effects. 2018.
- CAMPANELLI, P.; BANCHERO, M.; MANNA, L. Synthesis of biodiesel from edible , non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3675–3682, 2010.

CARNITI, P. et al. Intrinsic and Effective Acidity Study of Niobic Acid and Niobium Phosphate by a Multitechnique Approach. n. 2, p. 6128–6136, 2005.

CASAS, A. et al. Effects of triacetin on biodiesel quality. **Energy and Fuels**, 2010.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PEREZ, A. **Production of biodiesel through interesterification of triglycerides with methyl acetate**, 2013.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1324–1332, 2011a

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1702–1709, 2011b.

DA SILVA, C. et al. Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 10, p. 1274–1281, 2010.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. v. 32, n. 3, p. 776–792, 2009.

DE LA CRUZ, M. H. C. et al. Investigation of the catalytic activity of niobium phosphates for liquid phase alkylation of anisole with benzyl chloride. “**Applied Catalysis A, General**”, v. 386, n. 1–2, p. 60–64, 2010.

DEMIRBAŞ, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: A survey. **Energy Conversion and Management**, v. 44, n. 13, p. 2093–2109, 2003.

DONÁ, G. et al. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. **Fuel Processing Technology**, 2013.

DURAIARASAN, S. et al. Direct conversion of lipids from marine microalga *C. salina* to biodiesel with immobilised enzymes using magnetic nanoparticle. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1393–1398, 1 mar. 2016.

EHARA, K.; SAKA, S.; KAWAMOTO, H. Characterization of the lignin-derived products from wood as treated in supercritical water. n. April 2001, p. 320–325, 2002.

EL-GENDY, N. S. et al. Statistical optimization of biodiesel production from sunflower waste cooking oil using basic heterogeneous biocatalyst prepared from eggshells. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 24, n. 1, p. 37–48, 2015.

ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3787–3809, 2011

ESAN, A. O. et al. A concise review on alternative route of biodiesel production via interesterification of different feedstocks. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 9, p. 12614–12637, 1 jul. 2021.

FRÉ, N. C. DA. **Obtenção de Ácidos Graxos a Partir da Acidulação de Borra de Neutralização de Óleo de Soja.** [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA, 2009.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405–416, 2001.

GEORGOGIANNI, K. G. et al. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 5, p. 671–676, 2009.

GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 47–52, 2013.

GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 378, n. 1–2, p. 453–461, 2011.

GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Influence of oil quality on biodiesel purification by ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 496, p. 242–249, 2015

GONÇALVES, F. A. G. Produção de lipase extracelular por leveduras em cultivo submerso. Belo Horizonte, MG: Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

GONZALEZ, S. L. et al. Continuous catalyst-free production of biodiesel through transesterification of soybean fried oil in supercritical methanol and ethanol. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 9, p. 5253–5259, 2013.

HARTMAN; L. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practices**, v. 22, p. 475–476, 1973

HE, H.; WANG, T.; ZHU, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. v. 86, p. 442–447, 2007.

KARMAKAR, B.; HALDER, G. Progress and future of biodiesel synthesis : Advancements in oil extraction and conversion technologies. **Energy Conversion and Management**, v. 182, n. December 2018, p. 307–339, 2019.

KESIC, Z. et al. Calcium oxide based catalysts for biodiesel production : a review. v. 22, n. 4, p. 391–408, 2016.

KISS, F. E.; JOVANOVI, M.; BO, G. C. Economic and ecological aspects of biodiesel production over homogeneous and heterogeneous catalysts. v. 91, p. 1316–1320, 2010

KNOTHE, G. .; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook.**AOCS, 2005.

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

KOMINTARACHAT, C.; SAWANGKEAW, R.; NGAMPRASERTSITH, S. Continuous production of palm biofuel under supercritical ethyl acetate. **Energy Conversion and**

Management, v. 93, p. 332–338, 2015.

KUZHIIYIL, N. et al. Energy Recovery from Waste Plastics by Using Blends of Biodiesel and Polystyrene in Diesel Engines. n. 6, p. 3246–3253, 2009.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: An optimization study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 1–2, p. 134–139, 2009.

LIN, R.; ZHU, Y.; TAVLARIDES, L. L. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of biodiesel fuel. **Fuel**, v. 106, p. 593–604, 2013.

LOURINHO, G.; BRITO, P. Advanced biodiesel production technologies : novel developments. 2014.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review | Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln.1. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.

MADDIKERI, G. L.; PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted transesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 241–249, 2013.

MAHMUDUL, H. M. et al. Production , characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, n. January, p. 497–509, 2017.

MANDARINO, J.; HIRAKURI, M.; ROESSING, A. Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. 2015.

MARX, S. Glycerol-free biodiesel production through transesterification : a review. **Fuel Processing Technology**, v. 151, p. 139–147, 2016.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248–268, 2006.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds : Preparation , Characterization , and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chem. Rev**, p. 3603–3624, 1999.

NUNES, A. L. B.; CASTILHOS, F. Chemical transesterification of soybean oil and methyl acetate to FAME using CaO as catalyst. **Fuel**, v. 267, n. January, p. 117264, 2020.

OLIVEIRA, S. A. DE. **Avaliação cinética e pontencial do Nb₂O₅ obtido a partir de um complexo de nióbio para formação de oleato de metila**. Natal, RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

PATIL, P. D. et al. Biodiesel fuel production from algal lipids using supercritical methyl acetate (glycerin-free) technology. **Fuel**, v. 195, p. 201–207, 1 maio 2017.

PEREZ, E.; FUCHS, W. Biocombustível renovável : uso de óleo vegetal em motores. n. I, p. 103–112, 2010.

POSTAUE, N. et al. Continuous catalyst-free transesterification of crambe oil using methyl acetate under pressurized conditions. **Energy Conversion and Management**, v. 187, n. February, p. 398–406, 2019.

QUESADA-MEDINA, J.; OLIVARES-CARRILLO, P. The Journal of Supercritical Fluids Evidence of thermal decomposition of fatty acid methyl esters during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol. v. 56, p. 56–63, 2011.

RADE, L. L. **Avaliação do uso de óleo de soja degomado e etanol supercrítico em processo contínuo não catalítico para a produção de biodiesel**. Uberlândia, MG: Universidade Federal de Uberlândia, 2014.

RADE, L. L. et al. Evaluation of the use of degummed soybean oil and supercritical ethanol for non-catalytic biodiesel production. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 105, p. 21–28, 2015.

RADE, L. L. et al. Optimization of esterification reaction over niobium phosphate in a packed bed tubular reactor. v. 131, p. 348–355, 2019.

RAZACK, S. A.; DURAIARASAN, S. Response surface methodology assisted biodiesel production from waste cooking oil using encapsulated mixed enzyme. **Waste Management**, v. 47, p. 98–104, 1 jan. 2016.

REGUERA, F. M. et al. The Use of Niobium Based Catalysts for Liquid Fuel Production. v. 7, n. 2, p. 343–348, 2004.

RESENDE, M. Competition in the international niobium market : A residual demand approach. v. 65, n. July 2019, p. 1–11, 2020.

RIBEIRO, J. S. **Avaliação da transesterificação catalítica de óleo de macaúba com acetato de metila**. Santa Maria, RS: Universidade Federal de Santa Maria, 2017.

RIBEIRO, J. S. et al. Synthesis of methyl esters and triacetin from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate over γ -alumina. **Industrial Crops and Products**, v. 124, n. July, p. 84–90, 2018.

RIBEIRO, S. et al. Efficiency of heterogeneous catalysts in transesterification reaction from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate. v. 200, p. 499–505, 2017.

SAKA, S.; ISAYAMA, Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. **Fuel**, v. 88, n. 7, p. 1307–1313, 2009.

SCALDAFERRI, C. A.; PASA, V. M. D. Production of jet fuel and green diesel range biohydrocarbons by hydroprocessing of soybean oil over niobium phosphate catalyst. **Fuel**, v. 245, n. January, p. 458–466, 2019.

SHI, W.; HE, B.; LI, J. Esterification of acidified oil with methanol by SPES/PES catalytic

membrane. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 9, p. 5389–5393, 2011.

SIMÕES, S. S. **Produção catalítica de biodiesel de soja sem glicerol**. Santa Maria, RS: Universidade Federal de Santa Maria, 2016.

SIMÕES, S. S. et al. Heterogeneous catalyst screening for fatty acid methyl esters production through transesterification reaction. **Renewable Energy**, v. 146, p. 719–726, 2020.

SINGH, D. et al. Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. **Fuel**, v. 253, n. March, p. 60–71, 2019

SINGH, D. et al. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, 2020.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. v. 14, p. 200–216, 2010.

STILO, E. **Óleos e gorduras vegetais – Editora Stilo**. Disponível em: <<https://www.editorastilo.com.br/cotacoes/oleos-e-gorduras-vegetais/>>. Acesso em: 15 Set. 2021.

SUBHEDAR, P. B.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted intensification of biodiesel production using enzymatic transesterification. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 67–75, 1 mar. 2016.

SUN, Q. et al. Dehydration of methanol to dimethyl ether over Nb₂O₅ and NbOPO₄ catalysts: Microcalorimetric and FT-IR studies. v. 275, p. 183–193, 2007.

TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Prospects of non-catalytic supercritical methyl acetate process in biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 1905–1909, 2011.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. v. 78, p. 65–77, 2003.

TANABE, K.; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. v. 133, p. 191–218, 1995.

TAPANES, N. D. L. C. et al. **a diBiodiesel no Brasil: Matérias Primas e Tecnologias de Produção**. v. 1, n. 1, 2013.

USAI, E. M. et al. Bioresource Technology Simultaneous enzymatic synthesis of FAME and triacetyl glycerol from triglycerides and methyl acetate. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 20, p. 7707–7712, 2010.

VIEITEZ, I. et al. Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol-water mixtures. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2805–2809, 2008.

VIEITEZ, I. et al. Continuous catalyst-free methanolysis and ethanolysis of soybean oil under supercritical alcohol / water mixtures. v. 35, p. 1976–1981, 2010.

VISIOLI, L. J. et al. Esters production in continuous reactor from macauba pulp oil using methyl acetate in pressurized conditions. **The Journal of Supercritical Fluids**, 2018.

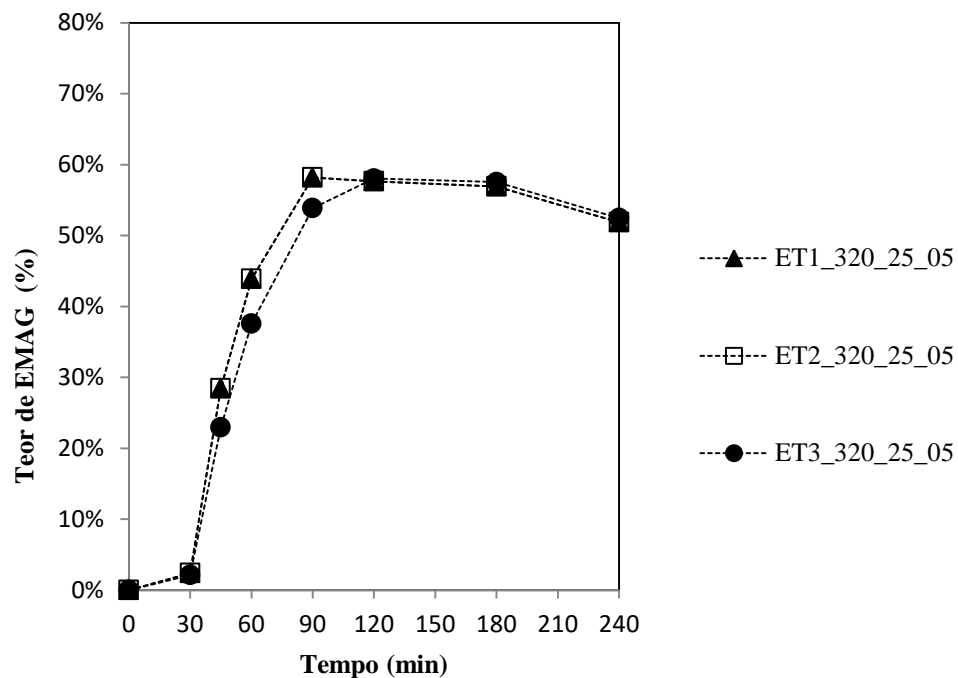
WATANABE, Y. et al. Conversion of degummed soybean oil to biodiesel fuel with immobilized *Candida antarctica* lipase. **Journal of Molecular Catalysis - B Enzymatic**, v. 17, n. 3–5, p. 151–155, 2002.

XU, Y.; DU, W.; LIU, D. Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, 2005.

ZENG, D.; YANG, L.; FANG, T. Process optimization , kinetic and thermodynamic studies on biodiesel production by supercritical methanol transesterification with CH₃ONa catalyst. **Fuel**, v. 203, p. 739–748, 2017.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts — the state of the art. v. 78, p. 47–64, 2003.

APÊNDICE A – PERFIS DOS TEORES DE EMAG DOS COMPONENTES DA TRIPLICADA DO PONTO CENTRAL

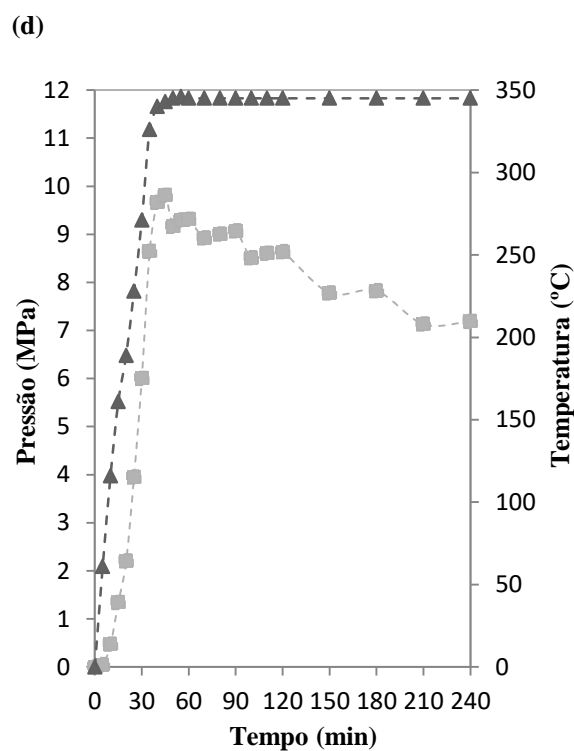
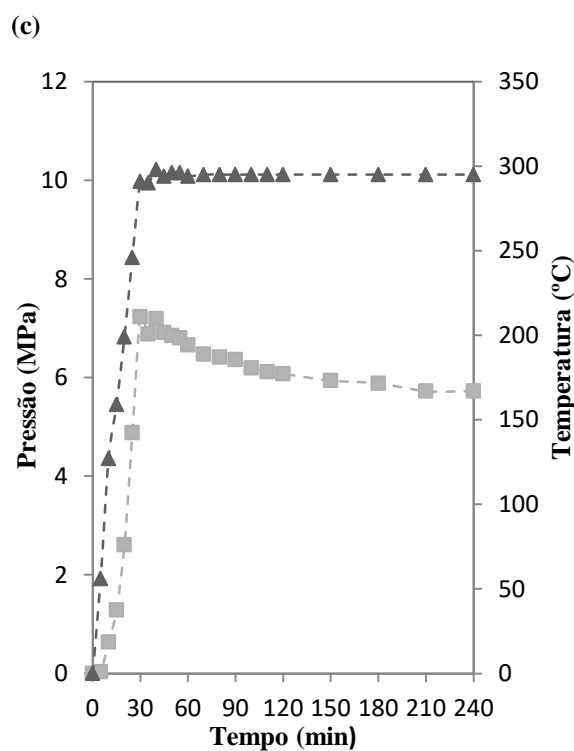
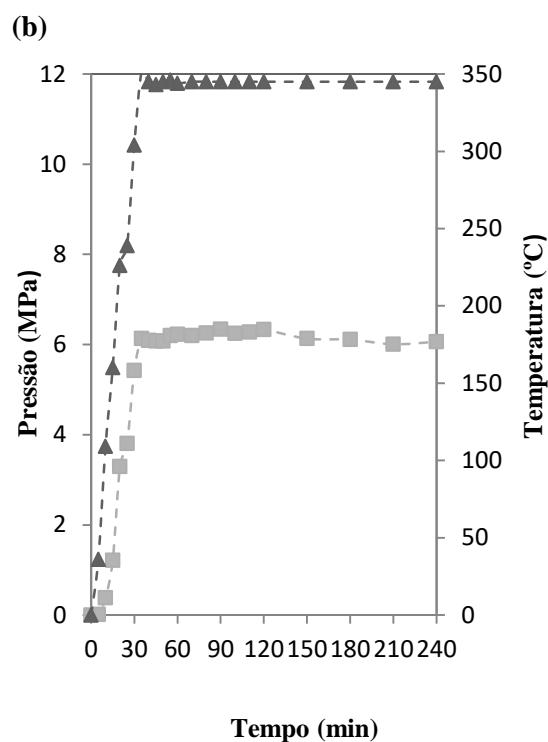
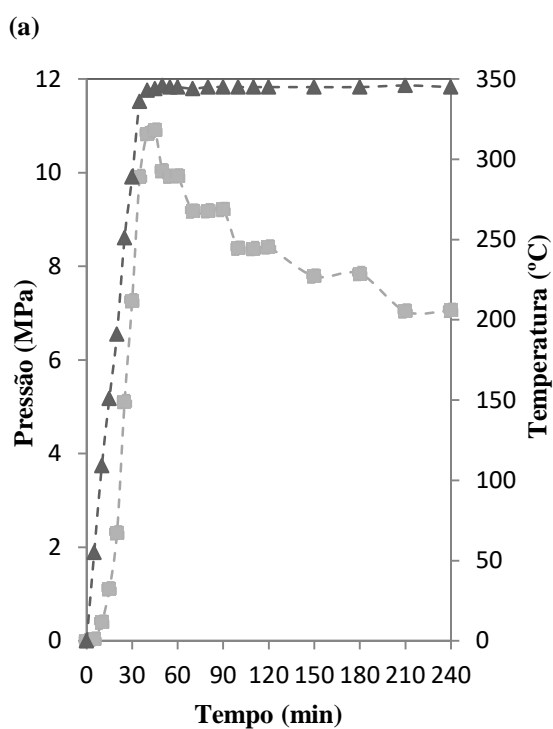


ET1_320_25_05: 320 °C, razão molar 1:25 de óleo: AcMe e concentração de catalisador de 5%;

ET2_320_25_05: 320 °C, razão molar 1:25 de óleo: AcMe e concentração de catalisador de 5% ;

ET3_320_25_05: 320 °C, razão molar 1:25 de óleo: AcMe e concentração de catalisador de 5% .

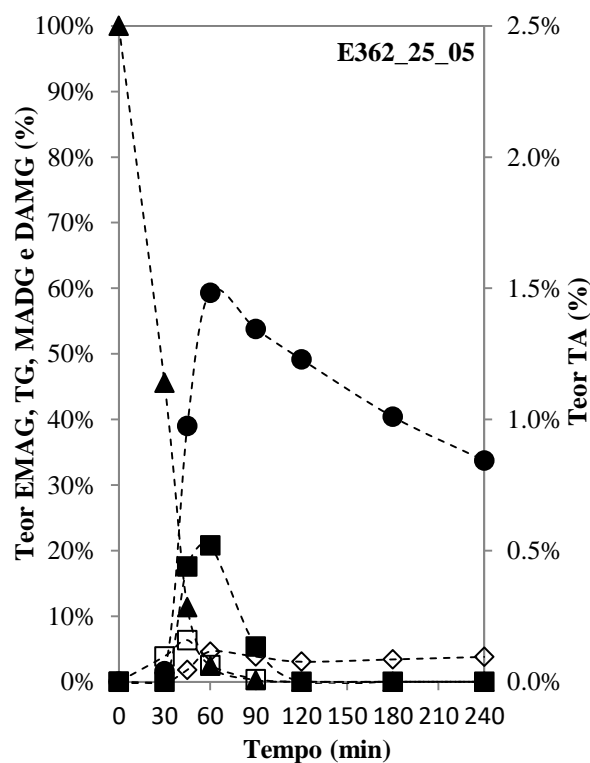
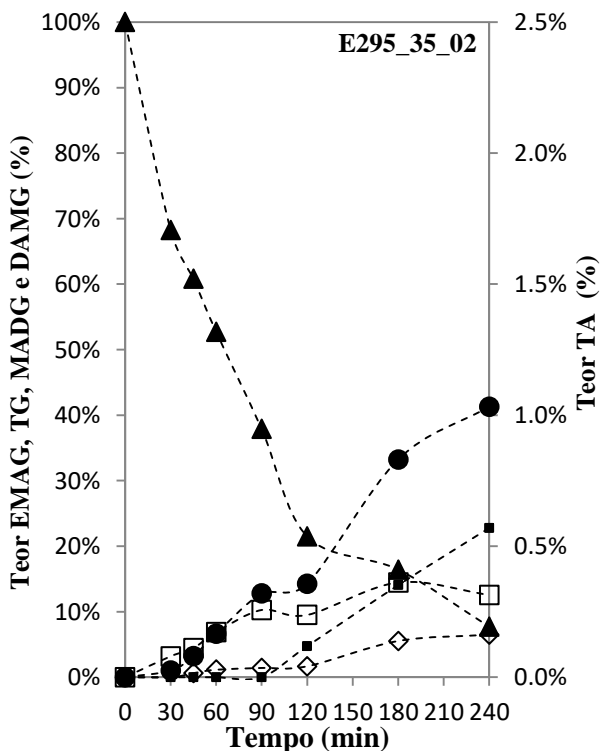
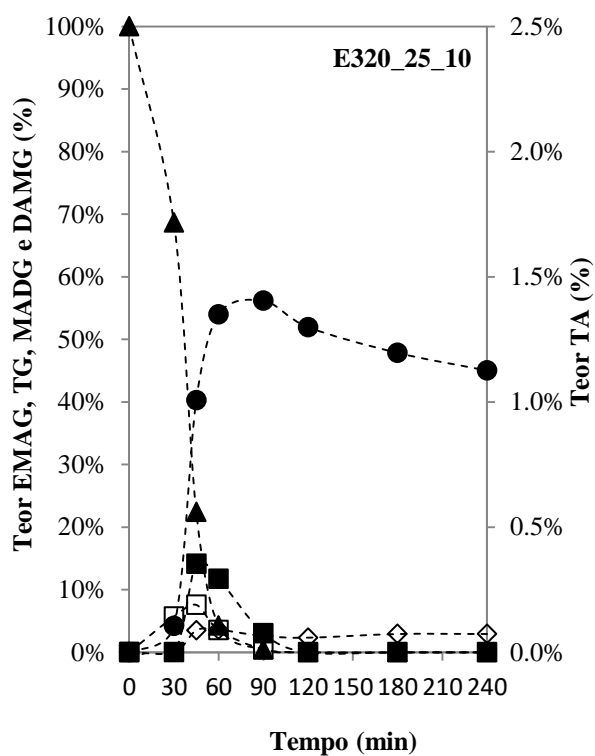
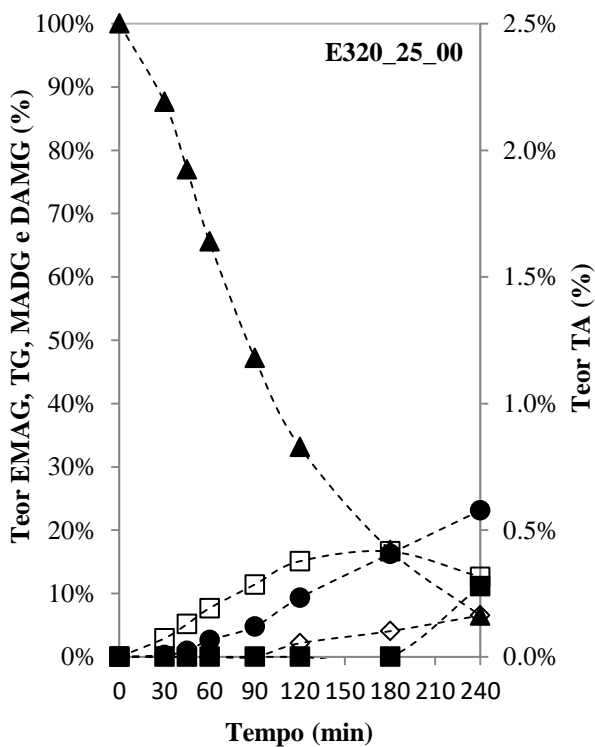
APÊNDICE B – PERFIS DE TEMPERATURA E PRESSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO.

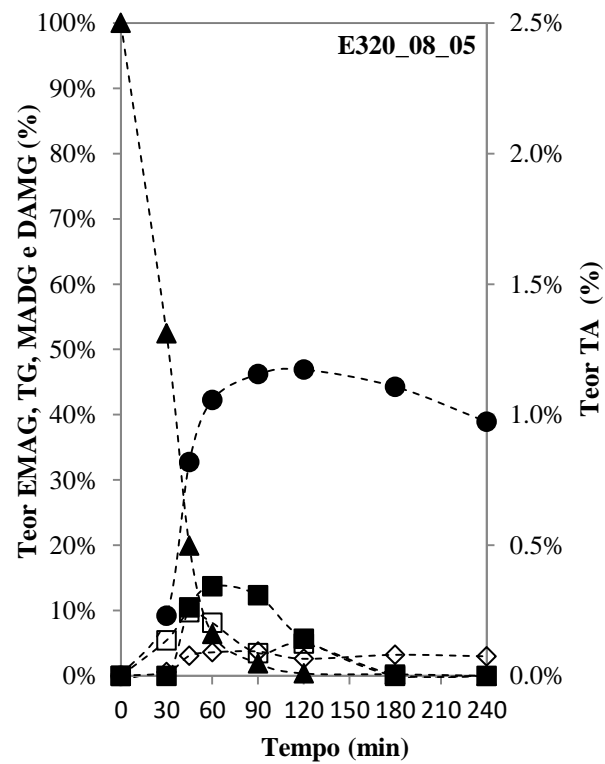
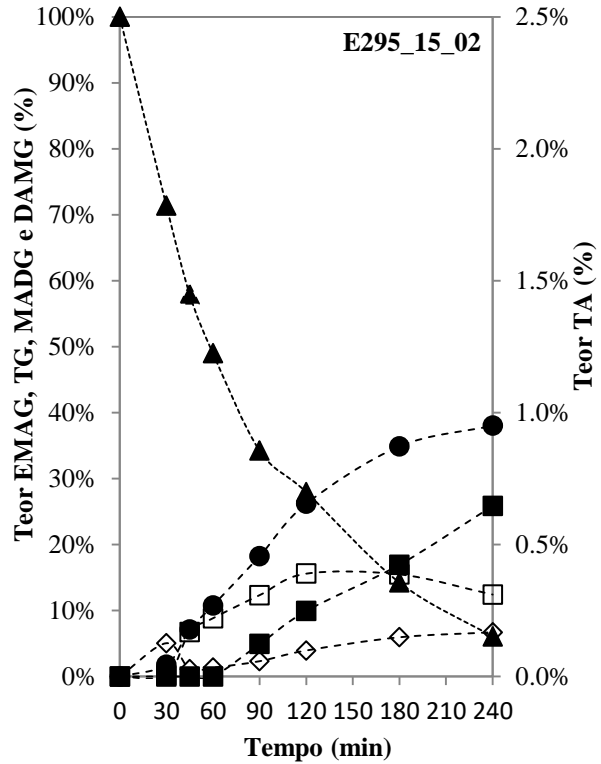
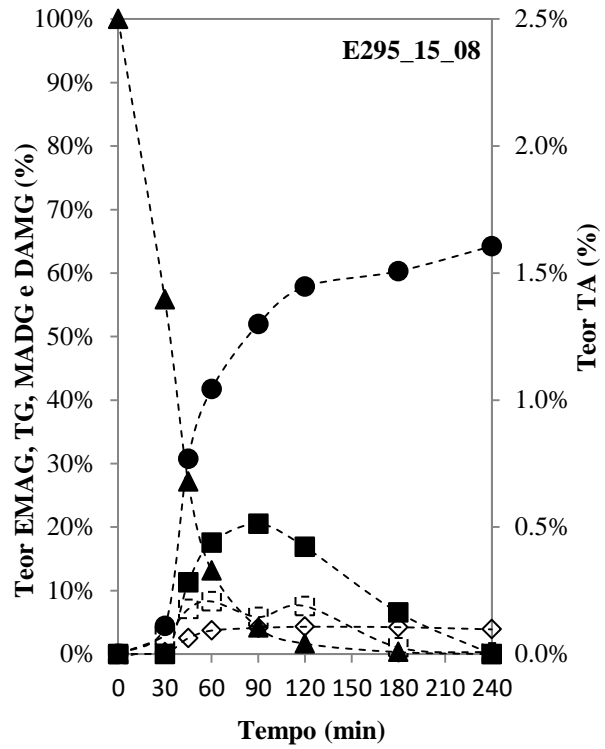
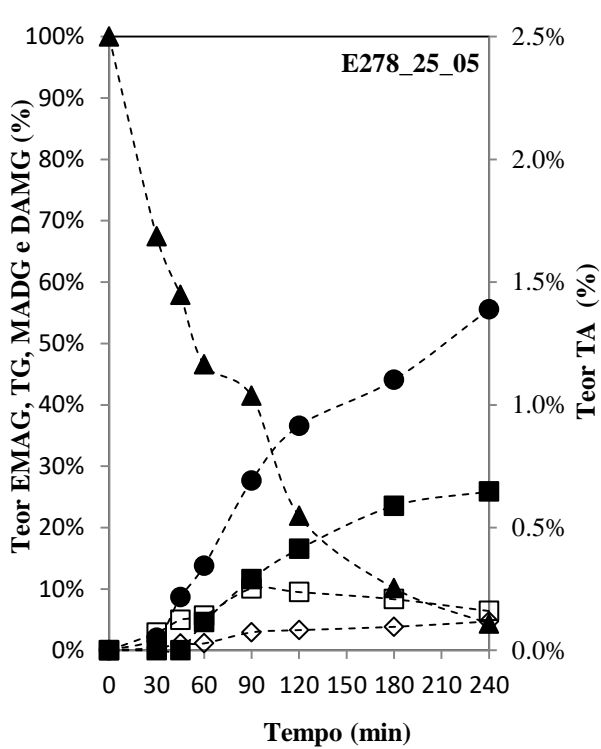


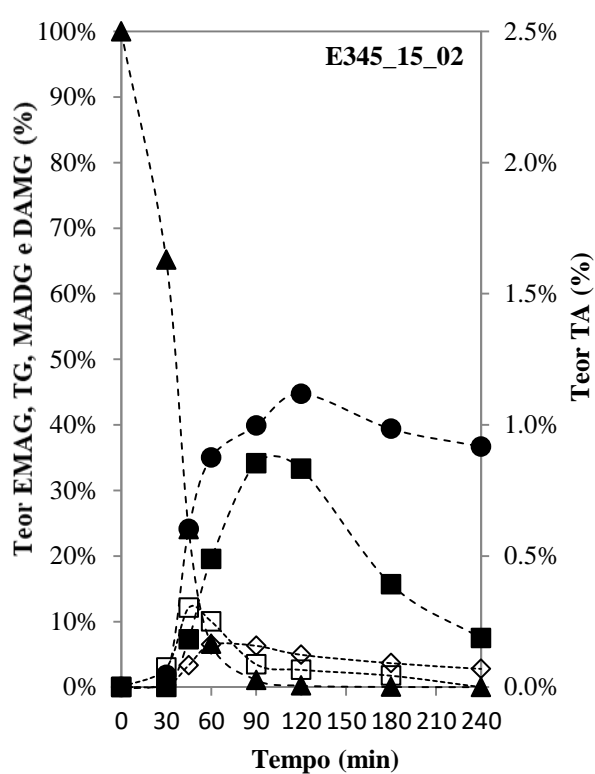
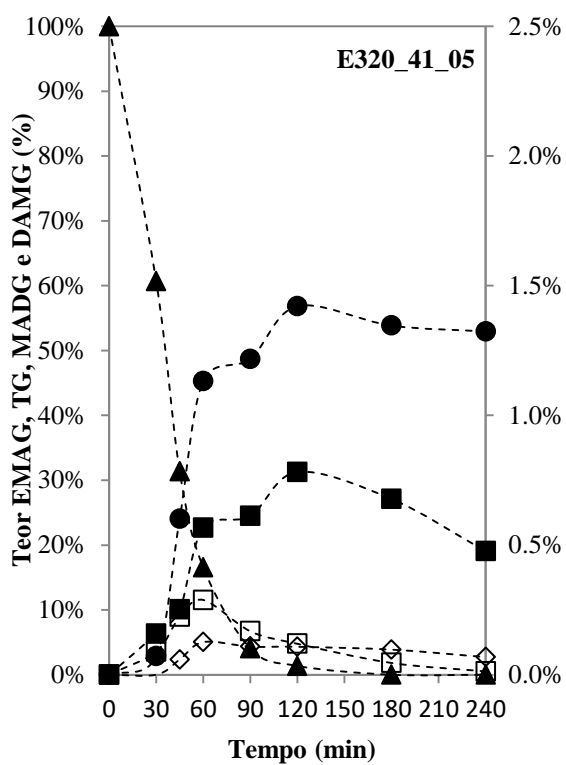
(a) 345 °C, razão molar 1:35 de óleo: AcMe e concentração de catalisador de 2%; (b) 345 °C, razão molar 1:15 de óleo: AcMe e concentração de catalisador de 8%; (c) 295 °C, razão molar 1:35 de óleo: AcMe e concentração de catalisador de 8% e (d) 345 °C, razão molar 1:35 de óleo: AcMe e concentração de catalisador de 8%.

Onde: Temperatura (▲) e Pressão(■).

APÊNDICE C – PERFIS DOS TEORES DOS COMPONENTES EM DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.







LADO ESQUERDO: EMAG, TG, MADG E DAMG;

LADO DIREITO: TA;

Onde: TG (▲); EMAG (●) ; TA (■); MADG (□) e DAMG(◇).

ANEXO

Especificações do Biodiesel (B100).

(continua)

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EM/ISO
Aspecto		Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0	-	6304	EN ISO12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN12662*
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103*
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO20846 EN ISO20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108* EN 14109* EN 14538*
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538*
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN14107* EN 16294*
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (Exceto SP, MG, MS, GO, DF, MT, ES, RJ, PR,	14747	6371	EN 116

(continuação)

		SC, RS)			
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104*
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908*	6584*	EN 14105* EN 14106*
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 15908*	6584*	N 14105*
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342* 15344 15908*	6584*	N 14105*
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342* 15344 15908*	6584*	N 14105*
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342* 15344 15908*	6584*	EN 14105*
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110*
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111*
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	-	-	EN 14112* EN 15751*

Nota: *Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etflica. Fonte: Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014 e Resolução ANP nº 51 DE 25/11/2015