

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS: UMA REVISÃO

THE PRODUCTION OF BIODIESEL FROM DIFFERENT RAW MATERIALS: A REVIEW

Wesley Girardi Rodrigues*¹ e Clóvia Marozzin Mistura²

¹Graduado em Química Bacharelado pela Universidade de Passo Fundo (UPF). *E-mail: 133223@upf.br

² Professora Orientadora Dra. Titular III do curso de Química Bacharelado da UPF – Passo Fundo. E-mail: clovia@upf.br
Universidade de Passo Fundo: BR 285, Bairro São José, CEP 99052-900, Passo Fundo, RS, Brasil, Fone: 3316 8347.

RESUMO

Com a possibilidade do esgotamento de fontes de combustíveis fósseis, surge a necessidade de obtenção de novas fontes de energia, preferencialmente modos mais limpos que sejam, ambientalmente, corretos. Com isso, a necessidade de processos de transformação de energia que causem menores efeitos deletérios ao meio ambiente tem se tornado imprescindível. É nesse contexto que surgem as pesquisas de biocombustíveis, pois, muitas vezes, apresentam emissões menos poluentes e melhores características nos motores, quando em comparação a combustíveis tradicionais. O biodiesel é um tipo de biocombustível e pode ser produzido a partir de óleos vegetais ou a partir de óleo extraído de gorduras/sebos de animais, além de resíduos da indústria de abate de animais, de óleo utilizado em frituras e, até mesmo, de gordura presente em resíduos de esgoto. Este trabalho teve o intuito de revisar o estado da arte e demonstrar, de maneira comparativa, diferentes formas de produzir biodiesel e as condições que podem ser utilizadas para produzi-los, por meio de levantamento de referências em artigos científicos publicados entre 2010 e 2021. Com essa revisão, foi possível definir que a produção depende, principalmente, da qualidade da matéria-prima utilizada e que ela regerá desde seu preparo (com pré-tratamentos, tipo de catálise, dentre outros) até a qualidade do biocombustível final.

Palavras-chave: biodiesel; biocombustíveis; gordura animal residual; combustíveis fósseis.

ABSTRACT

Facing the possibility of the depletion of fossil fuels sources, there is a need to obtain new means of energy production, preferably cleaner modes that are environmentally correct. Therefore, the need of the development of new means of energy transformation which cause less harmful effects to the environment has become essential. It is in this context that biofuels researches appear. These have fewer polluting emissions and generally have better characteristics than a common fuel. Biodiesel is one of these biofuels; it can be produced from vegetable oils or from oil extracted from animal fats / tallow and also residues from the animal slaughter industry, from oil used in frying and even from fat present in sewage networks. This work aims to demonstrate, in a comparative manner, different ways of producing biodiesel and the different conditions that can be used to produce it, through the study of published articles between 2010 and 2021. Through the discussion it is possible to see that production depends mainly on the used raw material quality and that it will define since the preparation of it (if pre-treatment is required, which type of catalysis, among others) until the quality of the obtained final product.

Keywords: biodiesel; biofuels; animal residual fat; fossil fuels.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Óleos e Gorduras

Por definição, óleos se encontram líquidos a 25 °C e gorduras encontram-se sólidas ou pastosas a esta mesma temperatura (ANVISA, 2005). Pertencem ao grupo dos lipídeos, apresentam cadeias carbônicas extensas, fornecendo a característica de serem hidrofóbicos, e podem ou não conter

ramificações, além de ser possível a presença de átomos de outros elementos químicos além de carbono, hidrogênio e oxigênio (RAMALHO; SUAREZ, 2012).

Segundo Knothe (2006), em óleos, sejam estes de origem vegetal ou de gordura animal, encontram-se, como maiores componentes, os triacilgliceróis (TAG, também chamados de triglicerídeos). O autor cita, ainda, que os TAG são obtidos por meio de reações entre ésteres de ácidos graxos (AG) com glicerol (comumente chamado de glicerina) (Figura 1). Como vários AGs podem ser encontrados nos diferentes TAGs, este se apresenta como o parâmetro que mais influencia a propriedade dos óleos vegetais e gorduras animais.

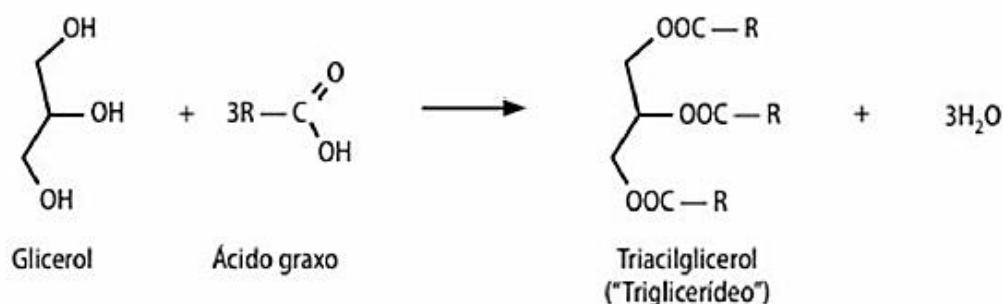


Figura 1. Representação da reação de formação do triacilglicerol. Fonte: Gauto e Rosa, 2013.

Os AGs, conforme Fett e Moretto (1998), podem ser saturados (ligações simples σ) e insaturados (ligações simples e duplas π) e são diferenciados pelo tamanho da cadeia carbônica e pela posição de suas ligações duplas. Essas diferenças estruturais influenciam diretamente em características como a temperatura de fusão. Os autores afirmam, também, que dependendo da configuração (*cis* ou *trans*), assim como a posição das duplas, como citado anteriormente, podem elevar altamente a temperatura de fusão da substância, mesmo que sua cadeia carbônica seja pequena. AGs com insaturações *cis* apresentam uma menor temperatura de fusão devido à dificuldade de empacotamento da cadeia, tornando a força de ligação intermolecular mais frágil. Já com insaturações em conformação *trans*, as interações não são comprometidas e são muito parecidas com as de cadeias saturadas (LOPES, 2015).

AGs contendo insaturações em sua cadeia apresentam-se, normalmente, líquidos à temperatura ambiente, enquanto os saturados encontram-se em estado sólido ou pastoso a esta mesma condição (RAMALHO; SUAREZ, 2012). Essa situação pode se dar de forma diferente, nos saturados, quando a cadeia deste apresentar menos que dez átomos do elemento químico carbono, tornando-o líquido a temperatura ambiente (VIANNI; BRAZ-FILHO, 1996).

A grande maioria dos óleos naturais encontra-se na forma de insaturações com conformação *cis*, a qual o organismo consegue processar melhor. Conformações *trans* acabam sendo mais onerosas de serem processadas e podem acabar cristalizando em artérias e vasos sanguíneos (LOPES, 2015).

1.2. Biocombustíveis

Com o desenvolvimento da sociedade, surgem necessidades básicas, como maior produção de alimentos e de energia. Um dos principais meios para suprir uma dessas necessidades é a transformação de energia para a realização de diferentes atividades, principalmente para o transporte veicular como, por exemplo, a partir do consumo de combustíveis fósseis, os quais são atualmente responsáveis por cerca de 90% do suprimento energético (ARDEBILI; KHADEMALRASOUL, 2018). Entretanto, como o próprio nome sugere, é uma alternativa fóssil, que um dia poderá vir a se esgotar, implicando na necessidade de se buscar novas fontes. Com essa preocupação, então, os biocombustíveis têm sido estudados, tendo como um dos principais objetivos diminuir as emissões de dióxido de carbono (CO_{2(g)})

na atmosfera, o qual contribui para o efeito estufa e, claro, também visando suprir a demanda de energia (ARDEBILI; KHADEMALRASOUL, 2018).

Como o próprio nome sugere, biocombustíveis são produzidos a partir de matérias renováveis. Eles podem ser obtidos a partir de biomassa sólida (lenha, carvão vegetal) ou líquidos (bioetanol a partir da cana de açúcar, óleos de origem vegetal, como o óleo de soja, e animal, que é extraído a partir do sebo). Ou seja, fontes de matéria-prima renováveis e que, muitas vezes, seriam consideradas como rejeito e teriam que ser destinadas para outros fins (ALVES; BOODEY; URQUIAGA, 2005). Também foi demonstrado que podem ser produzidos a partir de óleos e gorduras residuais de residências domésticas ou de restaurantes (PARENTE, 2003; SUAREZ *et al.*, 2009).

Uma das principais fontes de biocombustível utilizadas é o etanol, o qual é produzido a partir da cana-de-açúcar, sendo utilizado como uma mistura variável, quando hidratado, que não deve causar danos ao motor submetido a ele, ou, quando anidro, diretamente em motores que suportam essa tecnologia (motores *flex*) (ANP, [s.d]) (MASIERO; LOPES, 2008). Outra alternativa, que é largamente estudada com o intuito de conseguir uma melhora no processo de produção, é o biodiesel, o qual demonstra potencial devido ao uso, também, de matérias-primas que podem ser obtidas de forma renovável, como óleos e gorduras (SUAREZ *et al.*, 2009).

1.2.1. Biodiesel

Como supracitado, o biodiesel é um biocombustível, alternativa para o diesel de origem fóssil (produzido a partir de petróleo) (MOREIRA *et al.*, 2010), que apresenta vantagens como diminuir as emissões de dióxido de carbono ($\text{CO}_{2(g)}$), monóxido de carbono ($\text{CO}_{(g)}$) e dióxido de enxofre ($\text{SO}_{2(g)}$), é biodegradável e apresenta uma lubricidade maior quando comparada ao diesel fóssil (YAŞAR, 2020). É produzido, comumente, a partir de óleos vegetais, mais especificamente óleo de soja, o qual apresentou, em 2008, mais de 85% de uso como matéria-prima para produção desse biocombustível (SUAREZ *et al.*, 2009).

Segundo Demirbas (2008), biodiesel é o nome comum dado a ésteres metílicos/etílicos obtidos a partir da reação química de transesterificação. A transesterificação é um processo onde a um óleo ou a uma gordura (triglicerídeos) são misturados metanol ($\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$) ou etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(l)}$) (álcoois de cadeia curta) juntamente um catalisador (seja ele ácido ou básico, homogêneo ou heterogêneo), tendo como produto final uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos e glicerina. A representação da reação química do processo está apresentada na Figura 2 (CHO *et al.*, 2012; MOREIRA *et al.*, 2010).

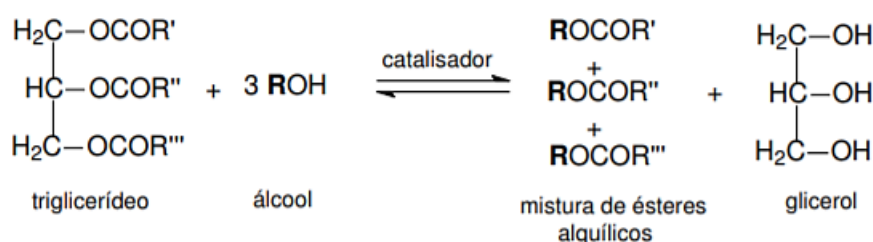
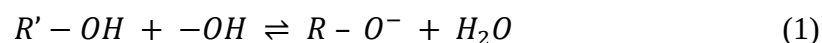


Figura 2. Representação da Reação de Transesterificação. Fonte: Garcia, 2006.

O tipo de catálise mais utilizada para a reação ocorrer é a catálise básica homogênea, devido a ser a catálise mais rápida para o processo. Porém, a mesma depende de matérias-primas de alta qualidade, principalmente com um baixo teor de água e ácidos graxos livres (AGLs) presentes no óleo e/ou gordura, tendo em vista que podem ser formados sabões, diminuindo a qualidade do biocombustível preparado e consumindo o catalisador (CHO *et al.*, 2012; SUAREZ *et al.*, 2009). No entanto, Eze; Harvey, Hatrooshi. (2020), assim como outros pesquisadores, iniciaram estudos

modificando o tipo de catálise (no caso utilizando catálise ácida), as quais demonstraram uma boa conversão da matéria-prima em biodiesel, mesmo que alguns parâmetros de qualidade não se encontrassem de acordo com o que é inferido pela legislação vigente sobre o bicomcombustível. Um dos parâmetros é o índice de acidez da matéria-prima utilizada, que deve apresentar valores menores que 0,5 mg KOH.g⁻¹, conforme apresentado na resolução ANP 07/2008. A catálise ácida permite a transesterificação dos AGLs presentes na matéria-prima, além dos TAGs (BROTAS; CARVALHO; PEREIRA, 2020).

O grande problema enfrentado, na catálise básica, como comentado anteriormente, é a saponificação que pode vir a ocorrer no processo. Um pequeno aumento da umidade nos óleos utilizados para a transesterificação pode alterar, consideravelmente, o equilíbrio da reação para a formação de sabões (PRADO *et al.*, 2006). Neste caso, com o uso de catálise básica, ocorre, além da formação de um alcóxido (Equação 1), a formação de água, o que permite a hidrólise (Figura 3) e, então, a saponificação (BRITO; MENEGHETTI; MENEGHETTI, 2013). Para este tipo de processo, usando catálise básica, o ideal são álcoois com a menor umidade possível ou, se possível, isentos de água (PRADO *et al.*, 2006).



Fonte: Adaptado de Brito; Meneghetti; Meneghetti, 2013.

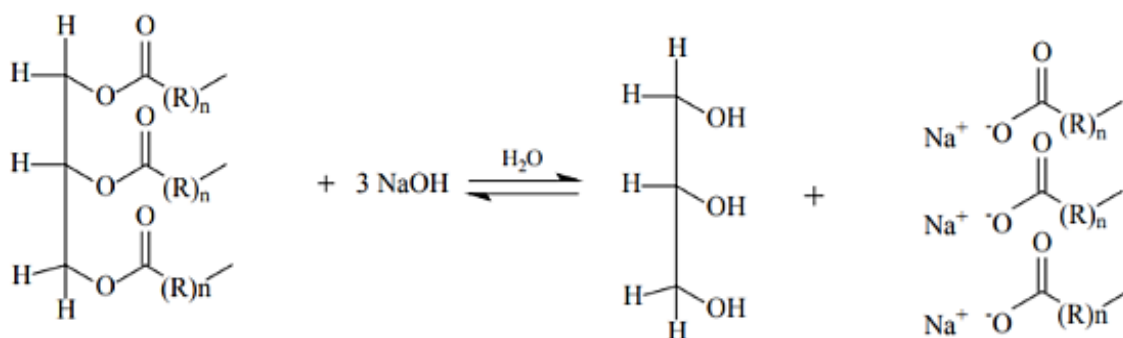


Figura 3. Representação da Reação de saponificação. Fonte: Prado *et al.*, 2006.

Um dos fatos a serem considerados nesse processo é que o gasto relativo para a produção do biodiesel se torna mais, muitas vezes, economicamente alto, devido a necessidade de matérias-primas de alta qualidade (normalmente são usados óleos virgens comestíveis). Assim, alguns países discutem se esse “desvio” de produção para o uso em biocombustíveis não poderia gerar uma crise no âmbito da oferta de alimentos que são exportados para as grandes potências (GALADIMA; MURAZA, 2020; SUAREZ *et al.*, 2012) e, por isso, trabalhos que buscam a produção com o uso de matérias-primas alternativas, seja por outros métodos de processos, são importantes para o desenvolvimento da área.

1.2.2. Uso de rejeitos para produção de biodiesel

Para a produção de biodiesel, são utilizadas matérias-primas de alta qualidade, como os óleos vegetais comestíveis, os quais se apresentam como uma opção que encarece a produção do biocombustível. Além desse quesito, têm-se debatido sobre o quanto isso pode afetar negativamente a economia no mercado alimentício, visto que, além desse material estar sendo usado para outro propósito, áreas utilizadas para o cultivo deste estariam sendo desviadas de seu fim (CARDOSO, 2009).

Mesmo que a proposta de um biocombustível com menores emissões atmosféricas poluentes se apresente promissora, o seu custo, após finalizado, acaba sendo 1,5 vezes maior que o diesel comum (quando se considera o biodiesel). Essa questão, juntamente com a de que estas terras deveriam ser

usadas para o cultivo de oleaginosas para o consumo humano, geram controvérsias (CATARINO, 2017).

Desta forma, a utilização de sebos e/ou gorduras, considerados rejeitos, se apresentou como uma boa alternativa. Estes resíduos são economicamente mais viáveis e apresentam bons rendimentos, na maioria das vezes (VARÃO *et al.*, 2017) e, também, se mostram vantajosos ambientalmente, por levar a uma forma correta de destinação do resíduo quando se fala do sebo, gerado no processo de abate de animais, pois este é um resíduo com uma alta carga poluidora (CARDOSO, 2009; VARÃO *et al.*, 2017).

Sebos bovinos são produtos de fácil obtenção, pois um bovino gera, em média, cerca de 17 kg de sebo (VARÃO *et al.*, 2017), os quais podem ser facilmente extraídos das partes menos nobres do animal, quando ele é abatido (CARDOSO, 2009). Este resíduo, é empregado, normalmente, nas indústrias produtoras de sabões ou de rações animais, mas apresenta potencial para produção de biocombustível.

Outro resíduo que se apresenta como matéria-prima alternativa é o óleo de peixe. Segundo Bery *et al.* (2012), pescados que não atingem os requisitos necessários para seu processamento, são classificados como resíduos. Estes podem ser utilizados de muitas formas, como para a produção de quitosana, produtos químicos secundários, adubos, dentre outros, devido à sua alta carga orgânica e/ou inorgânica. Braga *et al.* (2015) comenta que em 2014, a pesca anual de Tilápia-do-Nilo (*Oreochromis niloticus*) foi de 150 toneladas, no Ceará (CE). Mesmo que esse resíduo seja utilizado em outras indústrias, partes com potencial de extração do óleo acabam sendo desperdiçadas, sendo que poderiam ser utilizadas para a produção de biodiesel (BERY *et al.*, 2012).

Ainda, óleos usados em frituras, WFO (do inglês: *Waste Frying Oil*), demonstram também ser uma boa alternativa de reuso (CATARINO, 2017). Sua reutilização se apresenta como positiva devido ao baixo custo e, também, por ajudar a retirar este rejeito de sistemas de esgotos, o que viria a valorizar o tratamento do resíduo (CATARINO, 2017; ENCINAR; GONZÁLEZ; RODRIGUEZ-REINAREZ, 2005) e, devido a geração anual destes óleos, seu descarte inadequado torna-se problemático, tendo em vista que nem sempre é feito corretamente (DALAI; KULKARNI, 2006). Sendo assim, uma das melhores destinações possíveis dos resíduos é a produção de biodiesel.

Algumas desvantagens apresentadas por estas matérias-primas são o alto índice de acidez (devido aos ácidos graxos livres) e a umidade residual. Entretanto, são problemas facilmente contornáveis com pré-tratamentos para retirada de umidade (onde o óleo é aquecido), para neutralização dos ácidos graxos livres, com a retirada de partículas em suspensão, dentre outras possibilidades relativamente simples (CATARINO, 2017).

2. METODOLOGIA

Esta pesquisa se constituiu em uma revisão bibliométrica de caráter exploratório a respeito dos processos de produção de biodiesel, focando, principalmente, no uso de matérias-primas animais residuais (sebo e/ou gordura) ou vegetais de baixa qualidade.

A coleta de artigos para a revisão ocorreu entre abril de 2020 a março de 2021. Para tal, foram utilizadas as bases de dados bibliográficas *American Chemical Society Publications* (ACS Publications®), *ScienceDirect*® e *Springer Link*®. Foram escolhidas tais bases, pois têm foco em mais áreas do interesse de biocombustíveis (resíduos, química). Para a busca dos materiais, delimitaram-se as seguintes palavras-chave na língua inglesa (descritores): “*production; biofuels; animal fat; yield; quality*” e buscadores booleanos (*and*). Também, em cada base de dados, foram utilizados critérios específicos de pesquisa. Respectivamente, foram escolhidos os descritores “*journals articles*”, recuperando 434 resultados. Não foi delimitado um período para a pesquisa. Para a segunda base de dados, delimitou-se como critério os descritores “*review*” ou “*research*”. Foram recuperados 617 resultados. Para a terceira base de dados, foram utilizados como descritores “*articles*” especificamente

na área da química (“*chemistry*”), gerando 238 resultados. Os períodos utilizados, com exceção da base *ACS Publications*[®], foram de 2010 a 2020 e o idioma escolhido para a pesquisa foi o inglês.

Para a seleção dos artigos, utilizaram-se critérios de leitura prévia dos títulos, selecionando os relacionados ao tema mais específico da produção de biodiesel com resíduos. Posteriormente, realizou-se a leitura dos resumos. Para a primeira base de dados, obtiveram-se 13 artigos; na segunda, 10; na terceira, foram obtidos 11 artigos. Após, foi realizada uma leitura total dos artigos selecionados, buscando informações sobre a produção dos biocombustíveis e das matérias-primas utilizadas, bem como os processos utilizados.

Para a descrição dos trabalhos nesse artigo, buscando as informações citadas anteriormente, foram escolhidos 2 trabalhos da base de dados da *ACS*[®], 6 da base *ScienceDirect*[®] e 2 da *Springer Link*[®].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão caracterizados e demonstrados alguns pontos chave dos artigos. Para organizá-la, foram escolhidas as características e os parâmetros considerados principais dentro desse estudo: tipo de matéria-prima utilizada na produção de biodiesel e algumas de suas características: tipo de gordura, tipo de catálise utilizada no processo, rendimento obtido, além do tipo de artigo e a referência do trabalho. Os resultados obtidos em cada um dos trabalhos selecionados estão discutidos ao longo desta revisão na ordem de apresentação da Tabela 1.

Tabela 1. Visão geral dos parâmetros dos artigos selecionados. Tipo de artigo: experimental

Tipo de gordura	Parâmetros de Qualidade	Acidez e/ou TF*	Rendimento	Catálise (tipo)	Referência
(óleo)	Legislação/ Normas		%		
Vegetal	EN 14214	X	Vários	Básica	Yaşar, 2020
Vegetal	-	-	91,80	Ácida heterogênea	Bastos <i>et al.</i> , 2020
Animal	ASTM D6751	X	75,30	Enzimática	Ching-Velasquez <i>et al.</i> , 2020
Animal	EN 14214	X	99	Básica e Ácida	Eze; Harvey; Hatrooshi, 2020
Animal	EN 14214	X	86	Básica	Moreira <i>et al.</i> , 2010
Animal	ANP 07/2008	X	96,26	Básica	Araújo <i>et al.</i> , 2010
Animal	ASTM D6751	X	94,95	Básica heterogênea	Fardet <i>et al.</i> , 2019
Vegetal	-	-	96/86	Heterogênea	Chingankham, Sajith, Tiwary, 2019
Animal	-	X	7,11/ 94,7	Ácida e sem catálise	Kim <i>et al.</i> , 2020
Vegetal	-	X	83,16	Heterogênea	Yusuff; Gbadamosi; Popoola, 2021

*TF = Temperatura de fulgor; (-) sem informação no artigo; EN norma europeia; ASTM American Society for Testing and Materials; ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil;

Fonte: Autores, 2020.

Em seu estudo, Yaşar (2020) produziu biodiesel a partir de dez tipos de óleos vegetais: alga (tipo não especificado pelo autor), girassol, soja, milho, algodão, canola, oliva, cártamo, avelã e colza. No Quadro 1 estão apresentadas as formas de caracterização das matérias primas.

Quadro 1. Relação entre matéria-prima e sua caracterização.

Matéria-Prima (óleo)	Método utilizado
Cártamo, Avelã, Colza	Valores citados em literatura
Alga, Girassol, Soja, Milho, Algodão, Canola, Oliva	Método Oficial AOCS* Cd 3A-63 de cromatografia gasosa.

* Sociedade Americana da Química de Óleos, do inglês: *American Oil Chemists' Society*.

Fonte: Adaptado de Yaşar, 2020.

O álcool utilizado no reator foi metanol ($\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$ 99,7% m/v) e o catalisador o hidróxido de potássio ($\text{KOH}_{(aq)}$ 99,9% m/m). O procedimento foi realizado em um reator de 4 gargalos de 500 mL equipado com um condensador de material de refluxo, para evitar a perda de $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$, um agitador magnético e dois controladores para entrada e saída de matéria-prima e produto, respectivamente.

Conforme descrito por Yaşar (2020), as condições utilizadas para a produção do biocombustível, são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições para a produção de biodiesel.

Variáveis	Condição utilizada
Proporção molar ($\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$:óleo)	6:1
Temperatura (°C)	60
Concentração de catalisador (% m/v)	0,75 (dissolvido em $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$)
Tempo (h)	1

Fonte: Adaptado de Yaşar, 2020.

Após o término da reação, o sistema dos produtos foi levado a um funil de separação, onde ficou em repouso, visando a separação das fases (biodiesel e glicerol). Após uma hora, a glicerina foi retirada deste meio e seguiu-se o procedimento.

Em sua obra, Yaşar (2020) apresenta a composição dos ácidos graxos dos óleos, grau de saturações e insaturações e as propriedades dos combustíveis produzidos. Quando comparado com os dados de literatura e/ou outros autores foi confirmada uma proximidade nos valores determinados na norma europeia EN-14214 do Comitê Europeu de Padronização (CEN, do inglês: *European Committee for Standardization*) (CEN, 2020).

Com base nos resultados obtidos para as variedades de biodiesel produzidos, notou-se que a qualidade depende significativamente das propriedades dos óleos utilizados (matéria-prima). Propriedades como umidade da matéria-prima ou a concentração de AGLs afetam de forma negativa o produto. Com isso, os melhores resultados obtidos foram para o biodiesel produzido a partir de algas (conversão de 98,5%), devido ao baixo teor de água que este apresentou (<190 ppm). Tendo sido esse o biocombustível que apresentou melhores resultados, também, quanto aos parâmetros críticos obtidos, como o número de cetano e o ponto de ignição. Entretanto, para entender mais como esses parâmetros são alcançados, há uma necessidade de aprofundar os estudos (YAŞAR, 2020).

Bastos *et al.* (2020) utilizaram óleo de buriti de baixa qualidade e óleo de jupati não comestível para a produção do biocombustível. Como o objetivo da pesquisa foi produzir um catalisador por meio de rejeitos agrícolas (casca e núcleo do murumuru), objetivando que, durante a produção do biocombustível, ocorresse, ao mesmo tempo, a esterificação e a transesterificação da gordura utilizada, foram utilizados ácido sulfúrico concentrado ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$ 18,4 mol.L⁻¹, 98% m/v) e $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$. Para a determinação da composição dos ácidos graxos, foram utilizados métodos da AOCS e, também, para a determinação da clorofila presente no óleo (BASTOS *et al.*, 2020).

Segundo Bastos *et al.* (2020), o catalisador foi preparado através de pirólise (40 g de casca e miolo de murumuru cominuído a um tamanho de partícula < 340 µm submetidos à uma temperatura de 600 °C por 1 h com um fluxo de 80 mL min⁻¹ de nitrogênio ($\text{N}_{2(g)}$). Após, o produto foi macerado e denominado de carvão vegetal de murumuru (MKSB, do inglês: *murumuru kernel shell biochar*). Então, adicionaram $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$ (na proporção de 10 mL para cada 1 g de catalisador) por 4 h a 200 °C para

ocorrer a sulfonação e torná-lo funcional. Suas características foram determinadas através da técnica de difração de Raios-X.

O biodiesel foi produzido em um sistema de múltiplos reatores, utilizando 20 g de óleo de jupati em uma reação de 4 horas sob agitação constante. Um modelo experimental foi construído para a obtenção das melhores proporções entre álcool e óleo. O produto final foi centrifugado e lavado com água destilada, para a remoção de catalisador e álcool/glicerol residual. Realizaram, também, um branco (sem catalisador) e um experimento apenas com o catalisador, para avaliar a eficiência do processo (BASTOS *et al.*, 2020).

O óleo de jupati apresentou um índice de acidez de 24,03 mg KOH.g⁻¹ e um conteúdo de clorofila de 12,4 ppm, o que são valores altos e confirmam a baixa qualidade deste óleo. O conteúdo de clorofila é importante, devido ao rebaixamento da atividade do catalisador observada após o primeiro ciclo de produção de biodiesel (65% relatado neste estudo; 60% relatado na literatura usada pelos autores) (BASTOS *et al.*, 2020), o que dificulta o reuso do catalisador em outros ciclos posteriores.

Com relação ao biodiesel, as condições ótimas de produção, assim como as conversões previstas e as obtidas experimentalmente, são apresentadas na Tabela 3. O autor comenta que a atividade catalítica pode ser mantida caso a clorofila seja removida da matriz (neste trabalho, o autor fez uso do mesmo resíduo utilizado para produzir o catalisador, atingindo uma remoção de 92,5% da clorofila inicial).

Tabela 3. Condições ótimas de produção do biodiesel.

Variáveis	Resultados obtidos
Proporção molar (CH ₃ OH _(l) :óleo)	30:1
Temperatura (°C)	135
Concentração de catalisador	6%
Tempo (h)	4
Agitação (rpm)	700
Conversão prevista (%)	89,6
Conversão experimental (%)	91,8

Fonte: Adaptado de Bastos *et al.*, 2020.

Ching-Velasquez *et al.* (2020) utilizaram, como matéria-prima, um sistema de óleos obtidos a partir das vísceras de peixes. O óleo foi extraído a partir de 1 kg de vísceras, de variados peixes, as quais foram armazenadas em um recipiente de metal contendo água a 97 °C por 1,5 h sob agitação de 400 rpm. Após, filtraram o conteúdo e o filtrado foi centrifugado a 4800 rpm por 15 minutos. Então, a fase superior (fase oleosa) foi retirada com o auxílio de uma micropipeta e seca a vácuo por 24 h a 60 °C.

Em relação à catálise, foi utilizada enzima lipase imobilizada a partir do *Thermomyces lanuginosus* (TLL) e um suporte de metacrilato de octadecenil foi utilizado para manter o catalisador no meio. A enzima foi imobilizada conforme a literatura citada pelo autor (CHING-VELASQUEZ *et al.*, 2020, p. 5 *apud* TACIAS-PASCACIO *et al.*, 2017).

A composição do óleo de peixe foi determinada através da técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS, do inglês: *Gas Chromatography/Mass Spectrometry*) pelos métodos da Associação Oficial de Químicos Analíticos (AOAC, do inglês: *Association of Official Analytical Chemists*), e outras propriedades foram determinadas conforme Ching-Velasquez *et al.* (2020).

Conforme relatado pelos autores, as reações de transesterificação ocorreram em erlenmeyers de 25 mL. Cada erlenmeyer contendo 2 g de óleo de peixe, 1% de água destilada e uma proporção molar de 3:1 de CH₃OH_(l):óleo de peixe. A quantidade de catalisador, a temperatura reacional e o grau de agitação foram variados conforme o modelo experimental proposto pelos autores (CHING-VELASQUEZ *et al.*, 2020). Após 24 h, o sistema reacional foi centrifugado e a fase superior (biodiesel) foi coletada para análise em GC (Cromatografia Gasosa, do inglês *Gas Chromatography*).

Os resultados obtidos na análise do óleo de peixe demonstram que a qualidade do mesmo não é alta, devido ao índice de acidez apresentado (3,17 mg KOH.g⁻¹) e de umidade (0,08% m/m) (CHING-

VELASQUEZ *et al.*, 2020). Os autores comentam que o teor de acidez pode ter sido atingido devido ao processo de extração, o qual utiliza água em altas temperaturas, o que promove a hidrólise dos triglicerídeos, que pode levar a formação de mais AGLs, afetando o processo de transesterificação.

Sobre a produção do biodiesel, usando catálise enzimática e óleo a partir de vísceras de peixes, os autores relatam as condições ótimas do processo, as quais estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições ótimas para a produção do biocombustível.

Variáveis	Valores obtidos
Proporção molar ($\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$:óleo)	3:1
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	35
Concentração de catalisador (% m/m)	10
Agitação (rpm)	216
Conversão (%)	75,3

Fonte: Adaptado de Ching-Velasquez *et al.*, 2020.

O resultado obtido, nas condições ótimas, chegou muito próximo do modelo estatístico. Em sua maioria, as características deste biocombustível se encaixam com os padrões exigidos pela norma ASTM D6751, a qual detalha padrões e especificações para biodieseis misturados com combustíveis destilados. Apenas o índice de acidez se encontrou fora do padrão, porém os autores o justificam segundo o que foi pontuado anteriormente.

Eze, Harvey e Hatrooshi (2020) utilizaram óleo extraído de fígado de tubarão, o qual é classificado como rejeito. É obtido expondo o rim ao sol até fundir, possibilitando a coleta do óleo. Os autores usaram dois tipos de catálise neste trabalho: ácida ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$ 98% m/v) e básica (hidróxido de sódio ($\text{NaOH}_{(s)}$) granulado com 97% m/m) e o álcool utilizado foi o $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$ anidro (99,8% v/v).

Para a caracterização do óleo obtido do fígado de tubarão, as amostras foram tituladas em Karl Fischer com HYDRANAL (para a determinação da umidade) e o “perfil gorduroso” foi determinado após uma reação de transesterificação completa com $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$. Após, ele foi analisado de acordo com as condições citadas pelos autores (EZE; HARVEY; HATROOSHI, 2020).

A reação de transesterificação, usando catálise básica, ocorreu em um reator de 250 mL, o qual possuía sistema de aquecimento e agitação. As condições utilizadas no processo se encontram apresentadas na Tabela 5. O catalisador foi adicionado ao reator já dissolvido em $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$.

Em determinados intervalos de tempo, foi coletado 1 mL do produto para posterior análise (EZE; HARVEY; HATROOSHI, 2020).

Tabela 5. Condições de transesterificação com catálise básica.

Variáveis	Condição utilizada
Proporção molar ($\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$:óleo)	6:1
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	60
Catalisador (% m/v)	1,5
Agitação (rpm)	720
Tempo de reação (h)	1

Fonte: Adaptado de Eze; Harvey; Hatrooshi, 2020.

Já a reação utilizando a catálise ácida foi avaliada através de um modelo experimental. Na Tabela 6 são apresentadas as variáveis que os autores estudaram. As condições de temperatura e agitação seguiram as descritas na Tabela 5.

Tabela 6. Condições para transesterificação com catálise ácida.

Variáveis	Intervalo estudado
Proporção molar ($\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$:óleo)	6:1 – 30:1
Catalisador (% m/v)	1 - 6
Tempo de reação (h)	1 - 7

Fonte: Adaptado de Eze; Harvey; Hatrooshi, 2020.

O catalisador foi dissolvido na quantidade necessária de $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$ e adicionado ao reator, junto ao óleo, e, em determinados intervalos de tempo, amostras de 2 mL foram coletadas para posterior análise. Estas amostras, como as citadas na reação utilizando catálise básica, foram analisadas por cromatografia gasosa (EZE; HARVEY; HATROOSHI, 2020).

Os autores observaram que a reação de transesterificação utilizando catálise básica não foi efetiva, devido ao alto valor de AGLs presentes (19,9%, sendo que o requerido para este tipo de catálise é de no máximo 2,5%). A umidade encontrada foi um maior que 0,06% (m/v); um valor baixo, mas ainda assim permite a ocorrência de saponificação. Quanto à conversão do óleo em biocombustível, foi obtido um resultado de 40%. Esse baixo rendimento é atribuído ao índice de acidez presente no óleo, causando a saponificação e perda do catalisador.

Já a catálise ácida suporta valores maiores de AGLs na matéria-prima, permitindo conversão de 99% em um tempo reacional de 6,5 h, proporção molar de 30:1 ($\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$:óleo) e 5,9% m/v de catalisador. A reação, em condições de catálise ácida é extremamente dependente da concentração de catalisador e do tempo decorrido (EZE; HARVEY; HATROOSHI, 2020).

Ainda, segundo os autores, é viável a produção de biodiesel a partir desta matéria-prima, desde que ela seja, sempre que usada, um rejeito. Assim, seu custo é menor ou nulo e se torna ambientalmente vantajoso, já que estaria sendo procedido o reuso de um material normalmente sem uso. Entretanto, todo o cuidado é necessário para que não se crie um mercado em torno dessa “matéria-prima”, ou seja, que este seja usado para tal fim apenas quando se tratar de um resíduo.

Moreira *et al.* (2010), em sua pesquisa, produziram biodiesel a partir de rejeitos de aves-de-capoeira (aves que são criadas a fim de obter ovos e/ou carne). Essas gorduras foram fundidas a 100 °C e filtradas a vácuo para remover partículas suspensas. Após a obtenção da matéria-prima, esta foi caracterizada por titulação, para determinação do índice de acidez e do índice de iodo. A matéria-prima demonstrou-se de baixa qualidade, entretanto, com um índice de acidez baixo (0,92 mg KOH.g⁻¹), o que favorece a transesterificação alcalina (menor risco de consumir rapidamente o catalisador) e apresentou índice de iodo próximo ao valor encontrado por outros autores (80 g.100 g⁻¹ de I₂).

Para a produção do biodiesel foram utilizados a transesterificação básica ($\text{NaOH}_{(s)}$ em pó com 97% m/m) com $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$ (99,5% v/v). Para sua purificação, foi utilizado sulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$ anidro 99% m/m).

Alguns parâmetros e as condições de reação foram variados (catalisador, proporção molar de óleo para álcool, tempo reacional e temperatura) e, quando se alterava um dos parâmetros, os outros três se mantinham constantes, conforme o modelo experimental projetado (MOREIRA *et al.*, 2010). Estas condições são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Condições usadas no processo de transesterificação.

Variáveis	Intervalo estudado
Proporção molar ($\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$:óleo)	3:1 – 12:1
Temperatura (°C)	30 - 60
Catalisador (% m/v)	0,4 - 1
Tempo (min)	30 - 120

Fonte: Adaptado de Moreira *et al.*, 2010.

A reação ocorreu em um frasco de capacidade de 1 L com fundo chato, acoplado a um condensador, em um banho maria com temperatura controlada e agitação magnética. A gordura foi fundida a 110 °C para remover a água residual e 150 g do óleo obtido foram adicionados ao reator e, junto, foi adicionado $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$ com a quantidade de catalisador dissolvida. Ao término da reação, o sistema ficou em repouso por uma hora para a separação do glicerol. Então, foi lavado com uma solução ácida (0,2% $\text{HCl}_{(aq)}$ m/v) e depois lavado sucessivamente com água destilada, até o pH da água de lavagem ser próximo da água destilada (pH 6,8 a 7,2). Em seguida, adicionou-se 25% m/v de $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$; sendo o sistema agitado e, após 30 minutos, filtrado a vácuo (MOREIRA *et al.*, 2010).

O rendimento do biodiesel obtido apresentou variações e os autores relataram que, quanto maior a quantidade de catalisador menor a qualidade final obtida. Este fato foi atribuído a possível formação de sabões, o que dificulta a lavagem do produto, levando a perdas e menor qualidade. A temperatura não demonstrou efeitos na qualidade final, já o tempo de reação demonstrou-se um fator importante. A proporção molar foi uma condição que diminuiu a qualidade, visto que quanto maior a quantidade de álcool presente, maior a solubilidade do glicerol na fase do biodiesel, o que torna a separação mais onerosa (MOREIRA *et al.*, 2010). Para classificação deste biocombustível foi utilizada a EN 14214 (CEN, 2020).

As melhores condições descritas para o processo reacional são apresentadas na Tabela 8 (MOREIRA *et al.*, 2010). A conversão obtida se mostrou muito próxima ao que a norma exige para uso como combustível (96,5%). Os autores comentam que é normal, e sabido, que biodiesel produzido a partir de matérias-primas de baixa qualidade apresentem também menor qualidade. Entretanto, neste trabalho, os autores discutem que, caso a reação ocorra a baixas temperaturas (o que, normalmente, não é recomendado por outros autores) a concentração de catalisador influencia na qualidade do produto final, obtendo o rendimento mínimo exigido pela EN 14214, que é uma taxa de conversão de 96,5% (MOREIRA *et al.*, 2010), o que pode vir a poupar energia, diminuindo o custo do processo. Entretanto, são necessárias melhorias, para que se obtenha uma melhor conversão.

Tabela 8. Melhores condições obtidas para o processo.

Variáveis	Resultados obtidos
Proporção molar ($\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$:óleo)	6:1
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	60
Catalisador (% m/v)	0,4
Tempo (min)	60
Conversão em biodiesel (%)	86

Fonte: Adaptado de Moreira *et al.*, 2010.

Araújo *et al.* (2010) utilizaram sebo bovino obtido através da prensagem das vísceras dos animais. Os reagentes utilizados para a reação de transesterificação foram o $\text{KOH}_{(s)}$ (85% m/m) e $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$ (99,8% v/v). É importante ressaltar que a gordura foi armazenada de forma imprópria por 19 meses, estando exposta ao ar e umidade, o que diminuiu sua qualidade (ARAÚJO *et al.*, 2010).

A matéria-prima foi caracterizada (ARAÚJO *et al.*, 2010), com os resultados foi possível perceber que a qualidade da mesma é baixa, devido ao alto índice de acidez (7,29 mg KOH.g^{-1}) e umidade (1% m/m). O biodiesel foi analisado utilizando GC-MS.

O processo de transesterificação ocorreu da seguinte forma: 100 g de sebo bovino foram fundidos a 100 $^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos e desumidificados, para diminuir a possível saponificação. Então, adicionaram-se 10 mL de $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$, para a formação de uma microemulsão; esta sofreu ação de calor, com refluxo por 20 minutos e, após, a reação ocorreu nas condições apresentadas na Tabela 9. Durante o tempo reacional, o sistema foi mantido sob refluxo pelo tempo indicado.

Tabela 9. Condições usadas para transesterificação.

Variáveis	Condições utilizadas
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	70~90
Catalisador (g/ 15 mL de $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$)	0,2
Tempo (min)	45

Fonte: Adaptado de Araújo *et al.*, 2010.

A fase menos densa (biodiesel) foi extraída, adicionou-se 5 mL de $\text{HCl}_{(aq)}$ e, após, lavada com água destilada até atingir pH neutro. Este produto foi aquecido até 100 $^{\circ}\text{C}$ e filtrado em $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$ para retirar a água residual. O glicerol (fase mais densa) foi aquecido para retirar o álcool remanescente, obtendo a glicerina bruta (ARAÚJO *et al.*, 2010).

O biodiesel obtido neste procedimento apresentou uma conversão alta (96,26%) e cumpriu com a maioria dos requisitos estabelecidos pela ANP 07/2008, a qual define as especificações necessárias para a comercialização do biodiesel em território brasileiro (ARAÚJO *et al.*, 2010). Mesmo com um alto índice de acidez, foi possível conseguir uma alta conversão e os autores atribuem isto ao aquecimento da matéria-prima junto com o metanol, o que fez a acidez presente diminuir (ARAÚJO *et al.*, 2010).

Fard *et al.* (2019) utilizaram o sebo bovino como matéria-prima, óxido de bário ($BaO_{(s)}$) como catalisador (99% m/m) e $CH_3OH_{(l)}$ (99% v/v). A extração do óleo transcorreu da seguinte forma: o sebo foi, inicialmente, lavado, para a remoção de impurezas. Então, foi disposto em um recipiente com água, que cobriu o sebo até a superfície, levado a aquecimento, com agitação, por 3 h e, após este tempo, foi separado o óleo da água, e posteriormente esse foi analisado (FARD *et al.*, 2019).

A reação de transesterificação ocorreu com a variação de condições, tentando obter a melhor qualidade de produção de biodiesel, na Tabela 10 estão as condições estudadas.

Tabela 10. Condições utilizadas no estudo.

Variáveis	Intervalos estudados
Proporção molar ($CH_3OH_{(l)}$:óleo)	8:1, 12:1 e 16:1
Temperatura ($^{\circ}C$)	50, 65 e 75
Catalisador (% m/m)	3, 3.5 e 4
Tempo (h)	4, 5 e 6

Fonte: Adaptado de Fard *et al.*, 2019.

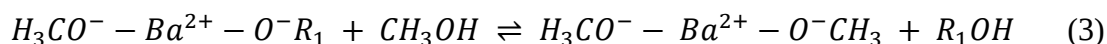
As quantidades necessárias, em cada caso, foram medidas com cautela e adicionadas no reator. O catalisador, já dissolvido no $CH_3OH_{(l)}$, foi adicionado ao óleo e homogeneizado imediatamente, utilizando agitador. Após o término da reação, o sistema obtido foi deixado em repouso, para a separação entre o combustível e o glicerol; o biocombustível foi acondicionado em um recipiente para análises posteriores (FARD *et al.*, 2019).

Os autores destacam, nesse trabalho, o uso de catálise heterogênea. O uso de alguns óxidos de caráter alcalino são discutidos, como óxido de magnésio ($MgO_{(s)}$), óxido de cálcio ($CaO_{(s)}$) e óxido de bário ($BaO_{(s)}$), em que o último mostrou-se com maior atividade catalítica. Isso se dá, conforme os autores pela sua estrutura (Equação 2), onde íons positivos atuam como ácidos de Lewis, aceitando elétrons e o óxido, ou ânions, atuam como bases de Brønsted, aceitando prótons.



Fonte: Adaptado de Fard *et al.*, 2019.

Quando reagindo, as ligações O-H se convertem em ânions de metóxido de bário (CH_3O^-)₂ Ba^{2+} e cátions de hidrogênio (H^+), formando muitos sítios ativos na estrutura do catalisador. Os metóxidos formados reagem com os triglicerídeos, produzindo o biodiesel (Equação 3).



Fonte: Adaptado de Fard *et al.*, 2019.

As análises, tanto do óleo obtido da matéria-prima ou do biodiesel produzido, foram realizadas por cromatografia a gás. Os autores não especificaram a qualidade da matéria-prima utilizada, apenas determinaram o perfil dos AGs presentes. Quanto ao biocombustível produzido, relatam as condições operacionais testadas. Fard *et al.* (2019) discutem que, quanto maior a proporção molar óleo: $CH_3OH_{(l)}$, maior é a conversão (proporção 1:16 alcançou a maior conversão). Quanto ao catalisador, os autores relatam que, aumentando sua porcentagem na reação, inicialmente se tem um aumento de conversão, entretanto, maiores concentrações levam à um decréscimo, tornando este um fator importante (FARD *et al.*, 2019). Quanto a temperatura, um aumento (de 65 para 75 $^{\circ}C$) causou a diminuição da conversão,

mostrando que este parâmetro deve ser levado em conta, assim como o tempo reacional, que se mostra significativo, pois quanto maior o tempo reacional, foram observadas quedas na qualidade do produto (FARD *et al.*, 2019).

Quanto à qualidade do produto, são apresentadas na Tabela 11 as condições ótimas (FARD *et al.*, 2019). Estas condições foram testadas em triplicata, obtendo-se a mesma conversão final. Os resultados obtidos na análise do biodiesel foram comparados com os exigidos pela norma ASTM D6751, a qual estabelece padrões para biocombustíveis. Alguns valores ficaram um pouco acima do exigido, limitando seu uso a regiões quentes (FARD *et al.*, 2019).

Tabela 11. Resultados obtidos com o processo.

Variáveis	Resultados
Proporção molar ($\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}:\text{óleo}$)	16:1
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	50
Catalisador (% m/m)	4
Tempo (h)	5
Conversão em biodiesel (%)	94,95

Fonte: Adaptado de Fard *et al.*, 2019.

Um ponto que os autores trazem, também, é a possibilidade de reuso do catalisador. Entretanto, após 5 ciclos, a qualidade do biodiesel formado se apresentou baixa, mesmo após o processo de recuperação (FARD *et al.*, 2019). Esta perda catalítica pode ser atribuída ao depósito de produto, ao invés de reagentes, nos sítios catalíticos, o que causa o “envenenamento” do catalisador.

Chingankham, Sajith e Tiwary (2019) usaram como matéria-prima óleo de karanja, que apresenta um alto índice de acidez ($19,67 \text{ mg KOH.g}^{-1}$), $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$ como álcool da reação e catálise heterogênea, utilizando osso de origem animal. Para a preparação deste catalisador, o osso foi deixado de molho em uma solução alcalina por uma noite, para remover gorduras e resíduos biológicos, seco, macerado, calcinado em mufla por 4 h, em uma temperatura de 1000°C e, então, levado para autoclave, para uma reação hidrotérmica, por até 48 h em uma temperatura de 200°C (CHINGANKHAM; SAJITH; TIWARY, 2019). A qualidade do produto obtido foi analisada por GC-MS.

Devido a matéria-prima apresentar alto índice de acidez, foi realizada a esterificação ácida antes do processo de transesterificação. A esterificação foi realizada em um reator, contendo 100 mL do óleo (seco por 12 h a 110°C), homogeneizado com 5% (v/m) de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$ e metanol, usando uma proporção molar de óleo: $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$ de 1:6. Essa reação ocorreu por 1 h a uma temperatura de 65°C e com agitação de 400 rpm (CHINGANKHAM; SAJITH; TIWARY, 2019). No processo, os autores notaram a diminuição drástica do índice de acidez: foi para $1,89 \text{ mg KOH.g}^{-1}$. O sistema foi deixado em repouso e o produto obtido foi utilizado para a transesterificação com o catalisador heterogêneo.

Para o processo de transesterificação, foram escolhidos alguns parâmetros, os quais foram variados para a obtenção das melhores condições reacionais para a produção de biodiesel (CHINGANKHAM; SAJITH; TIWARY, 2019).

Na Tabela 12 são apresentadas as variáveis e os valores encontrados, assim como as condições que se apresentaram ótimas para o processo e o rendimento obtido neste processo.

Tabela 12. Condições utilizadas no estudo.

Variáveis	Intervalo estudado	Condições ótimas
Proporção molar ($\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}:\text{óleo}$)	3:1 – 15:1	12:1
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	50 - 70	65
Catalisador (% da massa do óleo)	1 - 5	1,5
Tempo (min.)	20 - 160	120
Agitação (rpm)	100 - 500	400
Conversão em biodiesel (%)	-	96

Fonte: Adaptado de Chingankham; Sajith; Tiwary, 2019.

Cabe ressaltar que os autores testaram dois “tipos” de catalisadores, um apenas calcinado e outro que passou por duas etapas: calcinação e reação hidrotérmica. As reações de transesterificação atingiram, com o catalisador apenas calcinado, 96% de conversão, já quando ele passava por calcinação e tratamento hidrotérmico, 86% de conversão, sendo atribuído esse aumento da conversão devido a um aumento na superfície de contato do catalisador (CHINGANKHAM; SAJITH; TIWARY, 2019). Os autores apresentam, ainda, que além de ser um catalisador barato, consegue ser utilizado em até 4 ciclos de catálise, sem perder sua eficiência. Um quinto ciclo demonstrou uma queda na qualidade do produto e essa é atribuída ao envenenamento do catalisador (CHINGANKHAM; SAJITH; TIWARY, 2019).

Kim e colaboradores (2020) utilizaram como matéria-prima o óleo extraído do esterco de suínos. A extração do óleo ocorreu após o mesmo passar por um processo de desidratação, em um sistema Soxhlet, onde 10 g da matéria-prima foram extraídos com hexano ($C_6H_{14(l)}$), a 80 °C por 24 h. Após esse tempo, o extrato obtido foi separado do solvente através de um rotaevaporador. A qualidade do produto obtido foi avaliada conforme um procedimento padrão do órgão estadunidense ASTM (KIM *et al.*, 2020).

Para a produção do biodiesel, foram utilizados dois tipos de processos devido ao tipo de matéria-prima utilizada, visto que essa apresentou, após análise, um alto teor de acidez ($72,25 \text{ mg KOH.g}^{-1}$), o que não favorece o uso de uma catálise básica, por causa da saponificação que tende a ocorrer. Então, para a preparação do biodiesel, foram procedidas reações com catálise ácida, com $H_2SO_{4(conc)}$, e sem uso de catalisador. Na Tabela 13 são apresentadas as condições utilizadas para a transesterificação ácida. O processo ocorreu em um *vial*, onde os reagentes foram adicionados juntamente ao extrato de esterco suíno e aquecidos sobre agitação constante. Foi obtida uma baixa conversão em biodiesel (7,11%), a qual é explicada pela grande quantidade de impurezas encontrados no extrato da matéria-prima (KIM *et al.*, 2020). O produto final foi analisado por GC-MS.

Tabela 13. Condições utilizadas em catálise ácida.

Variáveis	Valores utilizados
$CH_3OH_{(l)}$ (mL)	7,5
Catalisador (mL)	0,28
Extrato de esterco suíno (g)	5
Temperatura (°C)	60
Tempo (h)	26
Agitação (rpm)	600

Fonte: Adaptado de Kim *et al.*, 2020.

Para a reação sem catalisador, foi montado um sistema onde, juntamente com os reagentes utilizados no estudo, os quais são apresentadas na Tabela 14, foram adicionados 320 mg de sílica gel. O sistema foi submetido a um aumento de temperatura e quando essa foi atingida, o sistema foi deixado em repouso até voltar a temperatura ambiente e o biodiesel foi extraído utilizando diclorometano ($CH_2Cl_{2(l)}$) (KIM *et al.*, 2020).

Tabela 14. Condições utilizadas sem o uso de catálise.

Variáveis	Valores utilizados
$CH_3OH_{(l)}$ (mL)	0,2
Extrato de esterco suíno (mg)	10
Temperatura do sistema (°C)	400

Fonte: Adaptado de Kim *et al.*, 2020.

Esse tipo de reação, nesses parâmetros apresentados, demonstrou uma eficiência de conversão de 94,7% da matéria-prima em biodiesel, demonstrando-se superior ao estudo com catálise. O produto final foi analisado via GC-FID (do inglês: *Gas Chromatography/Flame Ionization Detector*) e GC-MS (KIM *et al.*, 2020). Como os autores comentam, e assim como é demonstrado em seu estudo, é uma

opção promissora para a produção de biodiesel, visto que a reação sem catálise não apresentou necessidade de nenhum tipo de pré-tratamento da matéria-prima, alcançando uma maior conversão. Também se mostrou um estudo interessante, pois faz uso de um rejeito que cresce cada vez mais, devido ao aumento da criação de suínos no mundo.

Yusuff, Gbadamosi e Popoola (2021) produziram biodiesel utilizando óleo de fritura de cozinha usado. Os autores comentam a importância de dar uma destinação correta a este tipo de resíduo, visto que é altamente poluente quando descartado no ralo de cozinhas, seguindo para os corpos aquáticos, impedindo a penetração de luz solar e fotossíntese além de obstruir encanações. Como é encontrado em grandes quantidades, utilizar esse resíduo como matéria-prima para a produção de biodiesel se mostra como uma ótima alternativa para sua destinação.

Além de usar um resíduo para a produção do biocombustível, os autores também produziram um catalisador heterogêneo de zinco modificado com solo de formigueiro, que é um solo com uma grande variedade de óxidos em sua composição, é barato, de ocorrência natural e apresenta uma boa atividade catalítica (YUSUFF; GBADAMOSI; POPOOLA, 2021). Para o preparo desse catalisador, foi utilizado uma fonte de zinco em forma de acetato de zinco desidratado ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4(\text{s})$), $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ e trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3(\text{l})$). Após agitação e ser deixado em uma temperatura determinada, o solo foi despejado e o sistema foi submetido a outro período de agitação. Após essa etapa, o sistema foi seco em estufa por 24 h e calcinado, em várias temperaturas, em busca da melhor condição para sua calcinação completa. Foram efetuadas várias análises para a caracterização desse catalisador. Quanto a qualidade do biodiesel, foram realizadas análises em GC-FID e foi seguida a norma ASTM como padrão para comparação de resultados (YUSUFF; GBADAMOSI; POPOOLA, 2021).

A temperatura utilizada para a calcinação do catalisador produzido pelos autores se mostrou como uma parte crítica do processo. Foi proposto um intervalo de temperaturas de 400 a 700 °C, e várias tentativas de produção do catalisador foram realizadas e, para cada uma delas, a etapa seguinte foi testar o catalisador na síntese do biodiesel, buscando qual apresentaria maior conversão de matéria-prima em biocombustível. A temperatura tem uma relação direta com a atividade catalítica, onde quanto maior a temperatura, mais fácil ocorre a dessorção de partículas na superfície do meio. Entretanto, após uma determinada temperatura, ocorre queda catalítica, que é explicada pela diminuição da superfície de contato causada pela sinterização do catalisador. A melhor conversão à biocombustível ocorreu com o catalisador calcinado a uma temperatura de 550 °C (YUSUFF; GBADAMOSI; POPOOLA, 2021).

As condições utilizadas para o preparo do biodiesel são apresentadas na Tabela 15. Como os autores comentam, o óleo de fritura de cozinha usado é uma matéria-prima que apresenta uma baixa qualidade, com um índice de acidez elevado ($2,46 \text{ mg KOH.g}^{-1}$) e, ainda assim, foi possível obter uma conversão de 83,16% em biodiesel. Sendo assim, o catalisador também se mostrou efetivo no uso em matérias-primas de qualidade insatisfatória e também se apresentou estável quanto ao seu uso em outros ciclos de produção (YUSUFF; GBADAMOSI; POPOOLA, 2021).

Tabela 15. Condições utilizadas no estudo.

Variáveis	Condições ótimas
Proporção molar ($\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$:óleo)	17,99:1
Temperatura (°C)	66,54
Catalisador (% da massa do óleo)	0,5

Fonte: Adaptado de Yusuff; Gbadamosi; Popoola, 2020.

4. CONCLUSÃO

Foi possível verificar, a partir da análise dos resultados obtidos, que vários parâmetros podem ser avaliados e alterados no processo produtivo do biodiesel. A reação, em si, é a mesma, transesterificação, mas, na busca das condições ótimas para o processo, as proporções utilizadas, assim como os diversos parâmetros podem ser diferentes para cada matéria-prima, o que também depende de sua qualidade. Até mesmo para resíduos que apresentam, normalmente, uma qualidade inferior, em termos de matéria-

prima, apresentou-se bons resultados, entretanto, como alguns autores relatam, seu uso é mais oneroso. O uso de pré-tratamentos ou mudanças nos processos pode ajudar nessa questão, mas deve-se avaliar o quanto será economicamente positivo introduzir resíduos e rejeitos como matéria-prima, pois, embora o intuito de dar uma destinação correta a eles, o fator econômico é relevante na indústria.

Dentre as condições reacionais pesquisadas, a que utilizou a catálise enzimática (Tabela 1) apresentou a menor conversão de TAGs em biodiesel. Os autores deste trabalho atribuem este problema às condições específicas necessárias para a atuação enzimática e como elas têm maior restrição em sofrer variações (CHING-VELASQUEZ *et al.*, 2020). Portanto, mostra-se necessário mais pesquisas com este tipo de catálise, pois é um catalisador biológico com menor geração de resíduos. Espera-se com esta pesquisa de revisão contribuir de forma efetiva para o incentivo de estudos acadêmicos e transferência de tecnologias em relação ao uso de matérias primas residuais para produção de biocombustíveis, especificamente biodiesel via transesterificação catalítica.

5. REFERÊNCIAS

- ALVES, Bruno José Rodrigues; BOODEY, Roberto Michael; URQUIAGA, Segundo. Produção de biocombustíveis a questão do balanço energético. **Revista de Política Agrícola**, v. 14, n. 1, p.42-46, Jan/Fev/Mar. 2005. Disponível em: <https://seer.sede.embrapa.br/index.php/RPA/article/view/530>. Acesso em: 30 maio 2020.
- ARAÚJO, Bruno Quirino; NUNES, Rafael Cavalcante da Rocha; MOURA, Carla Verônica Rodarte de; MOURA, Edmilson Miranda de; CITÓ, Antônia Maria das Graças Lopes; JÚNIOR, José Ribeiro dos Santos. Synthesis and Characterization of Beef Tallow Biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 8, p. 4476-4480, 19 ago. 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef1004013>. Acesso em: 09 abr. 2020.
- ARDEBILI, Seyed Mohammad Safieddin; KHADEMALRASOUL, Ataallah. An analysis of liquid-biofuel production potential from agricultural residues and animal fat (case study: Khuzestan Province). **Journal Of Cleaner Production**, v. 204, p.819-831, dez. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618327434?via%3Dihub#!>. Acesso em: 15 maio 2020.
- BASTOS, Rafael Roberto Cardoso; CORRÊA, Ana Paula da Luz; LUZ, Patrícia Teresa Souza da; ROCHA FILHO, Geraldo Narciso da; ZAMIAN, José Roberto; CONCEIÇÃO, Leyvison Rafael Vieira da. Optimization of biodiesel production using sulfonated carbon-based catalyst from an amazon agroindustrial waste. **Energy Conversion and Management**, v. 205, n. 112457, p. 1-12, fev. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890419314657?via%3Dihub>. Acesso em: 07 abr. 2020.
- BERY, Carla Crislan de Souza; NUNES, Maria Lucia; SILVA, Gabriel Francisco da; SANTOS, João AntonioBelmino dos; BERY, Crislayne de Souza. Estudo da viabilidade do óleo de vísceras de peixes marinhos (*Seriola dumerlii* (arabaiana), *Thunnus ssp* (atum), *Scomberomorus cavala* (cavala) e *Carcharrhinus spp* (cação) comercializados em aracaju-se para a produção de biodiesel. **Geintec**, v. 2, n. 3, p. 297-306, jul/ago/set 2012. Disponível em: <http://www.revistageintec.net/index.php/revista/article/view/62>. Acesso em: 25 maio 2020.
- BRAGA, Erika de A. S.; MALVEIRA, Jackson de Q.; MILHOME, Maria Aparecida L.; AQUINO, Marisete D. de; NASCIMENTO, Ronaldo F. do. Characterization of the Fatty Acids Present in

Wastewaters from Production of Biodiesel Tilapia. **Journal Of Chemistry**, v. 2015, p. 1-6, 17 maio 2015. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2015/265160/>. Acesso em: 25 maio 2020.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução de Diretoria Colegiada no 270, de 22 de setembro de 2005. Disponível em: <http://www.oliva.org.br/wp-content/uploads/2016/11/resolucao-rdc-n270-22-09-2005.pdf>. Acesso em: 28 maio 2020.

BRITO, Yariadner; MENEGHETTI, Mario Roberto; MENEGHETTI, Simone. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63-73, jan. 2013. Disponível em: <https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1285870/52/ReacaodeTransterificacao.BioDiesel.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2020.

BROTAS, Milena; CARVALHO, Grazielle; PEREIRA, Pedro. Determination, through Derivatization and GC-MS Analysis, of Omega-3 and Omega-6 Fatty Acids in Fish Oil Capsules Sold in Salvador, Bahia. **Journal Of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 3, p. 447-455, mar. 2020. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532020000300447. Acesso em: 03 maio 2020.

CARDOSO, Lucinda Fernanda Moreira. **Inventário e caracterização de resíduos animais com potencialidades para a produção de biodiesel na região do Grande Porto**. 2009. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, 2009. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/59286>. Acesso em: 10 jun. 2020.

CATARINO, Mónica Inês Mendes. **Produção de biodiesel a partir de óleos usados e gordura de origem animal**. 2017. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/330882441_Producao_de_biodiesel_a_partir_de_oleos_usados_e_gordura_de_origem_animal_-_Catalise_basica_heterogenea. Acesso em: 19 jun. 2020.
CEN. **European Committee for Standardization**, 2020. Disponível em: <https://www.cen.eu/Pages/default.aspx>. Acesso em: 09 jul 2020.

CHINGANKHAM, Chinglenthomba; SAJITH, V.; TIWARY, Chandrasekhar. Waste Animal Bone as a Novel Layered Heterogeneous Catalyst for the Transesterification of Biodiesel. **Catalysis Letters**, v. 149, n. 4, p. 1100-1110, 12 fev. 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10562-019-02696-9>. Acesso em: 10 abr. 2020.

CHING-VELASQUEZ, Jonny; FERNÁNDEZ-LAFUENTE, Roberto; RODRIGUES, Rafael C.; PLATA, Vladimir; ROSALES-QUINTERO, Arnulfo; TORRESTIANA-SÁNCHEZ, Beatriz; TACIAS-PASCACIO, Veymar G. Production and characterization of biodiesel from oil of fish waste by enzymatic catalysis. **Renewable Energy**, v. 153, n. 97, p. 1346-1354, jun. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960148120302950?via%3Dihub>. Acesso em: 09 abr. 2020.

CHO, Hyun Jun; KIM, Jin-kuk; CHO, Hyun-jea; YEO, Yeong-koo. Techno-Economic Study of a Biodiesel Production from Palm Fatty Acid Distillate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 1, p. 462-468, 27 dez. 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie301651b>. Acesso em: 07 abr. 2020.

DALAI, Ajay K; KULKARNI, Mangesh G. Waste Cooking Oil: An Economical Source for Biodiesel: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 9, p. 2901-2913, abr. 2006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie0510526>. Acesso em: 08 maio 2020.

DEMIRBAS, Ayhan. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 8, p. 2106-2116, ago. 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890408000770>. Acesso em: 02 maio 2020.

ENCINAR, José M.; GONZÁLEZ, Juan F.; RODRÍGUEZ-REINARES, Antonio. Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 15, p. 5491-5499, jul. 2005. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie040214f>. Acesso em: 08 abr. 2020.
ANP. **Agência Nacional de Petróleo (ANP)**, [s.d]. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/etanol>. Acesso em 18 maio 2020.

EZE, Valentine C.; HARVEY, Adam P.; HATROOSHI, Ahmed Said Al. Production of biodiesel from waste shark liver oil for biofuel applications. **Renewable Energy**, v. 145, n. 7, p. 99-105, jan. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148119308158?via%3Dihub>. Acesso em: 08 abr. 2020.

FARD, Roghayeh Ghanbari Zadeh; JAFARI, Dariush; PALIZIAN, Masih; ESFANDYARI, Morteza. Biodiesel production from beef tallow using the barium oxide catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 128, n. 2, p. 723-738, 14 out. 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11144-019-01672-z>. Acesso em: 10 abr. 2020.

FETT, Roseane; MORETTO, Eliane. **TECNOLOGIA DE ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS**. São Paulo: Varela, 1998.
GALADIMA, Ahmad; MURAZA, Oki. Waste materials for production of biodiesel catalysts: technological status and prospects. **Journal Of Cleaner Production**, v. 263, n. 121358, p. 1-17, ago. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652620314050?via%3Dihub>. Acesso em: 08 abr. 2020.

GARCIA, Camila Martins. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. Disponível em: http://taurus.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/249523/1/Garcia_CamilaMartins_M.pdf. Acesso em: 05 maio 2020.

GAUTO, Marcelo; ROSA, Gilber. Óleos e gorduras. In: GAUTO, Marcelo; ROSA, Gilber (org.). **QUÍMICA INDUSTRIAL**. Bookman, 2013. p. 209-232. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788565837613/cfi/207!/4/2@100:0.00>. Acesso em: 21 maio 2020.

KIM, Minyoung; JUNG, Sungyup; LEE, Dong-Jun; LIN, Kun-Yi Andrew; JEON, Young Jae; RINKLEBE, Jörg; KLINGHOFFER, Naomi B.; KWON, Eilhann E.. Biodiesel synthesis from swine manure. **Bioresource Technology**, v. 317, p. 1-8, dez. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852420313043?via%3Dihub>. Acesso em: 12 mar. 2021.

KNOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KRAHL, Jürgen; RAMOS, Luiz Pereira. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2006.

LOPES, Ítala Kariny Barroso. **Avaliação físico-química e química dos óleos e gorduras e seus efeitos na ingestão in vivo**. 2015. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2015. Disponível em: http://acervo.ufvjm.edu.br/jspui/bitstream/1/808/1/itala_kariny_barroso_lopes.pdf. Acesso em: 20 maio 2020.

MASIERO, Gilmar; LOPES, Heloisa. Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas da América Latina e da Ásia. **Revista Brasileira de Política Internacional**, v. 51, n. 2, p.60-79, dez. 2008. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-73292008000200005. Acesso em: 15 maio 2020.

MOREIRA, Ana L.; DIAS, Joana M.; ALMEIDA, Manuel F.; ALVIM-FERRAZ, Maria C. M. Biodiesel Production through Transesterification of Poultry Fat at 30 °C. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 10, p. 5717-5721, 21 out. 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef100705s>. Acesso em: 10 abr. 2020.

PARENTE, Expedito José de. *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza: Tecbio, 2003.

PRADO, Edgardo Aquiles et al. Biodiesel: um tema para uma aprendizagem efetiva. ENSINO DE ENGENHARIA: EMPREENDER E PRESERVAR. Anais eletrônicos do XXXIV COBENGE. Passo Fundo: Universidade de Passo Fundo, 2006. Disponível em: http://www.abenge.org.br/cobenge/arquivos/13/artigos/9_315_816.pdf. Acesso em 25 jun. 2020.

RAMALHO, Hugo; SUAREZ, Paulo. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p.2-15, 2013. Disponível em: <http://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/360>. Acesso em: 01 jun. 2020.

SUAREZ, Paulo A. Z.; SANTOS, André L. F.; RODRIGUES, Juliana P.; ALVES, Melquizedeque B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 17 mar. 2009. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000300020. Acesso em: 18 maio 2020.

VARÃO, Leandro Henrique Ribeiro; SILVA, Thiago Alves Lopes; ZAMORA, Hernán Darío Zamora; PASQUINI, Daniel. Vantagens e limitações do sebo bovino enquanto matéria-prima para a indústria brasileira de biodiesel. **Holos**, v. 7, n. 4, p. 39-54, 21 dez. 2017. Disponível em: <http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/5010>. Acesso em: 25 maio 2020.

VIANNI, Romeu; BRAZ-FILHO, Raimundo. Ácidos graxos naturais: a importância e ocorrência em alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 4, p. 400-407, dez. 1995. Disponível em: http://static.sites.sbq.org.br/quimicanova.sbq.org.br/pdf/Vol19No4_400_v19_n4_10.pdf. Acesso em: 20 maio 2020.

YAŞAR, Fevzi. Comparison of fuel properties of biodiesel fuels produced from different oils to determine the most suitable feedstock type. **Fuel**, v. 264, n. 116817, p. 1-7, mar. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236119321714?via%3Dihub>. Acesso em: 08 abr. 2020.

YUSUFF, Adeyinka Sikiru; GBADAMOSI, Afeez Olayinka; POPOOLA, Lekan Taofeek. Biodiesel production from transesterified waste cooking oil by zinc-modified anthill catalyst: parametric optimization and biodiesel properties improvement. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 1-10, abr. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S221334372031304X?via%3Dihub>. Acesso em: 13 mar. 2021.