

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

DISSERTAÇÃO

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE SAIS ALCALINOS PARA O
AUMENTO DA EFICIÊNCIA CATALÍTICA DA CAL VIRGEM
NA SÍNTESE DO BIODIESEL METÁLICO**

EMANOELLE PEIXOTO ALENCAR DO NASCIMENTO

2025



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

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE SAIS ALCALINOS PARA O
AUMENTO DA EFICIÊNCIA CATALÍTICA DA CAL VIRGEM
NA SÍNTESE DO BIODIESEL METÁLICO**

EMANOELLE PEIXOTO ALENCAR DO NASCIMENTO

Sob Orientação do Professor
Dr. José Geraldo Rocha Junior

Sob Co-orientação
Érica Barbosa de Sousa

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

Seropédica, RJ
2025

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

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

N244a Nascimento, Emanuelle Peixoto Alencar do, 1997-
Avaliação do efeito de sais alcalinos para o
aumento da eficiência catalítica da cal virgem na
síntese do biodiesel metílico / Emanuelle Peixoto
Alencar do Nascimento. - Seropédica, 2025.
69 f.: il.

Orientador: José Geraldo Rocha Junior.
Coorientadora: Érica Barbosa de Sousa.
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em
Química, 2025.

1. Química analítica. 2. Biodiesel. I. Rocha Junior,
José Geraldo, 1984-, orient. II. Sousa, Érica Barbosa
de, 1990-, coorient. III Universidade Federal Rural
do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Química.
IV. Título.

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

EMANOELLE PEIXOTO ALENCAR DO NASCIMENTO

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestra em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 09/07/2025

José Geraldo Rocha Junior Dr. UFRRJ (Orientador)

Idio Alves de Souza Filho Dr. UFRRJ

Luiz Fernando Silva Caldas Dr. IFRJ



TERMO N° 582/2025 - PPGQ (12.28.01.00.00.00.60)

(N° do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 09/07/2025 15:41)

IDIO ALVES DE SOUSA FILHO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQA (11.39.00.22)
Matrícula: ###444#1

(Assinado digitalmente em 09/07/2025 12:11)

JOSE GERALDO ROCHA JUNIOR
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQA (11.39.00.22)
Matrícula: ###264#4

(Assinado digitalmente em 09/07/2025 12:02)

LUIZ FERNANDO SILVA CALDAS
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.297-##

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número: 582, ano: 2025, tipo: **TERMO**, data de emissão: 09/07/2025 e o código de verificação: **f0fc9673b3**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem Ele eu não teria passado no exame de mestrado na universidade e não teria forças para concluir esta etapa.

Ao meu marido e a minha família por me incentivarem e não me deixarem desistir.

Ao Prof. Geraldo, meu orientador, pela amizade, confiança, acolhimento no grupo e orientação. A Dra. Érica, a Taciana e aos bolsistas do LPQA do Instituto de Química da UFRRJ, pela ajuda nas análises, nos cálculos numéricos e no software estatístico.

Ao Laboratório Multiusuário de Ultraestrutura (LMU) da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pelo uso do MEV. Ao Laboratório da Catálise no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pelo uso do DRX. À Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pelo uso do RMN.

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

This work was carried out with the support of the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel - Brazil (CAPES) - Financing Code 001.

RESUMO

NASCIMENTO, Emanuelle Peixoto Alencar do. Avaliação do efeito de sais alcalinos para o aumento da eficiência catalítica da cal virgem na síntese do biodiesel metílico. 69p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2025.

O biodiesel é uma alternativa renovável ao óleo diesel fóssil e vem sendo progressivamente incorporado à matriz energética. Sua síntese ocorre principalmente pela reação de transesterificação de óleos vegetais, gordura animal ou microalgas, com álcoois de cadeia curta, na presença de catalisadores. Os catalisadores básicos homogêneos, como NaOH e NaOCH₃, são amplamente usados, mas alguns inconvenientes têm motivado o estudo de catalisadores heterogêneos, como o CaO. Este trabalho investiga a influência de sais alcalinos na conversão da síntese de biodiesel catalisada por cal virgem. A reação foi realizada a 60 °C, durante 120 minutos, com e sem os aditivos CH₃CO₂Na, CH₃CO₂K, NaCl e KCl. Utilizou-se 45,0 g de óleo de soja, 1,6 g de cal virgem (*in natura* e termicamente tratada), 3,0 mmol de aditivo e razão molar metanol:óleo de 4:1. Um planejamento fatorial 2³ com ponto central, empregando CH₃CO₂Na e cal *in natura*, avaliou os efeitos do tempo de reação (60 e 180 min), percentual de aditivo (0,17 %m/m e 0,93 %m/m) e percentual de catalisador (1,7 %m/m e 5,3 %m/m). A conversão com a cal *in natura* foi de 45%, aumentando para 93,7%, 91,3% e 62,0% com os aditivos CH₃CO₂Na, CH₃CO₂K e NaCl, respectivamente. A adição de KCl diminuiu a conversão para 17%. O tratamento térmico da cal aumentou a conversão para 72%. Com a cal termicamente tratada e com os aditivos, as conversões foram de 92,4% (CH₃CO₂Na), 93,5% (CH₃CO₂K), 93,7% (NaCl) e 90,2% (KCl). Verificou-se, pelas conversões, que o CH₃CO₂Na e o CH₃CO₂K possibilitam dispensar o tratamento térmico. As conversões obtidas no planejamento fatorial variaram de 77,59% a 92,95%. Os três efeitos principais e as interações tempo*aditivo e tempo*catalisador foram estatisticamente significativos ($\alpha = 0,05$). A conversão máxima (92,95%) foi obtida com 5,3 %m/m de catalisador e 0,93 %m/m de aditivo, após 60 minutos de reação, na razão molar metanol:óleo 4:1.

Palavras-Chaves: biodiesel, CaO, cal virgem, sais alcalinos, metanólise.

ABSTRACT

NASCIMENTO, Emanuelle Peixoto Alencar do Evaluation of the effect of alkaline salts to increase the catalytic efficiency of quicklime in the synthesis of methyl biodiesel. 69p. Dissertation (Master of Science in Chemistry). Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2025.

Biodiesel is a renewable alternative to fossil diesel and has been progressively incorporated into the energy matrix. Its synthesis mainly occurs through the transesterification reaction of vegetable oils, animal fat, or microalgae with short-chain alcohols in the presence of catalysts. Homogeneous basic catalysts, such as NaOH and NaOCH₃, are widely used, but some drawbacks have motivated the study of heterogeneous catalysts, such as CaO. This work investigates the influence of alkaline salts on the conversion of biodiesel synthesis catalyzed by quicklime. The reaction was carried out at 60 °C for 120 minutes, with and without the additives CH₃CO₂Na, CH₃CO₂K, NaCl, and KCl. A total of 45,0 g of soybean oil, 1,6 g of quicklime (in its natural form and thermally treated), 3,0 mmol of additive, and a molar ratio of methanol:oil of 4:1 were used. A factorial design 2³ with a central point was employed, using CH₃CO₂Na and natural quicklime, to evaluate the effects of reaction time (60 and 180 min), the percentage of additive (0,17 %m/m and 0,93 %m/m), and the percentage of catalyst (1,7 %m/m and 5,3 %m/m). The conversion with natural quicklime was 45%, increasing to 93,7%, 91,3% and 62,0% with the additives CH₃CO₂Na, CH₃CO₂K, and NaCl, respectively. The addition of KCl decreased the conversion to 17%. The thermal treatment of quicklime increased the conversion to 72%. With thermally treated quicklime and the additives, the conversions were 92,4% (CH₃CO₂Na), 93,5% (CH₃CO₂K), 93,7% (NaCl), and 90,2% (KCl). It was found that, based on the conversions, CH₃CO₂Na and CH₃CO₂K allow for the dispensing of thermal treatment. The conversions obtained in the factorial design varied from 77,59% to 92,95%. The three main effects and the time*additive and time*catalyst interactions were statistically significant ($\alpha = 0,05$). The maximum conversion (92,95%) was achieved with 5,3 %m/m of catalyst and 0,93 %m/m of additive, after 60 minutes of reaction, at a molar ratio of methanol:oil 4:1.

Keywords: biodiesel, CaO, quicklime, alkaline salts, methanolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matriz energética mundial.....	3
Figura 2. Matriz energética do Brasil.....	4
Figura 3. Matérias-primas para o biodiesel brasileiro.....	7
Figura 4. Reação genérica de transesterificação de triglicerídeos, na qual R_n é a cadeia alquílica.....	8
Figura 5. Esquema representativo da sequência das reações de transesterificação de um triglicerídeo com um álcool.....	9
Figura 6. Reação catalítica entre reagentes A e B para formar o produto P.....	10
Figura 7. Reação genérica de saponificação.....	12
Figura 8. Decomposição térmica da dolomita obtendo os óxidos de cálcio e de magnésio.....	13
Figura 9. Formação do metóxido livre pela reação do hidróxido alcalino com metanol (a); formação do metil éster (b).....	16
Figura 10: Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por base.....	21
Figura 11: Sistema empregado na síntese do biodiesel.....	28
Figura 12: Espectros de IV das amostras da cal virgem <i>in natura</i> e da cal termicamente tratada.....	33
Figura 13: Difractogramas de raio-X da cal virgem <i>in natura</i> e da cal termicamente tratada.....	33
Figura 14: Imagens obtidas por MEV da cal virgem <i>in natura</i> (A) e da cal termicamente tratada (B).....	35
Figura 15: Análise da basicidade utilizando o indicador amarelo de metila: A – solução indicadora, AN – solução indicadora e cal <i>in natura</i> e AC – solução indicadora e cal termicamente tratada.....	36
Figura 16. Análise da basicidade utilizando o indicador verde de bromocero: V – solução indicadora, VN – solução indicadora e cal <i>in natura</i> e VC – solução indicadora e cal termicamente tratada.....	36
Figura 17. Análise da basicidade utilizando o indicador amarelo neutro: V – solução indicadora, VN – solução indicadora e cal <i>in natura</i> e VC – solução indicadora e cal termicamente tratada.....	37
Figura 18. Análise da basicidade utilizando o indicador azul de timol: A – solução indicadora, ATN – solução indicadora e cal <i>in natura</i> e ATC – solução indicadora e cal termicamente tratada.....	37
Figura 19. Análise da basicidade utilizando o indicador fenolftaleína: F – solução indicadora, FN – solução indicadora e cal <i>in natura</i> e FC – solução indicadora e cal termicamente tratada.....	37
Figura 20. Análise da basicidade utilizando o indicador 2,4-nitroanilina: D – solução indicadora, DN – solução indicadora e cal <i>in natura</i> e DC – solução indicadora e cal termicamente tratada.....	37
Figura 21. Análise da basicidade utilizando o indicador 4-nitroanilina: 4N – solução indicadora, 4NN – solução indicadora e cal <i>in natura</i> e 4NC – solução indicadora e cal termicamente tratada.....	38
Figura 22: Espectros de RMN H1 para o óleo de soja bruto (A) e o biodiesel (B).....	39
Figura 23: Conversão (%) de triglicerídeos em biodiesel usando a cal virgem <i>in natura</i> e a cal termicamente tratada, na presença ou ausência dos sais alcalinos.....	40
Figura 24: Gráfico de pareto dos efeitos padronizados.....	45

Figura 25: Gráfico de percentual de aditivo e de catalisador (codificados) e com os valores obtido no caminho de ascendência ao máximo. Tempo fixado em 60 °C (-1). Os pontos vermelhos indicam os novos experimentos.....	46
Figura 26: Gráfico de dispersão do catalisador versus aditivo do planejamento fatorial 2^3 com pontos central e os pontos axiais.....	47
Figura 27: Gráficos de superfície do catalisador (g), aditivo (g) e conversão (%) como resposta, em tempos diferentes: em 60 minutos (A); em 120 minutos (B0); e em 180 minutos (C).....	50
Figura 28: Gráfico de valores experimentais <i>versus</i> valores previstos pelo modelo do planejamento fatorial 2^3 com ponto central.....	53
Figura 29: Gráfico dos valores experimentais e preditos para a validação do modelo.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de pK_{BH} e coloração dos indicadores de Hammett.....	27
Tabela 2: Massas utilizadas, de cada aditivo, na síntese do biodiesel.....	28
Tabela 3: Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial 2^3 com ponto central.....	30
Tabela 4: Fases cristalinas identificadas por difração de raios X (DRX) nas amostras de cal virgem <i>in natura</i> e cal termicamente tratada.....	34
Tabela 5. Cores da solução indicadora de pK_a e coloração dos indicadores de Hammett.....	36
Tabela 6: Conversões (%) de triglicerídeos em biodiesel com cal virgem <i>in natura</i> e cal termicamente tratada, na presença e ausência dos aditivos.....	39
Tabela 7: Matriz do planejamento 2^3 com ponto central e resultados experimentais.....	41
Tabela 8: Análise de Variância.....	42
Tabela 9: Avaliação dos efeitos principais e das interações entre os fatores.....	43
Tabela 10: Valores codificados e reais dos percentuais de aditivo e de catalisador no caminho de ascendência ao máximo e as conversões obtidas.....	46
Tabela 11: Combinação dos níveis dos fatores estudados e respostas medidas do planejamento estrela	47
Tabela 12: Análise de variância do planejamento composto central.....	48
Tabela 13: Coeficientes codificados do planejamento composto central.....	49
Tabela 14: Valores experimentais e previstos de conversão (%) para a validação do modelo.....	53

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AGL – Ácidos graxos livres

ATR - Reflectância Total Atenuada

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

BSD – Backscattered Detector

CCD- Planejamento Composto Central

CDCl₃ – Clorofórmio deuterado

CG -DIC – Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama

CG-EM – Cromatografia Gasosa Com Detector de Espectrômetro De Massas

CLAE - Cromatografia Líquida De Alta Eficiência

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética

DRX – Difração de Raio-X

EDX - Dispersão de Energia

EMAG - Ésteres Metílicos De Ácidos Graxos

EN – Norma europeia

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

H₋ - Força Básica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MQEP - Média Quadrática Do Erro Puro

NBR – Norma Brasileira

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RSM – Superfície De Resposta

SQC - Soma Quadrática Da Curvatura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Produção de Biodiesel no Brasil.....	3
2.2. Matérias-primas para a produção de biodiesel.....	6
2.3. Síntese do biodiesel.....	8
2.4. Catalisadores empregados na síntese do biodiesel.....	10
2.4.1. Catalisadores homogêneos.....	11
2.4.2. Catalisadores heterogêneos.....	12
2.4.3. Óxido de cálcio como catalisador.....	13
2.4.4. Efeito de íons alcalinos na síntese do biodiesel.....	15
2.5. Técnicas Analíticas para quantificar a conversão dos triglicerídeos à biodiesel.....	17
2.5.1. Técnicas cromatográficas	17
2.5.2. Técnicas espectroscópicas.....	19
2.6. Adição de sais alcalinos para o aumento da eficiência de catalisadores.....	20
2.7. Planejamento fatorial.....	22
3. OBJETIVOS	24
3.1. Objetivo Geral	24
3.2. Objetivos Específicos.....	24
4. MATERIAIS MÉTODOS.....	25
4.1. Reagentes.....	25
4.2. Equipamento.....	25
4.3. Calcinação da cal virgem comercial.....	25
4.4. Caracterização da cal virgem <i>in natura</i> e da cal termicamente tratada.....	26
4.4.1. Análise por ATR-FTIR.....	26
4.4.2. Análise por difração de raio-X (DRX).....	26
4.4.3. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	26
4.4.4. Análise da força básica da cal virgem <i>in natura</i> e da cal termicamente tratada.....	26
4.5. Avaliação do efeito dos aditivos na síntese do biodiesel	27
4.6. Planejamento fatorial.....	29
4.6.1. Planejamento fatorial 2 ³ com ponto central.....	30
4.6.2. Caminho de ascendência ao máximo.....	31
4.6.3. Planejamento composto central.....	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1. Caracterização da cal virgem <i>in natura</i> e cal termicamente tratada.....	32
5.1.1. Análise por ATR-FTIR.....	32
5.1.2. Análises por DRX e MEV.....	33
5.1.3. Determinação da basicidade da cal virgem <i>in natura</i> e da cal termicamente tratada.....	35
5.2. Avaliação do efeito dos aditivos na síntese do biodiesel.....	38
5.3. Planejamento fatorial 2 ³	41
5.4. Caminho de ascendência ao máximo.....	45
5.5. Planejamento composto central.....	47
5.6. Superfície de resposta e validação do modelo.....	49
CONCLUSÕES.....	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	54

1. Introdução

A crescente preocupação ambiental, associada à necessidade de reduzir a dependência dos combustíveis fósseis, tem impulsionado a busca por fontes renováveis de energia. Dentre essas, o biodiesel tem se destacado como uma alternativa devido às suas características sustentáveis, biodegradabilidade e menor emissão de gases poluentes. O biodiesel, um combustível renovável obtido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, é composto majoritariamente por ésteres metílicos de ácidos graxos, que são produzidos pela reação de transesterificação de triglicerídeos com metanol, catalisada por um ácido ou uma base (SAHAR *et al.*, 2018).

Os catalisadores heterogêneos têm ganhado destaque na síntese do biodiesel por oferecerem vantagens como a facilidade de separação dos produtos, menor corrosão dos reatores e a reutilização em diversos ciclos de reação (KHAN *et al.*, 2019). Dentre esses catalisadores, a cal virgem, também conhecida como cal viva ou óxido de cálcio, tem se mostrado uma alternativa viável por sua ampla disponibilidade, baixo custo e elevada basicidade. No entanto, a eficiência catalítica da cal virgem ainda enfrenta limitações, como a sensibilidade à umidade e à presença de ácidos graxos livres nos óleos utilizados, fatores que podem comprometer sua reatividade (CHEN *et al.*, 2018).

Nesse contexto, o uso de sais de metais alcalinos como aditivos na catálise com a cal virgem surge como uma abordagem inovadora para superar em parte essas limitações e aumentar a eficiência do processo de transesterificação. Estudos recentes sugerem que certos sais podem atuar como promotores catalíticos, melhorando a conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos e aumentando a atividade catalítica da cal virgem (LIU *et al.*, 2007).

Além da natureza do catalisador, outros fatores operacionais podem desempenhar um papel importante na eficiência da reação e o controle desses fatores permite otimizar o rendimento do biodiesel, garantindo maior conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos (ZABETI *et al.*, 2022). A utilização de planejamento fatorial composto para o estudo dessas variáveis é uma alternativa para a análise sistemática e a otimização do processo (MONTGOMERY, 2017).

Embora a literatura apresente avanços no campo da catálise heterogênea, o uso combinado de cal virgem com os sais alcalinos na síntese de biodiesel ainda é um tema pouco explorado. Mais estudos são necessários para compreender as interações entre os aditivos e o

catalisador, assim como os mecanismos pelos quais essas substâncias influenciam na conversão dos triglicerídeos (ESIPOVICH *et al.*, 2014)

O presente trabalho tem como objetivo investigar a influência da adição de sais de metais alcalinos na conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos, utilizando a cal virgem como catalisador na síntese de biodiesel.

A relevância deste estudo reside no potencial de oferecer soluções para os desafios na produção de biodiesel como eficiência e os custos da produção. O uso de aditivos simples, como os sais alcalinos, pode representar uma inovação significativa na otimização dos processos industriais, alinhando-se aos princípios de sustentabilidade e economia de recursos (JAIN *et al.*, 2021).

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Produção de Biodiesel no Brasil

A disponibilidade de fontes energéticas e o impacto das alterações climáticas são os principais desafios que a sociedade contemporânea precisa superar. O aumento da população e a busca por melhor qualidade de vida têm provocado um aumento exponencial na necessidade de energia. O consumo de energia é crucial para garantir o progresso econômico global (DEGFIE *et al.*, 2019). As fontes de energia fóssil, como o petróleo, o carvão e o gás natural, têm sido as mais utilizadas no mundo (Figura 1).

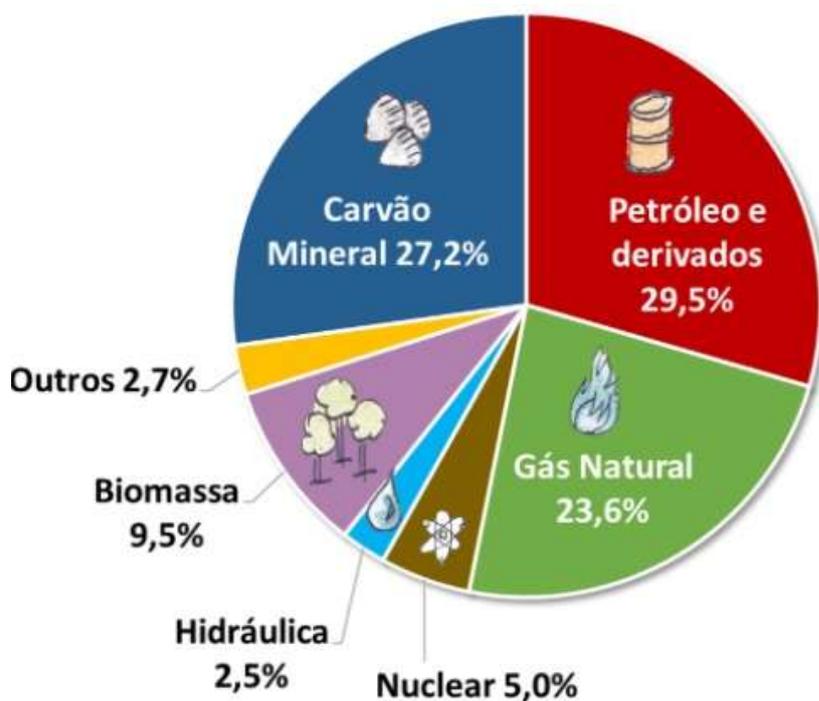


Figura 1. Matriz energética mundial.
Fonte: Empresa de Pesquisa Energética (EPE), 2022

Fontes de energia renováveis como solar, eólica e geotérmica, designadas como “Outros” (Figura 1), correspondem a apenas 2,7% da matriz energética mundial. Somando estas fontes à energia hidráulica e da biomassa, as renováveis totalizam aproximadamente 15% (EPE, 2022).

A matriz energética do Brasil é muito diferente da mundial, pois emprega mais fontes renováveis que no resto do mundo. Somando o uso da lenha, carvão vegetal, hidráulica, derivados de cana, eólica, solar e outras fontes renováveis, o consumo de energia renovável totaliza 47,4%, quase a metade da nossa matriz energética (Figura 2).

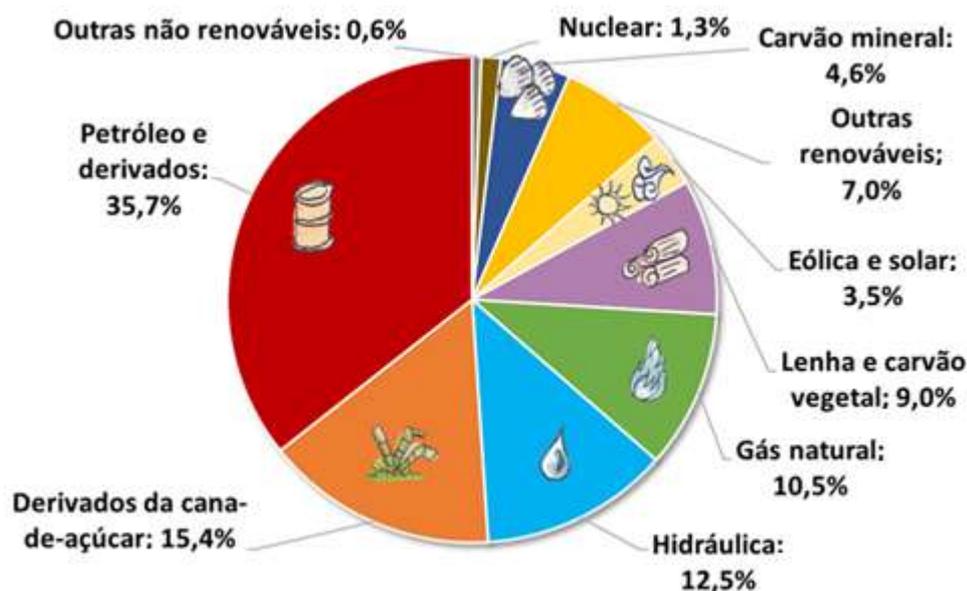


Figura 2. Matriz energética brasileira
 Fonte: Empresa de Pesquisa Energética (EPE), 2022

A queima de combustíveis fósseis apresenta múltiplos riscos para a saúde pública e problemas ambientais, incluindo consequências generalizadas e potencialmente irreversíveis para o aquecimento global. As formas típicas de energia renovável incluem eólica, hidroeletricidade, energia solar, biomassa e biocombustíveis. A contribuição de todos estes recursos é importante por razões econômicas e ambientais (DEGFIE *et al.*, 2019). As formas típicas de energia renovável são fundamentais para a transição global rumo a uma matriz energética mais sustentável e de menor impacto ambiental. Dentre as mais relevantes estão os biocombustíveis.

Os biocombustíveis, como o etanol e o biodiesel, são derivados de matérias orgânicas renováveis, como milho, cana-de-açúcar e oleaginosas. Eles são utilizados principalmente no setor de transportes, em substituição aos combustíveis fósseis. Embora sua utilização contribua na redução do acúmulo de gases de efeito estufa, é importante que sua produção seja realizada de forma sustentável, evitando a competição com a produção de alimentos e a degradação ambiental (FAO, 2020).

Essas formas de energia renovável são essenciais para a mitigação das mudanças climáticas e para a transição para uma economia de baixo carbono. A combinação dessas fontes pode garantir uma matriz energética mais equilibrada e resiliente, reduzindo a dependência dos combustíveis fósseis e seus impactos negativos no meio ambiente.

A produção mundial de biocombustíveis continua em expansão, impulsionada pela necessidade de fontes de energia mais sustentáveis e pela busca de alternativas aos combustíveis fósseis. Em 2023, o mercado global de biocombustíveis alcançou um crescimento significativo, com destaque para o aumento da produção de biodiesel e etanol, especialmente na América Latina e na Ásia (ARAÚJO e ARÚJO SOBRINHO, 2024). O Brasil se mantém como um dos principais produtores e exportadores mundiais de biocombustíveis, devido à sua vasta produção de etanol a partir da cana-de-açúcar e de biodiesel oriundo de oleaginosas.

O Brasil ocupa uma posição de destaque no cenário mundial da produção de biodiesel, sendo o segundo maior produtor, atrás apenas dos Estados Unidos. Esse crescimento tem sido impulsionado por políticas públicas de incentivo à produção de energias renováveis, como a obrigatoriedade da mistura de biodiesel no diesel, que atualmente está em 14% (B14), conforme a Resolução CNPE nº 8/2023 (BRASIL, 2024). A meta é que essa proporção aumente para 15% até 2025, conforme as diretrizes do RenovaBio, um programa que visa reduzir as emissões de gases de efeito estufa no setor de combustíveis (BRASIL, 2024). Esses avanços colocam o Brasil em uma posição estratégica na produção de energias limpas, com potencial para liderar a transição energética global.

A produção de biodiesel no Brasil tem se consolidado como uma das principais alternativas energéticas sustentáveis do país, integrando a matriz energética nacional de maneira crescente. Desde a implementação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) em 2004, o país estabeleceu diretrizes para a promoção do uso de biocombustíveis, incentivando a substituição gradual do diesel de origem fóssil por biodiesel. Esse programa possibilitou o desenvolvimento de uma cadeia produtiva robusta, utilizando principalmente óleos vegetais, como a soja, que é responsável por cerca de 70% da matéria-prima utilizada na produção de biodiesel no Brasil (CASTILHO *et al.*, 2021). Além da soja, outras fontes, como os óleos de palma/dendê, de milho, de algodão, de fritura usado entre outros, e a gordura bovina, graxa suína, óleo de vísceras de frango e óleo de peixe, também são empregadas, contribuindo para a diversificação da produção e a sustentabilidade do setor (SILVA *et al.*, 2023a).

A inserção do biodiesel no mercado brasileiro é uma história marcada por políticas públicas, avanços tecnológicos e desafios estruturais. O Brasil, com seu vasto potencial agrícola e energético, assumiu um papel de destaque no cenário mundial na produção de biocombustíveis. O PNPB, lançado em 2004, representou o início oficial da inserção do biodiesel na matriz energética do país. O objetivo principal era diversificar as fontes de energia, reduzir a

dependência de combustíveis fósseis e promover o desenvolvimento regional, especialmente entre pequenos agricultores (CAVALCANTE FILHO *et al.*, 2019)

O PNPB buscou diversificar a base produtiva e beneficiar pequenos produtores rurais, especialmente nas regiões Norte e Nordeste, promovendo inclusão social e geração de renda. No entanto, as dificuldades logísticas e os altos custos de produção de algumas dessas alternativas limitaram seu impacto no mercado (CAVALCANTE FILHO *et al.*, 2019).

Em termos ambientais, o uso de biodiesel é amplamente reconhecido como uma alternativa mais limpa ao diesel fóssil, uma vez que contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa. No entanto, é crucial que a produção de biodiesel seja feita de forma sustentável, evitando desmatamentos e a degradação do solo. O Brasil, com sua vasta biodiversidade e riquezas naturais, tem o potencial de liderar uma transição energética global mais verde, desde que consiga balancear o desenvolvimento econômico com a preservação ambiental (DUARTE *et al.*, 2022; CAVALCANTE FILHO *et al.*, 2019).

2.2. Matérias-primas para a produção do Biodiesel

O biodiesel possui propriedades vantajosas em termos ambientais e operacionais. Por ser biodegradável e menos tóxico que o diesel convencional, ele apresenta menor risco de contaminação ao solo e à água. Outro aspecto importante é que a produção de biodiesel pode ser feita a partir de diferentes matérias-primas renováveis, como soja, palma, girassol e até resíduos como óleos de fritura e gorduras animais. Essa flexibilidade na escolha de matérias-primas permite a diversificação da matriz energética e pode auxiliar no desenvolvimento econômico de regiões produtoras (COSTA e OLIVEIRA, 2022).

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos provenientes de óleos vegetais, óleos de microalgas ou de gorduras. Os óleos vegetais são constituídos principalmente por triglicerídeos que são ésteres formados a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) e glicerol. Além dos triglicerídeos, os óleos vegetais contêm quantidades significativas de ácidos graxos livres (derivados do processo de extração do óleo vegetal), fosfolipídios, esteróis e tocoferóis (RINALDI *et al.*, 2007).

Segundo Ramos e colaboradores (2017), no Brasil, as principais matérias-primas vegetais são provenientes dos óleos de soja, girassol, mamona, milho, caroço de algodão e colza (Figura 3). As gorduras são obtidas a partir da gordura bovina, suína e de aves. As

matérias-primas alternativas incluem óleos e gorduras de cozinha residuais (BARBOSA, 2020).

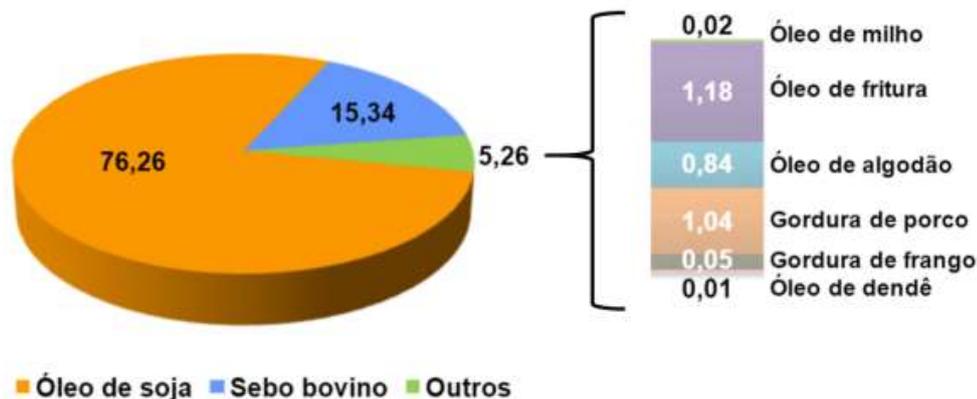


Figura 3: Matérias-primas para o biodiesel brasileiro

Fonte: Ramos *et al.*, 2017

*Os valores apresentados são em porcentagem %

No Brasil, o óleo de soja é a principal matéria-prima para a produção de biodiesel, representando cerca de 70% do total utilizado no processo produtivo (COSTA; OLIVEIRA, 2022). Isso se deve à abundância da soja no país, que é o maior produtor e exportador dessa *commodity*. Além do óleo de soja, outras oleaginosas como o dendê, o girassol e o algodão também são utilizados em menor escala, contribuindo para a diversificação da matriz de produção de biocombustíveis no Brasil (DUARTE *et al.*, 2022).

Outras matérias-primas que ganham relevância no cenário de produção de biodiesel são as gorduras animais e os óleos residuais. O aproveitamento de resíduos industriais e domésticos, como o óleo de cozinha usado, tem se mostrado uma alternativa viável e sustentável, reduzindo o impacto ambiental associado ao descarte inadequado desses materiais (LOPES *et al.*, 2022). No entanto, a disponibilidade e o custo dessas fontes de matéria-prima ainda limitam sua participação na matriz produtiva.

Além das fontes convencionais, a pesquisa em torno de matérias-primas alternativas, como as microalgas, tem mostrado potencial significativo para o futuro da produção de biodiesel. As microalgas apresentam alta produtividade de óleo por área cultivada e podem ser cultivadas em ambientes controlados, o que reduz o impacto sobre os ecossistemas naturais. No entanto, os custos de produção ainda são elevados, e a tecnologia de cultivo em larga escala ainda está em desenvolvimento (RINALDI *et al.*, 2007). Isso torna as microalgas uma solução promissora para

o futuro, mas que ainda requer avanços tecnológicos e redução de custos para se tornar viável economicamente.

A escolha das matérias-primas para a produção de biodiesel está diretamente relacionada às políticas de sustentabilidade e eficiência energética. A diversificação das fontes de matéria-prima é essencial para garantir a viabilidade de longo prazo do setor e reduzir os impactos ambientais associados à monocultura e ao uso intensivo de recursos naturais (DUARTE *et al.*, 2022).

2.3. Síntese do biodiesel

A síntese do biodiesel é realizada por meio de uma reação de transesterificação, no qual triglicerídeos presentes em óleos vegetais ou gorduras animais reagem com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol (metanólise) ou etanol (etanólise), na presença de um catalisador. Esse processo resulta na formação de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol como co-produto. A transesterificação é amplamente utilizada devido à sua simplicidade e eficiência, sendo considerada a principal rota industrial para a produção de biodiesel (RINALDI *et al.*, 2007; COSTA e OLIVEIRA, 2022).

Para que a reação ocorra é necessário o uso de um catalisador. Na reação de transesterificação, uma molécula de triglicerídeo reage com três moléculas de álcool obtendo uma mistura de ésteres e uma molécula de glicerol (Figura 4) (PEREIRA *et al.*, 2018).

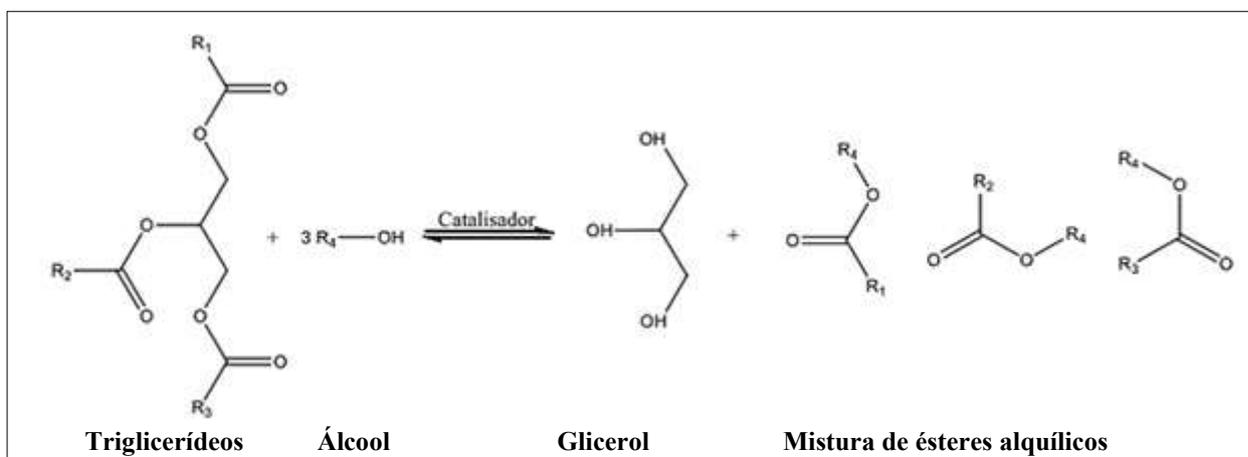


Figura 4. Reação genérica de transesterificação de triglicerídeos, na qual R_n é a cadeia alquílica
Fonte: LOPES *et al.* (2022).

As cadeias graxas podem variar em comprimento e grau de saturação, como os ácidos graxos saturados e insaturados, o que influencia as propriedades do biodiesel produzido. Durante o processo de transesterificação, essas cadeias são mantidas, mas passam a compor os ésteres formados, que constituem o biodiesel (RINALDI *et al.*, 2007).

Para favorecer a formação de produtos (glicerina e biodiesel), utiliza-se um excesso de álcool em relação à quantidade de triglicerídeos, uma vez que as reações de transesterificação são lentas e reversíveis. Esse excesso de álcool desloca o equilíbrio químico para o lado dos produtos, permitindo altas conversões (Figura 5). Embora a transesterificação possa ocorrer apenas pela mistura dos reagentes (álcool e triglicerídeos), o uso de catalisadores é essencial para acelerar a reação e atingir o equilíbrio químico rapidamente (COSTA e OLIVEIRA, 2022).

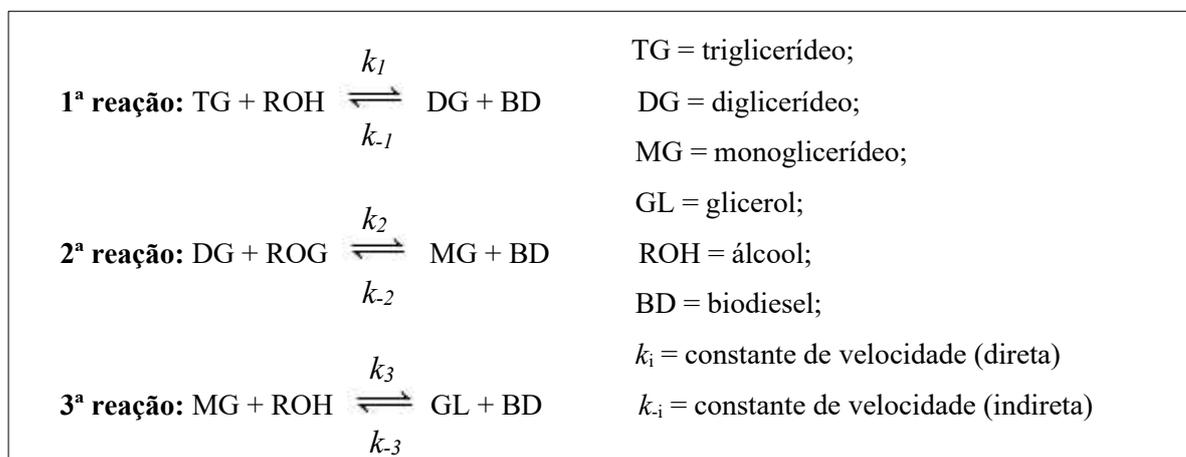


Figura 5: Esquema representativo da sequência das reações de transesterificação de um triglicerídeo com um álcool.

Fonte: TUBINO *et al.* (2016).

O álcool mais utilizado no processo de produção de biodiesel é o metanol. Nesse caso, o biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) (HOEKMAN *et al.*, 2012).

Para garantir a qualidade satisfatória, o biodiesel comercial deve atender a um conjunto rigoroso de especificações, como o teor de EMAG. Os EMAGs possuem características físicas mais semelhantes ao do combustível fóssil quando comparado ao biodiesel proveniente dos óleos vegetais puros e apresentam como vantagens a baixa toxicidade e a alta biodegradabilidade, uma vez que é um biocombustível livre de enxofre e de aromáticos (DIAS *et al.*, 2012a; REIS *et al.*, 2015).

A eficiência da reação de transesterificação está diretamente vinculada à utilização de um catalisador apropriado, o qual impacta a conversão dos triglicerídeos em biodiesel. No entanto, é necessário otimizar as condições reacionais, incluindo o tipo e a quantidade de catalisador, para inibir as reações paralelas, como a saponificação, que podem comprometer o rendimento da síntese (MENDONÇA, 2022). A conversão refere-se à proporção de triglicerídeos transformados em ésteres alquílicos, enquanto o rendimento é a quantidade de biodiesel efetivamente obtida após as etapas de purificação e secagem, sendo ambos parâmetros essenciais para a viabilidade econômica e técnica do processo (SEQUINEL, 2018).

2.4. Catalisadores empregados na síntese do biodiesel

Catálise é um processo no qual a taxa de uma reação é afetada pela adição de uma substância para diminuir a barreira da energia de ativação (E_a) (DIAS *et al.*, 2012b). De modo simples, um catalisador possui a finalidade de acelerar uma reação. Deste modo, permitem que as reações ocorram em taxas mais altas e em temperaturas mais baixas (GAIDE *et al.*, 2021). Uma reação catalítica pode ser descrita como um fenômeno cíclico no qual o catalisador participa e é recuperado em sua forma original no fim do ciclo (Figura 6) (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2017).



Figura 6: Reação catalítica entre reagentes A e B para formar o produto P.
Fonte: CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2017.

Os catalisadores utilizados na reação de transesterificação para produção de biodiesel podem ser de tipos diversos, como catalisadores básicos, ácidos, zeólitas, líquidos iônicos,

derivados de biomassa e enzimas (CHANGMAI *et al.*, 2020). Os catalisadores enzimáticos são interessantes por possuírem vantagem ambiental e especificidade de substrato, no entanto apresenta como principal desvantagem o alto custo das enzimas (THANGARAJ *et al.*, 2019; ROCHA, 2021).

Um catalisador químico pode ser classificado como homogêneo (ácidos ou bases inorgânicos) ou heterogêneos (ácidos e bases sólidos). A função desses catalisadores na produção de biodiesel é essencial para que o processo reacional ocorra de forma completa, mesmo que a reação exija uma quantidade significativa de energia e um procedimento de purificação complexo para se chegar ao produto purificado (THANGARAJ *et al.*, 2019).

A escolha do catalisador é um fator crucial na fabricação de biodiesel, pois pode influenciar de produção. A decisão sobre qual tipo de catalisador utilizar depende, em grande parte, do teor de ácidos graxos livres (AGL) nos óleos empregados como matéria-prima. O método tradicional para produzir biodiesel emprega catalisadores homogêneos (MANDARI e DEVARAI, 2022).

O processo de transesterificação, empregando o metanol e um catalisador homogêneo alcalino é amplamente utilizado para a obtenção de biodiesel (SÁNCHEZ-CANTÚ *et al.*, 2011). Segundo Fattah e colaboradores (2020) uma desvantagem significativa dos catalisadores homogêneos é a dificuldade de separá-los do meio e, conseqüentemente, a impossibilidade de reutilizá-los.

2.4.1. Catalisadores Homogêneos

O catalisador é misturado ao álcool e a mistura produzida é, em seguida, adicionado ao óleo. O produto resultante inclui ésteres (biodiesel) e glicerol bruto, os quais são separados por meios de decantação ou centrifugação. Para a remoção de impurezas do biodiesel são realizados múltiplos processos de lavagem com água acidulada, a fim de eliminar resíduos de sabão, catalisador e para neutralizar o combustível (PEREIRA *et al.*, 2018).

As principais limitações dos catalisadores homogêneos alcalinos se devem à presença de água e de AGL na matéria-prima, que acarretam reações de saponificação (Figura 7) (ROCHA, 2015). A água hidrolisa os ésteres formando AGL, enquanto sabões são formados quando o catalisador é consumido pelos AGL, gerando emulsões e dificultando o processo de separação das fases do biodiesel e da glicerina. A saponificação é evidente quando se utiliza um hidróxido

como catalisador, o que torna preferível a utilização de um metóxido alcalino, podendo encarecer o processo devido ao custo do metóxido (ROCHA, 2015).

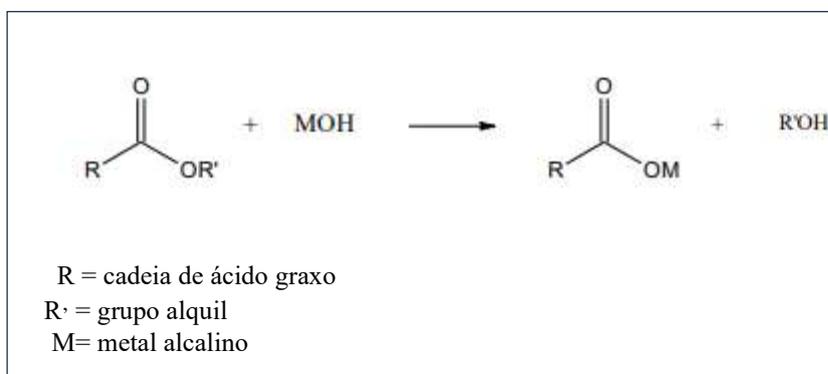


Figura 7: Reação genérica de saponificação
Fonte: ROCHA Jr., 2013

Os catalisadores homogêneos como, NaOH, KOH, CH₃ONa e CH₃OK, são comumente utilizados na produção de biodiesel, visto que promovem altas taxas de conversão se comparados aos demais catalisadores (ATADASHI *et al.*, 2013).

2.4.2. Catalisadores Heterogêneos

A metanólise via catálise heterogênea, na síntese do biodiesel, se dá em um sistema trifásico que envolve um sólido (o catalisador heterogêneo) e duas fases líquidas imiscíveis (óleo e metanol). Adicionalmente, reações secundárias, como a saponificação de glicerídeos e ésteres metílicos, bem como a neutralização de ácidos graxos livres pelo catalisador, podem ocorrer simultaneamente à metanólise (FATTAH *et al.*, 2020).

Os catalisadores heterogêneos apresentam algumas vantagens em comparação aos catalisadores homogêneos, tais como facilidade na separação do catalisador, possibilidade de reutilização, simplificação da purificação do produto, redução do consumo de energia e água, uma vez que não se faz necessária a lavagem para se retirar o catalisador, menores custos adicionais na purificação e recuperação do glicerol (ATADASHI *et al.*, 2013).

Dentre os catalisadores heterogêneos mais estudados, os derivados de cálcio são os mais promissores, pois apresentam menor custo, requerem condições de reação relativamente mais brandas, são menos tóxicos e apresentam baixa solubilidade em metanol (SÁNCHEZ-CANTÚ *et al.*, 2011).

Segundo Gaide e colaboradores (2021), o CaO e MgO são os catalisadores heterogêneos mais comuns usados para produzir biodiesel, uma vez que apresentam menor custo. Os autores estudaram a utilização da dolomita, mineral composto por carbonatos de cálcio e magnésio, para produzir biodiesel. A formação de MgO e CaO ocorreu pela decomposição da dolomita (Figura 8).

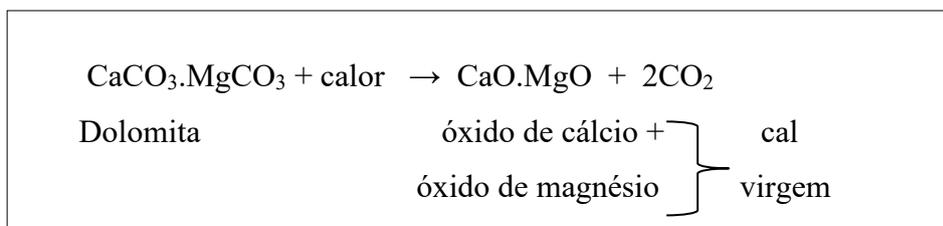


Figura 8: Decomposição térmica da dolomita obtendo os óxidos de cálcio e de magnésio
 Fonte: NIQUES, 2003

Liu e colaboradores (2007) investigaram a transesterificação de óleo de soja para a produção de biodiesel utilizando SrO como catalisador heterogêneo. Os autores investigaram separadamente os efeitos isolados da temperatura (55 a 70 °C) e do tempo de reação (5 a 30 minutos), razão molar de metanol:óleo (6:1 a 18:1) e da razão de massa de catalisador (0,5% a 3,0%). Os resultados indicaram uma conversão de óleo em biodiesel superior a 95% em temperaturas inferiores a 70 °C (65 °C) após 30 minutos de reação. Adicionalmente o SrO foi reutilizado em até 10 ciclos apresentando uma diminuição na conversão de apenas 1%.

2.4.3. Óxido de cálcio como catalisador

O óxido de cálcio (CaO), comercialmente chamado de cal virgem, é um sólido branco altamente reativo e básico, sendo amplamente utilizado em indústrias, na construção civil na preparação de argamassas, na metalurgia na produção de ferro. A cal também é utilizada na produção de hidróxido de cálcio que, na agricultura, é usado para diminuir a acidez do solo (EXPRESSO.ARQ, 2023).

Sánchez-Cantú e colaboradores (2011) investigaram a transesterificação do óleo de soja com metanol para a produção de biodiesel empregando a cal hidratada e o CaO, gerado por tratamento térmico, como catalisadores heterogêneos. Na temperatura de 60 °C, foi alcançada uma conversão de 100% do óleo em biodiesel tanto para cal hidratada (Ca(OH)₂) quanto para cal calcinada (CaO), no tempo de reação de 2 h, carga do catalisador de 3,6% m/m e proporção

volumétrica metanol:óleo de 0,17. Os autores observaram que a cal hidratada foi reutilizada duas vezes sem perda na conversão. No entanto, na terceira reutilização a conversão reduziu para 62%.

Sharma e colaboradores (2019) realizaram uma otimização e um estudo cinético do processo de transesterificação metílica de resíduos de óleo de cozinha de semente de algodão, assistida por micro-ondas, usando KOH e CaO como catalisadores. Os autores otimizaram o processo pela metodologia de superfície de resposta baseada no método de planejamento fatorial completo através dos parâmetros: proporção molar metanol:óleo para KOH (6,0, 8,0 e 10,0) e para CaO (8,0, 10,0 e 12,0), carga de catalisador (%m/m) para KOH (0,3, 0,5 e 0,7) e para CaO (0,5, 1,25 e 2,0) e tempo de reação (minutos) para KOH e CaO (6,0, 9,0 e 12,0). Os autores obtiveram a conversão máxima média de $96,55 \pm 0,23\%$ nas condições ótimas para KOH, sendo esta a razão molar metanol:óleo de 7:1, carga do catalisador de 0,65 %m/m e tempo de reação de 9,6 minutos. Com o CaO, foi obtida uma conversão máxima média de $90,41 \pm 0,02\%$ nas condições ótimas de metanol:óleo de 6:1, carga do catalisador de 1,33 %m/m e tempo de reação de 9,7 minutos. Os autores observaram que a conversão foi superior a 90%, utilizando o CaO por quatro ciclos.

Jitamnong e colaboradores (2019) desenvolveram um catalisador a partir de cascas de ovos de galinha (*Gallus domesticus*), em forma de pó, impregnado com bário, para a transesterificação do óleo de canola com metanol. O processo foi realizado sob aquecimento assistido por micro-ondas, a uma potência de 300 W, visando a formação de EMAG. Os autores observaram que, ao utilizar o catalisador Ba/CaO, a conversão à EMAGs aumentou para 94,33%, enquanto com o uso de CaO puro levou a uma conversão de 89,5%. Foi constatado que a partir do terceiro uso do catalisador houve uma diminuição na conversão do óleo em biodiesel para 90%, e ao utilizá-lo pela quarta vez a conversão reduziu para aproximadamente 84%.

Dawood e colaboradores (2018) realizaram uma síntese de ésteres metílicos por meio da reação de transesterificação utilizando óleo extraído de sementes de oleandro amarelo e óxido de magnésio como nanocatalisador heterogêneo. Os autores caracterizaram o catalisador por difração de raio-x, utilizando uma radiação de 40 kV e voltagem de corrente de 35 mA, e obtiveram sinais intensos em $36,86^\circ$, $42,82^\circ$, $61,16^\circ$, $74,51^\circ$ e $78,44^\circ$. A partir das microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão, foi possível observar que as nanopartículas de MgO foram encontradas em arranjo agregado, sendo identificada uma estrutura como flocos pentagonais e com tamanho cristalino médio na faixa de 70-90 nm. A análise elementar por espectroscopia de raios -x por dispersão de energia (EDX) mostrou que o catalisador sintetizado corresponde ao MgO.

Pandit e Fulekar (2019) realizaram a produção de biodiesel utilizando a biomassa da alga *Chlorella vulgaris*, empregando óxido de cálcio, derivado de resíduos de casca de ovo de galinha. Os autores realizaram a calcinação da casca do ovo moída por 4 horas, à 900 °C. O produto da calcinação foi caracterizado no Infravermelho médio em temperatura ambiente na faixa de 400-4000 cm^{-1} . Os picos característicos em 1.420 e 874,1 cm^{-1} foram atribuídos ao alongamento e flexão do C-O de CaCO_3 . Além disso, a banda de transmissão da placa em 3.642,3 cm^{-1} foi associada à vibração de alongamento O-H. Utilizando a espectroscopia EDX, a composição do catalisador produzido pela calcinação da casca do ovo consistiu principalmente em CaO (98,12 %m/m).

No mesmo trabalho, para caracterizar o tamanho e a forma do catalisador, Pandit e Fulekar (2019), realizaram análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde verificou-se que as nanopartículas de CaO foram unidas para formar agregados sendo identificado uma estrutura esférica com tamanho médio de partícula de $46,1 \pm 2,1$ nm. Os autores usaram adsorção Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para determinar a área superficial específica, o diâmetro médio dos poros e o volume dos poros do catalisador CaO, que foram de 15,73 m^2g^{-1} , 3 nm e 0,013 cc^2g^{-1} , respectivamente.

Kouzu e colaboradores (2006) realizaram um estudo de catalisadores de base sólida para produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja com metanol na presença de óxido de cálcio, hidróxido de cálcio ou carbonato de cálcio. Com um tempo de reação em 60 minutos foi obtida uma conversão de óleo em biodiesel de 93% para CaO, 12% para $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e 0% para CaCO_3 . Os autores investigaram a atividade catalítica desses catalisadores e observaram essa sequência $\text{CaO} > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaCO}_3$ (KOUZU *et al.*, 2006). A conversão a EMAG atingiu 93% em 1 h de reação para CaO, mas $\text{Ca}(\text{OH})_2$ levou maior tempo (3,5 h) para a mesma conversão. O CaCO_3 não produziu EMAG. Portanto é notável a importância de se obter CaO na cal virgem uma vez que é a espécie com maior atividade catalítica (KOUZU *et al.*, 2006).

2.4.4. Efeito de íons alcalinos na síntese do biodiesel

De acordo com Tubino e colaboradores (2016), os íons metóxidos liberados na dissociação do metóxido alcalino em metanol ou na reação de uma base com o metanol (Figura 9) são, a princípio, os responsáveis pelo efeito catalítico do metóxido de sódio. O íon metóxido age como um nucleófilo que ataca o carbono da carbonila do triglicerídeo, formando um intermediário tetraédrico com oxigênio negativo. Na formação da ligação dupla do carbono com

o oxigênio, um íon glicerato é eliminado. Este íon reage com uma molécula de metanol, restaurando o íon metóxido.

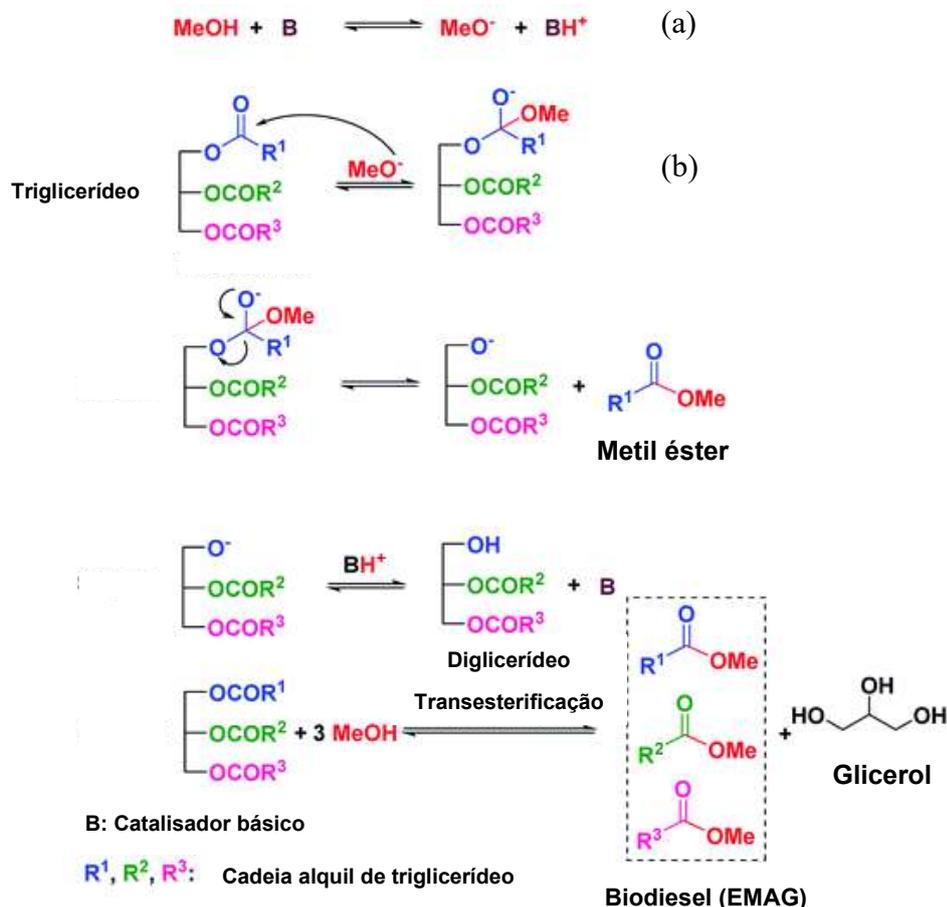


Figura 9: Formação do metóxido livre pela reação do hidróxido alcalino com metanol (a); formação do metil éster (b). Fonte: CHANGMAI *et al.*, 2020.

Há relatos na literatura que afirmam que, embora a catálise alcalina seja predominantemente governada pela ação do íon metóxido, os cátions metálicos (contra-íons) exercem alguma influência na velocidade da reação (TUBINO *et al.*, 2016).

Singh e colaboradores (2006) avaliaram os efeitos do catalisador alcalino no rendimento do biodiesel e na formação de sabão na metonólise do óleo de canola em diferentes concentrações de catalisador (0,10, 0,20 e 0,30 %molar), temperaturas de reação (40, 50 e 60 °C) e razões molares metano e óleo (3:1, 4:1, 5:1 e 6:1) por meio de um planejamento experimental de 4 fatores e 3 níveis. Os autores compararam quatro catalisadores na síntese do biodiesel: NaOH, KOH, CH₃OK e CH₃ONa e obtiveram resultados de conversão entre 53,24% e 94,27%. Os catalisadores à base de potássio deram as melhores conversões do que os catalisadores à base de sódio e os catalisadores de metóxido deram conversões mais elevadas do que os catalisadores de

hidróxido correspondentes. A maior conversão obtida foi de 94,27%, nas condições de concentração de catalisador de 0,30 %mol, temperatura de reação de 50 °C, razão molar metanol:óleo de 3:1 e CH₃OK.

Segundo Tubino e colaboradores (2016) a atividade catalítica dos catalisadores de potássio é mais elevada do que a dos catalisadores de sódio devido às interações eletrostáticas com o ânion metóxido. A energia de ativação para os pares de íons de potássio em comparação com os de sódio é menor, ocasionando no aumento da velocidade da reação.

2.5. Técnicas analíticas para quantificar a conversão dos triglicerídeos à biodiesel

A literatura relata diversas técnicas para quantificar o teor de ésteres em biodiesel, como cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG/ DIC) (KEERA *et al.*, 2018), cromatografia gasosa com detector espectrômetro de massas (CG/EM) (DAWOOD *et al.*, 2018), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (CARVALHO *et al.*, 2012), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (TORRES *et al.* 2020) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) (DAWOOD *et al.*, 2018).

2.5.1. Técnicas cromatográficas

A determinação dos EMAGs é a principal característica da análise físico-química que assegura a qualidade do biodiesel disponível no mercado. Para o controle de qualidade do produto, a quantificação do perfil dos ésteres metílicos é um parâmetro fundamental, sendo expressa como fração de massa em termos percentuais.

O total de EMAGs deve ultrapassar 96,5% e a sua quantificação segue as diretrizes da norma EN 14103 ou da ABNT NBR 15764. A EN 14103 é a norma europeia que estabelece os critérios para a determinação do total de EMAGs, enquanto a ABNT NBR 15764 é a norma brasileira. No Brasil, ambos os padrões são reconhecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) como métodos confiáveis para a análise total de EMAGs. Ambas as normas utilizam a cromatografia gasosa (CG) como técnica de análise, com detector de ionização em chama (DIC) e um tempo médio de cerca de 30 minutos para a realização de corrida cromatográfica (TERCINI *et al.*, 2018).

Os métodos descritos pelas normas ABNT NBR 15764 e pela EN 14103 especificam o teor total de EMAGs em biodiesel, o primeiro utilizando uma curva analítica com padrão externo

(dodecanato de metila e octadecanato de metila) e o segundo com padrão interno (nonadecanato de metila), e ambos se baseiam na cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (SILVA *et al.*, 2022).

Liu e colaboradores (2007) investigaram a transesterificação de óleo de soja para biodiesel usando SrO como um catalisador heterogêneo. Os autores estudaram os efeitos separados da temperatura de reação (55 a 70 °C), tempo de reação (5 a 30 min), razão molar de metanol para óleo (6:1 a 18:1), percentual mássico de catalisador (0,5% a 3,0%). Os autores determinaram o rendimento e a composição do biodiesel, utilizando um cromatógrafo a gás equipado com um detector de ionização de chama. O heptadecanoato de etila foi usado como padrão interno para determinar as quantidades de produtos e o rendimento de EMAG em relação à quantidade de carga do triglicerídeo é calculado pela Equação 1:

$$\text{Rendimento de biodiesel (\%)} = \frac{\text{Quantidade de biodiesel (mol)}}{3 \times \text{Quantidade de carga de triglicerídeo (mol)}} \times 100 \quad (\text{Equação 1}).$$

Marques e colaboradores (2010) avaliaram a utilização do oleato de etila como padrão interno na determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico proveniente de óleo de soja em conformidade com a norma europeia EN 14103 A metodologia empregada consistiu na cromatografia gasosa com detector de ionização de chama realizando análises nas condições experimentais: temperatura do forno de 220 °C, temperatura do detector de 250 °C, o gás H₂ como carreador e tempo de análise de 20 minutos, utilizando padrões dos ésteres metílicos de ácidos graxos que mais influenciam a composição do biodiesel obtido.

Sobrado e colaboradores (2016) realizaram um estudo onde compararam a CG-DIC e cromatografia gasosa com detector espectrômetro de massas de combustão (CG-EM-Combustão) para a determinação de ésteres metílicos de ácidos graxos em biodiesel. A análise de CG-DIC utilizou o heptadecanoato de metila (C17:0) como padrão interno e um tempo de análise de 35 minutos, e a mesma temperatura do forno que recomenda a norma EN 14103 (200 °C). Eles concluíram que ao comparar as duas técnicas, a CG-FID apresentou algumas limitações na seletividade dos padrões internos que a outra técnica não apresentou.

Dawood e colaboradores (2018) realizaram a síntese de ésteres metílicos por meio da transesterificação do óleo extraído das sementes de oleandro amarelo utilizando óxido de magnésio como nanocatalisador heterogêneo Para quantificar e caracterizar o perfil químico dos diferentes ésteres metílicos de ácidos graxos presentes na amostra de biodiesel sintetizado foi utilizada a cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa O gás hélio foi utilizado

como gás carreador e a temperatura de reação foi mantida em 300 °C durante 40 minutos. Os diversos ésteres metílicos presentes na amostra sintetizada foram identificados por meio da comparação dos tempos de retenção relativos confirmando-se os resultados com os padrões internos.

Silva e colaboradores (2022) realizam um estudo onde desenvolveram um método cromatográfico com detector de ionização de chama para determinar o teor total individual de cada éster presente no biodiesel, uma vez que os métodos oficiais, EN 14103:2011 e ABNT 15764:2015, não possibilitam a determinação das concentrações individuais de cada éster que o biodiesel possuía. Os autores programaram a temperatura do forno com rampa de aquecimento (iniciando a 60 °C e terminando com 250 °C), temperatura do detector de 250 °C e gás hélio como gás de arraste. Segundo os autores, o método proposto permitiu determinar a concentração de cada éster e o teor de éster total em amostras de biodiesel com precisão.

2.5.2. Técnicas espectroscópicas

A técnica de análise Cromatografia Gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC), embora bastante utilizada, apresenta algumas desvantagens tais como o alto consumo de gases de alta qualidade e longos tempos de análise. Além disso, os padrões apresentam alto custo, são de difícil aquisição e precisam ser armazenados em baixas temperaturas, pois alguns deles apresentam baixa estabilidade. O padrão (S)-(-)-1,2,4-butanotriol, por exemplo, recomendado pela norma ASTM D 6584 deve ser armazenado em temperatura abaixo de 4 °C. Embora as técnicas cromatográficas permitam a determinação simultânea de diversos constituintes no biodiesel e apresente alta confiabilidade, estes inconvenientes impulsionam o interesse por técnicas alternativas para a determinação da conversão dos triglicerídeos à EMAG na síntese do biodiesel.

A espectroscopia de ressonância magnética de hidrogênio 1 (RMN ¹H) possibilita a determinação da pureza e da composição de compostos orgânicos. Esta técnica é muito utilizada em pesquisas na área da química orgânica, sendo empregada na análise de alimentos, petróleo, ciência de materiais, entre outras (FRÓS, 2019). Quando comparada à CG-DIC, a RMN ¹H é uma alternativa para laboratórios que já possuem um espectrômetro instalado e em operação para análises de rotina.

Gelbard e colaboradores (1995) realizaram uma investigação sobre a técnica de RMN ¹H com o objetivo de quantificar diretamente os ésteres metílicos na mistura reacional para a síntese

de biodiesel e, posteriormente, avaliar a conversão da reação. Os autores empregaram um espectrômetro RMN ^1H operando a 200 MHz utilizando clorofórmio CDCl_3 como solvente e determinaram as conversões à ésteres metílicos.

Knothe (2000) estudou o monitoramento da reação de transesterificação para a formação de ésteres metílicos a partir do óleo de soja. Para isso foi utilizada a espectroscopia de RMN ^1H em um aparelho operando a 400 MHz também com CDCl_3 como solvente. O monitoramento se baseia na intensidade dos sinais dos prótons αCH_2 glicerídicos e dos prótons da metoxila do éster metílico produzido.

Ruschel e colaboradores (2016) aplicaram o planejamento experimental de Doehlert para otimizar o processo de transesterificação em duas etapas na produção de biodiesel metílico, a partir do óleo de soja iniciando com uma catálise básica seguida por uma catálise ácida. Os valores de conversão foram calculados utilizando dados obtidos em espectros de RMN ^1H operando a 400 MHz com clorofórmio CDCl_3 como solvente.

Dawood e colaboradores (2018) realizaram uma síntese de ésteres metílicos através da transesterificação a partir do óleo de sementes de oleandro amarelo, utilizando óxido de magnésio como nanocatalisador heterogêneo. Os autores utilizaram RMN ^1H para quantificar e determinar os grupamentos estruturais dos ésteres metílicos. O espectro de RMN de ^1H (300 MHz) foi registrado com duração de pulso de 30° , atraso de reciclagem de 1,0 s e 8 varreduras.

Pandit e Fulekar (2019) realizaram a produção do biodiesel metílico a partir da biomassa da alga *Chlorella vulgaris*, usando como catalisador o óxido de cálcio (CaO) preparado partir de resíduos de casca de ovo de galinha. O EMAG foi quantificado por RMN ^1H e o CDCl_3 foi usado como solvente. O espectro de RMN foi registrado com duração de pulso de 48, atraso de ciclo de 1,30s e 16 varreduras. A porcentagem de conversão do éster metílico foi calculada de acordo com Knothe (2000).

2.6. Adição de sais alcalinos para o aumento da eficiência de catalisadores

Esipovich e colaboradores (2014) conduziram uma pesquisa sobre a influência de sais de potássio (KCl, KF, KI, KBr e KNO_3) na transesterificação do óleo de soja com o CaO. Empregando as condições de razão molar metanol:óleo de 9:1 e temperatura de 60°C , notou-se que a maioria dos aditivos aumentaram a conversão em comparação à síntese realizada apenas com o CaO (85%). O catalisador com o KF apresentou a menor conversão (84%), enquanto nas

reações com KCl e KBr, resultaram em conversões de 98%. Os autores propuseram um mecanismo (Figura 10) em que os sítios ativos presentes no CaO podem interagir com uma pequena quantidade de água, levando a um aumento da atividade catalítica e à formação de espécies ativas de -OH. A presença destas espécies ocasiona na formação de ânions metóxido, acarretando no aumento da conversão de transesterificação. Contudo o efeito dos sais alcalinos neste mecanismo não foi elucidado pelos autores.

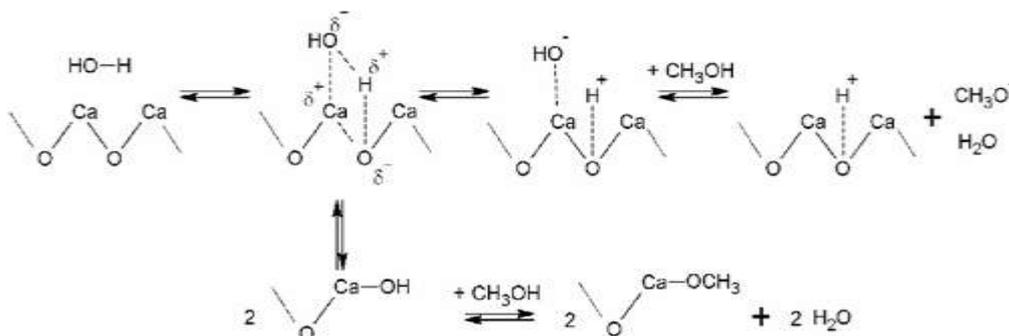


Figura 10: Mecanismo da reação de formação do íon metóxido na presença do CaO.
Fonte: ESIPOVICH *et al.*, 2014

Campos (2017) investigou os efeitos da adição de sais alcalinos na metanólise do óleo de soja catalisada com o KOH, monitorando a síntese de biodiesel sob diferentes temperaturas e velocidades de agitação. Foram utilizados os sais CH₃CO₂K, CH₃CO₂Na, KI, KBr, KCl e NaCl como aditivos, buscando elucidar os efeitos dos cátions metálicos desses aditivos. Segundo Campos (2017), as variações de energia livre resultantes das interações dos cátions Na⁺ e K⁺ (produzidas pela dissociação dos pares iônicos) com o íon metóxido e com o estado de transição resultam em menor energia de ativação ao se empregar catalisadores contendo o íon K⁺ fazendo com que as reações sejam mais rápidas. Foi verificado que, ao comparar os dois cátions, o íon K⁺ é mais eficiente devido a maior energia livre de Gibbs associada ao par iônico CH₃OK, requerendo menor energia para atingir o estado de transição.

Tubino e colaboradores (2016) investigaram a cinética da metanólise do óleo de soja empregando o NaOCH₃, KOCH₃, NaOH e KOH. Os autores notaram que a reação se ajusta de forma mais adequada a um modelo de cinética de zero ordem, sugerindo uma catálise heterogênea, o que foi justificado pelo fato de o sistema estudado ser heterogêneo devido à imiscibilidade do metanol no óleo de soja. Os autores concluíram que os catalisadores à base de potássio apresentaram maior atividade em comparação aos de sódio, enquanto os metóxidos

mostraram-se mais eficientes que os hidróxidos em quase todas as temperaturas avaliadas. Esse comportamento, segundo os autores, pode estar associado ao mecanismo que envolve pares iônicos de metóxido alcalino (K^+OCH_3 ou Na^+OCH_3) após a dissolução dos catalisadores.

2.7. Planejamento fatorial

O planejamento fatorial (DoE) é uma sucessão de experimentos cuidadosamente planejados e realizados de forma estratégica com o objetivo de coletar informações sobre o efeito de múltiplos parâmetros em uma resposta de interesse, por exemplo, a conversão em uma reação química.

Conforme mencionado por Montgomery (2017), um experimento fatorial, com K fatores (variáveis), é caracterizado por níveis (valores selecionados como ponto de referência), em que os níveis são identificados como alto (+) e baixo (-). Com frequência são observados planejamentos experimentais com mais de três fatores. Estas variáveis de resposta estão associadas aos fatores de controle, que, quando modificados, têm vários efeitos nas variáveis. Por exemplo, um planejamento fatorial do tipo 2^k tem dois níveis e vários fatores. O número 2 e a letra "k" são suas representações.

Liu e colaboradores (2007) realizaram um estudo sobre a transesterificação de óleo de soja para a produção de biodiesel utilizando SrO como um catalisador heterogêneo. Os autores obtiveram resultados que indicaram que uma temperatura de 65 °C propiciou rendimentos superiores alcançados em um tempo de 25 minutos. Na otimização do planejamento, os autores notaram que a razão molar 15:1 foi adequada para obter conversões superiores a 90% em 10 minutos. Por outro lado, a razão molar 6:1, normalmente empregada na catálise homogênea apresentou uma conversão de cerca de 5% em 10 minutos.

Jitjamnong e colaboradores (2019) produziram biodiesel a partir da transesterificação do óleo de canola com metanol sob aquecimento assistido por micro-ondas (300 W) com o uso de um catalisador preparado a partir de cascas de ovos de galinha (*Gallus domesticus*) em pó e o impregnaram com bário. Os autores estudaram as variáveis que afetam a produção de EMAG, razão metanol:óleo (9:1 a 18:1), carga mássica de catalisador (1 – 5% m/m) e reutilização (1 a 4 vezes). Foi observado que as condições ótimas para obter o rendimento máximo de 94% foram a temperatura de reação de 65 °C, razão metanol:óleo de 9:1, carga mássica de catalisador 3%, tempo de irradiação do micro-ondas de 2 minutos.

Pandit e Fulekar (2019) realizaram a transesterificação da biomassa da alga *Chlorella vulgaris*, utilizando como catalisador o óxido de cálcio, obtido a partir de resíduos de casca de ovo de galinha. Os autores estudaram as condições de reação de transesterificação usando metodologia de superfície de resposta (RSM) com base no planejamento composto central (CCD). Para tal, os autores investigaram as variáveis tempo de reação (2, 3 e 4 h), concentração de catalisador (0,5, 1,25 e 2,0 %m/m) e velocidade de agitação (100, 150 e 200 rpm). Notou-se que as variáveis e suas interações foram significativas. As condições ótimas foram temperatura de 70 °C, razão metanol: biomassa seca de 10:1, carga de catalisador de 1,39 %m/m, tempo de reação de 3 h e velocidade de agitação de 140 rpm, resultando em rendimento de biodiesel de 92,03%.

Silva e colaboradores (2021) analisaram a produção de biodiesel de óleo de palma em diferentes condições. O biodiesel foi produzido pela metanólise com NaOH, a 1 %m/m. As variáveis investigadas foram razão molar metanol:óleo (3:1, 4:1, 6:1 e 8:1), temperatura de reação (45, 52 e 60 °C) e tempo de reação (40, 60 e 80 minutos). Todas as três variáveis estudadas e as interações razão molar*temperatura e a temperatura* tempo tiveram um efeito significativo sobre a rendimento do biodiesel. Para a produção de biodiesel de óleo de palma, o maior rendimento foi de 93%, obtido na razão molar metanol:óleo de 3:1, 52 °C e 60 minutos.

Nascimento e colaboradores (2009) realizam a produção de biodiesel metílico a partir da transesterificação do óleo de coco babaçu, com aquecimento por micro-ondas. Para a otimização, utilizaram um planejamento fatorial com 4 pontos centrais e com 6 pontos axiais no qual se variou o tempo de irradiação (26,4, 40, 60, 80 e 93,6 s), concentração de KOH (0,66, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,34 %m/m) e razão molar óleo:metanol (1:3,6, 1:5, 1:7, 1:9 e 1:10,4). Os autores constataram que a metodologia analisada resultou em uma diminuição do tempo de reação ao empregar o micro-ondas, obtendo rendimentos de ésteres superiores a 90% em tempos de irradiação inferiores a 30 segundos. Em contraste ao aquecimento convencional, a reação demandou 5 minutos para obter os produtos. As condições experimentais ótimas foram razão molar óleo:metanol 1:7, concentração de KOH de 2,34% m/m, tempo de irradiação de 60 segundos, obtendo-se um rendimento de 99,07%.

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

Investigar a influência da adição de sais de metais alcalinos na conversão de triglicerídeos à ésteres metílicos na síntese de biodiesel catalisada pela cal virgem comercial e os efeitos do tempo de reação, percentual de aditivo e percentual de catalisador na conversão.

3.2. Objetivos Específicos

- Estudar o efeito dos aditivos $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, NaCl e KCl na catálise da metanólise dos triglicerídeos com a cal virgem *in natural* e a cal termicamente tratada.
- Investigar o efeito das variáveis tempo de reação, percentual de aditivo e percentual de catalisador na conversão de triglicerídeos à ésteres metílicos na síntese do biodiesel empregando um planejamento fatorial.

4. Metodologia

4.1. Reagentes

- Cal virgem comercial (óxidos de cálcio e magnésio) (Itabira®, Espírito Santo, Brasil);
- Óleo de soja comercial Soya®;
- Álcool metílico P.A. 99,9% m/m (PROQUÍMICOS®, Rio de Janeiro, Brasil);
- Acetato de potássio 99,0% m/m (SIGMA-ALDRICH®, Missouri, EUA);
- Acetato de sódio anidro 99,0% m/m (Vetec®, Rio de Janeiro, Brasil);
- Cloreto de sódio 99,7% m/m (J.T.Baker®, San Pedro Xalostoc, México);
- Cloreto de potássio P.A. 99% m/m (Vetec®, Rio de Janeiro, Brasil);
- Resina Amberlite® B10-Dry;
- Água Destilada

4.2. Equipamentos

- Bomba de vácuo;
- Balança Analítica ($\pm 0,0001$ g), Shimadzu® modelo ATX224R, Brasil;
- Placa de aquecimento com agitação, IKA® modelo C-MAG HS 7;
- Mufla, Quimis®, modelo Q318S24, São Paulo – Brasil;
- Difratorômetro de Raio-X, Rigaku® modelo MiniFlex II, Noida, Índia;
- Espectrômetro de RMN ^1H , Bruker®, modelo AVANCE-500, Reino Unido;
- Microscópio eletrônico de varredura, Thermo Fisher Scientific®, modelo Phenom ProX Desktop SEM, EUA;
- Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier usando o modo Attenuated Total Reflectance (ATR), Bruker®, modelo Vertex 70v, Alemanha.

4.3. Tratamento térmico da cal virgem comercial

A cal virgem comercial utilizada apresentou um aspecto de um pó branco e compacto. Conforme a descrição no rótulo do produto, é composta por óxido de cálcio e óxido de magnésio. E estes óxidos absorvem umidade e gás carbônico do ar atmosférico, produzindo hidróxidos e carbonatos metálicos, de modo que o material pode conter, em sua composição, quantidades

significativas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 e MgCO_3 . Portanto, o tratamento térmico foi realizado a fim de retirar a umidade e esses compostos que possam estar adsorvidos na cal.

Inicialmente, o produto comercial foi macerado e uma porção do material foi termicamente tratado em mufla, a 600 °C durante 4 horas, conforme descrito na literatura (GHANEI *et al.*, 2013). O material foi resfriado e armazenado em dessecador contendo sílica gel como dessecante.

4.4. Caracterização da cal virgem *in natura* e da cal termicamente tratada

4.4.1. Análise por ATR-FTIR

Amostras da cal virgem *in natura* e da cal termicamente tratada foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando o modo reflectância total atenuada (ATR), na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos e processados com o auxílio do *software* Opus, versão 6.5.

4.4.2. Análise por difração de raio-X (DRX)

Amostras da cal virgem *in natura* e da cal termicamente tratada foram analisadas em difratômetro de raio-X (DRX), utilizando radiação Cu-K α ($\lambda=1,54\text{\AA}$). O difratômetro empregado é equipado com um filtro de Ni e operou a 30 kV e 15 mA. A varredura foi realizada de 5 a 45 graus dois-teta (2θ), com intervalos de aquisição de 0,02° e tempo de aquisição de 2 segundos.

4.4.3. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise por MEV foi realizada com voltagem de aceleração de 15 kV e detector BSD (Backscattered Detector), que detecta elétrons retroespalhados.

4.4.4. Análise da força básica da cal virgem *in natura* e da cal termicamente tratada

A investigação qualitativa da basicidade da cal virgem *in natura* e da cal termicamente tratada foi realizada pelo método ácido-base de Hammett (SILVA *et al.*, 2023b). Esse ensaio é utilizado para a verificar a presença ou não de sítios catalíticos ativos pela mudança da cor da

solução com o catalisador na presença de indicadores ácido-base. Se a cor do indicador se alterar na presença do catalisador é um indicativo que há sítios básicos mais fortes que o ácido conjugado do indicador. Se a cor do indicador não se alterar, pode-se inferir que a basicidade da superfície do catalisador é igual ou inferior ao pKa do ácido conjugado do indicador. A investigação da basicidade de um catalisador heterogêneo é de grande importância, pois este é essencial para a catálise durante as reações (FRAILE *et al.*, 2009; YOOSUK *et al.*, 2010).

Pesou-se 25 mg das amostras de cal virgem *in natura* e de cal termicamente tratada em microtubos e, após, adicionou-se 1 mL de solução metanólica do indicador 0,1% m/v (Tabela 1) (FRAILE *et al.*, 2009; SILVA, 2013). A mistura foi agitada em um vórtex por 1 minuto. Após, 24 horas de repouso a coloração foi observada e comparada com a solução do indicador sem a adição da cal. Comumente, esse tipo de análise é realizado com os indicadores dissolvidos em solventes não polares. Entretanto, o metanol foi utilizado para fornecer uma avaliação mais compatível da basicidade nas condições de transesterificação (YOOSUK *et al.*, 2010).

Tabela 1. Valores de pK_{BH} e coloração dos indicadores de Hammett

Indicador	pK _{BH} *	Coloração em meio ácido	Coloração em meio básico
amarelo de dimetila	3,3	Rosa	Amarelado
verde de bromocresol	4,7	amarelo/laranja	Azul
vermelho neutro	6,8	Vermelho	Amarelo
azul de timol	8,8	vermelho/amarelo	amarelo/azul
fenolftaleína	9,8	Incolor	Vermelho
2,4-dinitroanilina	15,0	Amarelo	Vermelho
4-nitroanilina	18,4	Amarelo	Laranja

* Nas publicações citadas, utiliza-se a notação pK_{BH} em lugar de pK_a.

4.5. Avaliação do efeito dos aditivos na síntese do biodiesel

Em um balão de fundo redondo de 250 mL, acoplado a um condensador de bolas, foram adicionados 45,0 g de óleo de soja. O sistema foi aquecido em placa de aquecimento até a temperatura de 60 °C. Em béqueres separados, pesou-se 1,6 g de cal *in natura* e massa suficiente para 3,0 mmol das substâncias a serem empregadas como aditivos (CH₃CO₂K, CH₃CO₂Na, NaCl e KCl) (Tabela 2).

Tabela 2: Massas dos aditivos utilizados na síntese do biodiesel

Aditivo	Massa (g)
CH ₃ CO ₂ K	0,30
CH ₃ CO ₂ Na	0,25
NaCl	0,18
KCl	0,23

Em seguida, adicionou-se 9,0 mL de metanol, para dissolver o aditivo e a solução produzida foi adicionada à cal virgem *in natura*. A razão molar metanol:óleo, portanto, ficou fixada em 4:1. A mistura produzida foi transferida para o balão contendo o óleo vegetal. Um termômetro foi utilizado para monitorar a temperatura da reação (60 °C) (Figura 11). A mistura reacional foi mantida sob agitação de 900 rpm, por 120 min. O mesmo procedimento foi empregado na síntese do biodiesel com a cal termicamente tratada.

O efeito isolado da cal virgem *in natura* e da cal termicamente tratada foi avaliado realizando a síntese dos biodieseis sem os aditivos. Semelhantemente, o efeito isolado dos aditivos foi avaliado realizando a síntese do biodiesel sem a cal virgem (catalisador). Todas as sínteses foram realizadas em triplicata.



Figura 11: Sistema empregado na síntese do biodiesel
Fonte: própria autora, 2025

Após a reação, a mistura reacional foi transferida para um béquer para a separação de fases por 15 horas. A separação de fases não foi realizada em funil de separação devido à dificuldade de escoamento dos líquidos no funil de separação. A fase do biodiesel foi filtrada em uma coluna com resina Ambertile™ BD10-DRY para a purificação do produto.

Os espectros de RMN ¹H foram dos biodieseis obtidos em espectrômetro Bruker AVANCE-500, usando frequência de 500 MHz, após dissolver os biodieseis em clorofórmio deuterado (CDCl₃). Os espectros foram processados no *software* TopSpin (versão 4.3.0). O cálculo da conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos foi realizado utilizando a Equação 2

$$C(\%) = \frac{2I_{EM}}{3I_{\alpha-CH_2}} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: $C(\%)$ é a conversão percentual dos triglicerídeos aos correspondentes ésteres metílicos; I_{EM} é o valor de integração dos prótons metílicos (um singlete forte, em δ 3,66 ppm); e $I_{\alpha-CH_2}$ é o valor da integração dos prótons metilênicos (um triplete em $\delta = 2,33$ ppm). Os fatores 2 e 3 derivam do fato de que o carbono metilênico possui dois prótons e o carbono metílico apresenta três prótons.

4.6. Planejamento fatorial

O planejamento fatorial foi realizado em três etapas, conforme as descrições a seguir.

Inicialmente, foi conduzido um planejamento fatorial completo 2^3 , com três variáveis independentes: tempo de reação, percentual de catalisador e percentual de aditivo, cada uma em dois níveis codificados (-1 e +1), com três repetições no ponto central. Esse planejamento permitiu identificar os efeitos principais e interações entre as variáveis na conversão da reação.

Em uma segunda etapa, com base na avaliação da curvatura do modelo e no ponto que apresentou maior conversão no fatorial, foi conduzido um caminho de ascendência ao máximo, no qual os níveis das variáveis foram alterados progressivamente em proporções definidas pelos efeitos principais estimados. Essa etapa visou explorar a direção de maior crescimento da resposta.

Na terceira etapa, ao constatar que a conversão atingiu um máximo local e passou a decrescer, esse ponto foi adotado como novo ponto central para a aplicação de um planejamento composto central.

Superfícies de resposta foram geradas, utilizando-se o *software* Minitab® (2022), para uma avaliação adicional no modelo de previsão e 12 novos experimentos de combinações diferentes foram realizados para a validação externa do modelo, empregando condições de síntese dentro dos limites de variação investigados.

4.6.1. Planejamento fatorial 2³ com ponto central

Foi investigado o efeito do tempo de reação (60 e 180 min), percentual de aditivo (0,17 e 0,93 %m/m) e percentual de catalisador (1,7 e 5,3 %m/m) na conversão dos triglicérides à ésteres metílicos. Os percentuais foram calculados a partir das massas utilizadas de aditivo ou de catalisador e de massa de óleo utilizada (45,0 g).

Nesta etapa, o acetato de sódio foi utilizado como aditivo, considerando a conversão observada em comparação aos demais aditivos. Além disso, o estudo foi realizado empregado a cal virgem *in natura*, tendo em vista que sua utilização pode implicar na eliminação de uma etapa no processo, o tratamento térmico, garantindo maior simplicidade e economia energética. O planejamento fatorial foi realizado com 3 fatores, dois níveis e três réplicas do ponto central (Tabela 3). A ordem de realização dos experimentos foi aleatorizada.

Tabela 3: Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial 2³ com ponto central

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Tempo de reação (min)	60	120	180
Percentual de aditivo (%m/m)	0,17	0,55	0,93
Percentual de catalisador (%m/m)	1,7	3,5	5,3

Os dados obtidos foram processados no programa estatístico MiniTab® (2022), para a análise de variância (ANOVA) e determinação dos efeitos principais e interações dos fatores, utilizando um intervalo de confiança de 95%. Um modelo de predição da conversão com variáveis reais (não codificadas) foi construído utilizando os efeitos e interações significativas, conforme Equação 3.

$$C(\%)_{prev} = b_0 + b_1 \text{tempo} + b_2 \text{aditivo} + b_3 \text{catalisador} + b_4 \text{tempo} * \text{aditivo} + b_5 \text{tempo} * \text{catalisador} + b_6 \text{catalisador} * \text{aditivo} + b_7 \text{tempo} * \text{aditivo} * \text{catalisador}$$

(Equação 3)

onde: $C(\%)_{prev}$ é a conversão percentual prevista pelo modelo de regressão; b_0 é o coeficiente linear do modelo; b_1, b_2, \dots, b_7 são os coeficientes dos efeitos e interações; *tempo* é o tempo de reação, em minutos; *aditivo* é o percentual de aditivo, em g/100g; *catalisador* é o percentual de catalisador, em g/100g; *tempo*aditivo* é a interação do tempo de reação com o percentual de aditivo; *tempo*catalisador* é a interação entre o tempo de reação e o catalisador; *catalisador*aditivo* é a interação entre o catalisador e o aditivo; *tempo*aditivo*catalisador* é a interação entre as três variáveis independentes.

4.6.2. Caminho de ascendência ao máximo

Inicialmente foi realizado o teste de curvatura do modelo para verificar se o resultado máximo está em uma parábola ou concavidade (BREITKRITZ *et al.*, 2014). Para tal, empregou-se a Equação 4 para calcular a soma quadrática da curvatura (SQC) e comparar o valor obtido com a média quadrática do erro puro (MQEP). Não havendo curvatura ($SQC < MQEP$), foi utilizado o caminho de ascendência ao máximo.

$$SQC = \frac{n_F \times n_C \times (\bar{y}_F - \bar{y}_C)^2}{n_F + n_C} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde: n_F é o número de experimentos no planejamento fatorial (exceto ponto central), n_C é o número de réplicas no ponto central, \bar{y}_F é a média das respostas no planejamento fatorial (exceto ponto central) e \bar{y}_C é a média das respostas no ponto central.

Neste estudo, fixou-se o tempo de 60 minutos visando um processo de síntese mais rápido. Para determinar a direção de melhoria, as variáveis foram alteradas de acordo com os coeficientes dos fatores estimados no modelo linear, fazendo-se a razão do coeficiente maior sobre o coeficiente menor (Equação 5) (PEREIRA FILHO, 2024).

$$\text{razão} = \frac{b_{maior}}{b_{menor}} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde: b_{maior} e b_{menor} são os coeficientes dos efeitos de maior e menor valor, respectivamente.

Dessa forma, foi possível observar em quantas unidades de escala codificada a variável independente de maior efeito deve variar em relação à variável de menor efeito para o caminho de ascendência ao máximo. As variáveis codificadas foram transformadas em variáveis reais e as sínteses o biodiesel foram realizadas em 3 pontos ascendentes.

4.6.3. Planejamento composto central

Após a aplicação do caminho de ascendência ao máximo, o ponto com maior conversão foi adotado como novo ponto central para a etapa seguinte de otimização. Nessa etapa, foi aplicado um planejamento composto central com duas variáveis independentes: percentual de catalisador (%m/m) e percentual de aditivo (%m/m). O tempo de reação foi mantido constante em 60 minutos. O planejamento composto central foi construído com os seguintes componentes: 4 pontos fatoriais, com os fatores variando entre níveis codificados -1 e +1; 4 pontos axiais (ou estrela), localizados nos níveis $-\alpha$ e $+\alpha$ para cada fator, com valor de $\alpha = 1,414$ para permitir rotação; 3 repetições no ponto central, para estimativa do erro puro e verificação da presença de curvatura.

Neste planejamento, buscou-se o ajuste de um modelo quadrático da conversão em função das variáveis estudadas para a identificação da região de máxima conversão.

5. Resultados e discussão

5.1. Caracterização da cal virgem *in natura* e da cal termicamente tratada

5.1.1. Análises por ATR-FTIR

Os espectros obtidos a partir da análise por ATR-FTIR das amostras de cal virgem *in natura* e da cal termicamente tratada (Figura 12) revelaram um pico em 875 cm^{-1} , que pode ser atribuído à deformação angular assimétrica da ligação C-O no carbonato de cálcio (PUTRA *et al.*, 2017). O pico em 1.440 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento assimétrico do grupo C-O em íons CO_3^{2-} (HUSSEIN *et al.*, 2020). O pico em 3.640 cm^{-1} pode ser atribuído ao alongamento do grupo hidroxila devido à presença dos hidróxidos metálicos (JITJAMNONG *et al.*, 2019). É

possível, notar, portanto, após a calcinação ainda houve hidróxidos e carbonatos metálicos juntamente com o CaO.

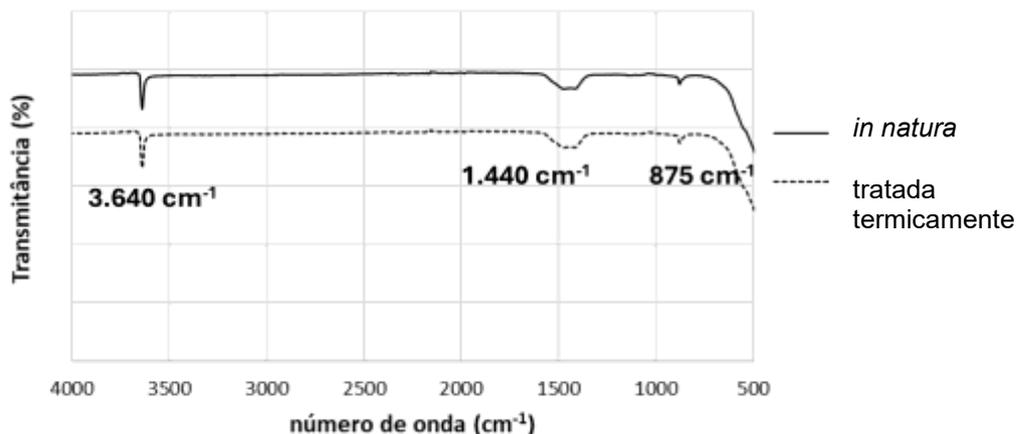


Figura 12: Espectros de IV das amostras cal virgem *in natura* e da cal termicamente tratada

5.1.2. Análises por DRX e MEV

Para identificar as possíveis fases da cal virgem *in natura* e da cal termicamente tratada, foram analisados os picos no difratograma das amostras (Figura 13) e realizada a comparação com as informações disponíveis na literatura (Tabela 4).

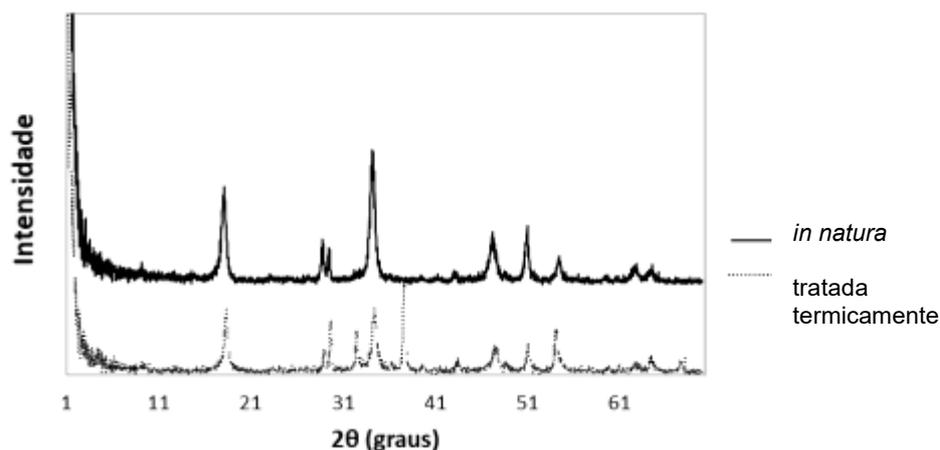


Figura 13: Difratogramas de raio-X da cal virgem *in natura* e da cal termicamente tratada

Tabela 4: Fases cristalinas identificadas por difração de raios X (DRX) nas amostras de cal virgem *in natura* e da cal termicamente tratada

(2 θ , em graus)	Fase	
	Cal <i>in natura</i>	Cal termicamente tratada
18,12	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂
28,82	CaCO ₃	-
29,00	-	CaO
29,50	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂
32,46	-	Mg(OH) ₂
34,28	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂
37,6	-	Mg(OH) ₂
39,74	-	MgO
43,20	-	MgO/ CaCO ₃
47,27	CaCO ₃ /Ca(OH) ₂	CaCO ₃ /Ca(OH) ₂
50,46	Ca(OH) ₂	-
51,16	-	Ca(OH) ₂
54,32	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂
62,76	MgO	MgO
64,40	MgO	MgO
67,52	-	MgO

*as correlações entre os picos e as fases se baseou nas fontes: Vargas (2024) e Putra *et al.* (2017)

O difratograma da cal virgem comercial *in natura* exibiu um pico acentuado em 34,28° referente ao Mg(OH)₂ e alguns picos de MgO em 62,76° e 64,40°. Foi ainda notado que existem, principalmente, picos de Ca(OH)₂ em 18,12°, 50,46° e 54,32°, além de uma quantidade aparentemente inferior de CaCO₃ na cal virgem *in natura* em 29,5° e em 47,27°. Essa ocorrência pode ser atribuída à resolução do difratograma, uma vez que o DRX auxilia na identificação

principalmente de fases cristalizadas de maneira eficaz, podendo subestimar as fases amorfas ou pouco cristalinas (CARDOSO *et al.*, 2009).

Para a cal termicamente tratada foram observados um número maior de picos. Contudo, foram observados o aparecimento dos picos acentuado igual ao da cal *in natura* em 18,12° referente ao Ca(OH)_2 e, para o mesmo hidróxido, apareceram picos em 29,50°, 34,28°, 51,16 e 54,32°. Para os hidróxidos de magnésio apareceram sinais em 32,46° e 37,6°. Diferente da cal *in natura*, a cal termicamente tratada apresentou sinais em 29° que corresponde ao CaO e para o MgO, em 39,74°, 43,20°, 62,76°, 64,40° e 67,52°. Estes sinais sugerem que o tratamento térmico produziu CaO e MgO. Contudo, os picos característicos de hidróxidos e carbonatos indicam que a calcinação, embora tenha produzido algum óxido, foi incompleta.

Na imagem obtida por MEV da cal virgem *in natura* (Figura 14A), pode ser observado partículas em forma de placas, que pode corresponder a aglomerados de pequenos cristallitos de Ca(OH)_2 (CARDOSO *et al.*, 2009). Já na imagem da cal tratada termicamente (Figura 14B), as partículas demonstraram uma aparência mais homogênea e com contornos arredondados devido à formação de agregados (SÁNCHEZ-CANTÚ *et al.*, 2011).

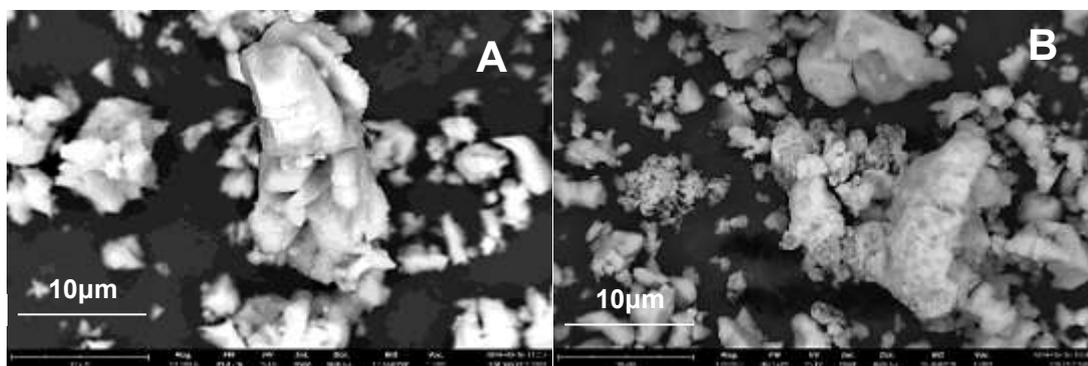


Figura 14: Imagens obtidas por MEV da cal virgem *in natura* (A) e termicamente tratada (B)
Fonte: elaborado pela autora (2025)

5.1.3. Determinação da basicidade da cal virgem *in natura* e da cal termicamente tratada

A tabela 5 lista as cores observadas nos ensaios (Figuras 15, a 21) para a determinação de basicidade de Hammett e as faixas identificadas em cada teste (SILVA, 2013).

Tabela 5. Cores da solução indicadora de pK_{HB} e coloração dos indicadores de Hammett

Indicador	Cor da solução indicadora	Cor observada com a cal <i>in natura</i>	Cor observada com a cal termicamente tratada	Intervalo de pH
amarelo de dimetila	amarela	amarela	Amarela	>3,3
verde de bromocresol	laranja	azul	Azul	>4,7
vermelho neutro	violácea	marrom	Marrom	>6,8
azul de timol	vermelho	azul	Azul	>8,8
fenolftaleína	incolor	vermelha	vermelha	>9,8
2,4-dinitroanilina	amarela	amarela	Amarela	<15,0
4-nitroanilina	amarelo	amarela	Amarela	<18,4

Fonte: elaborado pela autora (2025)



Figura 15. Análise da basicidade utilizando o indicador amarelo de dimetila: A – solução indicadora, AN – solução indicadora e cal *in natura* e AC – solução indicadora e cal termicamente tratada.



Figura 16. Análise da basicidade utilizando o indicador Verde de bromocresol: V – solução indicadora, VN – solução indicadora e cal *in natura* e VC – solução indicadora e cal termicamente tratada



Figura 17. Análise da basicidade utilizando o indicador amarelo neutro: V – solução indicadora, VN – solução indicadora e cal *in natura* e VC – solução indicadora e cal termicamente tratada.



Figura 18. Análise da basicidade utilizando o indicador azul de timol: A – solução indicadora, ATN – solução indicadora e cal *in natura* e ATC – solução indicadora e cal termicamente tratada.



Figura 19. Análise da basicidade utilizando o indicador fenolftaleína: F – solução indicadora, FN – solução indicadora e cal *in natura* e FC – solução indicadora e cal termicamente tratada.



Figura 20. Análise da basicidade utilizando o indicador 2,4-nitroanilina: D – solução indicadora, DN – solução indicadora e cal *in natura* e DC – solução indicadora e cal termicamente tratada.

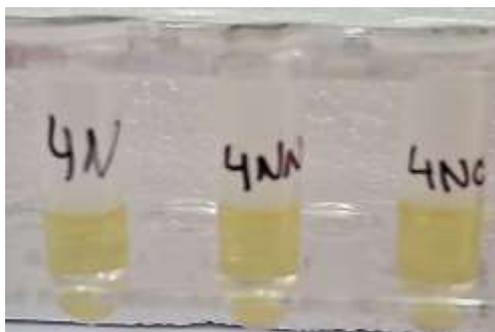


Figura 21. Análise da basicidade utilizando o indicador 4-nitroanilina: 4N – solução indicadora, 4NN – solução indicadora e cal *in natura* e 4NC – solução indicadora e cal termicamente tratada

A força básica do catalisador foi avaliada como superior ao do indicador mais fraco que apresentou mudança de cor e menor que o indicador mais forte que não sofreu mudança de coloração, conforme Yoosuk e colaboradores (2010). Contudo, é possível notar que nos ensaios com o indicador amarelo de dimetila (Figura 15) não foi observada mudança de coloração. Tal comportamento pode estar relacionado a elevada acidez do indicador, que pode estar sendo desprotonado pelo solvente, não sendo observada a cor rosa como a cor inicial. Deste modo, a força básica de ambos os materiais está na faixa $15,0 < H_- < 18,4$.

Portanto, os ensaios realizados permitiram concluir que não houve diferença de basicidade entre a cal *in natura* e a cal termicamente tratada, tendo em vista que as cores das soluções observadas com estes materiais foram as mesmas (Tabela 6).

Estes ensaios indicam que cal virgem *in natura* e cal termicamente tratada apresentam sítios básicos ativos, o que é esperado para um catalisador para reações de transesterificação.

5.2. Avaliação do efeito dos aditivos na síntese do biodiesel

Nesta etapa, avaliou-se as contribuições dos aditivos (sais alcalinos) na conversão do óleo de soja em biodiesel, sob efeito catalítico da cal virgem. Foi possível observar, nos ésteres metílicos, identificou-se a presença de um singlete em 3,66 ppm referente aos átomos de hidrogênio do grupo $-OCH_3$, do biodiesel metílico e o singlete em 2,3 ppm referente aos hidrogênios α -metílicos adjacentes ao grupo éster $\alpha-CH_2$. Esses sinais característicos foram escolhidos com a finalidade de se calcular a conversão. (Figura 22).

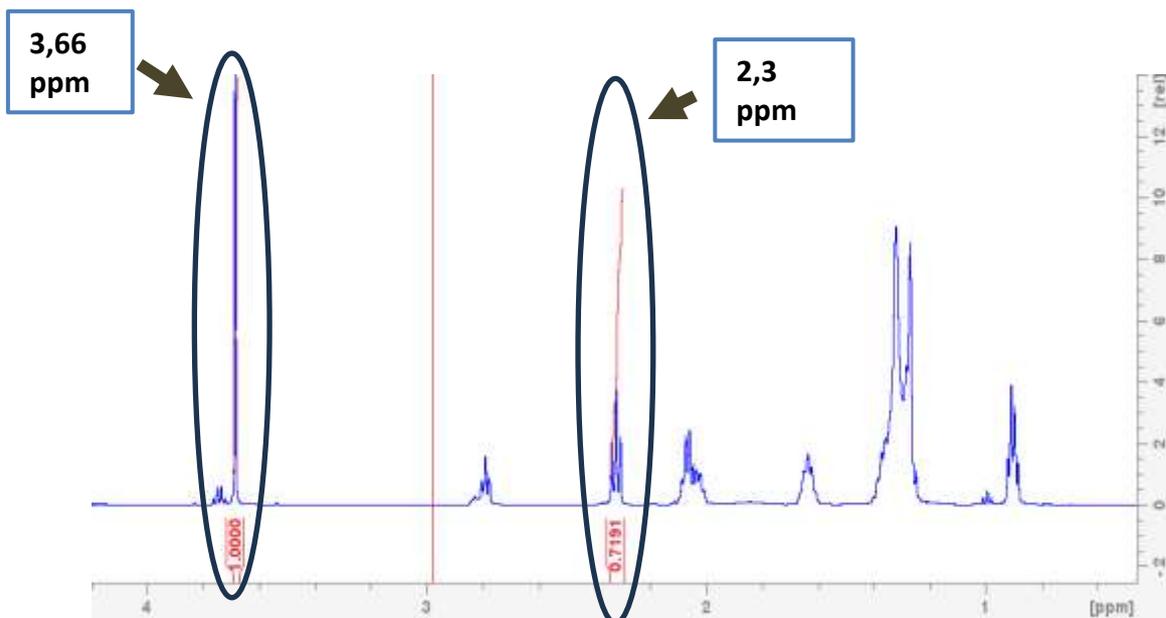


Figura 22: Espectro de RMN de ^1H de uma amostra de biodiesel destacando os sinais em 3,66 e 2,3 ppm. Fonte: própria autora, (2025)

A Tabela 6 e a Figura 23 apresentam as conversões médias percentuais de triglicerídeos em biodiesel com a cal virgem *in natura* e cal termicamente tratada, e seus respectivos desvios padrões, comparando o uso dos aditivos.

Tabela 6: Conversões (%) de triglicerídeos em biodiesel com cal virgem *in natura* e cal termicamente tratada, na presença e ausência dos aditivos

Aditivo	Conversão (%)		
	Cal <i>in natura</i>	Cal termicamente tratada	Cal ausente
Sem aditivo	45 ± 4	72 ± 4	0
CH ₃ CO ₂ Na	93,7 ± 1,4	92,4 ± 1,1	0
CH ₃ CO ₂ K	91,3 ± 0,9	93,5 ± 1,1	0
NaCl	62,0 ± 1,1	93,7 ± 1,3	0
KCl	17 ± 3	90 ± 2	0

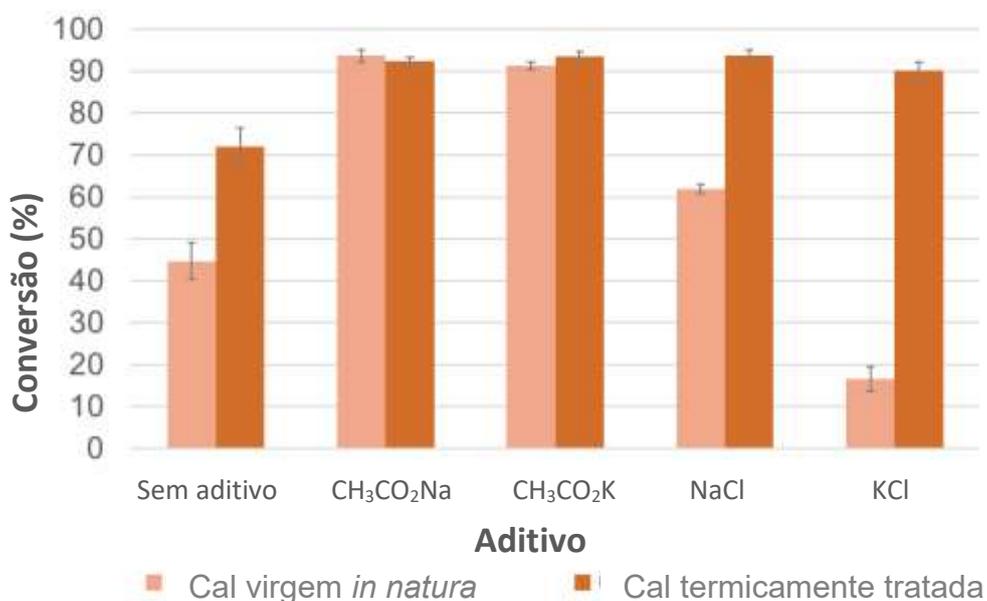


Figura 23: Conversão (%) de triglicerídeos em biodiesel usando a cal virgem *in natura* e cal termicamente tratada, na presença ou ausência dos sais alcalinos

Foi observado que a cal virgem *in natura* apresentou uma baixa conversão (45±4%), porém, ao se adicionar o acetato de sódio e acetato de potássio as conversões aumentaram para 94±4% e 91,3±0,9% (Tabela 6) respectivamente. Na adição de cloreto de sódio e cloreto de potássio, as conversões foram de 62,0±1,1% e 17±3%, respectivamente. Esse comportamento provavelmente está associado à baixa solubilidade desses sais em metanol, o que acaba ocasionando em uma baixa conversão, uma vez que o sal não está em uma quantidade apreciável para auxiliar na conversão. Foi possível notar, especialmente, que no caso do cloreto de potássio, a conversão foi inferior à observada na ausência de aditivo, sugerindo que o KCl participa de algum mecanismo que provoca a inativação do catalisador.

O tratamento térmico da cal virgem provocou o aumento da conversão para 72±4% (Tabela 6). Ao se usar os aditivos junto com a cal termicamente tratada, as conversões observadas com o acetato de sódio e o acetato de potássio foram 92,4±1,1% e 93,5±1,1%, respectivamente. Todavia, a adição de cloreto de potássio provocou o aumento na conversão realizada com a cal termicamente tratada para 90±2%, diferindo do comportamento observado para a cal virgem *in natura*, onde este aditivo provocou a diminuição da conversão.

Nota-se, portanto, que a presença do acetato de sódio e acetato de potássio provocou o aumento das conversões empregando tanto a cal termicamente tratada como a cal *in natura*. Além disso, a utilização destes aditivos permite dispensar a etapa da calcinação da cal, tendo em vista

que as conversões foram estatisticamente semelhantes tanto com a cal termicamente tratada como a cal *in natura*.

5.3. Planejamento fatorial 2³

As conversões obtidas nos 11 experimentos do estudo de planejamento fatorial 2³, com três pontos centrais, apresentou variações entre 77,59% e 92,95% (Tabela 7).

Tabela 7: Matriz do planejamento 2³ com ponto central e resultados experimentais.

Tipo	Experi- mento	Ordem	A	B	C	Tempo (min)	Percentual de aditivo (%m/m)	Percentual de catalisador (%m/m)	Conversão (%)
Fator	1	1	-1	-1	-1	60	0,17	1,7	77,59
	2	6	+1	-1	-1	180	0,17	1,7	87,36
	3	3	-1	+1	-1	60	0,93	1,7	85,65
	4	8	+1	+1	-1	180	0,93	1,7	91,47
	5	2	-1	-1	+1	60	0,17	5,3	84,58
	6	7	+1	-1	+1	180	0,17	5,3	91,40
	7	4	-1	+1	+1	60	0,93	5,3	92,95
	8	9	+1	+1	+1	180	0,93	5,3	91,59
Centro	9	5	0	0	0	120	0,55	3,5	89,11
	10	10	0	0	0	120	0,55	3,5	87,05
	11	11	0	0	0	120	0,55	3,5	88,02

A Tabela 8 apresenta a análise de variância (ANOVA) referente ao planejamento fatorial 2³, conduzido para avaliar os efeitos das variáveis independentes tempo de reação, percentual de aditivo e percentual de catalisador sobre a variável conversão.

Tabela 8: Análise de Variância

Fonte	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Contribuição	Valor F	Valor-P
Modelo	7	186,74	98,81%	35,63	0,007
Linear	3	151,66	80,25%	67,52	0,003
Tempo	1	55,39	29,31%	73,98	0,003
Aditivo	1	53,72	28,42%	71,75	0,003
Catalisador	1	42,55	22,52%	56,84	0,005
Interação de 2 fatores	3	32,85	17,38%	14,63	0,027
Tempo*aditivo	1	18,39	9,73%	24,57	0,016
Tempo*catalisador	1	12,83	6,79%	17,13	0,026
Aditivo*catalisador	1	1,63	0,86%	2,18	0,237
Interação de 3 fatores	1	2,24	1,18%	2,99	0,182
Tempo*aditivo*catalisador	1	2,24	1,18%	2,99	0,182
Erro	3	2,45	1,19%		
Falta de ajuste	1	0,12	0,06%	0,11	0,767
Erro Puro	2	2,13	1,12%		
Total	10	188,99	100%		

O modelo fatorial incluiu os efeitos principais, as interações de dois fatores e a interação tripla e explicou 98,81% da variabilidade total dos dados (Tabela 8), indicando um ótimo ajuste aos dados experimentais. O valor de F calculado para o modelo foi 35,63 ($p = 0,007$), evidenciando que, de forma global, o modelo é estatisticamente significativo a um nível de confiança de 95%.

A contribuição predominante para o modelo foi dos termos lineares (80,25%), destacando-se o tempo de reação (29,30%), seguido pelo percentual de aditivo (28,42%) e percentual de catalisador (22,52%), todos com valores de F elevados e significância estatística ($p < 0,05$) (Tabela 8), o que indica que essas variáveis individuais têm forte influência sobre a conversão.

As interações de dois fatores também contribuíram de forma relevante (17,38% no total), sendo maior a interação tempo*aditivo (9,73%, $p = 0,021$) (Tabela 8). A interação tempo*catalisador também foi significativa ($p = 0,036$), indicando que os efeitos combinados dessas variáveis não são apenas aditivos. A interação aditivo*catalisador, no entanto, não foi

estatisticamente significativa ($p = 0,237$), sugerindo que a resposta é menos sensível à combinação desses dois fatores.

A interação de três fatores (tempo*aditivo*catalisador) apresentou contribuição de apenas 1,18% e não foi significativa ($p = 0,182$) (Tabela 8), o que é esperado em muitos planejamentos fatoriais, onde efeitos de alta ordem tendem a ser negligenciáveis.

O termo de erro total correspondeu a apenas 1,19% da variabilidade (Tabela 8), evidenciando boa repetibilidade experimental. Dentro desse erro, é possível distinguir entre erro puro (1,12%) e falta de ajuste (0,06%). O valor de F para o teste de falta de ajuste foi 0,11 ($p = 0,767$), indicando que não há evidência estatística de falta de ajuste do modelo aos dados. Isso confirma que o modelo proposto é apropriado para descrever o sistema estudado dentro da faixa experimental considerada.

A Tabela 9 apresenta os coeficientes estimados e os valores de significância estatística para os efeitos principais e interações resultantes do planejamento fatorial 2^3 . Todos os efeitos principais — tempo de reação, percentual de aditivo e percentual de catalisador — apresentaram coeficientes positivos e estatisticamente significativos ($p < 0,05$). Isso indica que o aumento isolado de cada uma dessas variáveis leva ao aumento conversão, demonstrando sua influência direta e positiva no sistema investigado.

Tabela 9: Avaliação dos efeitos principais e das interações entre os fatores

Termo	Efeito	Coeficiente		
		estimado	Valor-T	Valor-P
Constante		87,889	336,89	0,000
Tempo (min)	5,263	2,631	8,60	0,003
Aditivo (%m/m)	5,183	2,591	8,47	0,003
Catalisador (%m/m)	4,613	2,306	7,54	0,005
Tempo*aditivo	-3,033	-1,516	-4,96	0,016
Tempo*catalisador	-2,532	-1,266	-4,14	0,026
Aditivo*catalisador	-0,903	-0,451	-1,48	0,237
Tempo*aditivo*catalisador	-1,058	-0,529	-1,73	0,182

Entre os termos de interação, destacam-se tempo*aditivo e tempo*catalisador, ambos com coeficientes negativos e significativos ($p < 0,05$) (Tabela 9). Esses resultados sugerem que, embora o aumento individual dessas variáveis seja benéfico, a elevação simultânea pode promover um efeito antagonista, indicando a existência de limites sinérgicos ou efeitos de saturação. Por outro lado, as interações aditivo*catalisador e tempo*aditivo*catalisador não

foram estatisticamente significativas ($p > 0,1$) (Tabela 9), podendo ser descartadas em um modelo reduzido sem perda relevante de explicação do comportamento do sistema.

A constante do modelo, correspondente à média da resposta nos ensaios, foi estimada em 87,889 (Tabela 9), representando o valor de referência ao redor do qual os efeitos atuam.

A interação negativa entre o tempo de reação e o catalisador pode se justificar pela ocorrência de reações de saponificação. Como a saponificação é uma reação irreversível, o aumento do tempo aliado a uma carga alta de catalisador de caráter básico pode favorecer esta reação paralela, diminuindo a conversão. Por isso, a necessidade de se diminuir a carga de catalisador ao se prolongar o tempo.

Tal comportamento foi observado por Keera e colaboradores (2018) na produção de biodiesel a partir do óleo de mamona utilizando KOH como catalisador homogêneo alcalino. Os autores observaram que com uma concentração de catalisador em 0,5% m/m, não obtiveram uma conversão adequada (65%), ao aumentar a concentração para 1% m/m, foi obtida uma conversão de 95%. Entretanto, um acréscimo adicional, para 1,5% m/m e depois para 2% m/m, na concentração do catalisador, a conversão diminuiu. Segundo os autores, isso ocorreu devido ao favorecimento da reação de saponificação

A interação negativa entre o tempo de reação e o percentual de aditivo também pode ser um indicativo de ocorrência da saponificação. Isso porque se o aditivo potencializa o efeito do catalisador, aumentando a conversão dos triglicerídeos à ésteres metílicos, da mesma forma ele pode estar potencializando o efeito do catalisador para reações paralelas.

A Figura 24 apresenta o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados, construído a partir do modelo fatorial 2^3 . Os efeitos estão ordenados em ordem decrescente de magnitude e comparados ao valor crítico de t ($t_{critico}=3,182$), correspondente a um nível de confiança de 95% e três graus de liberdade para o erro. Observa-se que os fatores tempo de reação, percentual de aditivo, percentual de catalisador e as interações do tempo de reação*aditivo e do tempo de reação*catalisador são significativos, por ultrapassarem o valor de $t_{critico}$.

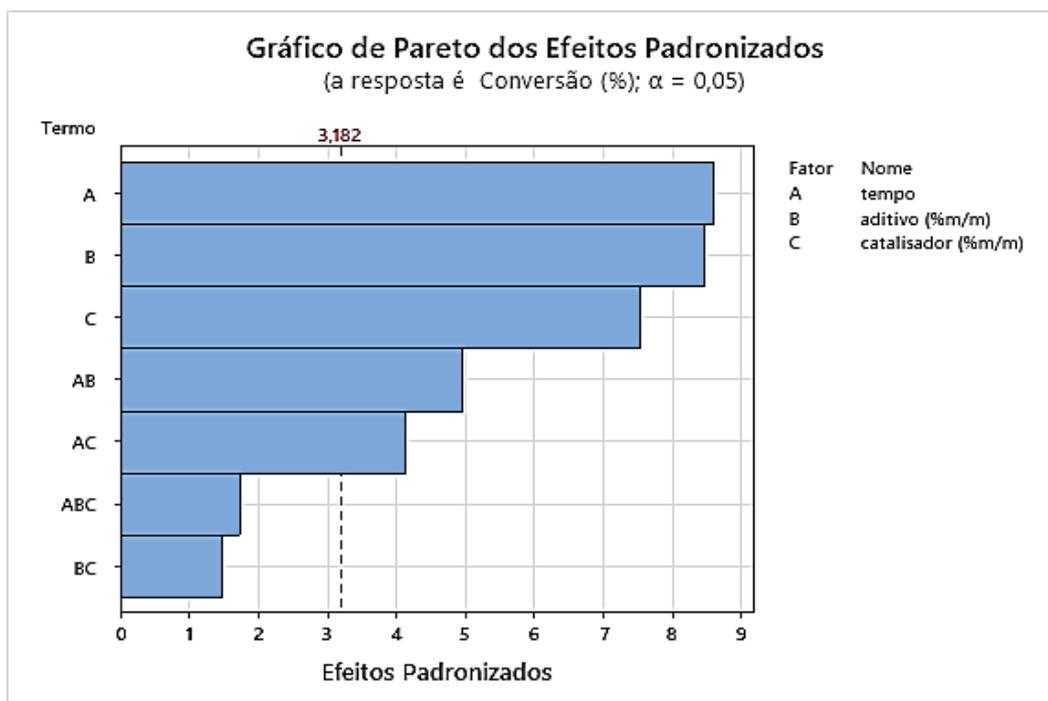


Figura 24: Gráfico de pareto dos efeitos padronizados

5.4. Caminho de Ascendência ao Máximo

Na busca pela conversão máxima foi realizada o teste de curvatura, comparando a soma quadrática da curvatura (SQC), calculada pela Equação 4, com a média quadrática erro puro (MQEP). O valor da SQC (0,122) foi inferior ao valor da MQEP (1,0621 – Tabela 8). Portanto, não há curvatura no modelo obtido no planejamento fatorial completo 2^3 , indicando que a conversão apresenta comportamento linear na região experimental investigada, justificando a aplicação da técnica do caminho de ascendência ao máximo.

Para definir a direção e melhoria da conversão, manteve-se o tempo de reação em 60 minutos. Embora o tempo de reação tenha sido a variável que mais influenciou no modelo (Tabela 8), seu efeito sobre a conversão não diferiu muito das variáveis aditivo e catalisador (Tabela 9). A manutenção de um tempo menor pareceu ser um caminho interessante sob o aspecto de um processo de produção de biodiesel em larga escala, acarretando maior produtividade. Desta forma, os fatores aditivo e catalisador foram variados ao longo do percurso para o máximo.

A Tabela 9 indicou que o coeficiente do modelo associada ao percentual de aditivo (2,591) é maior que o coeficiente associado ao percentual do catalisador (2,306). A razão entre os coeficientes do modelo calculada pela Equação 5 foi de 1,124. Assim, o vetor de ascendência foi construído mantendo-se a escala de incremento codificado do percentual de catalisador igual

a uma unidade, e ajustando a variação do percentual de aditivo proporcionalmente, com base na razão entre os coeficientes estimados (1,124) (Figura 25). O ponto de partida foi o experimento 7 (Tabela 7), no qual se obteve maior conversão (92,95%). As condições para estes novos experimentos estão listadas na Tabela 10.

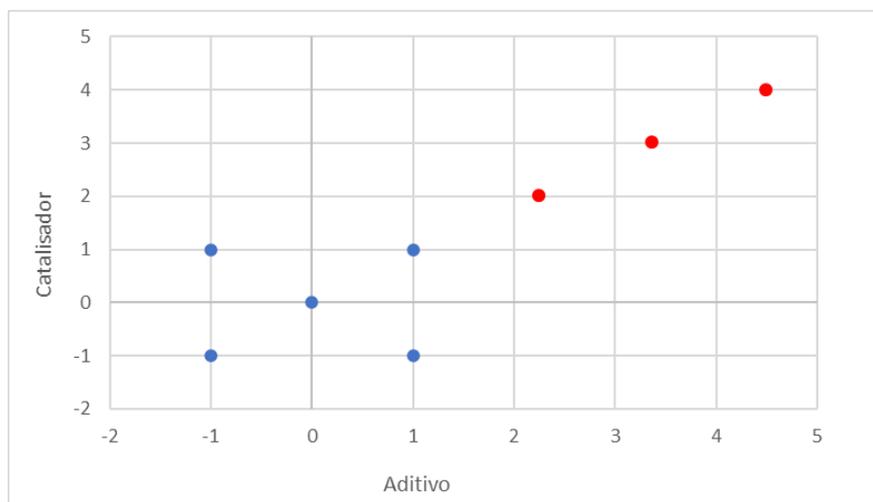


Figura 25: Gráfico de percentual de aditivo e de catalisador (codificados) e com os valores obtidos no caminho de ascensão ao máximo. Tempo fixado em 60 °C (-1). Os pontos vermelhos indicam os novos experimentos

Tabela 10: Valores codificados e reais dos percentuais de aditivo e de catalisador no caminho de ascensão ao máximo e as conversões obtidas

Experimento	Nível		Valor real		Conversão (%)
	Aditivo	catalisador	Aditivo (%m/m)	Catalisador (%m/m)	
9-11	0	0	0,55	3,5	88,06 ^a
1	-1	-1	0,17	1,7	77,59
3	1	-1	0,93	1,7	85,65
5	-1	1	0,17	5,3	84,58
7	1	1	0,93	5,3	92,95
12 ^b	2	2	1,40	7,1	87,58
13 ^b	3	3	1,83	8,9	88,02
14 ^b	4	4	2,26	10,7	86,94

^aValor médio; ^bNovos experimentos para a ascensão ao máximo.

Foi observado que, a partir do experimento 7 (Tabela 10), houve uma diminuição na conversão, ou seja, um dos vértices do planejamento fatorial completo 2^3 apresentou valor máximo. Neste caso, decidiu-se interromper a progressão e realizar o planejamento composto central, tomando o experimento 7, de maior conversão, como o ponto central a fim de se verificar a ocorrência de algum máximo em seu entorno.

5.5. Planejamento Composto Central

O objetivo do planejamento composto central foi analisar se havia valores próximos ao ponto máximo alcançado, onde a conversão foi de 92,95% em um tempo de 60 minutos, 0,93 %m/m de aditivo e 5,3 %m/m de catalisador. O intuito era avaliar se, com essas informações, seria possível alcançar uma conversão maior. Na Tabela 11 e Figura 26 é apresentado o planejamento composto central com os valores médios de conversão obtidos nos experimentos do estudo de planejamento fatorial 2^3 , que contemplou os pontos axiais a fim de estimar termos quadrados, e três pontos centrais, com variações entre 79,13% e 92,95%.

Tabela 11: Combinação dos níveis dos fatores estudados e respostas medidas do planejamento estrela

Experimento	Ordem	Nível		Valor real		Conversão (%)
		Aditivo	Catalisador	Aditivo (%m/m)	Catalisador (%m/m)	
15	10	-1	-1	0,55	3,50	79,13
16	3	1	-1	1,10	3,50	86,93
17	7	-1	1	0,55	7,10	90,32
18	1	1	1	1,10	7,10	90,04
19	6	-1,414	0	0,39	5,30	89,60
20	2	1,414	0	1,47	5,30	85,00
21	8	0	-1,414	0,93	2,75	86,11
22	5	0	1,414	0,93	7,85	89,80
23	11	0	0	0,93	5,30	92,95
24	9	0	0	0,93	5,30	91,90
25	4	0	0	0,93	5,30	90,30

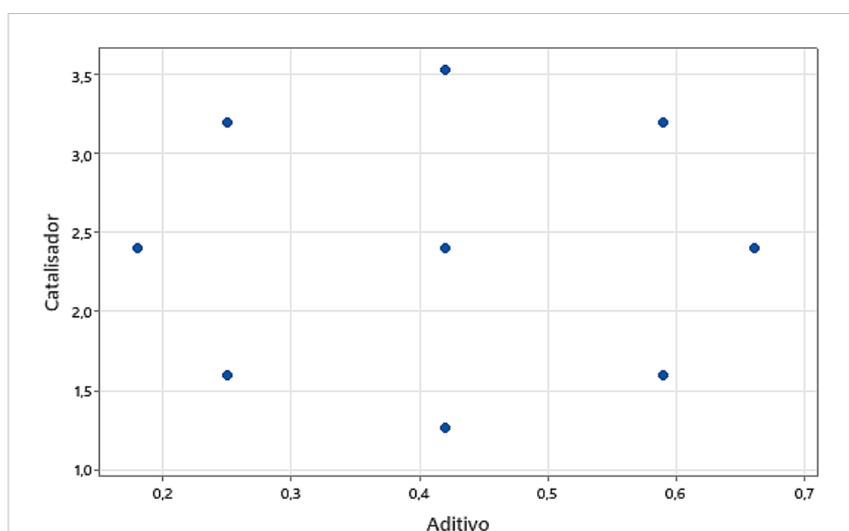


Figura 26: Gráfico de dispersão do catalisador versus aditivo do planejamento fatorial 2^3 com pontos central e os pontos axiais.

O modelo ajustado pelo planejamento composto central explicou 73,20% da variabilidade total da conversão (Tabela 12), valor consideravelmente inferior ao obtido no modelo fatorial 2³ (98,81%, Tabela 8). A ANOVA indicou que nenhum dos efeitos — lineares, quadráticos ou de interação — foi estatisticamente significativo ao nível de 95%, embora o fator catalisador tenha apresentado tendência de significância ($p = 0,060$). A falta de ajuste, apesar de não significativa ($p = 0,129$), contribuiu com 24,44% da soma de quadrados total, um valor relativamente alto, sugerindo que o modelo não representou adequadamente a tendência dos dados. Esses resultados sugerem que a resposta apresentou variação limitada dentro da região experimental estudada, dificultando a detecção de efeitos relevantes.

Tabela 12: Análise de variância do planejamento composto central

Fonte	Graus de liberdade	Soma Quadrática	Contribuição	Valor F	Valor-P
Modelo	5	110,727	73,20%	2,73	0,147
Linear	2	47,819	31,61%	2,95	0,143
Aditivo	1	0,129	0,09%	0,02	0,905
Catalisador	1	47,69	31,53%	5,88	0,060
Quadrado	2	46,586	30,80%	2,87	0,148
Aditivo*Aditivo	1	20,856	13,79%	4,23	0,095
Catalisador*Catalisador	1	25,731	17,01%	3,17	0,135
Interação com 2 Fatores	1	16,322	10,79%	2,01	0,215
Aditivo*Catalisador	1	16,322	10,79%	2,01	0,215
Erro	5	40,529	26,80%		
Falta de ajuste	3	36,967	24,44%	6,92	0,129
Erro puro	2	3,562	2,35%		
Total	10	151,256	100,00%		

A Tabela 13 apresenta os coeficientes codificados do modelo ajustado pelo planejamento composto central. Conforme já indicado pela ANOVA (Tabela 12), nenhum dos termos foi estatisticamente significativo ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$). Contudo, o termo linear do catalisador apresentou tendência de significância ($p = 0,060$), com coeficiente positivo. Esse resultado sugere que, dentro da faixa estudada, o aumento do percentual de catalisador pode favorecer a conversão, embora essa tendência não tenha sido estatisticamente comprovada com o nível de confiança adotado. O intervalo de confiança para esse coeficiente inclui zero (-0,15 a 5,03), o que reforça a limitação na significância.

Tabela 13: Coeficientes codificados do planejamento composto central

Termo	Coeficiente	Erro puro de Coeficiente	Intervalo de Confiança de 95%	Valor-T	Valor-P
Constante	91,72	1,64	(87,49; 95,94)	55,8	0,000
Aditivo	0,13	1,01	(-2,46; 2,71)	0,13	0,905
Catalisador	2,44	1,01	(-0,15; 5,03)	2,43	0,060
Aditivo*Aditivo	-2,46	1,20	(-5,54; 0,62)	-2,06	0,095
Catalisador*Catalisador	-2,13	1,20	(-5,21; 0,95)	-1,78	0,135
Aditivo*Catalisador	-2,02	1,42	(-5,68; 1,64)	-1,42	0,215

Os termos quadráticos (aditivo² e catalisador²) apresentaram coeficientes negativos (-2,46 e -2,13, respectivamente) (Tabela 13), o que sugere a presença de máximos locais (curvatura positiva), compatível com comportamento do tipo superfície de resposta côncava. Contudo, seus valores de p (0,095 e 0,135) não atingiram significância estatística. A interação entre aditivo e catalisador também não foi significativa (coeficiente = -2,02; p = 0,215), com um intervalo de confiança amplo (-5,68 a 1,64), refletindo alta incerteza associada ao efeito combinado desses dois fatores.

De forma geral, os resultados reforçam a conclusão de que o modelo obtido pelo planejamento composto central apresenta limitações na explicação da variação da resposta.

5.6. Superfície de resposta e validação do modelo

Como nenhum dos termos investigados no planejamento composto central apresentou significância estatística, optou-se por empregar o planejamento fatorial completo 2³, com o objetivo de obter um modelo descritivo. Para isso, foram geradas superfícies de resposta e realizados experimentos adicionais para validação externa do modelo.

Os gráficos de superfície (Figura 27) mostram o efeito simultâneo das variáveis percentual de catalisador (%m/m) e percentual de aditivo (%m/m) sobre a conversão (%), em três diferentes tempos de reação: 60 min (A), 120 min (B) e 180 min (C).

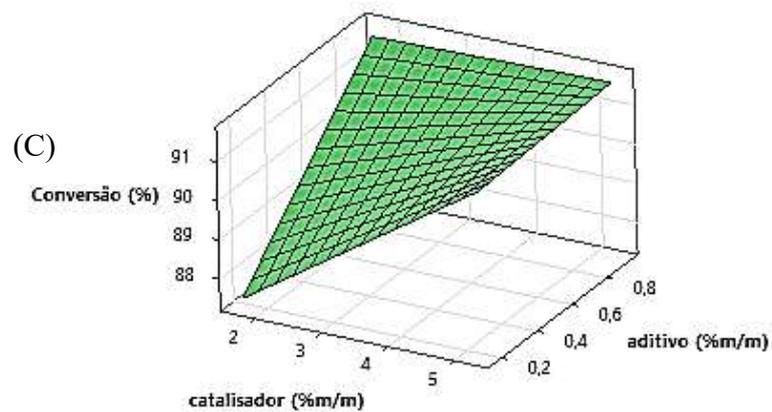
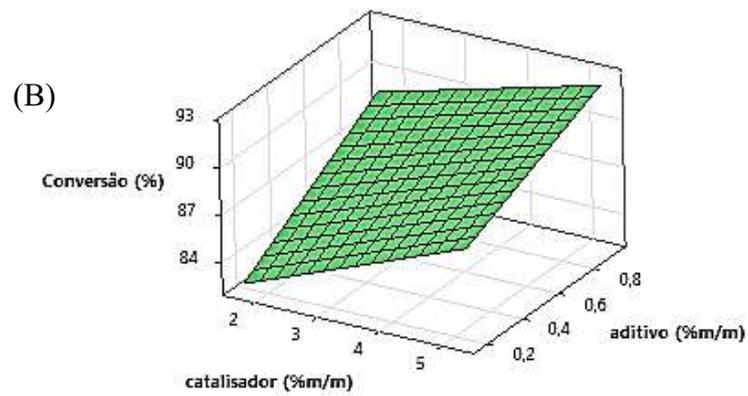
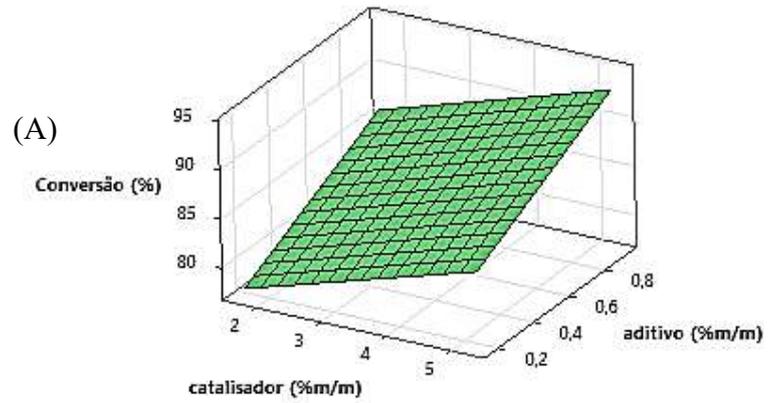


Figura 27: Gráficos de superfície do catalisador (%m/m), aditivo (%m/m) e conversão (%) como resposta, em tempos diferentes: em 60 minutos (A); em 120 minutos (B); e em 180 minutos (C).

Na Figura 27A (60 min), observa-se uma superfície com tendência crescente, indicando que o aumento simultâneo do percentual de catalisador (de 1,7 %m/m a 5,3 %m/m) e da massa

de aditivo (de 0,17 %m/m a 0,93 %m/m) resulta em elevação contínua da conversão, com valores que podem ultrapassar 90%. Isso sugere que, mesmo em tempos mais curtos, há um efeito positivo e combinado das duas variáveis sobre a eficiência do processo. Na Figura 27B (120 min), o comportamento permanece semelhante, porém a superfície mostra-se um pouco mais inclinada, reforçando o papel mais relevante do catalisador. Na Figura 27C (180 min), verifica-se uma leve curvatura, há uma conversão mínima com catalisador em 1,7 %m/m e com aditivo em 0,17 %m/m, e conforme se aumentam as variáveis para 5,3 %m/m e 0,93 %m/m, respectivamente, a conversão atinge o máximo.

Em comparação com os dados da literatura, a maior conversão obtida neste trabalho (92,95%) pode ser considerada satisfatória, uma vez que foram utilizadas uma baixa proporção metanol:óleo (4:1), tempo de reação de 1 h e cal virgem *in natura*. Pandit e Fulekar (2019), por exemplo, usaram o CaO calcinado como catalisador e obtiveram uma conversão de 92,03%, empregando razão molar metanol:biomassa de alga 10:1. Jitjamnong e colaboradores (2019) usaram Ba/CaO como catalisadores e obtiveram uma conversão de 94% com uma razão molar metanol:óleo 9:1.

Um modelo de previsão da conversão (Equação 6) foi construído a partir ANOVA (Tabela 8), as interações aditivos*catalisador e tempo*aditivo*catalisador, mesmo não sendo significativas foram mantidas, visto que o modelo utilizado possuía um pequeno número de experimentos e sem réplicas. A partir deste modelo foi possível plotar o gráfico dos valores experimentais versus valores previstos pelo modelo (Figura 28).

$$C(\%)_{prev} = 66,78 + 0,0967 \times \text{tempo} + 11,70 \times \text{aditivo} + 2,201 \times \text{catalisador} - 0,0214 \times \text{tempo} * \text{aditivo} - 0,00464 \times \text{tempo} * \text{catalisador} + 0,89 \times \text{aditivo} * \text{catalisador} - 0,01288 \times \text{tempo} * \text{aditivo} * \text{catalisador} \quad (\text{Equação 6})$$

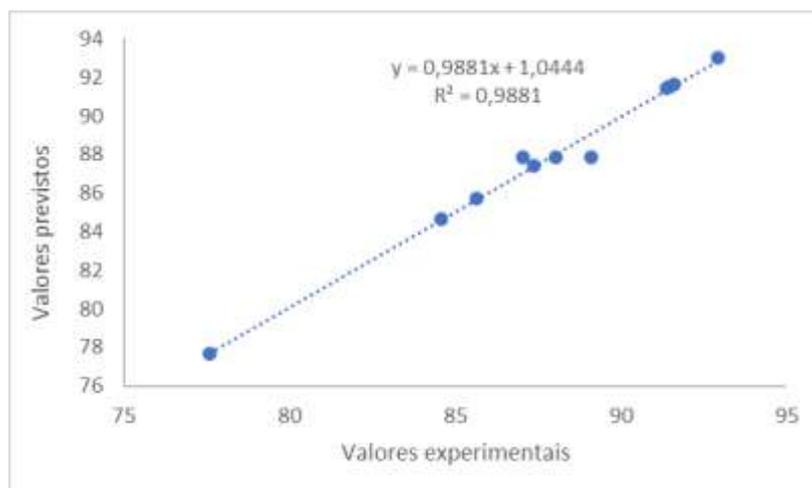


Figura 28: Gráfico de valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo do planejamento fatorial 2^3 com ponto central

Para avaliar a capacidade preditiva do modelo, realizou-se uma validação externa com 12 experimentos independentes ao planejamento fatorial (Tabela 14). A comparação dos valores previstos e experimentais nesta etapa estão listados na Tabela 14 e foram plotados na Figura 29.

Tabela 14: Valores experimentais e previstos de conversão (%) para a validação do modelo

Experimento ^a	Ordem	Nível			Valor real			C(%) _{exp}	C(%) _{prev}
		Tempo	Aditivo	Catalisador	Tempo (min)	Percentual de aditivo (%m/m)	Percentual de catalisador (%m/m)		
v1	1	-1	0	0	60	0,55	3,5	86,12	85,27
v2	8	-1	0	+1	60	0,55	5,3	89,70	88,84
v3	7	-1	+1	-1	60	0,93	1,7	85,65	85,72
v4	12	-1	+1	+1	60	0,93	5,3	92,56	93,04
v5	4	0	-1	0	120	0,17	3,5	86,00	85,30
v6	5	0	-1	+1	120	0,17	5,3	87,73	88,06
v7	6	0	0	+1	120	0,55	5,3	91,65	90,21
v8	11	0	+1	-1	120	0,93	1,7	91,04	88,64
v9	2	0	+1	0	120	0,93	3,5	90,26	90,50
v10	10	+1	-1	0	180	0,17	3,5	91,65	89,45
v11	3	+1	0	0	180	0,55	3,5	93,63	90,53
v12	9	+1	0	+1	180	0,55	5,3	91,22	91,58

^aO código “v” foi utilizado para designar validação, diferenciando dos experimentos para a construção do modelo e otimização da conversão.

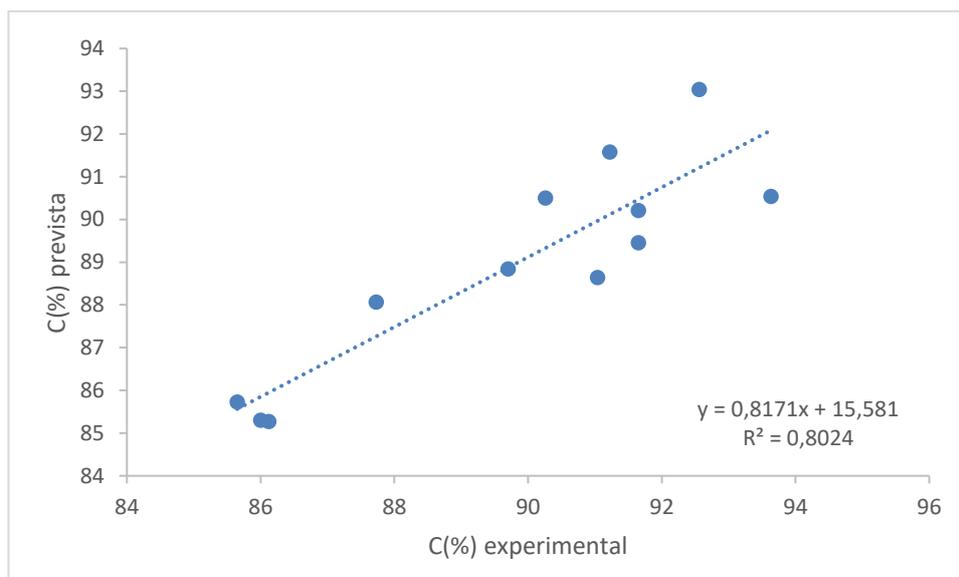


Figura 29: Gráfico dos valores experimentais e preditos para a validação do modelo

Pôde-se observar, na Figura 28, uma boa correlação entre os dados experimentais e os valores previstos, com coeficiente de determinação $R^2=0,8024$, indicando que aproximadamente 80% da variabilidade nos dados pode ser explicada pelo modelo. Esses resultados demonstram que o modelo obtido a partir do planejamento fatorial possui aplicabilidade satisfatória para a estimativa da conversão.

6. Conclusões

Os aditivos utilizados aumentaram a conversão do triglicerídeo em biodiesel. Ao se utilizar o acetato de sódio e o acetato de potássio junto com a cal virgem *in natura* e a cal termicamente tratada as conversões aumentaram. Os cloretos de sódio e potássio também aumentaram as conversões, porém o KCl diminuiu a conversão ao ser empregado com a cal virgem *in natura*. O tratamento térmico da cal aumentou a conversão dos triglicerídeos. No entanto, o uso do acetato de sódio e potássio produziu conversões altas o suficiente para dispensar a etapa de tratamento térmico.

O planejamento fatorial 2^3 demonstrou que as variáveis tempo de reação, percentual de aditivo e percentual de catalisador produzem efeito significativo na conversão e que as interações entre estas variáveis são prejudiciais à conversão, ao se investigar o acetato de sódio como aditivo na síntese com a cal virgem *in natura*. As interações tempo*aditivo e tempo*catalisador também foram estatisticamente significativas.

As investigações posteriores envolvendo o caminho de ascendência ao máximo e o planejamento composto central permitiram constatar que a conversão máxima dos triglicérides em ésteres metílicos, após 60 minutos de reação e na razão molar metanol:óleo 4:1, se dá empregando 5,3 %m/m de catalisador e 0,93 %m/m de acetato de sódio como aditivo.

7. Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15908**: Biodiesel – Determinação do glicerol livre, mono-, di-, triacilgliceróis e glicerol total por cromatografia gasosa. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ARAÚJO, D. F. C. de; ARAÚJO SOBRINHO, F. L. O SETOR SUCROENERGÉTICO BRASILEIRO. **Revista Tocantinense de Geografia**, v. 13, n. 30, p. 173–200, 4 jul. 2024.

ASTM - American Society for Testing and Materials. Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels. Relatório nº D6751-08. ASTM, 2008.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 14–26, jan. 2013.

BARBOSA, D. P. **Gestão da produção do biodiesel no brasil: matérias-primas, tecnologias de produção e aspectos competitivos**. 2020. 28 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Produção) – Anhanguera, Pindamonhangaba, 2020.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. [Brasília]: ANP, 05 maio 2024. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em 04 abr.2025.

BREITKREITZ, M. C.; SOUZA, A. M. DE; POPPI, R. J. A didactic chemometrics experiment for design of experiments (DOE): evaluation of experimental conditions in the spectrophotometric determination of Iron II with o-phenanthroline. A tutorial, part III. **Química Nova**, v. 37, n. 3, 2014.

CAMPOS, Daniel A.R. **Síntese do biodiesel: estudo da influência de sais de metais alcalinos na cinética da metanólise em meio básico**. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Instituto de Química, Seropédica, 2017.

- CARDOSO, F. A.; FERNANDES, H. C.; PILEGGI, R. G.; CINCOTTO, M. A.; JOHN, V. M. Carbide lime and industrial hydrated lime characterization. **Powder Technology**, v. 195, p. 143-149, jun. 2009.
- CARVALHO, M. S.; MENDONÇA, M. A.; PINHO, D. M. M.; RESCK, I. S.; SUAREZ, P. A. Z. Chromatographic analyses of fatty acid methyl esters by HPLC-UV and GC-FID. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 4, p. 763–769, abr. 2012.
- CASTILHO, J. F.; PARENTE, V. F.; MORAES, L. R. Biodiesel no Brasil: desafios e oportunidades. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 10, n. 2, p. 45-58, 2021.
- CAVALCANTE FILHO, P. G.; BUAINAIN, A. M.; DE SOUZA BENATTI, G. S. A cadeia produtiva agroindustrial do biodiesel no Brasil: um estudo sobre sua estrutura e caracterização. **DRd-Desenvolvimento Regional em Debate**, v. 9, p. 772-799, 2019.
- CHANGMAI, B.; VANLALVENI, C.; INGLE, A. P.; BHAGAT, R.; ROKHUM, S. L. Widely used catalysts in biodiesel production: a review. **RSC Advances**, v. 10, n. 68, p. 41625–41679, 2020.
- CHEN, L.; WANG, Y.; ZHANG, H. Heterogeneous catalysis of transesterification for biodiesel production from jatropha oil. **Energy Conversion and Management**, v. 165, p. 586-595, 2018.
- CHORKENDORFF I.; NIEMANTSVERDRIET JW. Concepts of modern catalysis and kinetics. 3 ed. Weinheim: Wiley-VHC, 2017.
- COSTA, M. W.; OLIVEIRA, A. A. M. Social life cycle assessment of feedstocks for biodiesel production in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 159, p. 112166, maio 2022.
- DAWOOD, S.; AHMAD, M.; ULLAH, K.; ZAFAR, M.; KHAN, K. Synthesis and Characterization of Methyl Esters from Non-edible Plant Species Yellow oleander Oil, using Magnesium oxide (MgO) Nano-catalyst. **Material Research Bulletin**, 2018.
- DEGFIE, T.A.; MAMO, T.T.; MEKONNE, Y.S. Optimized Biodiesel Production from Waste Cooking Oil (WCO) using Calcium Oxide (CaO) Nano-catalyst. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–8, dez. 2019.

DIAS, A. N.; CERQUERIA, M. B. R.; MOURA, R. R.; KURZ, M. H. S.; CLEMENTIN, R. M.; D'OCA, M. G. M.; PRIMEL, E I. Optimization of a method for the simultaneous determination of glycerides, free and total glycerol in biodiesel ethylesters from castor oil using gas chromatography. **Fuel**, v. 94, p. 178–183, abr. 2012a.

DIAS, F.R.F.; FERREIRA, V.F.; CUNHA, A.C. Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica. **Rev. Virtual Quim**, v.4, n.6, p. 840-871, 2012b

DUARTE, V., VALENTINI, M.H., SANTOS, G.B., NADALETTI, W., VIEIRA, B. Biocombustíveis: uma revisão sobre o panorama histórico, produção e aplicações do biodiesel. **Meio Ambiente (Brasil)**, v.4, n.2, p.50-68, jul. 2022.

EN 14103:2003; Fatty acid methylesters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methylesters contents, European Committee for Standardization: Brussels, 2003.

EN 14103. Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. European Standard, 2019.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE), 2022. **Análise de conjuntura dos biocombustíveis ano 2018**. Disponível em: www.epe.gov.br. Acesso em: 25 set. 2024.

ESIPOVICH, A.; DANOV, S.; BELOUSOV, A.; ROGOZHINA, A. Improving methods of CaO transesterification activity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 395, p. 225, 2014.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. EN 14214: automotive fuels – fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – requirements and test methods. Relatório nº EN 14214:2008. Centro de gestão, 2008.

EXPRESSO.ARQ. **Cal virgem ou cal hidratada: qual escolher para a obra?** Santa Caterina, 13 maio 2023. Disponível em: <https://expresso.arq.br/13/05/2023/cal-virgem-ou-cal-hidratada-qual-escolher-para-a-obra/>. Acesso em 07 maio 2025.

FAO. The State of Food and Agriculture. Roma: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2020.

FATTAH, I. M. R.; ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I.; MOFIJUR, M.; SILITONGA, A. S.; RAHMAN, S. M. A.; AHMAD, A. State of the Art of Catalysts for Biodiesel Production. **Frontiers in Energy Research**, v. 8, jun. 2020.

FRAILE, J. M., GARCÍA, N., MAYORAL, J. A., PIRES, E., & ROLDÁN, L. The influence of alkaline metals on the strong basicity of Mg–Al mixed oxides: the case of transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, n. 364, v.1-2, p. 87-94, 2009.

FRÓS, Allana C. O. **Quantificação de BTEX utilizando medidas quantitativas de RMN ¹³C para estudos da seletividade de adsorção em polímeros de coordenação.** Universidade Federal de Pernambuco - Departamento de Química Fundamental, Recife, 2019.

GAIDE I, MAKAREVICIENE V, SENDZIKIENE E, KAZANCEV K. Rochas Naturais - Catalisadores Heterogêneos para Transesterificação de Óleo na Síntese de Biodiesel. **Catalisadores**, v.11, n.3, p.384, 2021.

GHANEI, R.; MORADI, G.; HEYDARINASAB, A.; SEIFKORDI, A. A.; ARDJMAND, M. Utilization of constructional lime as heterogeneous catalyst in biodiesel production from waste frying oil. **Int. J. Environ. Sci. Technol**, v. 10, p. 874-854, 2013.

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

HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENÍCEROS, E.; NATARANAJN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 143–169, jan. 2012.

HUSSEIN, A. I.; AB-GHANI, Z.; MAT, A. N. C.; GHANI, A. A.; HUSEIN, A.; RAHMAN, I. A. Synthesis and Characterization of Spherical Calcium Carbonate Nanoparticles Derived from Cockle Shells. **Applied Sciences**, v. 10, n. 20, p. 7170, out. 2020.

JAIN, S.; SHARMA, M. P.; PANDEY, A. Heterogeneous catalysis and biodiesel production: state of the art review. **Biofuels, bioproducts and biorefining**, v. 15, n. 3, p. 676-695, 2021.

JITJAMNONG J.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; SAMANWONGA, N.; CHUAYKARN, N. Biodiesel Production from Canola Oil and Methanol Using Ba Impregnated Calcium Oxide with Microwave Irradiation-Assistance. **Chiang Mai J. Sci**, v. 46, n. 5, p. 987-1000, mar. 2019.

KEERA, S. T.; EL SABAGH, S. M.; TAMAN, A. R. Castor oil biodiesel production and optimization. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 4, p. 979–984, dez. 2018.

KHAN, A. M.; SAFIM A. H.; AHMED, M. N.; SIDDIQUI, A. R.; USMANI, M. A.; KHAN, Saad-ul-Haq; YASMEEN, K. Bioiesel synthesis from waste cooking oil using a Variety of waste marble as heterogeneous catalysts. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 4. p-1487-1500, dez. 2019.

KNOTHE, G. Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to ¹ H nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 5, p. 489–493, 1 maio 2000.

KOUZU M, UMEMOTO M, KASUNO T, TAJIKA M, AIHARA Y, SUGIMOTO Y, HIDAKA J. Biodiesel production from soybean oil using calcium oxide as a heterogeneous catalyst. **J Jpn Inst Energy**, v. 85, n.1, p.35–41, 2006.

LIU, Y.; WANG, Z.; LI, J. Influence of alkali metal salts on the catalytic activity of CaO for biodiesel synthesis from palm oil. **Fuel**, v. 269, p. 117443, 2007.

LOPES, L. F.; SANTOS, C. M. A.; NASCIMENTO, L. G. Otimização estatística da síntese de biodiesel a partir de óleo de girassol em rota metílica. **Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais**, v.13, n.9, p.1-14, 2022.

MANDARI, V., DEVARAI, S.K. Produção de biodiesel usando catalisadores homogêneos, heterogêneos e enzimáticos por meio de reações de transesterificação e esterificação: uma revisão crítica. **Bioenerg Res.** v.15, p.935-961, 2022.

MARQUES, M. V.; NACIUK, F. F.; MELLO, A. M. S.; SEIBEL, N. M.; FONTOURA, L. A. M. Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 978–980, 2010.

MENDONÇA, Andreza D. M. **Avaliação e otimização do processo experimental da síntese do biodiesel via metanólise alcalina a 25,0 °C**. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Instituto de Química, Seropédica, 2022.

MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments. 9th ed. New York: John Wiley & Sons, 2017.

NASCIMENTO, U. M.; VASCONCELOS, A. C. S.; AZEVEDO, E. B. SILVA, F. C. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas. **Eclética Química**, v. 34, n. 4, p. 37–48, dez. 2009.

NIQUES, G. **Efeito do tempo de maturação na microestrutura de uma cal virgem dolomítica**. Universidade Federal de Santa Catarina - Programa de pós-graduação em engenharia civil, Florianópolis, 2003.

PANDIT, P. R., & FULEKAR, M. H. Biodiesel production from microalgal biomass using CaO catalyst synthesized from natural waste material. **Renewable Energy**, v. 136, p. 837-845, 2019.

PEREIRA FILHO, Edenir. Parte 8: proposição de modelos em um planejamento factorial, video 1 (DoE). Youtube. 19 fev. 2024, Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=piqwmwyevlY>> Acesso em 5 abr. 2025.

PEREIRA Roberto G.; MORAES, C.; PARDAL, Juan M. The influence of soybean biodiesel and diesel on corrosion of SAE 1020 carbon steel. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 9, n. 8, p. 158–167, 14 maio 2018.

PUTRA, R.S.; LIYANITA, A.; ARIFAH, N.; PUSPITASARI, E.; SAWALUDIN; HIZAM, M.N. Enhanced electro-catalytic process on the synthesis of fame using CAO from eggshell. **Energy Procedia**, v. 105, p. 289–296, 2017.

RAMOS, L. P.; KOTH, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPUCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Rev. Virtual Quim.Nova**, 2017, v.9,n.1, p. 317-369.

REIS, M. C.; FREITAS, F. A.; LACHTER, E. R.; GIL, R. A. S. S.; NASCIMENTO, R.S. V. Biodiesel production from fatty acids of refined vegetable oils by heterogeneous acid catalysis and microwave irradiation. **Química Nova**, 2015.

REOLON, Daniela. **Biodiesel de óleos de soja produzido a partir de grãos de soja com diferentes teores de água**. Universidade Federal de Mato Grosso - Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais, Sinop, 2019

RESOLUÇÃO Nº 920/2023. **RESOLUÇÃO ANP Nº 920 DE 04 DE ABRIL DE 2023.** ATOSOFICIAIS, 2023. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/-resolucao-n-920-2023>. Data de acesso: 13 jul. 2024.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374–1380, out. 2007.

ROCHA, Ana L. **A Avaliação de materiais alternativos como potenciais catalisadores para obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja.** 2021. 44 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

ROCHA Jr., J. G. **Síntese de biodiesel: estudo da influência de catalisadores alcalinos na reação de metanólise por monitoramento online do índice de refração.** Universidade Estadual De Campinas - Instituto De Química, Campinas, 2013.

ROCHA, Paulo F. **Produção de biodiesel a partir de misturas de óleos e óleos interesterificados.** Universidade Federal de Alagoas – Instituto de Química e Biotecnologia, Maceió, 2015

RUSCHEL, C.F.C.; FERRÃO, M. F.; DOS SANTOS, F. P.; SAMIOS, D. Otimização do processo de transesterificação em duas etapas para produção de biodiesel através do planejamento experimental doehlert. **Quim. Nova**, Vol. 39, nº3, , 267-272, 2016.

SAHAR; SADAF S.; IGBAL, J.; ULLAH, I.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S.; REHMAN, H.U.; NISAR, J.; OGBAL M. Biodiesel production from waste cooking oil: An efficient technique to convert waste into biodiesel. **Sustainable Cities and Society**, v. 41, p. 220–226, 2018.

SÁNCHEZ-CANTÚ, M.; PÉREZ-DÍAZ, L. M.; ROSALES, R.; RAMÍREZ, E.; APREZA-SIES, A.; PALA-ROSAS, I.; RUBIO-ROSAS, E.; AGUILAR-FRANCO, M.; VALENTE, J. S. Commercial Hydrated Lime as a Cost-Effective Solid Base for the Transesterification of Wasted Soybean Oil with Methanol for Biodiesel Production. **Energy & fuels**, v. 25, n. 7, p. 3275–3282, jun. 2011.

SEQUINEL, Rodrigo. **Controle de qualidade de biocombustíveis.** BIOENERGIA, 2018. Disponível em: <https://palotina.ufpr.br/bioenergia/wpcontent/uploads/sites/5/>

2018/05/2018_QualidadeBiocombust%C3%ADveis_Geral-e-Biodiesel.pdf. Acesso em: 13 jul. 2024.

SHARMA, A.; KODGIRE, P.; KACHHWAHA, S. S. Biodiesel production from waste cottonseed cooking oil using microwave-assisted transesterification: Optimization and kinetic modeling. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 116, p. 109394, dez. 2019.

SILVA, B.B.; CARVALHO, F.W.P.; SOUSA, T.L.; LIMA, A.L. (IQ-UFRJ) ; REIS, H.C. ; VIEIRA, J.S.C; RODRIGUES, M.R.M.; MUCHAVE, G.J. Determinação de sítios ativos em catalisadores Zm-Mc pelo método de indicadores ácido-base de Hammett. **LXII Congresso Brasileiro de Química**, Natal, RN, 2023b.

SILVA, F. C. DA, GUARDIOLA, J. F. H., TEIXEIRA, L. P., MARIA, A. C. L., DE SOUZA, L. A., & BELÉM, A. L. Optimization of palm oil biodiesel production using response surface methodology. **Revista Brasileira De Ciências Ambientais**, v. 56, n.2, p. 274–285. 2021

SILVA, Fabiano R.da; SILVA, Francis J. L. B.da; SANTOS, R. S. SEQUINEL, R. O biodiesel no Brasil: Uma análise da produção, consumo e perspectivas na transição energética. **Research Society and Development**, v. 12, n. 11, 2023a.

SILVA, Layani Crystini Antonio da. **Argilas modificadas para uso como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação**: efeito da composição química das argilas. Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Toledo, 2013.

SILVA, W.; OLIVEIRA Jr., A. O.; TUBINO, M. Response Factor in GC-FID Methyl Ester Analysis in Several Biodiesels: A Comparative Study of the EN 14103:2011 and ABNT 15764:2015 Methods *versus* a Proposed GC-FID Procedure for Individual Ester Determination. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 26 out. 2022.

SINGH, A.; HE, B.; THOMPSON, J.; GERPEN, J. V. Process optimization of biodiesel production using alkaline catalysts. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 22, n. 4, p. 597-600, 2016.

SOBRADO, L.A.; FREIJE-CARRELO, L.; MOLDOVAN, M.; ENCINAR, J. R.; ALONSO, J. I. G. Comparison of gas chromatography-combustion- mass spectrometry and gas chromatography- flame ionization detector for the determination of fatty acid methyl esters in

biodiesel without specific standards. **Journal of chromatography A**. v. 1457, p.134-143, jun, 2016.

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

THANGARAJ, B.; SOLOMON, P. R.; MUNIYANDI, B.; RANGANATHAN, S.; LIN LIN. Catalysis in biodiesel production – a review. **Clean Energy**, v. 3, n. 1, p. 2-23, 2019.

TORRES, A.; FUENTES, B.; RODRÍGUEZ, K. E.; BRITO, A.; DÍAZ, L. Analysis of the Content of Fatty Acid Methyl Esters in Biodiesel by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy: Method and Comparison with Gas Chromatography. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 97, n. 6, p. 651–661, 15 mar. 2020.

TUBINO M.; ROCHA Jr., G.; BAUERFELDT, G. F. Biodiesel synthesis: A study of the triglyceride methanolysis reaction with alkaline catalysts. **Catalysis Communications**, v. 75, p. 6–12, 1 fev. 2016.

VARGAS, S. **Caracterização e processo produtivo da cal: estudo de caso do beneficiamento do calcário de uma companhia de mineração localizada na região da campanha do Rio Grande do Sul**. Dissertação de mestrado—Universidade Federal do Pampa, Caçapava do Sul, 2024.

YOOSUK, B., UDOMSAP, P., PUTTASAWAT, B., & KRASAE, P. Modification of calcite by hydration–dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: The effects of water on properties and activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n.1, p. 135-141, 2010.

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Optimization of the reaction variables in the production of biodiesel from waste cooking oil using calcium oxide as a catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 214, p. 106-116, 2022.