



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA E
SUA VALORIZAÇÃO QUÍMICA: *TRANSESTERIFICAÇÃO, EPOXIDAÇÃO E
ANÁLISE EXPERIMENTAL***

JOÃO FERNANDO ALVES COSTA

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma

Coorientador: Prof. Dr. Anderson Mathias Pereira

Belém - Pará


2026

“PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA E SUA VALORIZAÇÃO QUÍMICA: TRANSESTERIFICAÇÃO, EPOXIDAÇÃO E ANÁLISE EXPERIMENTAL”


João Fernando Alves Costa

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PRODERNA/ITEC/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.


Aprovada por:

Documento assinado digitalmente
 **JOAO NAZARENO NONATO QUARESMA**
Data: 11/04/2026 09:29:01-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma (Presidente)

Documento assinado digitalmente
 **ANDERSON MATHIAS PEREIRA**
Data: 10/04/2026 15:39:05-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Anderson Mathias Pereira (Coorientador)

Documento assinado digitalmente
 **RAUL NUNES DE CARVALHO JUNIOR**
Data: 10/04/2026 15:17:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Júnior (Membro Interno)

Documento assinado digitalmente
 **DAVI DO SOCORRO BARROS BRASIL**
Data: 09/04/2026 16:08:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil (Membro Externo)

Documento assinado digitalmente
 **MARCELO COSTA SANTOS**
Data: 09/04/2026 15:56:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcelo Costa Santos (Membro Externo)

Documento assinado digitalmente
 **JAMAL DA SILVA CHAAR**
Data: 09/04/2026 14:44:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Jamal da Silva Chaar (Membro Externo)

Belém, PA - Brasil
Abril de 2026

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

A474p Alves Costa, João Fernando.
PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO
RESIDUAL DE FRITURA E SUA VALORIZAÇÃO QUÍMICA:
TRANSESTERIFICAÇÃO, EPOXIDAÇÃO E ANÁLISE
EXPERIMENTAL / João Fernando Alves Costa. — 2026.
xix, 223 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Recursos Naturais na Amazônia, Belém, 2026.

1. Óleo residual de fritura. 2. Biodiesel. 3.
Transesterificação. 4. Epoxidação. 5. RMN de ¹H. I. Título.

CDD 660

Dedico este trabalho à minha esposa, Lúcia de Fátima, e ao meu filho, Joaquim Miguel, razão maior da minha força, perseverança e propósito. São vocês que dão sentido às minhas conquistas e tornam cada desafio superado uma vitória compartilhada. Com profundo amor e eterna gratidão, registro também esta dedicatória à memória de minha mãe, Francisca Gaspar, e de meu pai, João Cancio Costa (in memoriam), que, mesmo diante das adversidades, me ensinaram o valor da dignidade, do trabalho e da educação. Levo comigo seus ensinamentos, sua coragem e seu exemplo em cada passo desta trajetória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, pela vida, pela proteção constante e por ter me concedido discernimento, serenidade e perseverança ao longo desta jornada. Sou profundamente grato pelas oportunidades concedidas e pelas pessoas que Ele colocou em meu caminho durante este período de formação acadêmica e crescimento pessoal.

À minha esposa Lúcia de Fátima, por estar ao meu lado em todos os momentos, compartilhando desafios, conquistas, incertezas e aprendizados. Sua presença, apoio e confiança foram decisivos para que eu mantivesse o equilíbrio e a determinação necessários para concluir este trabalho.

Aos meus orientadores, João Nazareno Nonato Quaresma e Anderson Mathias Pereira pela confiança depositada, pelos ensinamentos técnicos e científicos, pelas discussões construtivas e pelo rigor acadêmico que contribuíram significativamente para minha formação. Sou grato não apenas pela orientação na pesquisa, mas também pelos exemplos de ética, postura profissional e compromisso com a ciência.

Aos membros da banca examinadora, pela disponibilidade em contribuir com este trabalho e pelas sugestões que certamente enriqueceram a qualidade desta tese.

Aos professores, colegas e amigos, Leiliane do Socorro Sodré de Souza, Marcos Batista Machado, Kidney de Oliveira Gomes Neves, Luiz Kleber Carvalho de Souza, Sergio Duvoisin Junior, Eduardo Augusto Caldas Batista, Ramon Sousa Barros Ferreira e Caroline Dutra Lacerda que, de diferentes formas, contribuíram para o desenvolvimento desta tese, seja por meio de discussões técnicas, colaboração em atividades experimentais ou apoio nos momentos mais desafiadores da pesquisa.

Aos técnicos e colaboradores dos laboratórios envolvidos, pela disponibilidade de infraestrutura, apoio nas análises e suporte operacional, que foram fundamentais para a execução das etapas experimentais desta investigação.

Aos laboratórios LABPROS (UFAM), LAPEC (UFAM), CAQQAT (UEA) e EXTRAE (UNICAMP), pelo suporte técnico e analítico disponibilizado ao longo do trabalho, pela infraestrutura oferecida e pela colaboração dos profissionais envolvidos, que contribuíram de forma decisiva para a qualidade e confiabilidade dos resultados obtidos.

À Universidade Federal do Pará e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA), pela oportunidade de realização do doutorado e pela estrutura acadêmica oferecida.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM), pelo apoio financeiro concedido por meio do Edital nº 006/2019 – UNIVERSAL AMAZONAS, que foi fundamental para a execução das atividades experimentais e para o desenvolvimento desta pesquisa.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização deste trabalho, minha sincera gratidão.

Resumo do projeto de Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (Dr. Eng.).

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA E
SUA VALORIZAÇÃO QUÍMICA: *TRANSESTERIFICAÇÃO, EPOXIDAÇÃO E
ANÁLISE EXPERIMENTAL***

JOÃO FERNANDO ALVES COSTA

Abril/2026

Orientador: Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma

Coorientador: Prof. Dr. Anderson Mathias Pereira

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

Linha de Pesquisa: Engenharia de Processos

O óleo residual de fritura constitui uma matéria-prima lipídica de baixo custo e elevada disponibilidade, cujo aproveitamento contribui para a mitigação de impactos ambientais associados ao seu descarte inadequado. Nesse contexto, esta tese teve como objetivo investigar a produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura e sua posterior valorização química por meio da epoxidação dos ésteres graxos, adotando uma abordagem integrada alinhada aos princípios da economia circular e da biorrefinaria.

Inicialmente, avaliou-se a transesterificação alcalina do óleo residual pelas rotas metílica e etílica, empregando planejamento experimental composto central rotacional (DCCR 2³) e modelagem estatística para análise das variáveis operacionais. Os resultados demonstraram elevada eficiência de conversão em ambas as rotas, com teores máximos de ésteres de aproximadamente 97,5% (rota metílica) e 99,3% (rota etílica), atendendo às especificações normativas vigentes. A análise estatística indicou que o teor de catalisador foi a variável de maior efeito significativo, com influência quadrática predominante. A rota metílica

apresentou melhor ajuste dos modelos (R^2 superior e ausência de falta de ajuste significativa), indicando maior robustez e previsibilidade operacional, enquanto a rota etílica apresentou maior dispersão dos dados e sensibilidade às condições de processo, associada a efeitos de miscibilidade e formação de emulsões. A modelagem permitiu a definição de regiões operacionais ótimas e a compreensão das limitações de cada rota.

Na etapa subsequente, os biodieseis obtidos foram submetidos à epoxidação utilizando ácido peracético gerado in situ. A conversão das ligações duplas foi monitorada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio quantitativa (^1H RMN), evidenciando comportamento não linear em função da concentração de agente oxidante. Foram obtidas conversões máximas de aproximadamente 74,3% para ésteres metílicos e 80,6% para ésteres etílicos, em condições intermediárias de concentração de ácido peracético. Em concentrações mais elevadas, observou-se redução da conversão, atribuída à ocorrência de reações secundárias de abertura do anel oxirano. A análise comparativa indicou que as diferenças entre os sistemas metílico e etílico não decorrem da reatividade intrínseca das ligações duplas, mas de fatores físico-químicos do meio reacional, como polaridade, solubilidade e comportamento de fases.

De forma integrada, os resultados demonstram a viabilidade do aproveitamento do óleo residual de fritura como matéria-prima para a produção de biodiesel de alta qualidade e sua posterior conversão em derivados epoxidados de maior valor agregado, com potencial aplicação na formulação de biolubrificantes e outros produtos renováveis.

Palavras-chave: óleo residual de fritura; biodiesel; transesterificação; epoxidação; RMN de ^1H .

Abstract of the Thesis presented to PRODERNA / UFPA as part fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resource Engineering (D. Eng.).

**PRODUCTION OF BIODIESEL FROM WASTE COOKING OIL AND ITS
CHEMICAL VALORIZATION: *TRANSESTERIFICATION, EPOXIDATION, AND
EXPERIMENTAL ANALYSIS***

JOÃO FERNANDO ALVES COSTA

April/2026

Advisor: Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma

Co-advisor: Prof. Dr. Anderson Mathias Pereira

Area of Concentration: Use and Transformation of Natural Resources

Line of Research: Process Engineering

Waste cooking oil is a low-cost and widely available lipid feedstock whose valorization contributes to mitigating environmental impacts associated with improper disposal. In this context, this thesis aimed to investigate the production of biodiesel from waste cooking oil and its subsequent chemical upgrading through the epoxidation of fatty acid esters, adopting an integrated approach aligned with circular economy and biorefinery principles.

Initially, alkaline transesterification of waste cooking oil was evaluated using both methyl and ethyl routes, employing a central composite rotational design (CCRD 2³) combined with statistical modeling to assess the influence of operational variables on total ester content. The results demonstrated high conversion efficiency for both routes, with maximum ester contents of approximately 97.5% (methyl route) and 99.3% (ethyl route), meeting current regulatory specifications. Statistical analysis indicated that catalyst concentration was the most significant variable, with a predominant quadratic effect. The methyl route exhibited better model fitting (higher R² and no significant lack of fit), indicating greater robustness and operational predictability, whereas the ethyl route showed higher data dispersion and

sensitivity to process conditions, associated with phase behavior and emulsion formation. The developed models enabled the identification of optimal operating regions and provided insights into process limitations.

In the subsequent stage, the produced biodiesels were subjected to epoxidation using in situ generated peracetic acid. The conversion of double bonds was monitored by quantitative proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR), revealing a non-linear behavior as a function of oxidant concentration. Maximum conversions of approximately 74.3% for methyl esters and 80.6% for ethyl esters were obtained under intermediate peracetic acid concentrations. At higher concentrations, a decrease in conversion was observed, attributed to secondary reactions involving oxirane ring opening. Comparative analysis indicated that the differences between methyl and ethyl systems are not directly related to the intrinsic reactivity of double bonds, but rather to physicochemical factors of the reaction medium, such as polarity, solubility, and phase behavior.

Overall, the results demonstrate the feasibility of using waste cooking oil as a feedstock for the production of high-quality biodiesel and its subsequent conversion into higher value-added epoxidized derivatives, highlighting the potential of this route for applications in biolubricants and other renewable-based products.

Keywords: waste cooking oil; biodiesel; transesterification; epoxidation; ^1H NMR.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL.....	20
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	20
1.2 OBJETIVOS.....	27
1.2.1 Objetivo Geral.....	27
1.2.2 Objetivos Específicos.....	27
1.3 ESTRUTURA DA TESE.....	28
CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA.....	36
2.1 BIODIESEL: DEFINIÇÃO, PROPRIEDADES E CONTEXTO ENERGÉTICO	36
2.2 ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA: CARACTERÍSTICAS, GERAÇÃO E POTENCIAL	38
2.3 TRANSESTERIFICAÇÃO: FUNDAMENTOS, MECANISMOS E CATÁLISE	41
2.3.1 Catálise Alcalina Homogênea	42
2.4 COMPARAÇÃO ENTRE TRANSESTERIFICAÇÃO METÉLICA E ETÍLICA	45
2.4.1 Aspectos de Reatividade e Cinética.....	45
2.4.2 Comportamento de Fases e Separação.....	45
2.4.3 Propriedades do Biodiesel e Sustentabilidade.....	47
2.4.4 Aspectos Econômicos.....	48
2.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	48
2.5.1 Planejamento Composto Central Rotacional (DCCR).....	49
2.5.2 Modelagem Estatística e Análise de Variância.....	50
2.5.3 Aplicações de RSM na Otimização da Produção de Biodiesel	51
2.6 EPOXIDAÇÃO DE ÉSTERES GRAXOS: FUNDAMENTOS E MECANISMOS.....	53
2.6.1 Métodos de Epoxidação.....	53
2.6.2 Epoxidação com Ácido Peracético Formado In Situ.....	54
2.6.3 Reações Secundárias e Degradação do Epóxido.....	56
2.6.4 Influência da Estrutura do Substrato.....	58
2.7 APLICAÇÕES DE ÉSTERES GRAXOS EPOXIDADOS.....	58
2.7.1 Biolubrificantes.....	59
2.7.2 Plastificantes para Polímeros.....	59
2.7.3 Intermediários para Síntese de Polióis e Poliuretanos	60
2.7.4 Outras Aplicações.....	61

2.8 ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ¹ H QUANTITATIVA	61
2.8.1 Fundamentos da RMN Quantitativa	61
2.8.2 Aplicação de qRMN para Monitoramento de Transesterificação e Epoxidação	63
2.9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
CAPÍTULO 3. OTIMIZAÇÃO ESTATÍSTICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA: ANÁLISE COMPARATIVA DAS ROTAS METÍLICA E ETÍLICA.....	72
3.1 INTRODUÇÃO.....	72
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	74
3.2.1 Matéria-prima e reagentes	75
3.2.2 Planejamento Experimental	77
3.2.3 Procedimento de Transesterificação	79
3.2.4 Determinação do Teor de Ésteres por Cromatografia Gasosa	82
3.2.5 Análise Estatística e Modelagem por Superfície de Resposta	84
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	86
3.3.1 Caracterização do Óleo Residual de Fritura Pré-Tratado	86
3.3.2 Resultados Experimentais da Rota Metílica	91
3.3.3 Modelagem Estatística e Análise de Variância da Rota Metílica	92
3.3.3.1 Ajuste inicial do modelo completo e análise exploratória	93
3.3.3.2 Modelo reduzido e análise de variância.....	93
3.3.3.3 Interpretação físico-química dos termos selecionados.....	95
3.3.3.4 Considerações finais sobre a modelagem da rota metílica	95
3.3.4 Superfícies de Resposta e Otimização da Rota Metílica.....	95
3.3.4.1 Efeito combinado da temperatura e da razão molar óleo:metanol.....	97
3.3.4.2 Efeito combinado da temperatura e da concentração de catalisador	98
3.3.4.3 Efeito combinado da razão molar óleo:metanol e da concentração de catalisador ..	99
3.3.4.4 Otimização da rota metílica.....	99
3.3.5 Análise de Resíduos da Rota Metílica	101
3.3.6 Resultados Experimentais da Rota Etílica.....	103
3.3.7 Modelagem Estatística e Análise de Variância da Rota Etílica.....	105
3.3.7.1 Ajuste do modelo e análise de variância reduzida.....	105
3.3.7.2 Modelo estatístico reduzido para a rota etílica.....	106
3.3.7.3 Interpretação dos coeficientes do modelo reduzido	107
3.3.7.4 Considerações sobre a robustez estatística do modelo.....	108

3.3.8 Superfícies de Resposta e Otimização da Rota Etílica	108
3.3.8.1 Efeito combinado da temperatura e da razão molar óleo:etanol	110
3.3.8.2 Efeito combinado da temperatura e da concentração de catalisador	111
3.3.8.3 Efeito combinado da razão molar óleo:etanol e da concentração de catalisador	111
3.3.8.4 Otimização da rota etílica.....	112
3.3.9 Análise de Resíduos da Rota Etílica	114
3.3.10 Comparação Quantitativa entre Rotas Metílica e Etílica.....	118
3.3.11 Discussão dos Resultados no Contexto da Literatura	121
3.4 CONCLUSÕES	124
3.5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	125
3.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127
CAPÍTULO 4 – ANÁLISE QUANTITATIVA DA EPOXIDAÇÃO DO BIODIESEL DERIVADO DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA POR ¹ H RMN	
4.1 INTRODUÇÃO.....	140
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	142
4.2.1 Matérias-Primas e Reagentes.....	143
4.2.2 Procedimento de Epoxidação	144
4.2.2.1 Síntese do ácido peracético.....	144
4.2.2.2 Reações de epoxidação dos biodieseis	146
4.2.2.3 Separação, purificação e secagem dos epóxidos	148
4.2.3 Análise por Espectroscopia de RMN de ¹ H Quantitativa	148
4.2.3.1 Preparação das amostras	148
4.2.3.2 Parâmetros de aquisição dos espectros	149
4.2.3.3 Processamento dos espectros	149
4.2.3.4 Quantificação de biodiesel metílico (BM) e etílico (BE) por ¹ H RMN.....	149
4.2.3.5 Quantificação da conversão de epoxidação por ¹ H RMN.....	150
4.2.4 Análise Estatística.....	152
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	153
4.3.1 Validação do Método de q ¹ H RMN	153
4.3.2 Análise Espectroscópica por ¹ H RMN	154
4.3.3 Conversão das Ligações Duplas em Função da Concentração de Ácido Peracético	158
4.3.4 Comparação entre Ésteres Metílicos e Etílicos.....	164
4.3.5 Mecanismos de Formação e Degradação do Epóxido	166
4.3.6 Modelagem Matemática da Conversão.....	169

4.3.6.1 Delimitação da Faixa Operacional.....	169
4.3.6.2 Modelo para Epóxidos de Ésteres Metílicos (EBM)	170
4.3.6.3 Modelo para Epóxidos de Ésteres Etílicos (EBE)	171
4.3.6.4 Comparação entre EBM e EBE	172
4.3.7 Caracterização dos Produtos Epoxidados	173
4.3.7.1 Viscosidade cinemática.....	174
4.3.7.2 Densidade.....	174
4.3.7.3 Índice de acidez.....	175
4.3.7.4 Comparação entre ésteres metílicos e etílicos epoxidados	175
4.3.7.5 Integração com os objetivos da tese.....	176
4.3.8 Avaliação Técnico-Econômica Preliminar da Rota Integrada.....	176
4.4 CONCLUSÕES	178
4.5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	179
4.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	182
CAPÍTULO 5: CONSIDERAÇÕES FINAIS	189
5.1 CONCLUSÕES GERAIS.....	189
APÊNDICE I – MATERIAL COMPLEMENTAR DO CAPÍTULO 3	192
APÊNDICE II – MATERIAL COMPLEMENTAR DO CAPÍTULO 4	207

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Mecanismo de Bartlett para a epoxidação de Prilezhaev. Representação esquemática da transferência concertada de oxigênio do perácido para o alceno através de um estado de transição cíclico de cinco membros, formando o epóxido e o ácido carboxílico.	55
Fluxograma 3.1 - Procedimento experimental para produção e otimização do biodiesel a partir de óleo residual de fritura.	75
Figura 3.1 – Ilustração de sistema experimental de transesterificação em reator encamisado com controle de temperatura e condensação por refluxo.	80
Figura 3.2 – Superfície de resposta tridimensional da conversão em ésteres metílicos (% m/m) em função da temperatura e da razão molar óleo:metanol, para concentração fixa de catalisador no ponto central.	96
Figura 3.3 – Superfície de resposta tridimensional da conversão em ésteres metílicos (% m/m) em função da temperatura e catalisador, para razão molar óleo:metanol fixa no ponto central.	97
Figura 3.4 – Superfície de resposta tridimensional da conversão em ésteres metílicos (% m/m) em função do catalisador e da razão molar óleo:metanol, para temperatura fixa de no ponto central.	97
Figura 3.5 – Gráfico de resíduos em função dos valores ajustados pelo modelo reduzido para a rota metílica, obtido a partir do planejamento composto central rotacional (DCCR 2 ³).	102
Figura 3.6 – Gráfico de probabilidade normal (Q–Q plot) dos resíduos do modelo reduzido para a rota metílica, utilizado para verificação da hipótese de normalidade dos erros.	103
Figura 3.7 – Superfície de resposta tridimensional da conversão em ésteres etílicos (% m/m) em função da temperatura e da razão molar óleo:metanol, para concentração fixa de catalisador no ponto central.	109
Figura 3.8 – Superfície de resposta tridimensional da conversão em ésteres etílicos (% m/m) em função da temperatura e catalisador, para razão molar óleo:metanol fixa no ponto central.	109

Figura 3.9 – Superfície de resposta tridimensional da conversão em ésteres etílicos (% m/m) em função do catalisador e da razão molar óleo:metanol, para temperatura fixa de no ponto central.	110
Figura 3.10 – Gráfico de resíduos em função dos valores ajustados pelo modelo reduzido para a rota etílica, obtido a partir do planejamento composto central rotacional (DCCR 2 ³).	115
Figura 3.11 – Gráfico de probabilidade normal (Q–Q plot) dos resíduos do modelo reduzido para a rota etílica, utilizado para verificação da hipótese de normalidade dos erros.	117
Fluxograma 4.1 - Procedimento experimental para epoxidação e análise por RMN de biodiesel metílico e etílico.	143
Figura 4.1 – Esquema simplificado da reação de epoxidação das ligações duplas dos ésteres graxos utilizando ácido peracético formado in situ a partir de ácido acético e peróxido de hidrogênio.	145
Figura 4.2 – Ilustração do sistema experimental e da reação de epoxidação de ésteres metílicos e etílicos derivados de biodiesel.	146
Figura 4.3 – Representação esquemática da reação de epoxidação das ligações duplas (C=C) dos ésteres metílicos e etílicos utilizando ácido peracético formado in situ, destacando a formação de anéis oxirano como etapa chave para a produção de intermediários oxigenados.	147
Figura 4.4 – Espectro de ¹ H RMN do óleo residual de fritura (ORF), evidenciando a região característica do esqueleto glicéridico dos triacilgliceróis (δ 4,05–4,35 ppm) e os sinais olefínicos (δ 5,28–5,40 ppm).	155
Figura 4.5 – Espectro de ¹ H RMN do biodiesel metílico (FAME), destacando o desaparecimento da região glicéridica (δ 4,05–4,35 ppm) e a presença do singlete em δ ~3,65 ppm correspondente ao grupo metoxila (–OCH ₃).	156
Figura 4.6 – Espectro de ¹ H RMN do biodiesel etílico (FAEE), evidenciando o quarteto em δ ~4,12 ppm (–OCH ₂ –) e o tripleto em δ ~1,25 ppm (–CH ₃), característicos do grupo etóxi.	157
Figura 4.7 – Sobreposição dos espectros de ¹ H RMN dos epoxidos de BM produzidos com diferentes concentrações de ácido peracético. As janelas destacadas indicam a região do	

grupo alcoxi do éster (CH ₃ -O- em BM) e a região atribuída aos prótons do anel oxirano, utilizada para monitorar a conversão das ligações duplas.	161
Figura 4.8 – Sobreposição dos espectros de ¹ H RMN dos epóxidos de BE produzidos com diferentes concentrações de ácido peracético. As janelas destacadas indicam a região do grupo alcoxi do éster (-CH ₂ -O- em BE) e a região atribuída aos prótons do anel oxirano, utilizada para monitorar a conversão das ligações duplas.	162
Figura AI1 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a conversão em FAME (%) na rota metílica.	198
Figura AI2 – Perfis de valores preditos e função de desejabilidade do modelo quadrático reduzido para a rota metílica (CCRD 2 ³).	199
Figura AI3 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a conversão em FAEE (%) na rota etílica.	204
Figura AI4 – Perfis de valores preditos e função de desejabilidade do modelo quadrático reduzido para a rota etílica (CCRD 2 ³).	205
Figura AII1 – Espectro de RMN de ¹ H (500 MHz) da amostra BM15 (15,00% PA) em CDCl ₃	217
Figura AII2 – Espectro de RMN de ¹ H (500 MHz) da amostra BM31 (2,16% PA) em CDCl ₃	218
Figura AII3 – Espectro de RMN de ¹ H (500 MHz) da amostra BM315 (2,08% PA) em CDCl ₃	218
Figura AII4 – Espectro de RMN de ¹ H (500 MHz) da amostra BM32 (2,00% PA) em CDCl ₃	219
Figura AII5 – Espectro de RMN de ¹ H (500 MHz) da amostra BM11 (1,67% PA) em CDCl ₃	219
Figura AII6 – Espectro de RMN de ¹ H (500 MHz) da amostra BM451 (1,65% PA) em CDCl ₃	220
Figura AII7 – Espectro de RMN de ¹ H (500 MHz) da amostra BE15 (15,00% PA) em CDCl ₃	220
Figura AII8 – Espectro de RMN de ¹ H (500 MHz) da amostra BE31 (2,16% PA) em CDCl ₃	221

Figura AII9 – Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) da amostra BE315 (2,08% PA) em CDCl_3	221
Figura AII10 – Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) da amostra BE32 (2,00% PA) em CDCl_3	222
Figura AII11 – Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) da amostra BE11 (1,67% PA) em CDCl_3	222
Figura AII12 – Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) da amostra BE451 (1,65% PA) em CDCl_3	223

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Níveis codificados e reais das variáveis independentes do DCCR 2 ³ para transesterificação do ORF.	78
Tabela 3.2 – Matriz experimental do DCCR 2 ³ para transesterificação do ORF (válida para ambas as rotas metílica e etílica).	80
Tabela 3.3 – Caracterização físico-química do óleo residual de fritura pré-tratado.	86
Tabela 3.4 – Composição em ácidos graxos do óleo residual de fritura pré-tratado.	89
Tabela 3.5 – Matriz experimental e resultados de teor de ésteres para a rota metílica.	91
Tabela 3.6 – Análise de variância do modelo estatístico reduzido ajustado para a conversão em FAME (%).	94
Tabela 3.7 – Matriz experimental e resultados de teor de ésteres para a rota etílica.	104
Tabela 3.8 – Análise de variância (ANOVA) do modelo quadrático reduzido ajustado para a conversão em ésteres etílicos (FAEE, % m/m) na rota etílica do planejamento DCCR 2 ³	106
Tabela 3.9 – Comparação quantitativa entre rotas metílica e etílica de transesterificação do ORF.	118
Table 4.1 – Amostras de epóxidos produzidos com suas respectivas concentrações de AP.	147
Tabela 4.2 – Resultados da validação do método de q ¹ H RMN para determinação da conversão de epoxidação.	153
Tabela 4.3 – Áreas integrais individuais (em triplicata) utilizadas no cálculo da conversão de ésteres metílicos em epóxidos de ésteres metílicos (epóxidos de BM).	158
Tabela 4.4 – Áreas integrais individuais (em triplicata) utilizadas no cálculo da conversão de ésteres etílicos em epóxidos de ésteres etílicos (epóxidos de BE).	159
Tabela 4.5 – Conversão percentual em epóxidos em função da concentração de ácido peracético para ésteres metílicos (BM) e etílicos (BE).	160
Tabela 4.6 – Comparação entre ésteres metílicos (MB) e etílicos (EB) na reação de epoxidação.	164
Tabela 4.7 – Caracterização dos biodieseis epoxidados produzidos sob condições ótimas.	173

Tabela AI1 – Composição provável de triacilgliceróis e diacilgliceróis do óleo de cozinha usado.	194
Tabela AI2 – Massa molecular média estimada.	195
Tabela AI3 – Análise de variância (ANOVA) do modelo completo da rota metílica.....	196
Tabela AI4 – Coeficientes de regressão do modelo reduzido da rota metílica.	197
Tabela AI5 – Valores observados, valores preditos e resíduos do modelo quadrático reduzido para a rota metílica (CCRD 2 ³).	200
Tabela AI6 – Análise de variância (ANOVA) do modelo completo da rota etílica.	202
Tabela AI7 – Coeficientes de regressão do modelo reduzido da rota etílica.	203
Tabela AI8 – Valores observados, valores preditos e resíduos do modelo quadrático reduzido para a rota etílica (CCRD 2 ³).	206
Tabela AII1 – ANOVA de uma via para conversão na epoxidação do biodiesel metílico (EBM).....	207
Tabela AII2 – ANOVA de uma via para conversão na epoxidação do biodiesel etílico (EBE).....	208
Tabela AII3 – Parâmetros do teste de Tukey (HSD) para epoxidação do biodiesel metílico (EBM).....	208
Tabela AII4 – Agrupamento pelo teste de Tukey para a conversão média na epoxidação de ésteres metílicos (MB) ($p < 0,05$).	209
Tabela AII5 – Parâmetros do teste de Tukey (HSD) para epoxidação do biodiesel etílico (EBE).....	209
Tabela AII6 – Agrupamento pelo teste de Tukey para a conversão média na epoxidação de ésteres etílicos (EB) ($p < 0,05$).....	210
Tabela AII7 – Cálculos da regressão quadrática para epóxidos de ésteres metílicos (BM) na faixa 1,65–2,16% (v/v).	211
Tabela AII8 – Cálculos da regressão quadrática para epóxidos de ésteres etílicos (BE) na faixa 1,65–2,16% (v/v).....	214

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA

A crescente demanda mundial por energia, aliada à necessidade urgente de redução das emissões de gases de efeito estufa e da dependência de combustíveis fósseis, tem impulsionado o desenvolvimento de fontes energéticas renováveis e sustentáveis. Neste contexto, os biocombustíveis emergem como alternativas promissoras para o setor de transportes, representando uma das principais estratégias para a transição energética global (MA e HANNA, 1999; KNOTHE e RAZON, 2017; ABDULLAH et al. 2025). Entre os biocombustíveis líquidos, o biodiesel destaca-se como uma opção consolidada e tecnicamente viável, sendo constituído por ésteres metílicos (biodiesel metílico - BM ou FAME, do inglês *Fatty Acid Methyl Esters*) ou etílicos (biodiesel etílico - BE ou FAEE, do inglês *Fatty Acid Ethyl Esters*) de ácidos graxos, obtidos por meio da transesterificação de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal.

O biodiesel apresenta diversas vantagens ambientais e técnicas em relação ao diesel de origem fóssil, incluindo biodegradabilidade superior, baixa toxicidade, ausência de compostos aromáticos e sulfurados, maior ponto de fulgor (aumentando a segurança no manuseio e armazenamento), e redução significativa das emissões de monóxido de carbono, material particulado e hidrocarbonetos não queimados (MA e HANNA, 1999; VERMA e SHARMA, 2016; PARK et al. 2019). Além disso, o biodiesel pode ser utilizado puro (B100) ou em misturas com diesel mineral em diferentes proporções, sem necessidade de modificações nos motores de ciclo diesel convencionais, facilitando sua adoção em larga escala.

No entanto, a viabilidade econômica e ambiental da produção de biodiesel depende criticamente da seleção adequada da matéria-prima lipídica. Historicamente, a produção de biodiesel tem sido baseada em óleos vegetais virgens comestíveis, como óleo de soja, palma, canola e girassol. Esta estratégia, porém, enfrenta críticas crescentes devido ao conflito direto com a produção de alimentos (competição alimento-versus-combustível), ao impacto sobre os preços de commodities agrícolas, e aos potenciais efeitos negativos sobre a segurança alimentar, especialmente em países em desenvolvimento (ATADASHI et al., 2012; FLORINDO et al., 2022).

Diante deste cenário, o aproveitamento de matérias-primas lipídicas residuais, especialmente o óleo residual de fritura (ORF), tem se consolidado como uma alternativa particularmente atrativa e sustentável. O ORF é gerado em grandes quantidades em estabelecimentos comerciais (restaurantes, lanchonetes, hotéis), industriais (processamento de alimentos) e domésticos, representando uma fonte lipídica de baixo custo, elevada disponibilidade e ampla distribuição geográfica (PARK et al., 2019; YUSUFF et al., 2021).

A utilização de ORF como matéria-prima para biodiesel oferece múltiplos benefícios integrados. Do ponto de vista ambiental, contribui significativamente para a mitigação de impactos associados ao descarte inadequado de resíduos oleosos, que frequentemente são despejados em redes de esgoto, causando entupimentos, aumentando custos de tratamento de efluentes, e contaminando corpos d'água (FLORINDO et al., 2022). Do ponto de vista econômico, o ORF apresenta custo substancialmente inferior ao dos óleos vegetais virgens, podendo reduzir em até 60-80% os custos de matéria-prima na produção de biodiesel, que tipicamente representam 70-85% do custo total de produção (ATADASHI et al., 2012; PARK et al., 2019; MUNIR et al. 2023; PASHA et al. 2024). Do ponto de vista social, a coleta e processamento de ORF podem gerar oportunidades de emprego e renda, especialmente em cooperativas e pequenas empresas, contribuindo para o desenvolvimento local sustentável.

Estudos demonstram que, quando adequadamente pré-tratado para redução do teor de ácidos graxos livres, umidade e impurezas, o biodiesel obtido a partir de ORF pode apresentar propriedades físico-químicas e desempenho em motores comparáveis aos do biodiesel produzido a partir de óleos vegetais virgens, atendendo plenamente às especificações normativas nacionais e internacionais (YUSUFF et al., 2021; DANANE et al., 2022).

No entanto, a natureza heterogênea do ORF, caracterizada por variações significativas no teor de ácidos graxos livres (resultantes de hidrólise durante o uso em fritura), umidade residual, produtos de degradação térmica (polímeros, compostos oxidados), e presença de partículas sólidas e resíduos alimentares, impõe desafios adicionais ao processo de transesterificação (IDRIS et al. 2024). Esses desafios incluem redução da eficiência catalítica, consumo de catalisador por reações de saponificação, dificuldades na separação de fases (biodiesel/glicerina), formação de emulsões estáveis, redução do rendimento aparente de ésteres, e maior variabilidade experimental, comprometendo a reprodutibilidade e a

robustez estatística dos modelos de processo (ATADASHI et al., 2012; ERCHAMO et al., 2021; FLORINDO et al., 2022;).

Adicionalmente, a escolha do álcool empregado na reação de transesterificação (metanol versus etanol) apresenta implicações técnicas, econômicas e ambientais relevantes. O metanol, tradicionalmente o álcool mais utilizado na produção industrial de biodiesel, apresenta vantagens como maior reatividade (devido ao menor impedimento estérico e maior nucleofilicidade do íon metóxido), menor custo de aquisição, facilidade de recuperação por destilação, e melhor separação de fases ao final da reação (LEONETI et al. 2017; KRISHNA et al. 2018). No entanto, o metanol é altamente tóxico, inflamável, e geralmente produzido a partir de gás natural (fonte fóssil não renovável), limitando a sustentabilidade global da cadeia produtiva do biodiesel (FERRARI et al., 2005; VERMA e SHARMA, 2016; GASCA-GONZÁLEZ et al. 2018).

O etanol, por outro lado, oferece vantagens ambientais significativas, especialmente quando obtido de fontes renováveis como cana-de-açúcar, milho ou biomassa lignocelulósica (ERCHAMO et al. 2021; BHRAN 2025). O etanol é menos tóxico, renovável, e sua utilização resulta em um biodiesel (FAEE) com propriedades potencialmente superiores, como maior número de cetano e melhor desempenho a baixas temperaturas (KNOTHE et al., 2017; ERCHAMO et al., 2021). Contudo, a transesterificação com etanol (etanólise) é frequentemente associada a desafios operacionais, incluindo maior intensificação de fenômenos de emulsificação, maior sensibilidade à presença de umidade residual, comportamento de fases mais complexo (formação de sistemas ternários ou pseudoternários), tempos de separação mais prolongados, e maior dificuldade na purificação do biodiesel final (SILVA et al., 2019; DANANE et al., 2022).

Embora exista um corpo substancial de literatura sobre a produção de biodiesel a partir de ORF, estudos comparativos que avaliem de forma rigorosa e sob condições experimentais estritamente equivalentes as rotas metílica e etílica permanecem relativamente escassos (SILVA et al., 2019; NAWAZ et al., 2023). Além disso, a maioria das investigações concentra-se exclusivamente na maximização do teor de ésteres ou do rendimento de conversão, dedicando atenção limitada a aspectos igualmente críticos como robustez estatística dos modelos ajustados, previsibilidade operacional, estabilidade do processo, e viabilidade de escalonamento industrial (BEZERRA et al., 2008; MAWLID et al., 2024).

Paralelamente à produção de biodiesel como combustível, existe um interesse crescente na valorização química de óleos e gorduras residuais para a obtenção de produtos de maior valor agregado, alinhando-se aos conceitos de biorrefinaria integrada e economia circular. Neste contexto, o biodiesel pode ser encarado não apenas como um produto final, mas como uma plataforma química versátil para a síntese de derivados funcionalizados com aplicações industriais diversificadas (COGLIANO et al., 2024).

Entre as rotas de modificação química do biodiesel, a epoxidação das insaturações presentes nos ésteres de ácidos graxos tem sido amplamente reconhecida como uma estratégia promissora para a conversão de resíduos lipídicos em insumos de interesse industrial. A epoxidação consiste na introdução de grupos oxirano (anéis epóxido) nas ligações duplas carbono-carbono presentes nas cadeias graxas, conferindo aos ésteres propriedades físico-químicas aprimoradas (2018; JANKOVIĆ et al., 2020; COGLIANO et al., 2024).

Os ésteres graxos epoxidados apresentam características valiosas, incluindo maior estabilidade térmica e oxidativa (devido à redução de insaturações reativas), aumento da viscosidade e do índice de viscosidade, melhoria das propriedades de lubrificidade, redução da volatilidade, e maior polaridade (aumentando a adesão a superfícies metálicas). Essas propriedades tornam os ésteres epoxidados adequados para aplicações como biolubrificantes de alto desempenho, plastificantes para polímeros (especialmente PVC), aditivos para formulações poliméricas, agentes de reticulação, intermediários para síntese de polióis e poliuretanos, e revestimentos protetivos (COGLIANO et al., 2022; JANKOVIĆ et al., 2020; COGLIANO et al., 2024).

Estudos recentes demonstram que biolubrificantes derivados de ésteres epoxidados podem apresentar desempenho técnico comparável ou superior a lubrificantes minerais e sintéticos convencionais, com a vantagem adicional de serem biodegradáveis, renováveis e menos tóxicos (JANKOVIĆ et al., 2020). O mercado global de biolubrificantes tem apresentado crescimento acelerado, impulsionado por regulamentações ambientais mais restritivas, demanda por produtos sustentáveis, e aplicações em setores sensíveis como agricultura, silvicultura, navegação marítima e equipamentos de mineração.

A reação de epoxidação de óleos e ésteres graxos pode ser conduzida por diferentes rotas, sendo a mais comum o método de Prilezhaev, que utiliza ácidos percarboxílicos

(peracético, perfórmico, perbenzoico) como agentes oxidantes. Entre esses, o ácido peracético tem sido preferido devido à sua maior seletividade, menor toxicidade em comparação ao ácido perfórmico, maior estabilidade térmica, e facilidade de geração *in situ* a partir de ácido acético e peróxido de hidrogênio (IWASSA et al., 2022; JANKOVIĆ et al., 2020).

A formação *in situ* do ácido peracético oferece vantagens operacionais significativas, incluindo maior segurança (evitando o manuseio e armazenamento de peróxidos concentrados), melhor controle da concentração do oxidante ao longo da reação, redução da ocorrência de reações secundárias indesejáveis (como abertura do anel oxirano), e maior estabilidade térmica do agente oxidante (IWASSA et al., 2022; COGLIANO et al., 2024).

No entanto, a eficiência da epoxidação depende fortemente do controle preciso das condições reacionais, especialmente da concentração do agente oxidante, temperatura, tempo de reação, e características do substrato (composição em ácidos graxos, grau de insaturação, tipo de éster). Concentrações excessivas de oxidante podem promover reações secundárias de abertura do anel oxirano em meio ácido, formando dióis vicinais e outros produtos de degradação, reduzindo o rendimento global de epóxido e comprometendo as propriedades do produto final (IWASSA et al., 2022; JANKOVIĆ et al., 2020).

A avaliação quantitativa da conversão de ligações duplas em grupos oxirano tradicionalmente tem sido realizada por métodos titulométricos, como a determinação do índice de iodo (para quantificar insaturações residuais) e do índice de oxirano (para quantificar grupos epóxido). Embora esses métodos sejam bem estabelecidos e normatizados, apresentam limitações como consumo de reagentes, geração de resíduos químicos, tempo de análise relativamente longo, e dificuldades na análise de misturas complexas com sobreposição de funcionalidades (AERTS e JACOBS, 2004; DOUDIN, 2021).

O índice de iodo constitui um parâmetro clássico para avaliação do grau de insaturação de óleos e ésteres graxos, sendo particularmente relevante no contexto da epoxidação, uma vez que as ligações duplas carbono-carbono correspondem aos sítios reativos para formação dos grupos oxirano (VARGHESE AND GOPALAKRISHNAN, 2023; MUNGROO et al., 2011). Assim, matérias-primas com maior índice de iodo tendem a apresentar maior potencial teórico de epoxidação (VARGHESE AND GOPALAKRISHNAN, 2023; MUSIK et al. 2021). Durante a reação, a redução desse índice

reflete o consumo das insaturações, podendo ser utilizada como evidência indireta do avanço reacional (MOHD et al. 2021; MUSIK et al. 2021). Entretanto, a diminuição do índice de iodo, isoladamente, não permite distinguir se o consumo das ligações duplas resultou predominantemente em formação de epóxidos estáveis ou em reações secundárias, como abertura do anel oxirano e formação de subprodutos oxigenados (MUNGROO et al., 2011; MUSIK et al. 2021; MOHD et al. 2021). Nesse sentido, a abordagem adotada neste trabalho por q^1H RMN apresenta vantagem analítica, pois permite monitorar simultaneamente o desaparecimento dos sinais vinílicos e o surgimento dos sinais característicos do anel oxirano, fornecendo uma avaliação mais seletiva e estruturalmente informativa da eficiência da epoxidação (MUSIK et al. 2021; MOHD et al. 2021; VARGHESE AND GOPALAKRISHNAN, 2023).

Neste contexto, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio quantitativa (q^1H RMN) tem emergido como uma ferramenta analítica robusta, seletiva, rápida e não destrutiva para o monitoramento de reações de modificação química de óleos e ésteres graxos (KAUR et al., 2021; POLESE et al., 2022). A q^1H RMN permite a quantificação direta e simultânea de diferentes funcionalidades químicas (ligações duplas, grupos oxirano, grupos hidroxila, etc.) a partir da integração de sinais espectrais característicos, sem necessidade de curvas de calibração externa ou separação prévia dos componentes (AERTS e JACOBS, 2004; GALVAN et al., 2020; DOUDIN, 2021).

A aplicação de q^1H RMN para o monitoramento da epoxidação de ésteres graxos baseia-se na observação do desaparecimento progressivo dos sinais dos hidrogênios vinílicos ($\delta \sim 5,3-5,4$ ppm) e do surgimento simultâneo dos sinais dos hidrogênios do anel oxirano ($\delta \sim 2,8-3,1$ ppm), utilizando como referência interna sinais de hidrogênios que permanecem inalterados durante a reação, como os hidrogênios metílicos terminais das cadeias graxas ($\delta \sim 0,8-0,9$ ppm) (AERTS e JACOBS, 2004).

No entanto, a aplicação de q^1H RMN a matrizes complexas como biodiesel derivado de ORF, que contém misturas de ésteres com diferentes graus de insaturação e possíveis contaminantes residuais, requer validação cuidadosa das regiões espectrais de integração, otimização dos parâmetros de aquisição (tempo de relaxação, número de varreduras, janela espectral), e atenção a possíveis interferências por sobreposição de sinais (GALVAN et al., 2020; DOUDIN, 2021).

A investigação sistemática das rotas metílica e etílica de transesterificação, sob condições experimentais rigorosamente equivalentes e com ênfase na robustez estatística e previsibilidade operacional, contribui para o avanço do conhecimento sobre os desafios específicos associados ao processamento de matérias-primas residuais heterogêneas. Paralelamente, o desenvolvimento e validação de metodologia analítica baseada em q¹H RMN para o monitoramento quantitativo da epoxidação de ésteres graxos derivados de ORF representa uma contribuição metodológica relevante, oferecendo uma ferramenta analítica mais rápida, seletiva e sustentável em comparação aos métodos convencionais.

Esta pesquisa também apresenta aderência direta à Agenda 2030 das Nações Unidas (UNITED NATIONS, 2015), especialmente aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 12, 7, 9 e 13, ao propor uma abordagem integrada de valorização do óleo residual de fritura por meio de sua conversão em biodiesel e derivados epoxidados.

No contexto da ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis), o estudo contribui ao promover o reaproveitamento de um resíduo amplamente gerado, inserindo-o em uma lógica de economia circular e biorrefinaria, reduzindo a pressão sobre recursos naturais e evitando seu descarte inadequado (AZZENA et al., 2022; FERNANDES et al., 2017).

Sob a perspectiva ambiental, a pesquisa se destaca ao mitigar impactos associados ao descarte indevido do óleo residual, que pode comprometer sistemas de esgotamento sanitário e corpos hídricos (AZZENA et al., 2022). Adicionalmente, a produção de biodiesel a partir dessa matéria-prima residual se insere no contexto da ODS 7 (Energia Acessível e Limpa) e da ODS 13 (Ação Contra a Mudança Global do Clima), ao favorecer a substituição parcial de combustíveis fósseis por fontes renováveis (BORUGADDA; GOUD, 2016).

No âmbito da ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura), a tese contribui ao desenvolver uma rota tecnológica integrada, envolvendo planejamento experimental, modelagem estatística e monitoramento analítico por RMN, ampliando o potencial de aplicação industrial sustentável (POLESE et al., 2022; AZZENA et al., 2022).

De forma complementar, a proposta contribui para a ODS 6 (Água Potável e Saneamento), uma vez que o descarte inadequado de óleos e gorduras é reconhecido como um fator relevante na obstrução de sistemas de esgotamento sanitário e na contaminação de corpos hídricos, sendo amplamente discutido em estudos ambientais (AZZENA et al., 2022).

Em síntese, diante do contexto apresentado, esta tese propõe uma abordagem

integrada e inovadora que conecta a produção otimizada de biodiesel a partir de óleo residual de fritura com sua posterior valorização química por meio da epoxidação, estabelecendo uma rota sequencial alinhada aos princípios da biorrefinaria, economia circular e química verde.

Assim, o presente estudo não apenas avança no desenvolvimento de processos químicos sustentáveis, mas também se insere em uma perspectiva ampliada de impacto ambiental e social, alinhada aos princípios da sustentabilidade.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Investigar a produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura pelas rotas metílica e etílica, utilizando planejamento experimental e modelagem estatística, e avaliar sua posterior epoxidação com ácido peracético por meio de RMN de ^1H quantitativa, visando à otimização dos processos e à obtenção de derivados de maior valor agregado.

1.2.2 Objetivos Específicos

1. Investigar a transesterificação alcalina do óleo residual de fritura pelas rotas metílica e etílica, empregando planejamento experimental composto central rotacional (DCCR 2³) e modelagem estatística para avaliar a influência das principais variáveis operacionais (temperatura, razão molar óleo:álcool e concentração de catalisador) sobre o teor total de ésteres;
2. Comparar de forma quantitativa a robustez estatística, previsibilidade operacional, reprodutibilidade experimental e sensibilidade às condições de processo entre as rotas metílica e etílica de transesterificação, identificando os fatores físico-químicos responsáveis pelas diferenças observadas;
3. Identificar as condições ótimas de operação para cada rota de transesterificação, maximizando o teor de ésteres enquanto se mantém a adequação estatística dos modelos ajustados e a viabilidade operacional do processo;
4. Realizar a epoxidação dos biodieseis obtidos (ésteres metílicos e etílicos) empregando ácido peracético formado *in situ*, investigando a influência da concentração do agente oxidante sobre a conversão das ligações duplas em grupos oxirano;

5. Desenvolver, otimizar e validar metodologia analítica baseada em espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio quantitativa ($q^1\text{H}$ RMN) para o monitoramento da conversão de ligações duplas em grupos oxirano durante a reação de epoxidação;
6. Comparar o desempenho dos ésteres metílicos e etílicos como substratos para a reação de epoxidação, avaliando diferenças de reatividade, seletividade e susceptibilidade a reações secundárias de degradação do anel oxirano;
7. Investigar o comportamento não linear da conversão em função da concentração do agente oxidante, identificando a janela operacional ótima que maximiza a formação de epóxido enquanto minimiza reações secundárias indesejáveis;
8. Estabelecer uma conexão integrada entre as etapas de transesterificação e epoxidação, demonstrando a viabilidade técnica de uma rota sequencial de valorização química do óleo residual de fritura, desde a produção de biodiesel até a obtenção de derivados epoxidados de maior valor agregado.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está organizada em cinco capítulos principais, estruturados de forma lógica e progressiva, de modo a conduzir o leitor desde a fundamentação teórica até a análise integrada dos resultados experimentais e considerações finais da investigação.

Capítulo 1 – Introdução Geral: apresenta a contextualização do tema, a justificativa da pesquisa, a problematização científica, os objetivos geral e específicos, bem como a própria estrutura organizacional da tese.

Capítulo 2 – Revisão da Literatura: reúne a fundamentação teórica que sustenta o desenvolvimento do trabalho, abordando os fundamentos da produção de biodiesel, as características e desafios associados ao óleo residual de fritura como matéria-prima, os mecanismos e aspectos operacionais da transesterificação, a comparação entre as rotas metílica e etílica, o planejamento experimental e a metodologia de superfície de resposta, os fundamentos da epoxidação de ésteres graxos, métodos de epoxidação com ênfase na formação *in situ* de ácido peracético, reações secundárias e mecanismos de degradação do epóxido, aplicações de ésteres epoxidados e os princípios da espectroscopia de RMN de ^1H quantitativa aplicada ao monitoramento de reações.

Capítulo 3 – Otimização Estatística da Transesterificação do Óleo Residual de Fritura: Análise Comparativa das Rotas Metílica e Etílica: apresenta a investigação experimental da produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura por transesterificação alcalina, incluindo caracterização da matéria-prima, definição do planejamento composto central rotacional (DCCR 2³), execução das reações, purificação dos produtos, determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa, modelagem estatística por superfície de resposta, análise de variância, análise de resíduos, otimização das condições operacionais e comparação quantitativa entre as rotas metílica e etílica, com discussão crítica dos resultados à luz da literatura.

Capítulo 4 – Análise Quantitativa da Epoxidação do Biodiesel Derivado de Óleo Residual de Fritura por ¹H RMN: descreve a etapa de valorização química dos biodieseis produzidos, por meio da epoxidação das insaturações com ácido peracético formado in situ, incluindo procedimentos experimentais, desenvolvimento, otimização e validação do método de espectroscopia de RMN de ¹H quantitativa (q¹H RMN), análise da conversão das ligações duplas em função da concentração do agente oxidante, comparação entre ésteres metílicos e etílicos, investigação dos mecanismos de formação e degradação do epóxido, modelagem matemática da conversão e caracterização dos produtos epoxidados.

Capítulo 5 – Considerações Finais: apresenta a síntese integrada dos principais resultados obtidos nos Capítulos 3 e 4, destacando as contribuições científicas e tecnológicas do trabalho, a relevância da rota sequencial de transesterificação e epoxidação como estratégia de valorização de óleo residual de fritura, as limitações identificadas no estudo e as perspectivas para continuidade da pesquisa.

1.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, S. H. Y. S., HANAPI, N. H. M., AZID, A., UMAR, R., JUAHIR, H., KHATOON, H., & ENDUT, A. (2025). “Sustainable business assessment of remanufacturing waste cooking oil to produce biodiesel”. *International Journal of Energy Research*, 2025, 6620268. DOI: <https://doi.org/10.1155/er/6620268>

AERTS, H. A. J.; JACOBS, P. A. Epoxide yield determination of oils and fatty acid methyl esters using ¹H NMR. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 81, n. 9, p. 841-846, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-004-0989-1>

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. “Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, p. 3275–3285, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.063>

AZZENA, U.; MONTENERO, A.; CARRARO, M.; CRISAFULLI, R.; DE LUCA, L.; GASPA, S.; MUZZU, A.; NUVOLI, L.; POLESE, R.; PISANO, L.; PINTUS, E.; PINTUS, S.; GIRELLA, A.; MILANESE, C.. “Recovery, Purification, Analysis and Chemical Modification of a Waste Cooking Oil”. *Waste and Biomass Valorization*. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01845-3>

BHRAN, A. A.. A Comparative Techno-Economic Analysis of Waste Cooking Oils and Chlorella Microalgae for Sustainable Biodiesel Production. *Processes*, 13(11), 3526, 2025. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr13113526>

BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. V. “Physicochemical and Rheological Characterization of Waste Cooking Oil Epoxide and Their Blends”. *Waste and Biomass Valorization*. 2016, 7 (1), 23–30. <https://doi.org/10.1007/s12649-015-9434-8>

COGLIANO, T.; TURCO, R.; RUSSO, V.; DI SERIO, M.; TESSER, R. “¹H NMR-based analytical method: a valid and rapid tool for the epoxidation processes”. *Industrial Crops and Products*, v. 186, art. 115258, 2022. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115258

COGLIANO, Tommaso *et al.* Epoxidation of Vegetable Oils via the Prilezhaev Reaction Method: A Review of the Transition from Batch to Continuous Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 63, n. 26, p. 11231–11262, 3 jul. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c04211>

DANANE, F.; BESSAH, R.; ALLOUNE, R.; TEBOUICHE, L.; MADJENE, F.; KHEIRANI, A. Y.; BOUABIBSA, R. “Experimental optimization of waste cooking oil ethanolsis for biodiesel production using response surface methodology (RSM)”. *Science and Technology for Energy Transition*, v. 77, p. 14, 2022. DOI: <https://doi.org/10.2516/stet/2022014>

DOUDIN, K. I. “Quantitative and Qualitative Analysis of Biodiesel by NMR Spectroscopic Methods”. *Fuel* 2021, 284, 119114. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119114>

ERCHAMO, Y. S.; MAMO, T. T.; WORKNEH, G. A.; MEKONNEN, Y. S. “Improved biodiesel production from waste cooking oil with mixed methanol–ethanol using enhanced eggshell-derived CaO nano-catalyst”. *Scientific Reports*, v. 11, art. 6708, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86062-z>

FERNANDES, F. C.; KIRWAN, K.; LEHANE, D.; COLES, S. R. “Epoxy Resin Blends and Composites from Waste Vegetable Oil”. *European Polymer Journal*. 2017, 89, 449–460. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.02.005>

FLORINDO, D. N. F.; FREITAS, S. G. D. D.; RODRIGUEIRO, M. M. D. S.; MOLLO NETO, M.; OLIVEIRA, K. S. M.; SANTOS, P. S. B. D. “Systematic literature review: biodiesel production from waste cooking oil”. *Research, Society and Development*, v. 11, n. 5, e33511527106, 2022. DOI: <https://doi.org/10.33448/rsd-v11i5.27106>

GALVAN, D.; AGUIAR, L. M.; ROHWEDDER, J. J. R.; BORSATO, D.; KILLNER, M. H. M. “Online monitoring of transesterification reaction by medium-resolution benchtop ¹H NMR and NIR spectroscopy”. *Fuel Processing Technology*, v. 208, art. 106511, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106511>

GASCA-GONZÁLEZ, J. A., LUÉVANO-RIVAS, O. A., MORALES-MORALES, J. A., CÁRDENAS-GUERRA, J. C., & RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, J.. “Design of a low-cost process for the production of biodiesel using waste oil as raw material”. In *Computer Aided Chemical Engineering* . Vol. 43, pp. 1537-1542, 2018. Elsevier. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64235-6.50267-9>

IDRIS, M. N. A., JOHARI, A., YUSOF, M. S. M., ALIAS, A. B., RAMLI, M. F., & AZAHAR, W. N. A. W.. “Biodiesel production from waste cooking oil: a review of prospects and challenges”. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, 124(1), 28-52, 2024. DOI: <https://doi.org/10.37934/arfmts.124.1.2852>

IWASSA, I. J.; BORSATO, D.; SILVA, L. R. C.; MAIA, E. C. R. “Epoxidation of crambe seed oil with peracetic acid formed in situ: experimental design and kinetic modeling”. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 99, n. 10, p. 817-827, 2022. DOI: 10.1002/aocs.12641.

JANKOVIĆ, M. R.; GOVEDARICA, O. M.; SINADINOVIĆ-FIŠER, S. V. “The Epoxidation of Linseed Oil with in Situ Formed Peracetic Acid: A Model with Included Influence of the Oil Fatty Acid Composition”. *Industrial Crops and Products* 2020, 143, 111881. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111881>

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. “Biodiesel fuels”. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 58, p. 36-59, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>

MA, F.; HANNA, M. A. “Biodiesel production: a review”. *Bioresource Technology*, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5)

KRISHNA, S. M., SALAM, P. A., & TONGROON, M.. “Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil and Its Performance on Four Strokes IC Engine”. *International Journal of Engineering and Technology*, 7(4.5), 94-99, 2018. DOI: <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i4.5.20094>

KURAŃSKA, M.; NIEMIEC, M. “Cleaner Production of Epoxidized Cooking Oil Using a Heterogeneous Catalyst”. *Catalysts*. 2020, 10 (11), 1261. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal10111261>

LEONETI, A. B., ARAGÃO-LEONETI, V., & OLIVEIRA, S. V. W. B.. “The methylic versus the ethylic route: considerations about the sustainability of Brazilian biodiesel production”. *Environment, Development and Sustainability*, 19, 1011-1024, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10668-015-9756-5>

MAWLID, O. A.; ABDELHADY, H. H.; ABD EL-MOGHNY, M. G.; HAMADA, A.; ABDELNABY, F.; KASED, M.; AL-BAJOURI, S.; ELBOHY, R. A.; EL-DEAB, M. S. “Clean approach for catalytic biodiesel production from waste frying oil utilizing K₂CO₃/orange peel derived hydrochar via RSM optimization”. *Journal of Cleaner Production*, v. 442, p. 140947, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140947>

MOHD, N. N.; SALIH, N.; SALIMON, J. “Chemically modified Jatropha curcas oil for biolubricant applications”. *Chemical Industry*, v. 75, n. 2, p. 117–128, 2021. DOI: <https://doi.org/10.2298/hemind200809009n>

MUNGROO, R.; GOUD, V. V.; PRADHAN, N. C.; DALAI, A. K. “Modification of epoxidised canola oil”. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, v. 6, n. 1, p. 14–22, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1002/apj.448>

MUNIR, M., AHMAD, M., SAEED, M., WASEEM, A., REHAN, M., NIZAMI, A. S., ZAFAR, M., ARSHAD, M., & SULTANA, S.. “Development of a supply chain model for

the production of biodiesel from waste cooking oil for sustainable development”. *Frontiers in Energy Research*, 11, 1222787, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2023.1222787>

MUSIK, M.; JANUS, E.; PELECH, R.; SAŁACIŃSKI, Ł. “Effective Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters with Hydrogen Peroxide by the Catalytic System H₃PW₁₂O₄₀/Quaternary Phosphonium Salts”. *Catalysts*, v. 11, n. 9, p. 1058, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal11091058>

NAWAZ, K.; NISAR, J.; ANWAR, F.; WASEEM MUMTAZ, M.; ALI, G.; UR REHMAN, N.; ULLAH, R. “Optimised transesterification of used frying oils: production and characterisation of biodiesel”. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 103, n. 7, p. 1615–1632, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1878164>

PARK, S. H.; KHAN, N.; LEE, S.; ZIMMERMANN, K.; DEROSA, M.; SERRATOS, M.; SHEFFIELD, E.; HAMILTON, L.; HUDSON, W.; HYDER, S.; VELUDHANDI, A.; PURSELL, D. P. “Biodiesel production from locally sourced restaurant waste cooking oil and grease: synthesis, characterization, and performance evaluation”. *ACS Omega*, v. 4, n. 7, p. 7775-7784, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00268>

PASHA, M. K., DAI, L., LIU, D., GUO, M., & DU, W.. “Comparative study of a two-step enzymatic process and conventional chemical methods for biodiesel production: Economic and environmental perspectives”. *Chemical Engineering Journal*, 489, 151254, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151254>

PAUL, A. K.; BORUGADDA, V. B.; BHALERAO, M. S.; GOUD, V. V. “In Situ Epoxidation of Waste Soybean Cooking Oil for Synthesis of Biolubricant Basestock: A Process Parameter Optimization and Comparison with RSM, ANN, and GA”. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/cjce.23091>

POLESE, R.; et al. “Aquivion Perfluorosulfonic Superacid as an Effective Catalyst for Selective Epoxidation of Vegetable Oils”. *Royal Society Open Science*. 2022, 9 (4). DOI: <https://doi.org/10.1098/rsos.211554>

SILVA, Ronaldy J. M. C. L. *et al.* Comparison between experimental and simulated results of biodiesel production by reactive distillation and energetic assessment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 1, p. 351–359, mar. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190361s20170266>

VARGHESE, T. P.; GOPALAKRISHNAN, J. “Effect of peroxide concentration on the epoxidation of vegetable seed oil”. *Materials Today: Proceedings*, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.11.069>

VERMA, P.; SHARMA, M. P. “Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 62, p. 1063-1071, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.054>.

YUSUFF, A. S.; GBADAMOSI, A. O.; POPOOLA, L. T. “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. 104955, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104955>

CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1 BIODIESEL: DEFINIÇÃO, PROPRIEDADES E CONTEXTO ENERGÉTICO

O biodiesel é definido como um combustível renovável constituído por uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos e gorduras residuais, obtidos por meio de reações de transesterificação (esterificação de ácidos graxos livres seguida de transesterificação de triglicerídeos) ou esterificação direta de ácidos graxos (MA e HANNA, 1999; KNOTHE e RAZON, 2017). Os ésteres mais comumente produzidos são os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME, do inglês *Fatty Acid Methyl Esters*) e os ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE, do inglês *Fatty Acid Ethyl Esters*), dependendo do álcool empregado na reação de transesterificação.

Do ponto de vista químico, o biodiesel apresenta composição significativamente diferente do diesel de petróleo. Enquanto o diesel mineral é uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos com cadeias de 10 a 22 átomos de carbono, o biodiesel é constituído por moléculas oxigenadas (ésteres) com cadeias graxas tipicamente contendo de 14 a 22 átomos de carbono. A presença de oxigênio na molécula do biodiesel (aproximadamente 10-11% em massa) confere características distintas de combustão, incluindo maior completude da oxidação dos hidrocarbonetos e redução das emissões de material particulado e hidrocarbonetos não queimados (MA e HANNA, 1999; VERMA e SHARMA, 2016).

As propriedades físico-químicas do biodiesel são fortemente influenciadas pela composição em ácidos graxos da matéria-prima lipídica de origem, que por sua vez determina o perfil de ésteres presentes no produto final. Os principais ácidos graxos encontrados em óleos e gorduras utilizados para produção de biodiesel incluem ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0), ácido oleico (C18:1), ácido linoleico (C18:2) e ácido linolênico (C18:3), onde o primeiro número indica o comprimento da cadeia carbônica e o segundo número indica o grau de insaturação (número de ligações duplas).

O comprimento da cadeia carbônica e o grau de insaturação dos ésteres graxos afetam propriedades críticas do biodiesel, como número de cetano, ponto de névoa, ponto de entupimento de filtro a frio, estabilidade oxidativa, viscosidade e densidade. Ésteres de ácidos

graxos saturados de cadeia longa (como palmitato e estearato) tendem a apresentar maior número de cetano e melhor estabilidade oxidativa, mas pior desempenho a baixas temperaturas devido a pontos de fusão elevados. Por outro lado, ésteres de ácidos graxos insaturados (como oleato, linoleato e linolenato) apresentam melhor fluidez a baixas temperaturas, mas menor estabilidade oxidativa, sendo mais susceptíveis à degradação durante armazenamento prolongado (KNOTHE e RAZON, 2017; PULLEN e SAEED, 2012).

As especificações de qualidade do biodiesel são regulamentadas por normas nacionais e internacionais, que estabelecem limites para diversos parâmetros físico-químicos. No Brasil, as especificações do biodiesel (B100) são estabelecidas pela Resolução ANP nº 920/2023, que define limites para propriedades como massa específica, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, teor de éster, teor de metanol ou etanol, teor de glicerina livre e total, teor de mono, di e triglicerídeos, índice de acidez, teor de água, estabilidade oxidativa, entre outros (ANP, 2023).

Entre os parâmetros especificados, o teor total de ésteres é particularmente crítico, devendo ser superior a 96,5% (m/m) segundo a norma brasileira. Este parâmetro é determinado por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID), seguindo o método descrito na norma ABNT NBR 15764:2015, e representa a fração mássica de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos presentes no biodiesel, excluindo impurezas como glicerina, mono, di e triglicerídeos não convertidos, álcool residual, sabões e água.

Do ponto de vista ambiental, o biodiesel apresenta vantagens significativas em relação ao diesel mineral. Estudos de avaliação de ciclo de vida (ACV) demonstram que o biodiesel pode resultar em reduções de 50-80% nas emissões líquidas de dióxido de carbono (CO₂), dependendo da matéria-prima e da rota de produção, devido ao caráter renovável da biomassa lipídica e à recaptura de CO₂ durante o crescimento das plantas oleaginosas (MA e HANNA, 1999; VERMA e SHARMA, 2016). Adicionalmente, o biodiesel apresenta reduções substanciais nas emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais (HC), material particulado (PM), e compostos aromáticos policíclicos (PAH), embora possa resultar em ligeiro aumento nas emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) em alguns casos (MA e HANNA, 1999; KNOTHE e RAZON, 2017).

O biodiesel é completamente biodegradável, apresentando taxas de degradação em ambientes aquáticos e terrestres significativamente superiores ao diesel mineral, reduzindo os riscos ambientais associados a vazamentos e derramamentos. Estudos indicam que o biodiesel pode ser degradado em até 85-95% em 28 dias em condições aeróbicas, enquanto o diesel mineral apresenta degradação de apenas 40-50% no mesmo período (MA e HANNA, 1999).

Apesar das vantagens ambientais e técnicas, a produção de biodiesel enfrenta desafios econômicos significativos, sendo o custo da matéria-prima lipídica o fator mais crítico. Estima-se que o custo da matéria-prima represente 70-85% do custo total de produção do biodiesel, tornando a viabilidade econômica do processo fortemente dependente da disponibilidade e preço dos óleos e gorduras utilizados (ATADASHI et al., 2012; VERMA e SHARMA, 2016). Esta realidade econômica tem impulsionado a busca por matérias-primas alternativas de menor custo, especialmente resíduos lipídicos como o óleo residual de fritura.

2.2 ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA: CARACTERÍSTICAS, GERAÇÃO E POTENCIAL

O óleo residual de fritura (ORF) é definido como o óleo vegetal que foi utilizado em processos de fritura de alimentos e que, devido às alterações físico-químicas decorrentes da exposição a altas temperaturas, umidade e oxigênio, não é mais adequado para consumo humano. O ORF é gerado em grandes quantidades em estabelecimentos comerciais (restaurantes, lanchonetes, fast-food, hotéis), industriais (processamento de alimentos, fabricação de salgados e frituras), e residências domésticas (ATADASHI et al., 2012; PARK et al., 2019; FLORINDO et al., 2022; TULASHIE et al. 2024).

A quantidade de ORF gerada globalmente é substancial, embora estimativas precisas sejam dificultadas pela falta de sistemas abrangentes de coleta e monitoramento em muitos países. Estudos estimam que a geração global de ORF esteja na ordem de 29-37 milhões de toneladas por ano, com potencial de crescimento contínuo devido ao aumento do consumo de alimentos fritos e à expansão da indústria de fast-food em países em desenvolvimento (PARK et al., 2019; FLORINDO et al., 2022). No Brasil, estimativas indicam uma geração anual de aproximadamente 3-4 bilhões de litros de ORF, embora apenas uma fração relativamente pequena (estimada em 10-30%) seja efetivamente coletada e destinada adequadamente (ATADASHI et al., 2012).

O descarte inadequado de ORF representa um problema ambiental e de saúde pública significativo. Quando despejado em redes de esgoto doméstico, o ORF pode causar entupimentos e obstruções de tubulações, formação de crostas nas paredes dos coletores, aumento dos custos de manutenção e limpeza das redes de esgoto, e dificuldades no tratamento biológico de efluentes em estações de tratamento (devido à inibição da atividade microbiana por formação de filmes oleosos). Quando descartado diretamente em corpos d'água, o ORF forma filmes superficiais que impedem a oxigenação da água, comprometem a fotossíntese de algas e plantas aquáticas, e podem causar mortalidade de organismos aquáticos. Adicionalmente, o ORF descartado em solos pode causar impermeabilização, redução da fertilidade, e contaminação de lençóis freáticos (FLORINDO et al., 2022; PARK et al., 2019).

Além dos impactos ambientais associados ao descarte inadequado, o uso repetido de óleos em processos de fritura pode levar à formação de compostos potencialmente tóxicos oriundos da degradação térmica e oxidativa da matriz lipídica (HU et al., 2025; CHEN et al., 2022). Entre esses compostos, destacam-se aldeídos de baixa massa molar e elevada reatividade, como a acroleína, que tem sido reportada na literatura como produto gerado durante o aquecimento de óleos e gorduras, seja pela degradação do glicerol, seja por rotas associadas à oxidação de ácidos graxos insaturados (GROSSO et al., 2023; GROOTVELD et al., 2021). Sob a perspectiva de saúde pública, esse aspecto reforça que o óleo residual de fritura não deve ser visto apenas como um passivo ambiental, mas também como uma matriz quimicamente alterada, cujo reaproveitamento tecnológico em rotas não alimentares, como a produção de biodiesel e sua posterior valorização química, representa uma alternativa mais segura e sustentável dentro da lógica da economia circular e da biorrefinaria (ALANIS et al., 2022; RAMÍREZ-MORENO, 2023).

Ademais, o histórico de uso térmico do óleo residual está associado à formação de produtos de degradação oxidativa e carbonílica, incluindo aldeídos potencialmente tóxicos, o que reforça a necessidade de destinação tecnológica adequada desse resíduo (ATAMALEKI et al., 2024; LIU et al., 2021).

Do ponto de vista físico-químico, o ORF difere significativamente dos óleos vegetais virgens devido às transformações ocorridas durante o processo de fritura. A fritura é um processo complexo que envolve a exposição do óleo a temperaturas elevadas (tipicamente

160-200 °C) na presença de oxigênio atmosférico, umidade proveniente dos alimentos, e componentes alimentares que podem interagir com o óleo. Essas condições promovem uma série de reações químicas, incluindo hidrólise (quebra de ligações éster com formação de ácidos graxos livres e glicerol), oxidação (formação de hidroperóxidos, aldeídos, cetonas e ácidos), polimerização (formação de dímeros e polímeros de triglicerídeos), e ciclização (formação de compostos cíclicos) (ATADASHI et al., 2012; YUSUFF et al., 2021).

As principais alterações observadas no ORF em relação ao óleo virgem incluem aumento do índice de acidez (devido à formação de ácidos graxos livres por hidrólise), aumento do índice de peróxidos (devido à formação de produtos de oxidação primária), aumento da viscosidade (devido à formação de polímeros), escurecimento da cor (devido à formação de compostos carbonilados e produtos de degradação térmica), e aumento da densidade (ATADASHI et al., 2012; PARK et al., 2019).

O teor de ácidos graxos livres (FFA, do inglês *Free Fatty Acids*) no ORF é particularmente crítico para a viabilidade da transesterificação alcalina. Óleos vegetais virgens tipicamente apresentam teores de FFA inferiores a 0,5-1,0%, enquanto o ORF pode apresentar teores variando de 2% até 15% ou mais, dependendo do histórico de uso, tipo de alimento frito, temperatura de fritura, e tempo de exposição (ATADASHI et al., 2012; YUSUFF et al., 2021). Teores elevados de FFA são problemáticos na transesterificação alcalina porque os FFA reagem rapidamente com o catalisador alcalino (KOH ou NaOH), formando sabões (sais de ácidos graxos) por meio de reações de neutralização. A formação de sabões consome catalisador, reduz a eficiência da reação de transesterificação, promove a formação de emulsões estáveis que dificultam a separação de fases, e resulta em perdas de rendimento de biodiesel (ATADASHI et al., 2012; ERCHAMO et al., 2021).

Para contornar o problema dos FFA elevados, diversas estratégias de pré-tratamento podem ser empregadas. A abordagem mais comum é a esterificação ácida prévia, na qual o ORF é tratado com ácido mineral (geralmente H_2SO_4 ou HCl) e excesso de álcool (metanol ou etanol) para converter os FFA em ésteres, reduzindo o índice de acidez a níveis aceitáveis (tipicamente < 2-3 mg KOH/g) para posterior transesterificação alcalina. Alternativamente, podem ser empregados catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos, catalisadores enzimáticos (lipases), ou processos em duas etapas (esterificação ácida seguida de

transesterificação alcalina) (ATADASHI et al., 2012; THANGARAJ et al., 2019; YUSUFF et al., 2021).

Apesar dos desafios associados ao processamento do ORF, esta matéria-prima apresenta vantagens econômicas e ambientais substanciais que justificam seu aproveitamento. O custo de aquisição do ORF é tipicamente 2-3 vezes inferior ao custo de óleos vegetais virgens, podendo em alguns casos ser obtido gratuitamente ou a custo negativo (quando o gerador paga pela coleta e destinação adequada). Esta redução de custo de matéria-prima pode tornar a produção de biodiesel economicamente viável mesmo em cenários de preços de petróleo relativamente baixos (ATADASHI et al., 2012; PARK et al., 2019).

Do ponto de vista ambiental, o aproveitamento de ORF para biodiesel oferece benefícios múltiplos e integrados. Primeiro, evita os impactos ambientais associados ao descarte inadequado de resíduos oleosos. Segundo, reduz a demanda por óleos vegetais virgens, diminuindo a pressão sobre terras agrícolas e evitando o conflito alimento-versus-combustível. Terceiro, contribui para a economia circular ao transformar um resíduo em um produto de valor. Quarto, pode resultar em balanços de carbono ainda mais favoráveis do que o biodiesel de óleos virgens, uma vez que não há emissões associadas ao cultivo, colheita e processamento de matérias-primas agrícolas (FLORINDO et al., 2022; PARK et al., 2019).

Estudos de avaliação de ciclo de vida (ACV) comparando biodiesel de ORF com biodiesel de óleos virgens e com diesel mineral demonstram consistentemente que o biodiesel de ORF apresenta os menores impactos ambientais em categorias como potencial de aquecimento global, demanda de energia não renovável, eutrofização, e toxicidade humana (FLORINDO et al., 2022). Adicionalmente, a coleta e processamento de ORF podem gerar oportunidades de emprego e renda, especialmente em cooperativas e pequenas empresas, contribuindo para o desenvolvimento social e econômico local.

2.3 TRANSESTERIFICAÇÃO: FUNDAMENTOS, MECANISMOS E CATÁLISE

A transesterificação, também denominada alcoólise, é a reação química na qual um éster (triglicerídeo) reage com um álcool na presença de um catalisador, formando uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol como subproduto.

A reação global pode ser representada de forma simplificada pela Equação 2.1:



Do ponto de vista estequiométrico, a transesterificação completa de uma molécula de triglicerídeo requer três moléculas de álcool, produzindo três moléculas de éster e uma molécula de glicerol. No entanto, a reação é reversível e ocorre em etapas sequenciais, envolvendo a formação de intermediários diglicerídeos e monoglicerídeos, conforme representado nas Equações 2.2 a 2.4.



A reversibilidade da reação e a natureza sequencial do processo implicam que a conversão completa dos triglicerídeos em ésteres requer o deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos. Isso é tipicamente alcançado pelo emprego de excesso de álcool em relação à razão estequiométrica, pela remoção contínua de um dos produtos (geralmente o glicerol por separação de fases), ou pela utilização de catalisadores que aumentem a velocidade da reação direta em relação à reação reversa (MA e HANNA, 1999; VERMA e SHARMA, 2016).

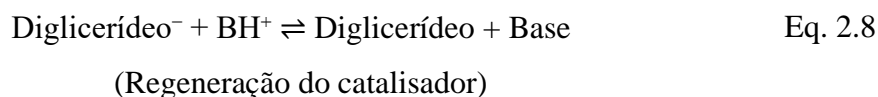
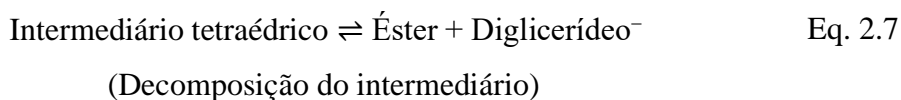
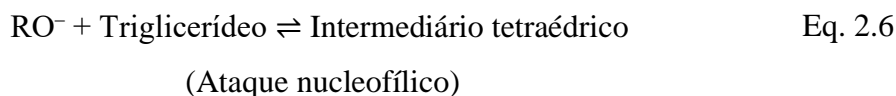
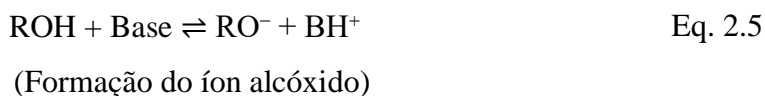
A transesterificação pode ser conduzida por diferentes rotas catalíticas, sendo as principais: catálise alcalina homogênea, catálise ácida homogênea, catálise heterogênea (ácida ou básica), catálise enzimática, e processos não catalíticos (supercríticos). Cada rota apresenta vantagens e limitações específicas em termos de velocidade de reação, condições operacionais, tolerância a impurezas, custo de catalisador, facilidade de separação e purificação, e geração de efluentes (THANGARAJ et al., 2019; VERMA e SHARMA, 2016).

2.3.1 Catálise Alcalina Homogênea

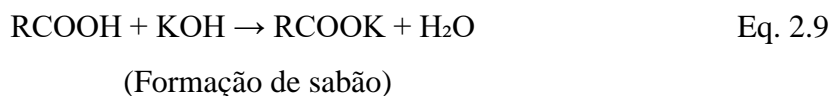
A catálise alcalina homogênea, empregando hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) como catalisadores, é a rota mais amplamente utilizada na produção industrial de biodiesel devido a diversas vantagens, incluindo altas taxas de reação (permitindo tempos de reação curtos, tipicamente 30-90 minutos), condições operacionais

relativamente brandas (temperaturas de 40-70 °C e pressão atmosférica), elevadas conversões (superiores a 95-98%), custos de catalisador relativamente baixos, e tecnologia bem estabelecida e madura (ATADASHI et al., 2012; VERMA e SHARMA, 2016; THANGARAJ et al., 2019).

O mecanismo da transesterificação alcalina envolve a formação de um íon alcóxido (metóxido ou etóxido) pela reação entre o catalisador básico e o álcool, seguida do ataque nucleofílico do íon alcóxido à carbonila do éster do triglicerídeo, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente se decompõe, liberando o éster monoalquílico e regenerando o íon alcóxido (MA e HANNA, 1999; ROCHA Jr. et al., 2019). As etapas do mecanismo podem ser representadas simplificadaamente pelas Equações 2.5 a 2.8:



A eficiência da catálise alcalina é fortemente afetada pela presença de água e ácidos graxos livres (FFA) na matéria-prima. A água promove a hidrólise dos triglicerídeos e dos ésteres formados, gerando FFA e consumindo catalisador. Os FFA reagem rapidamente com o catalisador alcalino, formando sabões (sais de ácidos graxos) por meio de reações de neutralização (Equação 2.9):



A formação de sabões é altamente indesejável porque consome catalisador (reduzindo a eficiência da transesterificação), promove a formação de emulsões estáveis que dificultam a separação de fases entre biodiesel e glicerina, aumenta as perdas de rendimento de biodiesel (devido à remoção de sabões durante a purificação), e gera efluentes com alta carga orgânica e alcalina (ATADASHI et al., 2012; ERCHAMO et al., 2021).

Por essas razões, a transesterificação alcalina é recomendada apenas para matérias-primas com baixo teor de FFA (tipicamente < 2-3%) e baixo teor de umidade (tipicamente < 0,3-0,5%). Quando essas condições não são atendidas, é necessário realizar pré-tratamento da matéria-prima (esterificação ácida, neutralização, desumidificação) ou empregar rotas catalíticas alternativas (ATADASHI et al., 2012; THANGARAJ et al., 2019).

Entre os catalisadores alcalinos, o KOH é frequentemente preferido ao NaOH por diversas razões. Primeiro, o KOH apresenta maior solubilidade em álcoois, especialmente em metanol, facilitando a formação do íon alcóxido ativo. Segundo, o KOH apresenta maior atividade catalítica em base molar, permitindo o uso de menores concentrações de catalisador. Terceiro, os sabões de potássio formados como subprodutos indesejáveis são mais solúveis em água do que os sabões de sódio, facilitando sua remoção durante a purificação do biodiesel. Quarto, o subproduto glicerina contendo sais de potássio pode ser mais facilmente valorizado como fertilizante agrícola (devido ao valor nutricional do potássio) em comparação à glicerina contendo sais de sódio (ATADASHI et al., 2012; VERMA e SHARMA, 2016).

A concentração ótima de catalisador alcalino depende da matéria-prima e das condições operacionais, mas tipicamente varia de 0,5% a 2,0% em massa em relação ao óleo. Concentrações muito baixas resultam em conversões incompletas e tempos de reação prolongados, enquanto concentrações excessivamente altas não proporcionam aumentos significativos na conversão, podem promover reações de saponificação, dificultam a separação de fases, e aumentam os custos de catalisador e de purificação (HAMZE et al., 2015; YUSUFF et al., 2021).

2.4 COMPARAÇÃO ENTRE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA E ETÍLICA

A escolha entre metanol e etanol como agente de transesterificação apresenta implicações técnicas, econômicas e ambientais significativas, que têm sido objeto de debate e investigação na literatura científica. Ambos os álcoois são capazes de produzir biodiesel de alta qualidade, mas apresentam diferenças importantes em termos de reatividade, comportamento de fases, propriedades do produto final, sustentabilidade, e desafios operacionais (FERRARI et al., 2005; VERMA e SHARMA, 2016; ERCHAMO et al., 2021).

2.4.1 Aspectos de Reatividade e Cinética

Do ponto de vista de reatividade química, o metanol apresenta vantagens sobre o etanol na reação de transesterificação. O metanol é um álcool primário de cadeia curta (um átomo de carbono), apresentando menor impedimento estérico em comparação ao etanol (dois átomos de carbono). Conseqüentemente, o íon metóxido (CH_3O^-) formado pela reação com o catalisador alcalino apresenta maior nucleofilicidade e maior facilidade de aproximação ao centro eletrofílico da carbonila do triglicerídeo, resultando em maiores constantes de velocidade de reação e menores tempos de reação para alcançar conversões equivalentes (FERRARI et al., 2005; STAMENKOVIC et al., 2007).

Estudos cinéticos comparativos demonstram que, sob condições operacionais equivalentes (temperatura, razão molar, concentração de catalisador), a transesterificação com metanol apresenta constantes de velocidade de reação aproximadamente 1,5 a 2,5 vezes superiores às da transesterificação com etanol (STAMENKOVIC et al., 2007). Esta diferença de reatividade se traduz em tempos de reação mais curtos para a rota metílica (tipicamente 30-60 minutos) em comparação à rota etílica (tipicamente 60-120 minutos) para alcançar conversões superiores a 95%.

2.4.2 Comportamento de Fases e Separação

Uma das diferenças mais significativas entre as rotas metílica e etílica está relacionada ao comportamento de fases durante e após a reação de transesterificação. A transesterificação é uma reação heterogênea, uma vez que os triglicerídeos (óleo) e o álcool são inicialmente imiscíveis, formando um sistema bifásico. À medida que a reação progride e os ésteres são formados, a miscibilidade entre as fases aumenta gradualmente, uma vez que

os ésteres apresentam polaridade intermediária entre os triglicerídeos apolares e o álcool polar (MA e HANNA, 1999; VERMA e SHARMA, 2016).

No caso da transesterificação metílica, a separação de fases entre o biodiesel (ésteres metílicos) e a glicerina ao final da reação ocorre de forma relativamente rápida e completa, tipicamente em 2-6 horas de repouso em funil de separação. A fase inferior (glicerina) apresenta densidade significativamente superior (tipicamente 1,05-1,10 g/cm³) em comparação à fase superior (biodiesel, densidade tipicamente 0,86-0,89 g/cm³), facilitando a separação gravitacional (ATADASHI et al., 2012; VERMA e SHARMA, 2016).

Em contraste, a transesterificação etílica é frequentemente associada a dificuldades significativas na separação de fases. O etanol, apresentando cadeia carbônica mais longa e maior caráter lipofílico em comparação ao metanol, apresenta maior miscibilidade com os ésteres etílicos formados e com a glicerina. Adicionalmente, o etanol pode atuar como co-solvente, aumentando a miscibilidade entre a fase de biodiesel e a fase de glicerina. Como resultado, a separação de fases na rota etílica é tipicamente mais lenta (podendo requerer 12-24 horas ou mais), menos completa (resultando em maiores teores de glicerina residual no biodiesel), e mais susceptível à formação de emulsões estáveis (ERCHAMO et al., 2021; DANANE et al., 2022; SILVA et al., 2019).

A formação de emulsões na rota etílica é particularmente problemática quando se utilizam matérias-primas com teores elevados de FFA ou umidade, uma vez que os sabões formados atuam como agentes emulsificantes, estabilizando as gotículas de glicerina dispersas na fase de biodiesel. Emulsões estáveis dificultam significativamente a recuperação do biodiesel, resultam em perdas de rendimento, aumentam o teor de glicerina livre no produto final (comprometendo a conformidade com especificações normativas), e dificultam a purificação (ERCHAMO et al., 2021; DANANE et al., 2022).

Para contornar os problemas de separação de fases na rota etílica, diversas estratégias têm sido propostas na literatura, incluindo aumento do tempo de repouso, adição de soluções salinas para promover separação por *salting-out*, lavagem com água acidificada para neutralizar sabões residuais, centrifugação, e emprego de separadores centrífugos contínuos (SILVA et al., 2019; NAWAZ et al., 2023).

2.4.3 Propriedades do Biodiesel e Sustentabilidade

Do ponto de vista das propriedades do biodiesel final, os ésteres etílicos (FAEE) apresentam algumas vantagens potenciais em relação aos ésteres metílicos (FAME). Os FAEE apresentam número de cetano ligeiramente superior (tipicamente 2-5 unidades acima dos FAME correspondentes), o que pode resultar em melhor desempenho de ignição e combustão em motores diesel. Os FAEE também apresentam melhores propriedades de fluxo a baixas temperaturas (menores pontos de névoa e de entupimento de filtro a frio), devido ao maior impedimento estérico que dificulta a cristalização e agregação molecular. Adicionalmente, os FAEE apresentam maior poder calorífico (aproximadamente 2-3% superior aos FAME), devido ao maior conteúdo energético da cadeia etílica em comparação à metílica (FERRARI et al., 2005; KNOTHE e RAZON, 2017).

No entanto, essas diferenças de propriedades são geralmente marginais e, na prática, tanto FAME quanto FAEE atendem plenamente às especificações de biodiesel e apresentam desempenho em motores essencialmente equivalente. Estudos de desempenho em motores e emissões demonstram que as diferenças entre FAME e FAEE são tipicamente menores do que as diferenças atribuíveis à composição em ácidos graxos da matéria-prima de origem (KNOTHE e RAZON, 2017; VERMA e SHARMA, 2016).

Do ponto de vista de sustentabilidade, o etanol apresenta vantagens significativas sobre o metanol. O metanol é produzido predominantemente a partir de gás natural (metano) por meio do processo de reforma a vapor seguido de síntese catalítica, sendo portanto derivado de uma fonte fóssil não renovável. Em contraste, o etanol pode ser produzido por fermentação de biomassa renovável (cana-de-açúcar, milho, beterraba, biomassa lignocelulósica), sendo portanto um álcool de origem renovável (FERRARI et al., 2005; RAHIMI et al., 2020).

A utilização de etanol renovável na produção de biodiesel resulta em um biocombustível 100% renovável, melhorando significativamente o balanço de carbono e a pegada ambiental do processo. Estudos de avaliação de ciclo de vida (ACV) demonstram que o biodiesel etílico produzido com etanol de cana-de-açúcar pode apresentar reduções de emissões de gases de efeito estufa superiores a 80-90% em relação ao diesel mineral, enquanto o biodiesel metílico apresenta reduções tipicamente na faixa de 50-70% (RAHIMI et al., 2020; FERRARI et al., 2005).

Adicionalmente, o etanol é menos tóxico que o metanol. O metanol é altamente tóxico, podendo causar cegueira e morte por ingestão de pequenas quantidades, além de apresentar toxicidade aguda por inalação e absorção dérmica. O etanol, embora também seja tóxico em altas doses, apresenta toxicidade substancialmente menor e é amplamente utilizado em alimentos, bebidas e produtos farmacêuticos. Esta diferença de toxicidade tem implicações importantes para a segurança ocupacional e ambiental (FERRARI et al., 2005; VERMA e SHARMA, 2016).

2.4.4 Aspectos Econômicos

Do ponto de vista econômico, o metanol apresenta vantagens sobre o etanol em termos de custo de aquisição. O preço do metanol no mercado internacional é tipicamente 30-50% inferior ao preço do etanol, devido à produção em larga escala a partir de gás natural e à ausência de tributação agrícola. Esta diferença de custo tem impacto significativo na economia do processo de produção de biodiesel, especialmente considerando que o álcool é tipicamente empregado em excesso estequiométrico e que parte do álcool é perdida durante a purificação (ATADASHI et al., 2012; VERMA e SHARMA, 2016).

No entanto, a viabilidade econômica relativa entre as rotas metflica e etflica depende de fatores regionais, incluindo disponibilidade local de álcoois, políticas de incentivo a biocombustíveis, tributação diferenciada, e custos de importação. Em países com produção doméstica abundante de etanol a partir de biomassa, como Brasil, Estados Unidos e alguns países europeus, a rota etflica pode ser economicamente competitiva ou até mesmo mais vantajosa que a rota metflica (FERRARI et al., 2005; RAHIMI et al., 2020).

2.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A otimização de processos químicos e biotecnológicos tradicionalmente tem sido realizada por meio de abordagens univariadas, nas quais uma variável independente é modificada por vez enquanto as demais são mantidas constantes. Embora esta abordagem seja simples e intuitiva, apresenta limitações significativas, incluindo incapacidade de identificar interações entre variáveis, número excessivo de experimentos necessários para

explorar adequadamente o espaço experimental, e dificuldade em identificar condições ótimas verdadeiras (BEZERRA et al., 2008; ANDERSON e WHITCOMB, 2016).

Para superar essas limitações, metodologias de planejamento experimental (Design of Experiments – DOE) têm sido amplamente adotadas para a otimização de processos. O DOE permite a investigação sistemática e eficiente dos efeitos de múltiplas variáveis independentes sobre uma ou mais respostas de interesse, a identificação de interações entre variáveis, a construção de modelos matemáticos empíricos que relacionam as variáveis independentes às respostas, e a identificação de condições ótimas de operação com um número reduzido de experimentos (BEZERRA et al., 2008; ANDERSON e WHITCOMB, 2016).

Entre as metodologias de DOE, a Metodologia de Superfície de Resposta (Response Surface Methodology – RSM) é particularmente adequada para a otimização de processos químicos e biotecnológicos. A RSM consiste em um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas baseadas no ajuste de modelos polinomiais empíricos aos dados experimentais, permitindo a visualização gráfica da relação entre as variáveis independentes e a resposta por meio de superfícies de resposta tridimensionais e curvas de contorno bidimensionais (BEZERRA et al., 2008; ANDERSON e WHITCOMB, 2016).

2.5.1 Planejamento Composto Central Rotacional (DCCR)

O Planejamento Composto Central Rotacional (DCCR, ou Central Composite Rotatable Design – CCRD em inglês) é um dos tipos mais utilizados de planejamento experimental para RSM. O DCCR é adequado para ajustar modelos polinomiais de segunda ordem (quadráticos), permitindo a avaliação de efeitos lineares, quadráticos e de interação entre as variáveis independentes (BEZERRA et al., 2008; HAMZE et al., 2015).

Um DCCR para k variáveis independentes consiste em três componentes distintos:

1. **Pontos fatoriais (2^k):** Correspondem aos vértices de um hipercubo centrado na origem do espaço codificado, representando as combinações dos níveis alto (+1) e baixo (-1) de cada variável. Para $k = 3$ variáveis, há $2^3 = 8$ pontos fatoriais.
2. **Pontos axiais ($2k$):** Localizados nos eixos coordenados a uma distância α da origem, onde α é a distância axial que determina a rotacionalidade do planejamento. Para tornar o planejamento rotacional (propriedade que garante variância constante da

predição para todos os pontos equidistantes do centro), a distância axial é calculada como $\alpha = (2^k)^{(1/4)}$. Para $k = 3$, $\alpha = (2^3)^{(1/4)} = 1,682$. Há $2k = 6$ pontos axiais.

- Pontos centrais (n_c):** Localizados no centro do espaço experimental (todos os níveis codificados iguais a zero), replicados para permitir a estimativa do erro puro e a avaliação da curvatura da superfície de resposta. Tipicamente, são realizadas 3-6 repetições no ponto central.

Para um DCCR com $k = 3$ variáveis, o número total de experimentos é $2^3 + 2(3) + n_c = 8 + 6 + n_c$. Com $n_c = 3$ repetições no ponto central, o planejamento completo requer 17 experimentos.

A codificação das variáveis independentes é realizada por meio da transformação linear que converte os valores reais (X_i) em valores codificados (x_i) variando tipicamente entre $-\alpha$ e $+\alpha$, de acordo com a Equação 2.10:

$$x_i = (X_i - X_0) / \Delta X \quad \text{Eq. 2.10}$$

onde X_0 é o valor real da variável no ponto central, e ΔX é o incremento entre o ponto central e o nível ± 1 .

2.5.2 Modelagem Estatística e Análise de Variância

Os dados experimentais obtidos no DCCR são ajustados a um modelo polinomial de segunda ordem, representado pela Equação 2.11.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad \text{Eq. 2.11}$$

onde Y é a resposta prevista, β_0 é o coeficiente constante (intercepto), β_i são os coeficientes lineares, β_{ii} são os coeficientes quadráticos, β_{ij} são os coeficientes de interação, x_i e x_j são as variáveis independentes codificadas, e ε é o erro residual.

Os coeficientes do modelo são estimados por regressão linear múltipla pelo método dos mínimos quadrados. A significância estatística dos coeficientes e do modelo global é avaliada por análise de variância (ANOVA), que decompõe a variação total dos dados em

componentes atribuíveis ao modelo ajustado (regressão) e ao erro residual (BEZERRA et al., 2008; ANDERSON e WHITCOMB, 2016).

A adequação do modelo ajustado é avaliada por diversos critérios estatísticos:

1. **Coefficiente de determinação (R^2):** Indica a proporção da variabilidade total dos dados que é explicada pelo modelo ajustado. Valores de R^2 próximos a 1,0 indicam bom ajuste. Tipicamente, valores de $R^2 > 0,80$ são considerados adequados para modelos empíricos em processos químicos e biotecnológicos.
2. **Coefficiente de determinação ajustado (R^2_{aj}):** Versão corrigida do R^2 que penaliza a inclusão de termos não significativos no modelo, sendo mais apropriado para comparação entre modelos com diferentes números de parâmetros.
3. **Teste F e valor-p:** A ANOVA calcula a estatística F para avaliar a significância global do modelo (razão entre a variância explicada pela regressão e a variância residual). O valor-p associado indica a probabilidade de obter os resultados observados se o modelo não tivesse efeito real. Tipicamente, adota-se nível de significância de 5% ($p < 0,05$).
4. **Falta de ajuste (lack of fit):** Avalia se o modelo ajustado é adequado para descrever os dados experimentais ou se há evidências de curvatura ou não-linearidade não capturadas pelo modelo. Um teste de falta de ajuste não significativo ($p > 0,05$) indica que o modelo é adequado.
5. **Análise de resíduos:** A inspeção gráfica dos resíduos (diferenças entre valores observados e preditos) permite avaliar a adequação das suposições do modelo (normalidade, homocedasticidade, independência). Gráficos de resíduos versus valores preditos, gráficos de probabilidade normal, e gráficos de resíduos versus ordem de execução são ferramentas diagnósticas importantes (BEZERRA et al., 2008; ANDERSON e WHITCOMB, 2016).

2.5.3 Aplicações de RSM na Otimização da Produção de Biodiesel

A metodologia de superfície de resposta tem sido amplamente aplicada na otimização da produção de biodiesel a partir de diversas matérias-primas, incluindo ORF. Estudos recentes demonstram a eficácia do DCCR para identificar condições ótimas de transesterificação, avaliar a influência de variáveis operacionais, e construir modelos

preditivos com elevada adequação estatística (HAMZE et al., 2015; YUSUFF et al., 2021; MAWLID et al., 2024; DANANE et al., 2022).

HAMZE et al. (2015) empregaram DCCR para otimizar a transesterificação metílica de ORF catalisada por KOH, investigando os efeitos de temperatura (50-70 °C), razão molar metanol:óleo (6:1-12:1) e concentração de catalisador (0,5-1,5% m/m) sobre o rendimento de biodiesel. Os autores obtiveram um modelo quadrático com $R^2 = 0,97$, identificando condições ótimas (temperatura 60 °C, razão molar 9:1, catalisador 1,0%) que resultaram em rendimento de 96,4%.

YUSUFF et al. (2021) utilizaram DCCR para otimizar a transesterificação metílica de ORF catalisada por catalisador heterogêneo (anthill modificado com zinco), investigando temperatura (50-70 °C), razão molar metanol:óleo (9:1-15:1), concentração de catalisador (1-5% m/m) e tempo de reação (60-120 min). O modelo quadrático obtido apresentou $R^2 = 0,94$, com condições ótimas (temperatura 65 °C, razão molar 12:1, catalisador 3%, tempo 90 min) resultando em teor de ésteres de 98,2%.

MAWLID et al. (2024) empregaram DCCR para otimizar a transesterificação metílica de ORF catalisada por KOH, investigando razão molar metanol:óleo (3:1-9:1), concentração de catalisador (0,25-1,25% m/m) e tempo de reação (30-90 min) a temperatura fixa de 60 °C. O modelo obtido apresentou $R^2 = 0,98$, com condições ótimas (razão molar 6:1, catalisador 0,75%, tempo 60 min) resultando em rendimento de 97,8%.

DANANE et al. (2022) realizaram estudo comparativo entre as rotas metílica e etílica de transesterificação de ORF empregando DCCR, investigando temperatura (40-70 °C), razão molar (6:1-12:1) e concentração de catalisador KOH (0,5-1,5% m/m). Os autores relataram que a rota metílica apresentou $R^2 = 0,91$ com rendimento máximo de 96,5%, enquanto a rota etílica apresentou $R^2 = 0,84$ com rendimento máximo de 94,2%, atribuindo a menor adequação do modelo etílico a dificuldades de separação de fases e maior variabilidade experimental.

Esses estudos demonstram consistentemente que a RSM é uma ferramenta eficaz para a otimização da produção de biodiesel, permitindo a identificação de condições ótimas com número reduzido de experimentos e fornecendo modelos preditivos com elevada adequação estatística. No entanto, a maioria dos estudos concentra-se na rota metílica, e estudos

comparativos rigorosos entre rotas metálica e etílica sob condições experimentais estritamente equivalentes permanecem escassos na literatura.

2.6 EPOXIDAÇÃO DE ÉSTERES GRAXOS: FUNDAMENTOS E MECANISMOS

A epoxidação é uma reação de oxidação seletiva na qual uma ligação dupla carbono-carbono (C=C) é convertida em um anel oxirano (epóxido, grupo C-O-C de três membros). A epoxidação de óleos vegetais e ésteres graxos insaturados tem sido extensivamente investigada devido ao potencial de obtenção de produtos com propriedades aprimoradas e aplicações diversificadas (LEWANDOWSKI et al., 2020; CHEN et al., 2019; JANKOVIĆ et al., 2020; COGLIANO et al., 2024).

Os ésteres graxos epoxidados apresentam características valiosas resultantes da presença de grupos oxirano nas cadeias graxas, incluindo maior estabilidade térmica e oxidativa (devido à redução de insaturações reativas), aumento da viscosidade e do índice de viscosidade, melhoria das propriedades de lubricidade e poder de solvatação, redução da volatilidade, aumento da polaridade, e presença de grupos funcionais reativos que podem ser utilizados em reações subsequentes de abertura do anel para obtenção de polióis, poliuretanos, e outros derivados (LEWANDOWSKI et al., 2020; POLACZEK et al., 2022; JANKOVIĆ et al., 2020; COGLIANO et al., 2024).

2.6.1 Métodos de Epoxidação

Diversos métodos de epoxidação de óleos e ésteres graxos têm sido desenvolvidos, sendo os principais:

1. **Método de Prilezhaev (epoxidação com perácidos):** É o método mais amplamente utilizado, empregando ácidos percarboxílicos (peracético, perfórmico, perbenzoico) como agentes oxidantes. O perácido transfere um átomo de oxigênio à ligação dupla, formando o epóxido e regenerando o ácido carboxílico correspondente. Este método é atrativo devido à alta seletividade, condições reacionais relativamente brandas, e possibilidade de formação *in situ* do perácido (IWASSA et al., 2022; JANKOVIĆ et al., 2020; COGLIANO et al., 2024).
2. **Epoxidação com peróxido de hidrogênio e catalisadores:** Emprega H₂O₂ como agente oxidante na presença de catalisadores heterogêneos (resinas de troca iônica,

zeólitas, heteropoliácidos) ou homogêneos (ácidos minerais, sais metálicos). Este método evita o uso de perácidos pré-formados, mas pode apresentar menor seletividade e formação de subprodutos (MUSIK et al., 2017; KURAŃSKA et al., 2019).

3. **Epoxidação com oxigênio molecular:** Emprega O₂ ou ar como agente oxidante na presença de catalisadores metálicos (complexos de metais de transição). Este método é atrativo do ponto de vista de química verde, mas requer condições mais severas e apresenta desafios de seletividade (COGLIANO et al., 2024).
4. **Epoxidação enzimática:** Emprega enzimas (peroxidases, lipases) como catalisadores para a transferência de oxigênio de peróxidos a ligações duplas. Este método oferece alta seletividade e condições brandas, mas apresenta limitações de custo de enzimas e estabilidade operacional (COGLIANO et al., 2024).

Entre os métodos disponíveis, a epoxidação pelo método de Prilezhaev empregando ácido peracético formado *in situ* tem sido preferida para aplicações em escala industrial devido ao balanço favorável entre eficiência, seletividade, segurança operacional, e viabilidade econômica (IWASSA et al., 2022; JANKOVIĆ et al., 2020; COGLIANO et al., 2024).

2.6.2 Epoxidação com Ácido Peracético Formado In Situ

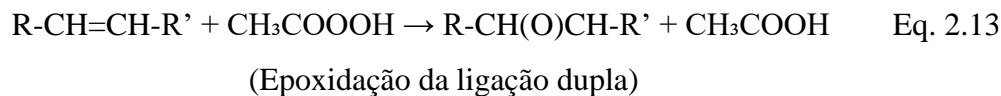
A epoxidação com ácido peracético formado *in situ* envolve a geração do agente oxidante durante a própria reação de epoxidação, a partir da reação entre ácido acético e peróxido de hidrogênio, catalisada por ácido mineral (tipicamente H₂SO₄ ou H₃PO₄), conforme representado pela Equação 2.12.



(Formação de ácido peracético)

A formação do ácido peracético é uma reação reversível e relativamente lenta, estabelecendo-se um equilíbrio dinâmico entre os reagentes e produtos. A presença de catalisador ácido acelera significativamente a reação de formação do ácido peracético. Uma vez formado, o ácido peracético reage rapidamente com as ligações duplas dos ésteres graxos,

transferindo um átomo de oxigênio e formando o epóxido, conforme representado pela Equação 2.13.



O mecanismo geralmente aceito para a epoxidação pelo método de Prilezhaev envolve a transferência direta de oxigênio do perácido à ligação dupla em uma única etapa concertada, passando por um estado de transição cíclico de cinco membros (mecanismo de Bartlett), conforme ilustrado na Figura 2.1. Este mecanismo explica a estereoespecificidade da reação (a configuração *cis* ou *trans* da ligação dupla é preservada no epóxido) e a ausência de rearranjos (JANKOVIĆ et al., 2020; COGLIANO et al., 2024).

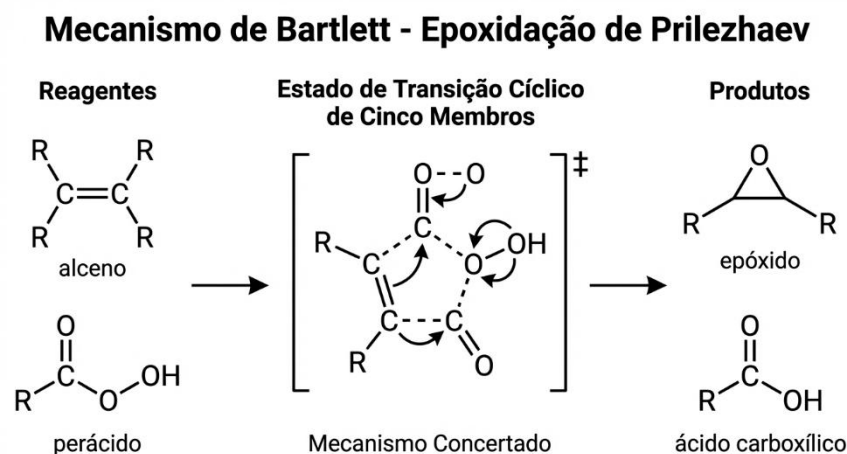


Figura 2.1 - Mecanismo de Bartlett para a epoxidação de Prilezhaev. Representação esquemática da transferência concertada de oxigênio do perácido para o alceno através de um estado de transição cíclico de cinco membros, formando o epóxido e o ácido carboxílico.

A formação *in situ* do ácido peracético oferece diversas vantagens operacionais e de segurança em comparação ao uso de ácido peracético pré-formado ou outros perácidos:

1. **Segurança:** Evita o manuseio, transporte e armazenamento de perácidos concentrados, que são compostos altamente reativos, oxidantes fortes, e

potencialmente explosivos. A formação *in situ* permite manter concentrações controladas e relativamente baixas de perácido no meio reacional, reduzindo significativamente os riscos operacionais (IWASSA et al., 2022; COGLIANO et al., 2024).

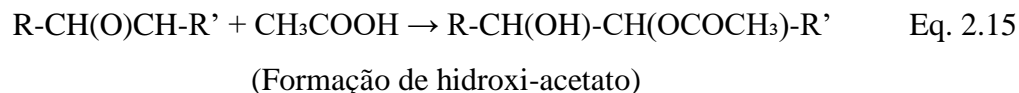
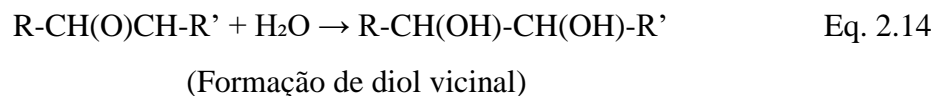
2. **Controle da concentração:** A formação *in situ* permite ajustar continuamente a concentração de perácido ao longo da reação, compensando o consumo por epoxidação e minimizando a ocorrência de reações secundárias indesejáveis (JANKOVIĆ et al., 2020).
3. **Estabilidade térmica:** O ácido peracético formado *in situ* em presença de excesso de ácido acético e água apresenta maior estabilidade térmica em comparação a soluções concentradas de perácidos, permitindo a condução da reação em temperaturas mais elevadas sem riscos de decomposição exotérmica descontrolada (IWASSA et al., 2022).
4. **Custo:** A geração *in situ* a partir de reagentes relativamente baratos (ácido acético, peróxido de hidrogênio) é economicamente mais vantajosa do que a aquisição de perácidos pré-formados ou de outros agentes epoxidantes especializados (COGLIANO et al., 2024).

2.6.3 Reações Secundárias e Degradação do Epóxido

Embora a epoxidação com ácido peracético seja altamente seletiva para a conversão de ligações duplas em grupos oxirano, diversas reações secundárias indesejáveis podem ocorrer, especialmente em condições de excesso de agente oxidante, temperaturas elevadas, ou presença de ácidos fortes (IWASSA et al., 2022; JANKOVIĆ et al., 2020; MENG et al., 2023).

As principais reações secundárias incluem:

1. **Abertura do anel oxirano em meio ácido:** O anel oxirano é susceptível ao ataque nucleofílico por espécies presentes no meio reacional, especialmente em presença de ácidos. A abertura do anel por água resulta na formação de dióis vicinais (glicóis), enquanto a abertura por ácido acético ou ácido peracético resulta na formação de hidroxí-ésteres ou hidroxí-peróxidos. Essas reações reduzem o rendimento de epóxido e resultam em produtos com propriedades alteradas (Equações 2.14 e 2.15).



2. **Oxidação adicional:** Em presença de excesso de agente oxidante, os grupos oxirano podem sofrer oxidação adicional, formando compostos carbonilados (aldeídos, cetonas) ou ácidos carboxílicos por quebra oxidativa da cadeia carbônica. Essas reações são particularmente problemáticas em concentrações elevadas de perácido e temperaturas altas (JANKOVIĆ et al., 2020; MENG et al., 2023).
3. **Polimerização:** Em condições de catálise ácida forte, os grupos oxirano podem sofrer reações de polimerização catiônica, formando oligômeros e polímeros de elevada massa molecular. Esta reação é indesejável por aumentar a viscosidade do produto, reduzir a concentração de grupos oxirano funcionais, e dificultar a purificação (JANKOVIĆ et al., 2020).

A ocorrência e extensão dessas reações secundárias dependem fortemente das condições reacionais empregadas. Estudos cinéticos e mecanísticos demonstram que existe uma concentração ótima de agente oxidante que maximiza a formação de epóxido enquanto minimiza as reações de degradação. Concentrações abaixo da ótima resultam em conversões incompletas das ligações duplas, enquanto concentrações acima da ótima promovem a degradação do epóxido formado, resultando em um perfil de conversão não linear com um máximo bem definido (IWASSA et al., 2022; JANKOVIĆ et al., 2020; MENG et al., 2023).

Adicionalmente, o controle da temperatura é crítico. Temperaturas muito baixas resultam em cinéticas lentas de epoxidação, enquanto temperaturas excessivamente elevadas aceleram as reações de degradação do epóxido. A temperatura ótima para epoxidação com ácido peracético *in situ* tipicamente situa-se na faixa de 50-70 °C, representando um compromisso entre velocidade de reação e seletividade (IWASSA et al., 2022; JANKOVIĆ et al., 2020).

2.6.4 Influência da Estrutura do Substrato

A estrutura química do substrato (óleo ou éster graxo) influencia significativamente a cinética e a seletividade da epoxidação. Fatores relevantes incluem:

1. **Grau de insaturação:** Ésteres com maior número de ligações duplas por molécula apresentam maior potencial de conversão em epóxido, mas também maior susceptibilidade a reações secundárias e degradação oxidativa. A presença de ligações duplas conjugadas ou em posições adjacentes pode resultar em reatividades diferentes e formação de produtos secundários (JANKOVIĆ et al., 2020).
2. **Tipo de éster (metílico vs. etílico):** A comparação entre ésteres metílicos e etílicos como substratos para epoxidação tem recebido atenção limitada na literatura. Do ponto de vista de reatividade intrínseca da ligação dupla, não se espera diferença significativa entre FAME e FAEE, uma vez que o grupo éster está distante da ligação dupla e não exerce efeito eletrônico direto. No entanto, diferenças de polaridade, solubilidade, e comportamento de fases entre FAME e FAEE podem afetar a acessibilidade do agente oxidante às ligações duplas e a ocorrência de reações secundárias (ESIPOVICH et al., 2019).
3. **Posição da ligação dupla:** Ligações duplas em posições internas da cadeia graxa são mais facilmente acessíveis ao agente oxidante em comparação a ligações duplas terminais, devido a menores impedimentos estéricos. Adicionalmente, a estabilidade do epóxido formado pode variar em função da posição na cadeia (JANKOVIĆ et al., 2020).
4. **Presença de outros grupos funcionais:** A presença de grupos hidroxila, carbonila, ou outros grupos funcionais na cadeia graxa pode influenciar a reatividade e a ocorrência de reações secundárias. Por exemplo, grupos hidroxila podem catalisar a abertura do anel oxirano, reduzindo a seletividade (JANKOVIĆ et al., 2020).

2.7 APLICAÇÕES DE ÉSTERES GRAXOS EPOXIDADOS

Os ésteres graxos epoxidados apresentam uma ampla gama de aplicações industriais devido às suas propriedades físico-químicas únicas e à presença de grupos funcionais reativos. As principais aplicações incluem:

2.7.1 Biolubrificantes

Biolubrificantes são lubrificantes derivados de fontes renováveis (óleos vegetais, gorduras animais, ésteres sintéticos de origem renovável) que apresentam biodegradabilidade superior, menor toxicidade, e propriedades técnicas comparáveis ou superiores a lubrificantes minerais e sintéticos convencionais (JANKOVIĆ et al., 2020; COGLIANO et al., 2024).

Os ésteres graxos epoxidados apresentam propriedades particularmente atrativas para aplicação como biolubrificantes, incluindo elevada viscosidade e alto índice de viscosidade (variação reduzida da viscosidade com a temperatura), excelentes propriedades de lubricidade (redução de atrito e desgaste), elevada estabilidade térmica e oxidativa (devido à ausência de ligações duplas reativas), boa adesão a superfícies metálicas (devido à polaridade dos grupos oxirano), baixa volatilidade, e biodegradabilidade mantida (JANKOVIĆ et al., 2020; COGLIANO et al., 2024).

Estudos comparativos demonstram que biolubrificantes formulados com ésteres epoxidados podem apresentar desempenho tribológico (coeficiente de atrito, taxa de desgaste, carga de soldagem) equivalente ou superior a lubrificantes minerais do Grupo II e III, com a vantagem adicional de biodegradabilidade superior a 60-80% em 28 dias (em comparação a < 30% para lubrificantes minerais) (JANKOVIĆ et al., 2020).

As aplicações de biolubrificantes epoxidados incluem óleos hidráulicos, óleos para motores de combustão interna, graxas, fluidos de corte e usinagem, lubrificantes para correntes de motosserras, lubrificantes para equipamentos agrícolas e florestais, lubrificantes para navegação marítima (devido à biodegradabilidade e baixa toxicidade aquática), e lubrificantes para equipamentos de mineração e construção (JANKOVIĆ et al., 2020; COGLIANO et al., 2024).

2.7.2 Plastificantes para Polímeros

Plastificantes são aditivos incorporados a polímeros para aumentar a flexibilidade, processabilidade, e resistência ao impacto. Os plastificantes convencionais mais utilizados são os ftalatos (ésteres do ácido ftálico), que representam aproximadamente 80% do mercado global de plastificantes. No entanto, os ftalatos têm sido objeto de crescente preocupação devido a evidências de toxicidade, efeitos de desregulação endócrina, e persistência

ambiental, resultando em restrições regulatórias e busca por alternativas mais seguras e sustentáveis (COGLIANO et al., 2024; BAI et al., 2020).

Os ésteres graxos epoxidados são candidatos promissores como plastificantes alternativos, especialmente para poli(cloreto de vinila) – PVC. Os grupos oxirano presentes nos ésteres epoxidados atuam como estabilizadores térmicos para o PVC, capturando o ácido clorídrico (HCl) liberado durante a degradação térmica do polímero e prevenindo a despolimerização autocatalítica. Adicionalmente, os ésteres epoxidados apresentam boa compatibilidade com o PVC, baixa volatilidade, e propriedades de plastificação comparáveis aos ftalatos (BAI et al., 2020; COGLIANO et al., 2024).

Estudos demonstram que formulações de PVC plastificadas com ésteres epoxidados de óleos vegetais apresentam propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento, resistência ao impacto) e estabilidade térmica equivalentes ou superiores a formulações com ftalatos, com a vantagem adicional de serem derivados de fontes renováveis, biodegradáveis, e apresentarem menor toxicidade (LEWANDOWSKI et al., 2020; COGLIANO et al., 2024).

2.7.3 Intermediários para Síntese de Polióis e Poliuretanos

Os grupos oxirano presentes nos ésteres epoxidados são altamente reativos e podem ser facilmente convertidos em outros grupos funcionais por meio de reações de abertura do anel. Uma aplicação particularmente importante é a conversão de ésteres epoxidados em polióis (compostos com múltiplos grupos hidroxila) por meio de reações de abertura do anel com água, álcoois, ou ácidos (COGLIANO et al., 2024; POLACZEK et al., 2022).

Os polióis derivados de ésteres epoxidados são intermediários valiosos para a síntese de poliuretanos, uma classe importante de polímeros com aplicações diversificadas incluindo espumas rígidas e flexíveis, elastômeros, revestimentos, adesivos, e selantes. A utilização de polióis derivados de óleos vegetais epoxidados na síntese de poliuretanos representa uma rota sustentável para a produção de materiais poliméricos de base renovável, reduzindo a dependência de polióis derivados de petróleo (COGLIANO et al., 2024; POLACZEK et al., 2022).

2.7.4 Outras Aplicações

Além das aplicações principais descritas acima, os ésteres graxos epoxidados têm sido investigados para diversas outras aplicações, incluindo aditivos para combustíveis (melhoradores de lubrificidade, redutores de emissões de particulados), revestimentos protetivos e tintas, aditivos para borrachas e elastômeros, agentes de reticulação para polímeros, surfactantes e emulsificantes, e intermediários para síntese de produtos químicos especializados (LEWANDOWSKI et al., 2020; COGLIANO et al., 2024).

2.8 ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ¹H QUANTITATIVA

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica analítica poderosa e versátil que fornece informações detalhadas sobre a estrutura molecular, conformação, dinâmica, e interações de compostos orgânicos. A RMN de hidrogênio (¹H RMN) é particularmente útil devido à alta sensibilidade do núcleo ¹H, abundância natural de 99,98%, e ampla faixa de deslocamentos químicos que permite a diferenciação de hidrogênios em diferentes ambientes químicos (GALVAN et al., 2020; DOUDIN, 2021).

Tradicionalmente, a RMN tem sido utilizada principalmente para fins qualitativos (identificação de estruturas, elucidação de mecanismos, determinação de configuração e conformação). No entanto, a RMN também pode ser empregada como técnica quantitativa, permitindo a determinação precisa de concentrações de componentes em misturas complexas sem necessidade de separação prévia ou curvas de calibração externa (GALVAN et al., 2020; DOUDIN, 2021; AERTS e JACOBS, 2004).

2.8.1 Fundamentos da RMN Quantitativa

A RMN quantitativa (qRMN) baseia-se no princípio de que, sob condições experimentais adequadas, a área (integral) de um sinal de RMN é diretamente proporcional ao número de núcleos que dão origem a esse sinal. Esta proporcionalidade direta permite a quantificação absoluta de componentes em misturas sem necessidade de curvas de calibração, desde que sejam atendidas certas condições experimentais críticas (GALVAN et al., 2020; DOUDIN, 2021).

As principais condições para obtenção de dados quantitativos por RMN incluem:

1. **Tempo de relaxação adequado:** Após cada pulso de radiofrequência, os núcleos retornam ao estado de equilíbrio por meio de processos de relaxação caracterizados por constantes de tempo de relaxação longitudinal (T_1). Para que as integrais sejam quantitativas, o tempo entre pulsos sucessivos (tempo de relaxação + tempo de aquisição) deve ser suficientemente longo para permitir o retorno completo ao equilíbrio, tipicamente 5-7 vezes o T_1 mais longo da amostra. Tempos de relaxação insuficientes resultam em saturação parcial dos sinais e perda de proporcionalidade entre integral e concentração (GALVAN et al., 2020; DOUDIN, 2021).
2. **Ângulo de pulso adequado:** O ângulo de pulso (tipicamente 90° para aquisição quantitativa) deve ser calibrado corretamente para garantir excitação uniforme de todos os núcleos na amostra. Pulsos mal calibrados resultam em excitação não uniforme e distorções nas integrais (DOUDIN, 2021).
3. **Número suficiente de varreduras:** Para obter relação sinal-ruído adequada e precisão nas integrais, especialmente para componentes minoritários, é necessário acumular um número suficiente de varreduras (tipicamente 16-64 para amostras concentradas, podendo chegar a centenas para componentes traço) (GALVAN et al., 2020).
4. **Janela espectral adequada:** A janela espectral deve ser suficientemente ampla para incluir todos os sinais de interesse sem truncamento, mas não excessivamente ampla para evitar degradação da relação sinal-ruído (DOUDIN, 2021).
5. **Ausência de efeito NOE:** O efeito Nuclear Overhauser (NOE) pode alterar as intensidades dos sinais de forma não proporcional às concentrações, especialmente quando se utiliza desacoplamento de ^{13}C . Para aplicações quantitativas, é recomendável evitar o desacoplamento ou utilizar sequências de pulso que suprimam o efeito NOE (GALVAN et al., 2020; DOUDIN, 2021).
6. **Correção de linha de base e integração cuidadosa:** A linha de base do espectro deve ser corrigida adequadamente, e as regiões de integração devem ser selecionadas cuidadosamente para incluir completamente os sinais de interesse sem sobreposição com outros sinais ou artefatos (DOUDIN, 2021).

2.8.2 Aplicação de qRMN para Monitoramento de Transesterificação e Epoxidação

A qRMN de ^1H tem sido amplamente aplicada para o monitoramento de reações de transesterificação e epoxidação de óleos e ésteres graxos, oferecendo vantagens significativas em relação a métodos cromatográficos convencionais (GELBARD et al., 1995; ANDERSON e FRANZ, 2012; AERTS e JACOBS, 2004; GALVAN et al., 2020).

Para o monitoramento da transesterificação, a qRMN permite a quantificação simultânea de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ésteres, glicerol livre, e álcool residual, fornecendo um perfil completo da composição da mistura reacional. Os sinais característicos utilizados para quantificação incluem os hidrogênios do glicerol esterificado nos triglicerídeos ($\delta \sim 4,1-4,3$ ppm), os hidrogênios metoxílicos ou etoxílicos dos ésteres ($\delta \sim 3,6$ ppm para FAME, $\delta \sim 4,1$ ppm para FAEE), e os hidrogênios do glicerol livre ($\delta \sim 3,4-3,8$ ppm) (GELBARD et al., 1995; ANDERSON e FRANZ, 2012; GALVAN et al., 2020).

Para o monitoramento da epoxidação, a qRMN permite a quantificação simultânea de ligações duplas residuais e grupos oxirano formados, fornecendo uma medida direta da conversão da reação. Os sinais característicos utilizados para quantificação incluem os hidrogênios vinílicos ($\delta \sim 5,3-5,4$ ppm) que desaparecem progressivamente à medida que a epoxidação ocorre, e os hidrogênios do anel oxirano ($\delta \sim 2,8-3,1$ ppm) que aparecem e aumentam de intensidade à medida que os epóxidos são formados (AERTS e JACOBS, 2004; GALVAN et al., 2020).

Uma vantagem crítica da qRMN para o monitoramento da epoxidação é a possibilidade de utilizar um sinal de referência interna, correspondente a hidrogênios que permanecem inalterados durante a reação. Os hidrogênios metílicos terminais das cadeias graxas ($\delta \sim 0,8-0,9$ ppm) são ideais para esta finalidade, uma vez que não são afetados pela epoxidação e apresentam sinal intenso e bem resolvido. A conversão percentual das ligações duplas pode ser calculada diretamente pela razão entre as integrais dos sinais de oxirano e vinílico, normalizadas pela integral do sinal de referência (AERTS e JACOBS, 2004).

AERTS e JACOBS (2004) desenvolveram e validaram um método de qRMN de ^1H para determinação do rendimento de epoxidação de óleos vegetais e ésteres metílicos de ácidos graxos. Os autores demonstraram excelente concordância entre os resultados de qRMN e métodos titulométricos convencionais (determinação de índice de iodo e índice de oxirano), com coeficiente de correlação $R^2 > 0,99$ e desvios médios inferiores a 2%. Adicionalmente,

o método de qRMN apresentou vantagens de rapidez (tempo de análise de 10-15 minutos versus 2-4 horas para métodos titulométricos), menor consumo de reagentes, ausência de geração de resíduos químicos, e capacidade de análise de pequenas quantidades de amostra (< 50 mg).

GALVAN et al. (2020) empregaram qRMN de ^1H de média resolução em bancada (60 MHz) para o monitoramento *online* da transesterificação de óleo de soja, demonstrando a viabilidade de acompanhamento em tempo real da conversão de triglicerídeos em ésteres. Os autores relataram que a qRMN de bancada apresentou precisão e exatidão comparáveis à cromatografia gasosa, com a vantagem de não requerer preparação de amostra ou separação prévia.

DOUDIN (2021) revisou extensivamente as aplicações de qRMN para análise quantitativa de biodiesel, incluindo determinação de teor de ésteres, quantificação de glicerol livre e total, quantificação de mono, di e triglicerídeos, determinação de teor de álcool residual, e monitoramento de estabilidade oxidativa. O autor enfatizou que a qRMN oferece vantagens significativas de rapidez, simplicidade, versatilidade, e sustentabilidade (ausência de solventes e reagentes) em comparação a métodos convencionais baseados em cromatografia e titulação.

2.9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AERTS, H. A. J.; JACOBS, P. A. Epoxide yield determination of oils and fatty acid methyl esters using ^1H NMR. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 81, n. 9, p. 841-846, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-004-0989-1>.

ALANIS, C.; ÁVILA CÓRDOBA, L. I.; ÁLVAREZ-ARTEAGA, G.; ROMERO, R.; PADILLA-RIVERA, A.; NATIVIDAD, R. “Sustainable Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil: A Review of Strategies for Circular Economy and Biorefineries”. *Journal of Cleaner Production*. 2022, 371. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134970>.

ANDERSON, L. A.; FRANZ, A. K. “Real-time monitoring of transesterification by ^1H NMR spectroscopy: catalyst comparison and improved calculation for biodiesel conversion”. *Energy & Fuels*, v. 26, n. 10, p. 6404-6410, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef301035s>.

ANDERSON, M. J.; WHITCOMB, P. J. *RSM simplified: optimizing processes using response surface methods for design of experiments*. 2. ed. New York: Productivity Press, 2016. 311 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781315382326>.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. “Resolução ANP nº 920, de 14 de dezembro de 2023. Estabelece as especificações do biodiesel e as obrigações quanto ao controle de qualidade”. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 dez. 2023. Seção 1, p. 125.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. “Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, p. 3275–3285, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.063>.

ATAMALEKI, A.; NAIMI, N.; MORADPOUR, Z.; MOTESADDI ZARANDI, S.; SAMIMI, K.; PASEBAN, A. “Investigating Carbonyls (Acrolein and Acetaldehyde)

Produced from the Frying Process”. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1080/03067319.2024.2321482>.

BAI, Y.; WANG, J.; LIU, D.; ZHAO, X. “Conversion of fatty acid methyl ester to epoxy plasticizer by auto-catalyzed in situ formation of performic acid: kinetic modeling and application of the model”. *Journal of Cleaner Production*, v. 259, art. 120791, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120791>.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. “Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry”. *Talanta*, v. 76, n. 5, p. 965-977, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>.

CHEN, J.; DE LIEDEKERKE BEAUFORT, M.; GYURIK, L.; DORRESTEIJN, J.; OTTE, M.; KLEIN GEBBINK, R. J. M. “Highly efficient epoxidation of vegetable oils catalyzed by a manganese complex with hydrogen peroxide and acetic acid”. *Green Chemistry*, v. 21, n. 9, p. 2436-2447, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/c8gc03857k>.

CHEN, J.; ZHANG, L.; SAGYMBEK, A.; LI, Q.; GAO, Y.; YU, X. “Formation of Oxidation Products in Polar Compounds of Different Vegetable Oils”. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1111/jfpp.17004>.

COGLIANO, T.; TURCO, R.; RUSSO, V.; DI SERIO, M.; TESSER, R. “¹H NMR-based analytical method: a valid and rapid tool for the epoxidation processes”. *Industrial Crops and Products*, v. 186, art. 115258, 2022. DOI: [10.1016/j.indcrop.2022.115258](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115258).

DANANE, F.; BESSAH, R.; ALLOUNE, R.; TEBOUICHE, L.; MADJENE, F.; KHEIRANI, A. Y.; BOUABIBSA, R. “Experimental optimization of waste cooking oil ethanolysis for biodiesel production using response surface methodology (RSM)”. *Science and Technology for Energy Transition*, v. 77, p. 14, 2022. DOI: <https://doi.org/10.2516/stet/2022014>.

DOUDIN, K. I. “Quantitative and Qualitative Analysis of Biodiesel by NMR Spectroscopic Methods”. *Fuel*. 2021, 284, 119114. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119114>.

ERCHAMO, Y. S.; MAMO, T. T.; WORKNEH, G. A.; MEKONNEN, Y. S. “Improved biodiesel production from waste cooking oil with mixed methanol–ethanol using enhanced eggshell-derived CaO nano-catalyst”. *Scientific Reports*, v. 11, art. 6708, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86062-z>.

ESIPOVICH, A. L.; BELOUSOV, A. S.; KANAKOV, E. A.; MIRONOVA, V. YU.; ROGOZHIN, A. E.; DANOV, S. M.; VOROTYNTSEV, A. V.; MAKAROV, D. A. “Solvent effects in epoxidation of fatty acid methyl esters with hydrogen peroxide over TS-1 catalyst”. *Kinetics and Catalysis*, v. 60, n. 1, p. 62-68, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0023158419010063>.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, “A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia”. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100004>.

FLORINDO, D. N. F.; FREITAS, S. G. D. D.; RODRIGUEIRO, M. M. D. S.; MOLLO NETO, M.; OLIVEIRA, K. S. M.; SANTOS, P. S. B. D. “Systematic literature review: biodiesel production from waste cooking oil”. *Research, Society and Development*, v. 11, n. 5, e33511527106, 2022. DOI: <https://doi.org/10.33448/rsd-v11i5.27106>.

GALVAN, D.; AGUIAR, L. M.; ROHWEDDER, J. J. R.; BORSATO, D.; KILLNER, M. H. M. “Online monitoring of transesterification reaction by medium-resolution benchtop ¹H NMR and NIR spectroscopy”. *Fuel Processing Technology*, v. 208, art. 106511, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106511>.

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: <https://doi.org/10.1007/BF02540998>.

GROOTVELD, M.. “Evidence-Based Challenges to the Use of PUFA-Rich Culinary Oils”. *Frontiers in Nutrition*. 2021, 8. DOI: <https://doi.org/10.3389/fnut.2021.711640>.

GROSSO, A. L.; MOROZOVA, K.; FERRENTINO, G.; BIASIOLI, F.; SCAMPICCHIO, M.. “Early Detection of Acrolein Precursors in Vegetable Oils”. *Talanta* 2023, 255. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125513>.

HAMZE, H.; AKIA, M.; YAZDANI, F. “Optimization of biodiesel production from the waste cooking oil using response surface methodology”. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 94, p. 1-10, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.12.005>.

HU, Q.; ZHANG, J.; XING, R.; HUANG, W.; ZHANG, T.; CHEN, Y.. “Comprehensive Multiomics Analysis Reveals Effects of French Fries on Lipid Degradation”. *Food Chemistry* 2025, 463. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2025.143052>.

IWASSA, I. J.; BORSATO, D.; SILVA, L. R. C.; MAIA, E. C. R. “Epoxidation of crambe seed oil with peracetic acid formed in situ: experimental design and kinetic modeling”. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 99, n. 10, p. 817-827, 2022. DOI: 10.1002/aocs.12641.

JANKOVIĆ, M. R.; GOVEDARICA, O. M.; SINADINOVIĆ-FIŠER, S. V. “The Epoxidation of Linseed Oil with in Situ Formed Peracetic Acid: A Model with Included Influence of the Oil Fatty Acid Composition”. *Industrial Crops and Products* 2020, 143, 111881. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111881>.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. “Biodiesel fuels”. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 58, p. 36-59, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>.

KURAŃSKA, M.; BENEŠ, H.; PROCIAK, A.; TRHLÍKOVÁ, O.; WALTEROVÁ, Z.; STOCHLIŃSKA, W. “Investigation of Epoxidation of Used Cooking Oils with Homogeneous and Heterogeneous Catalysts”. *J. Clean. Prod.* 2019, 236, 117615. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117615>.

LEWANDOWSKI, G.; MUSIK, M.; MALARCZYK-MATUSIAK, K.; SAŁACIŃSKI, Ł.; MILCHERT, E. “Epoxidation of vegetable oils, unsaturated fatty acids and fatty acid esters: a review”. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, v. 16, n. 1, p. 1-11, 2019. DOI: <https://doi.org/10.2174/1570193X16666190430154319>.

LIU, S.; XU, J.; SUN, J.; JIANG, X.; LV, M.; WANG, L. “Rapid HPLC–MS/MS Detection of Aliphatic Aldehyde Formation in Vegetable Oils”. *Food Analytical Methods* 2021, 14. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02096-z>.

MA, F.; HANNA, M. A. “Biodiesel production: a review”. *Bioresource Technology*, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5).

MAWLID, O. A.; ABDELHADY, H. H.; ABD EL-MOGHNY, M. G.; HAMADA, A.; ABDELNABY, F.; KASED, M.; AL-BAJOURI, S.; ELBOHY, R. A.; EL-DEAB, M. S. “Clean approach for catalytic biodiesel production from waste frying oil utilizing K₂CO₃/orange peel derived hydrochar via RSM optimization”. *Journal of Cleaner Production*, v. 442, p. 140947, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140947>.

MENG, Y.; TADDEO, F.; AGUILERA, A. F.; CAI, X.; RUSSO, V.; TOLVANEN, P.; LEVENEUR, S. “The Lord of the chemical rings: catalytic synthesis of important industrial epoxide compounds”. *Catalysts*, v. 11, n. 7, art. 765, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal11070765>.

MUSIK, M.; Milchert, E. “Selective Epoxidation of Sesame Oil with Peracetic Acid”. *Molecular Catalysis* 2017, 433, 170–174. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.02.012>

NAWAZ, K.; NISAR, J.; ANWAR, F.; WASEEM MUMTAZ, M.; ALI, G.; UR REHMAN, N.; ULLAH, R. “Optimised transesterification of used frying oils: production and characterisation of biodiesel”. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 103, n. 7, p. 1615–1632, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1878164>.

PARK, S. H.; KHAN, N.; LEE, S.; ZIMMERMANN, K.; DEROSA, M.; SERRATOS, M.; SHEFFIELD, E.; HAMILTON, L.; HUDSON, W.; HYDER, S.; VELUDHANDI, A.; PURSELL, D. P. “Biodiesel production from locally sourced restaurant waste cooking oil and grease: synthesis, characterization, and performance evaluation”. *ACS Omega*, v. 4, n. 7, p. 7775-7784, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00268>.

POLACZEK, K.; KAULIŃA, E.; POMILOVSKIS, R.; FRIDRIHSONE, A.; KIRPLUKS, M. “Epoxidation of tall oil fatty acids and tall oil fatty acids methyl esters using the SpinChem® rotating bed reactor”. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 30, n. 11, p. 4774-4786, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02556-5>.

PULLEN, J.; SAEED, K. “An overview of biodiesel oxidation stability”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 8, p. 5924-5950, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.024>.

RAHIMI, M.; AGHEL, B.; ALITABAR, M.; SEPAHVAND, A.; GHASEMPOUR, H. R. “Optimization of biodiesel production from soybean oil in a microreactor”. *Energy Conversion and Management*, v. 79, p. 599-605, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.12.065>.

RAMÍREZ-MORENO, E.; MONTENEGRO-BONILLA, D. M.; FLORES-FLORES, N. L.; RODRÍGUEZ-LIRA, B. M.; ARRIAGA-MONTIEL, N. I.; YÁÑEZ-CHÁVEZ, D. I.; “Análisis de los Aceites Vegetales y su Estabilidad en la Fritura”. *Educación y Salud Boletín Científico* 2023, 11 (22). DOI: <https://doi.org/10.29057/icsa.v11i22.10217>.

ROCHA JR., J.; MENDONÇA, A.; DE CAMPOS, D.; MAPELE, R.; BARRA, C.; BAUERFELDT, G.; TUBINO, M. “Biodiesel synthesis: influence of alkaline catalysts in methanol-oil dispersion”. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2019. DOI: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180183>.

SILVA, C.; WESCHENFELDER, T. A.; ROVANI, S.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. “Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, n. 16, p. 5304-5309, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie070310r>.

STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z. B.; LAZIC, M. L.; VELJKOVIC, V. B.; SKALA, D. U. “Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures”. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 5, p. 1131-1140, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.02.028>.

THANGARAJ, B.; SOLOMON, P. R.; MUNIYANDI, B.; RANGANATHAN, S.; LIN, L. “Catalysis in biodiesel production: a review”. *Clean Energy*, v. 3, n. 1, p. 2-23, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1093/ce/zky020>.

VERMA, P.; SHARMA, M. P. “Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 62, p. 1063-1071, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.054>.

YUSUFF, A. S.; GBADAMOSI, A. O.; POPOOLA, L. T. “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. 104955, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104955>.

CAPÍTULO 3. OTIMIZAÇÃO ESTATÍSTICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA: ANÁLISE COMPARATIVA DAS ROTAS METÉLICA E ETÍLICA

3.1 INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura (ORF) representa uma estratégia sustentável para a valorização de resíduos lipídicos, contribuindo simultaneamente para a mitigação de impactos ambientais associados ao descarte inadequado de óleos usados, para a redução de custos de matéria-prima na produção de biocombustíveis, e para a diminuição do conflito alimento-versus-combustível (FLORINDO et al., 2022; PARK et al., 2019; ATADASHI et al., 2012).

Conforme discutido extensivamente no Capítulo 2, a transesterificação alcalina homogênea catalisada por hidróxido de potássio (KOH) permanece como a rota mais amplamente utilizada para a produção industrial de biodiesel devido a vantagens de alta velocidade de reação, condições operacionais relativamente brandas, elevadas conversões, e custos de catalisador relativamente baixos (ATADASHI et al., 2012; VERMA e SHARMA, 2016; THANGARAJ et al., 2019). No entanto, a eficiência da transesterificação alcalina é fortemente influenciada por múltiplas variáveis operacionais, incluindo temperatura de reação, razão molar óleo:álcool, concentração de catalisador, tempo de reação, e intensidade de agitação, cuja otimização simultânea requer abordagens sistemáticas de planejamento experimental (BEZERRA et al., 2008; HAMZE et al., 2015).

Adicionalmente, a escolha do álcool empregado na transesterificação (metanol versus etanol) apresenta implicações técnicas, econômicas e ambientais significativas que têm sido objeto de debate na literatura científica. Embora o metanol seja tradicionalmente preferido devido à maior reatividade, menor custo, e melhor separação de fases, o etanol oferece vantagens de sustentabilidade (origem renovável a partir de biomassa), menor toxicidade, e potenciais melhorias nas propriedades do biodiesel final (FERRARI et al., 2005; ERCHAMO et al., 2021; RAHIMI et al., 2020).

No entanto, a transesterificação com etanol (etanólise) é frequentemente associada a desafios operacionais, incluindo maior intensificação de fenômenos de emulsificação, maior sensibilidade à presença de umidade residual e ácidos graxos livres, comportamento de fases

mais complexo, tempos de separação mais prolongados, e maior dificuldade na purificação do biodiesel final (ERCHAMO et al., 2021; DANANE et al., 2022; SILVA et al., 2019). Essas dificuldades operacionais podem comprometer não apenas o rendimento e a qualidade do biodiesel, mas também a reprodutibilidade experimental e a robustez estatística dos modelos de processo, aspectos críticos para o escalonamento industrial.

Embora exista um corpo substancial de literatura sobre a produção de biodiesel a partir de ORF, estudos comparativos que avaliem de forma rigorosa e sob condições experimentais estritamente equivalentes as rotas metflica e etflica permanecem relativamente escassos (SILVA et al., 2019; NAWAZ et al., 2023; DANANE et al., 2022). Além disso, a maioria das investigações concentra-se exclusivamente na maximização do teor de ésteres ou do rendimento de conversão, dedicando atenção limitada a aspectos igualmente críticos como robustez estatística dos modelos ajustados, previsibilidade operacional, estabilidade do processo, e viabilidade de escalonamento industrial (MAWLID et al., 2024; BEZERRA et al., 2008).

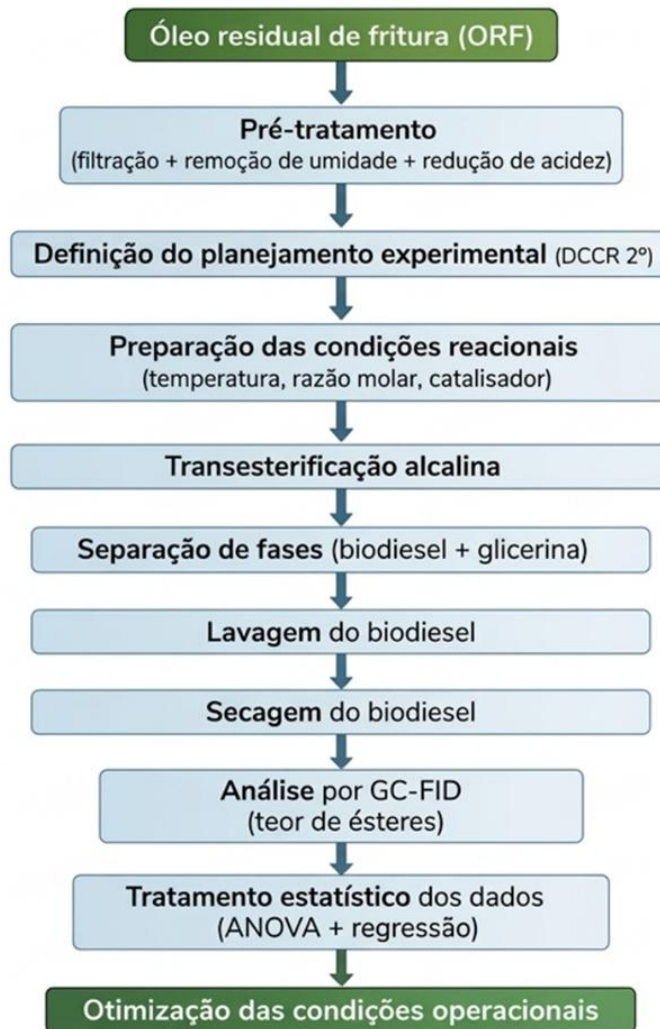
Apesar dos avanços reportados na produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura, a literatura ainda apresenta limitações relevantes. Estudos disponíveis, em sua maioria, abordam de forma isolada as rotas metflica ou etflica, havendo menor número de investigações que realizem comparações sistemáticas sob condições experimentais equivalentes, o que dificulta análises diretas de desempenho entre essas rotas (DA SILVA et al., 2018; MCGUFF et al., 2024). De forma semelhante, adiantando a tema do Capítulo 4, embora a epoxidação de ésteres graxos seja amplamente investigada, a integração sequencial entre a produção de biodiesel e sua posterior valorização química ainda é pouco explorada no contexto de biorrefinarias, sendo essas etapas majoritariamente tratadas de forma independente (WANG et al., 2018; AZZENA et al., 2022; PAUL et al., 2021; DIMIAN e KISS, 2019). Adicionalmente, observa-se que muitos trabalhos empregam ferramentas de planejamento experimental e modelagem estatística, porém com limitada discussão acerca da robustez dos modelos ajustados, validação estatística e capacidade preditiva em condições operacionais distintas, prevalecendo o uso de métricas internas de ajuste, como R^2 , R^2 ajustado e ANOVA, acompanhadas de ensaios de confirmação, em detrimento de validação externa, validação cruzada ou análises formais de robustez (KUIPA et al., 2021; ERCHAMO et al., 2021; ASAAD et al., 2023; YUSUFF et al., 2021; LUNA e MARTÍNEZ, 2015;

SARMAH et al., 2024). Nesse contexto, esta tese busca contribuir para o avanço do estado da arte por meio de uma abordagem integrada, envolvendo planejamento experimental estruturado, modelagem estatística e análise quantitativa por RMN, visando não apenas a otimização dos processos, mas também a compreensão mais aprofundada de sua previsibilidade e aplicabilidade. Diante deste contexto, o presente capítulo teve como objetivo investigar de forma comparativa e sistemática a transesterificação alcalina do óleo residual de fritura catalisada por hidróxido de potássio (KOH), empregando metanol e etanol como agentes de transesterificação. Para tanto, foi utilizado um planejamento composto central rotacional (DCCR 2³), avaliando os efeitos de temperatura (33–67 °C), razão molar óleo:álcool (1:5,5–1:14,5), e concentração de catalisador (0,16–1,82% m/m) sobre o teor total de ésteres (% m/m), determinado por cromatografia gasosa de acordo com a norma ABNT NBR 15764:2015.

Além da identificação de condições ótimas de operação para cada rota, este estudo fornece evidências quantitativas de diferenças substanciais na robustez estatística, previsibilidade operacional, e sensibilidade às condições de processo entre as rotas metílica e etílica, oferecendo subsídios relevantes para a tomada de decisão fundamentada na seleção da estratégia de transesterificação mais adequada em contextos industriais, especialmente quando se considera a variabilidade inerente a matérias-primas residuais como o ORF.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

A sequência operacional do processo de produção de biodiesel, incluindo as etapas de pré-tratamento do óleo residual de fritura e transesterificação, pode ser visualizada no fluxograma apresentado na Fluxograma 1.



Fluxograma 3.1 - Procedimento experimental para produção e otimização do biodiesel a partir de óleo residual de fritura.

3.2.1 Matéria-prima e reagentes

O óleo residual de fritura (ORF) utilizado neste estudo foi coletado em estabelecimentos comerciais de alimentação (restaurantes e lanchonetes) localizados na região metropolitana de Manaus, Amazonas, Brasil. Devido ao histórico de uso térmico, o ORF apresenta tipicamente teores elevados de impurezas sólidas, umidade e ácidos graxos livres, os quais podem comprometer a eficiência da transesterificação alcalina homogênea, desse modo o óleo foi inicialmente caracterizado quanto a sua acidez por metodologia (AOCS Cd 3d-63). A partir desta caracterização inicial, o ORF foi submetido a um pré-

tratamento químico simplificado, com o objetivo de reduzir o teor de ácidos graxos livres e remover contaminantes críticos, tornando-o adequado para transesterificação alcalina direta, sem necessidade de esterificação ácida prévia.

O pré-tratamento foi conduzido de acordo com os princípios da neutralização alcalina descritos para o refino químico de óleos degradados, conforme estabelecido por Gharby (2022), sendo composto pelas seguintes etapas sequenciais:

- 1. Filtração simples:** O ORF bruto foi inicialmente filtrado por meio de papel de filtro qualitativo de porosidade média (14 μm), com o objetivo de remover partículas sólidas grosseiras, tais como resíduos alimentares carbonizados, material particulado e sedimentos insolúveis.
- 2. Desumidificação:** Após a filtração, o óleo foi submetido à remoção de umidade por aquecimento a 110 °C durante 60 minutos, sob agitação moderada, em recipiente aberto, promovendo a evaporação da água residual. Esta etapa é fundamental para evitar reações indesejadas de hidrólise e saponificação durante a neutralização alcalina subsequente.
- 3. Neutralização alcalina parcial:** A redução do teor de ácidos graxos livres foi realizada por neutralização alcalina, em conformidade com o mecanismo clássico de refino químico, no qual os ácidos graxos livres reagem com uma base forte formando sabões insolúveis em óleo. Para isso, o ORF desumidificado foi tratado com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH 0,1 M), sob agitação vigorosa por 30 minutos, à temperatura ambiente. A neutralização promoveu a conversão dos ácidos graxos livres em sabões, os quais foram posteriormente removidos por separação de fases por decantação.

Após a neutralização, a fase oleosa foi lavada sucessivamente com água destilada até atingir pH neutro, visando à remoção de sabões residuais, excesso de base e impurezas hidrossolúveis. Em seguida, o óleo foi novamente submetido à desumidificação a 110 °C por 60 minutos, assegurando baixos teores de umidade antes da etapa de transesterificação.

Esse procedimento de neutralização alcalina parcial é consistente com a abordagem de refino químico aplicada a óleos comestíveis degradados descrita na literatura, sendo particularmente adequado para óleos residuais destinados à produção de biodiesel, uma vez

que reduz o teor de ácidos graxos livres a níveis compatíveis com a catálise alcalina, sem a necessidade de etapas adicionais de refino voltadas à qualidade sensorial.

Após o pré-tratamento, o ORF foi armazenado em recipientes âmbar sob refrigeração (4 °C) até utilização. A caracterização físico-química do ORF pré-tratado foi realizada de acordo com métodos padronizados, incluindo determinação de índice de acidez (AOCS Cd 3d-63), teor de água (AOCS Ca 2e-84), índice de peróxidos (AOCS Cd 8-53), densidade a 20 °C (ASTM D4052), viscosidade cinemática a 40 °C (ASTM D445), e composição em ácidos graxos por cromatógrafo gasoso Agilent Technologies – Modelo CG-7890B mediante métodos ISO 12966-2 e ISO 5508.

Com base na composição dos ácidos graxos, estimou-se a composição provável dos triacilgliceróis (TAG), diacilgliceróis (DAG) e monoacilgliceróis (MAG), bem como a massa molar média dos acilgliceróis do ORF. Essa abordagem baseou-se na composição provável de triacilgliceróis que foi calculada a partir do perfil de ácidos graxos seguindo a metodologia descrita por Antoniosi Filho et al., (1995). Esses resultados foram usados para calcular a massa molar média de cada acilglicerol (tri-, di- e monoacilglicerol).

Os reagentes empregados nas reações de transesterificação foram adquiridos de fornecedores comerciais e utilizados sem purificação adicional:

Metanol anidro P.A. - ACS ISSO ($\geq 99,8$ %, DINÂMICA®, Brasil);

Etanol anidro ($\geq 99,8$ %, DINÂMICA®, Brazil);

Hidróxido de potássio ACS (KOH) (≥ 85 %, DINÂMICA®, Brasil).

Para as análises cromatográficas de determinação do teor de ésteres, foram utilizados:

Heptano (grau HPLC, ≥ 99 %, Sigma-Aldrich, código do produto 34873, CAS 142-82-5, USA);

Octadecanoato de metila (~99% GC, Sigma-Aldrich, código S5376, CAS 112-61-8, USA) com padrão externo.

3.2.2 Planejamento Experimental

A otimização da transesterificação do ORF foi conduzida empregando-se um planejamento composto central rotacional (DCCR 2³) com três variáveis independentes: temperatura de reação (X_1), razão molar óleo:álcool (X_2), e concentração de catalisador (X_3).

Os níveis codificados das variáveis foram estabelecidos de forma rigorosamente equivalente para ambas as rotas (metflica e etflica), permitindo comparação direta dos resultados.

A seleção dos níveis das variáveis foi baseada em revisão da literatura e em experimentos preliminares, visando cobrir uma faixa operacional ampla, porém realista para a transesterificação alcalina de ORF (YUSUFF et al., 2021; DANANE et al., 2022; NAWAZ et al., 2023; MAWLID et al., 2024, EL-NAGGAR et al.,2024). Os níveis reais e codificados das variáveis são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Níveis codificados e reais das variáveis independentes do DCCR 2³ para transesterificação do ORF.

Fator	Símbolo	Níveis codificados	Faixa real
Temperatura (°C)	X ₁	-1,682; -1; 0; +1; +1,682	33,18 – 66,82
Razão molar óleo:álcool	X ₂	-1,682; -1; 0; +1; +1,682	1:5.5 – 1:14.5
Catalisador (KOH, % m/m)	X ₃	-1,682; -1; 0; +1; +1,682	0.16 – 1.82

O planejamento experimental completo totalizou 17 ensaios para cada rota (metflica e etflica), incluindo: - 8 pontos fatoriais (vértices do cubo, combinações de níveis -1 e +1) - 6 pontos axiais (pontos nos eixos coordenados a distância $\alpha = 1,682$ do centro) - 3 repetições no ponto central (nível 0 para todas as variáveis)

As repetições no ponto central permitem a estimativa do erro puro e a avaliação da curvatura da superfície de resposta. A distância axial $\alpha = 1,682$ foi calculada como $(2^3)^{1/4}$ para garantir a propriedade de rotacionalidade do planejamento, que assegura variância constante da predição para todos os pontos equidistantes do centro do espaço experimental.

A variável resposta avaliada foi o teor total de ésteres (% m/m), determinado por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID) de acordo com o método especificado na norma ABNT NBR 15764 (2015) e em conformidade com Resolução ANP nº 920 (2023) que exige um teor mínimo de éster de 96,5% (m/m). Este parâmetro representa a fração mássica de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos presentes no biodiesel purificado, sendo o principal indicador de qualidade e eficiência da conversão.

A matriz experimental completa com as condições codificadas e reais dos 17 ensaios é apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Matriz experimental do DCCR 2³ para transesterificação do ORF (válida para ambas as rotas metílica e etílica).

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	Temperatura (°C)	Razão molar	Catalisador (% m/m)
1	-1	-1	-1	40	1:6	0,50
2	+1	-1	-1	60	1:6	0,50
3	-1	+1	-1	40	1:10	0,50
4	+1	+1	-1	60	1:10	0,50
5	-1	-1	+1	40	1:6	1,50
6	+1	-1	+1	60	1:6	1,50
7	-1	+1	+1	40	1:10	1,50
8	+1	+1	+1	60	1:10	1,50
9	-1,682	0	0	33,18	1:8	1,00
10	+1,682	0	0	66,18	1:8	1,00
11	0	-1,682	0	50	1:5,5	1,00
12	0	+1,682	0	50	1:14,5	1,00
13	0	0	-1,682	50	1:8	0,16
14	0	0	+1,682	50	1:8	1,82
15	0	0	0	50	1:8	1,00
16	0	0	0	50	1:8	1,00
17	0	0	0	50	1:8	1,00

A ordem de execução dos experimentos foi aleatorizada para minimizar efeitos de variáveis não controladas (variações temporais, envelhecimento de reagentes, aprendizado do operador) sobre os resultados. Os três ensaios no ponto central (15, 16, 17) foram distribuídos ao longo da sequência experimental (início, meio e final) para permitir a detecção de possíveis tendências temporais (EL-NAGGAR et al., 2024).

3.2.3 Procedimento de Transesterificação

As reações de transesterificação foram conduzidas em reator de vidro encamisado com capacidade nominal de 250 mL, equipado com sistema de agitação mecânica (agitador tipo âncora com velocidade ajustável), sistema de controle de temperatura (banho termostático circulador), e condensador de refluxo para minimizar perdas de álcool por evaporação como ilustrado na Figura 3.1.

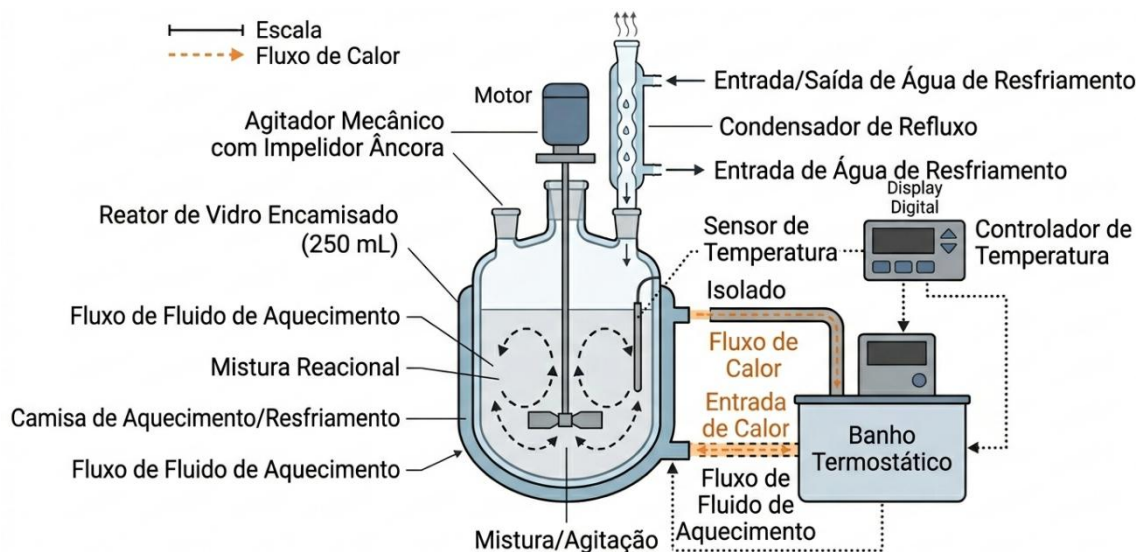


Figura 3.1 – Ilustração de sistema experimental de transesterificação em reator encamisado com controle de temperatura e condensação por refluxo.

Para cada ensaio experimental, o procedimento de transesterificação foi realizado conforme descrito a seguir:

1. **Preparação do reator:** Uma massa de $100,0 \pm 0,1$ g ORF pré-tratado foi pesada em balança analítica e transferida para o reator. O sistema de agitação foi acionado (velocidade de 600 rpm, mantida constante em todos os ensaios) e o banho termostático foi ajustado para aquecer o óleo até a temperatura especificada no planejamento experimental.
2. **Preparação da solução alcóxido:** Paralelamente, o catalisador (KOH) foi pesado em quantidade correspondente à concentração especificada no planejamento experimental (% m/m em relação à massa de óleo) e dissolvido completamente no álcool (metanol ou etanol) em quantidade correspondente à razão molar especificada. A dissolução foi realizada em béquer sob agitação magnética moderada à temperatura ambiente. Esta etapa resulta na formação da solução alcóxido (metóxido ou etóxido de potássio em excesso de álcool), que é a forma cataliticamente ativa para a transesterificação.
3. **Início da reação:** Após estabilização da temperatura do óleo (± 1 °C da temperatura desejada), a solução alcóxido foi adicionada rapidamente ao reator sob agitação

vigorosa, marcando-se o início da reação (tempo zero). A adição rápida da solução alcóxido é importante para garantir mistura homogênea inicial e início simultâneo da reação em todo o volume reacional.

4. **Condução da reação:** A reação foi conduzida sob agitação constante (600 rpm) e temperatura controlada (± 1 °C) pelo tempo de 60 minutos, estabelecido com base em experimentos preliminares que indicaram estabilização da conversão nesse período para a maioria das condições testadas (YUSUFF et al., 2021, DANANE et al., 2022). Durante a reação, a mistura inicialmente bifásica (óleo/álcool) torna-se progressivamente mais homogênea à medida que os ésteres são formados.
5. **Término da reação e separação de fases:** Ao término dos 60 minutos de reação, o aquecimento e a agitação foram interrompidos, e o meio reacional foi transferido imediatamente para banho gelo para resfriamento rápido, logo após, para funil de separação de 500 mL. O funil foi mantido em repouso à temperatura ambiente (25 ± 2 °C) por período de até 24 horas para permitir a separação gravitacional completa das fases de biodiesel (fase superior, menos densa) e glicerina (fase inferior, mais densa).
6. **Coleta e purificação do biodiesel:** Após o período de repouso, a fase inferior (glicerina bruta contendo glicerol, excesso de álcool, catalisador, sabões e impurezas) foi drenada e descartada. A fase superior (biodiesel bruto) foi recuperada e submetida a processo de purificação por lavagens sucessivas com água destilada a 60 °C para remoção de sabões, catalisador residual, e glicerol dissolvido. O procedimento de lavagem consistiu em adicionar água em volume equivalente a 30% do volume de biodiesel bruto, agitar vigorosamente por 5 minutos, permitir a separação de fases por 30 minutos, e drenar a fase aquosa inferior. Este procedimento foi repetido 3-4 vezes até que a água de lavagem apresentasse pH próximo ao neutro e ausência de turbidez.
- 7 **Secagem e armazenamento:** Após as lavagens, o biodiesel foi seco pela adição de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 , aproximadamente 5% m/m) e mantido em repouso por 2 h, seguido de filtração em papel de filtro qualitativo para retirada do sal. Em seguida, o biodiesel foi aquecido a 60 °C sob pressão reduzida (≈ 40 mmHg absoluto, correspondente a ~ 53 mbar) por 30 min em rotaevaporador, visando à eliminação da

umidade residual e do álcool não reagido. Após resfriamento à temperatura ambiente, o produto foi armazenado em frascos âmbar sob refrigeração (4 °C) até as análises.

3.2.4 Determinação do Teor de Ésteres por Cromatografia Gasosa

O teor total de ésteres (% m/m) no biodiesel purificado foi determinado por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID), seguindo rigorosamente o procedimento descrito na norma brasileira ABNT NBR 15764:2015, que é equivalente à norma europeia EN 14103:2020.

Equipamento e condições cromatográficas.

As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2010 Plus (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão) equipado com: Detector de ionização em chama (FID), injetor tipo *split/splitless* com controle de temperatura, coluna capilar DB-5 (Agilent Technologies) com dimensões 30 m × 0,32 mm × 0,10 µm (comprimento × diâmetro interno × espessura do filme) - Sistema de aquisição e processamento de dados LabSolutions (Shimadzu).

As condições cromatográficas empregadas foram:

Temperatura do injetor: acompanha temperatura do forno;

Temperatura do detector: 380 °C;

Razão de divisão (*split ratio*): 1:50;

Volume de injeção: 0,5 µL;

Gás de arraste: Hélio (pureza 99,999%) com fluxo constante de 1,5 mL/min.

Programação de temperatura do forno:

Temperatura inicial: 50 °C, mantida por 1 minuto.

Rampa: 15 °C/min até 180 °C, 7 °C/min até 230 °C e 20 °C/min até 380 °C.

Temperatura final: 380 °C, mantida por 10 minutos

Tempo total de corrida: 35 minutos

Preparação das amostras.

Aproximadamente 0,01 g de biodiesel purificado foram pesados com precisão ($\pm 0,1$ mg) em balança analítica e dissolvidos em 2,68 g de n-heptano grau cromatográfico. A

solução foi homogeneizada por agitação vigorosa e transferida para vial de 2 mL para injeção no cromatógrafo.

Quantificação.

A quantificação do teor de ésteres foi realizada pelo método de padronização externa, conforme especificado na norma ABNT NBR 15764:2015. O teor total de ésteres (C, em % m/m) foi calculado pela Equação 3.1:

$$C = \frac{A - b}{a \times m_a} \times m_t \quad (\text{Eq. 3.1})$$

em que:

C = teor total de ésteres (% m/m);

A = somatório das áreas cromatográficas dos ésteres de C₆ a C₂₆;

a e b = coeficientes angular e linear da curva analítica do padrão externo;

m_a = massa da amostra de biodiesel (g);

m_t = massa total da amostra e solvente (g).

Cada amostra foi analisada em triplicata, e o teor de ésteres foi reportado como a média aritmética das três determinações. O coeficiente de variação entre as triplicatas foi inferior a 1,5% em todos os casos, indicando elevada repetibilidade do método.

Validação do método.

A validação do método analítico foi realizada conforme diretrizes da norma ABNT NBR 15764:2015, incluindo avaliação de linearidade, precisão (repetibilidade e reprodutibilidade), exatidão (por análise de materiais de referência certificados), limite de detecção, e limite de quantificação. Os resultados da validação confirmaram a adequação do método para a determinação quantitativa do teor de ésteres no biodiesel.

3.2.5 Análise Estatística e Modelagem por Superfície de Resposta

Os dados experimentais de teor de ésteres obtidos para cada rota (metílica e etílica) foram submetidos a análise estatística abrangente empregando o software Statistica 14.0 (StatSoft, Inc., Tulsa, Oklahoma, EUA). A análise incluiu as seguintes etapas:

1. Ajuste do modelo polinomial de segunda ordem.

Os dados foram ajustados a um modelo polinomial quadrático completo, conforme a Equação 3.2:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{Eq. 3.2})$$

onde Y representa o teor total de ésteres (% m/m), β_0 o intercepto, β_i os coeficientes lineares, β_{ii} os termos quadráticos, β_{ij} os termos de interação, x_i os fatores codificados e ε o erro experimental.

Os coeficientes do modelo foram estimados por regressão linear múltipla pelo método dos mínimos quadrados ordinários.

2. Análise de variância (ANOVA).

A significância estatística do modelo global e de cada coeficiente individual foi avaliada por análise de variância (ANOVA), calculando-se a estatística F e o valor-p associado. Adotou-se nível de significância de 10% ($\alpha = 0,1$), considerando-se significativos os termos com valor-p < 0,1.

A ANOVA decompõe a soma total de quadrados (SQT) em componentes atribuíveis à regressão (SQR) e ao erro residual (SQE):

$$SQT = SQR + SQE \quad (\text{Eq. 3.3})$$

O erro residual é adicionalmente decomposto em erro puro (SQEP, estimado a partir das repetições no ponto central) e falta de ajuste (SQFA):

$$SQE = SQEP + SQFA \quad (\text{Eq. 3.4})$$

A significância da falta de ajuste é avaliada pela razão entre a variância da falta de ajuste e a variância do erro puro. Uma falta de ajuste não significativa ($p > 0,1$) indica que o modelo ajustado é adequado para descrever os dados experimentais.

3. Avaliação da adequação do modelo.

A adequação do modelo ajustado foi avaliada por múltiplos critérios estatísticos:

Coefficiente de determinação (R^2): Proporção da variabilidade total dos dados explicada pelo modelo ajustado. Valores próximos a 1,0 indicam bom ajuste.

Coefficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado): Versão corrigida do R^2 que penaliza a inclusão de termos não significativos no modelo.

Erro médio de predição: Calculado como a média dos desvios absolutos percentuais entre valores observados e preditos pelo modelo, fornecendo uma medida direta da capacidade preditiva.

Análise de resíduos: Inspeção gráfica dos resíduos (valores observados menos valores preditos) por meio de gráficos de resíduos versus valores preditos, gráficos de probabilidade normal dos resíduos, e gráficos de resíduos versus ordem de execução, para avaliar as suposições de normalidade, homocedasticidade e independência.

4. Simplificação do modelo.

Após o ajuste inicial do modelo quadrático completo, termos não significativos ($p > 0,1$) foram progressivamente removidos do modelo em ordem crescente de significância, salvo valores acima muito próximos, reavaliando-se a ANOVA e os critérios de adequação a cada etapa. O modelo final simplificado retém apenas os termos estatisticamente significativos, resultando em maior parcimônia e melhor interpretabilidade.

5. Construção de superfícies de resposta e curvas de contorno.

As superfícies de resposta tridimensionais e as curvas de contorno bidimensionais foram geradas a partir do modelo ajustado para visualização gráfica dos efeitos das variáveis independentes sobre o teor de ésteres e identificação das condições ótimas de operação. As superfícies foram construídas variando-se duas variáveis independentes dentro da faixa experimental enquanto a terceira variável foi mantida no nível ótimo ou no ponto central.

6. Otimização numérica.

A identificação das condições ótimas de operação, correspondentes aos valores das variáveis independentes que maximizam o teor total de ésteres, foi realizada por meio da

otimização numérica do modelo quadrático ajustado aos dados experimentais. O procedimento foi conduzido utilizando os recursos de otimização disponíveis no software Statistica, com base na análise das superfícies de resposta, na significância estatística dos termos do modelo e na avaliação da resposta prevista dentro do domínio experimental investigado.

7. Comparação entre rotas metílica e etílica.

Os resultados obtidos para as rotas metílica e etílica foram comparados em termos do teor máximo de ésteres alcançado, das regiões operacionais favoráveis identificadas a partir do modelo ajustado, e da robustez estatística dos modelos, avaliada por meio dos coeficientes de determinação (R^2 e R^2 ajustado). A adequação dos modelos foi examinada com base na análise de variância e na significância da falta de ajuste, enquanto a dispersão experimental foi analisada a partir do comportamento dos resíduos e da diferença entre valores experimentais e preditos. Essa comparação permitiu evidenciar diferenças quantitativas no desempenho e na estabilidade estatística das duas rotas de transesterificação.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Caracterização do Óleo Residual de Fritura Pré-Tratado

A caracterização físico-química do ORF após pré-tratamento revelou propriedades adequadas para transesterificação alcalina direta, conforme apresentado na Tabela 3.3.

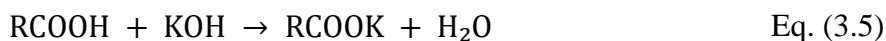
Tabela 3.3 – Caracterização físico-química do óleo residual de fritura pré-tratado.

Propriedade	Valor Médio \pm Desvio Padrão	Método de Análise
<i>Índice de acidez (mg KOH/g)</i>	0,25 \pm 0,04	AOCS Cd 3d-63
<i>Índice de peróxidos (meq O₂/kg)</i>	8,32 \pm 0,45	AOCS Cd 8-53
<i>Densidade a 20 °C (g/cm³)</i>	0,918 \pm 0,002	ASTM D4052
<i>Viscosidade cinemática a 40 °C (mm²/s)</i>	36,8 \pm 0,5	ASTM D445
<i>Teor de umidade (% m/m)</i>	0,05 \pm 0,02	Karl Fischer

O óleo residual de fritura (ORF) apresentou índice de acidez inicial de $4,48 \pm 0,01$ mg KOH/g, equivalente a 2,25% de ácidos graxos livres (AGL), valor significativamente acima do limite recomendado para transesterificação alcalina homogênea que deve ser ($\leq 2,0$ mg KOH/g), para que o processo seja conduzido de forma eficiente, pois valores elevados

favorecem reações paralelas de saponificação, reduzindo o rendimento em ésteres e dificultando a separação de fases. (ANWAR et al., 2018; KHOUNANI et al., 2021, UMAR et al., 2023). Esse comportamento é característico de óleos submetidos a ciclos repetidos de fritura, nos quais a degradação térmica e oxidativa promove hidrólise dos triacilglicerídeos catalisada por água residual dos alimentos, resultando na formação de AGL e compostos de decomposição (YUSUFF et al., 2021; MAWLID et al., 2024). Durante o processo de fritura, temperaturas elevadas (160-180 °C) aceleram reações de hidrólise, oxidação e polimerização, sendo a presença de água proveniente dos alimentos o principal agente promotor da quebra das ligações éster nos triglicerídeos (NEMATIAN et al., 2020).

A presença de AGL acima do limite crítico compromete severamente a transesterificação alcalina devido à reação de saponificação, Equação (3.5).



Esta reação consome o catalisador básico, forma sabão (carboxilato de potássio, RCOOK) e gera água, que por sua vez pode promover hidrólise adicional dos ésteres formados e dos triglicerídeos remanescentes, reduzindo drasticamente o rendimento em ésteres (ANWAR et al., 2018; ATADASHI et al., 2012). Adicionalmente, os sabões formados atuam como agentes tensoativos, estabilizando emulsões na interface óleo-glicerol e dificultando a separação de fases, o que resulta em arraste de glicerol para a fase biodiesel e redução do teor analítico de ésteres determinado por cromatografia gasosa (NOVITA et al., 2024).

Após a neutralização, seguida de lavagem com água destilada, o índice de acidez reduziu-se para $0,25 \pm 0,04$ mg KOH/g (0,12% AGL), demonstrando a eficiência do pré-tratamento e viabilizando a transesterificação alcalina subsequente. Estudos recentes com ORF reportam reduções similares de acidez através de esterificação ácida prévia, com valores finais de 0,96 mg KOH/g (YUSUFF et al., 2021), confirmando a necessidade crítica de desacidificação para conversões elevadas em sistemas alcalinos. Alternativamente, catalisadores heterogêneos ácidos têm sido empregados para esterificação simultânea de AGL e transesterificação de triglicerídeos, permitindo o processamento de ORF com acidez elevada em etapa única (ENCINAR et al., 2020; FERREIRA et al., 2021). Embora a

esterificação ácida seja frequentemente aplicada a óleos com elevado teor de AGL, a neutralização foi adotada neste estudo para garantir comparabilidade direta entre as rotas metílica e etílica sob pré-tratamento idêntico.

O teor de umidade foi de $0,05 \pm 0,02\%$ (m/m), próximo ao limite máximo permitido para transesterificação alcalina, onde deve ser mantido abaixo de 0,05% para evitar o consumo indireto do catalisador alcalino em reações paralelas (BEN-YOUSSEF et al., 2021; McGUFF et al., 2024). O controle rigoroso da umidade é essencial para evitar três fenômenos indesejáveis: (i) hidrólise dos ésteres formados ($\text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH}$), reação catalisada pelo meio básico; (ii) saponificação dos ésteres e AGL, conforme Eq. (3.5); e (iii) desativação parcial do catalisador pela formação de hidróxido hidratado (ERCHAMO et al., 2021).

A densidade do ORF foi de $0,918 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, valor típico de óleos vegetais, que varia entre 0,91 e $0,93 \text{ g/cm}^3$ a 20°C (ERWA et al., 2023) e também de óleos vegetais degradados termicamente e consistente com a literatura para óleos de fritura reutilizados (CHOE e MIN, 2007; NEMATIAN et al., 2020; ERWA et al., 2023).

O índice de peróxidos de $8,32 \pm 0,45 \text{ meq O}_2/\text{kg}$ reflete o histórico de exposição térmica e oxidativa do óleo durante o processo de fritura, resultando na formação de produtos de oxidação primária (hidroperóxidos). Embora este valor seja elevado em comparação a óleos vegetais virgens (tipicamente $< 2 \text{ meq O}_2/\text{kg}$), permanece dentro de limites aceitáveis para conversão em biodiesel, não comprometendo significativamente a qualidade do produto final (ATADASHI et al., 2012; PARK et al., 2019).

A viscosidade cinemática do ORF pré-tratado ($36,8 \pm 0,5 \text{ mm}^2/\text{s}$) é típica de óleos vegetais de origem mista, refletindo a composição em ácidos graxos e o grau de degradação térmica, ou seja, a viscosidade está relacionada ao grau de saturação e ao comprimento das cadeias desses ácidos graxos (CASAS et al., 2023), influenciando diretamente a estabilidade oxidativa e o comportamento em baixas temperaturas.

De forma geral os resultados obtidos demonstram que o ORF utilizado, após tratamento adequado, apresenta características físico-químicas compatíveis com as de óleos virgens (AISIEN et al., 2023), viabilizando sua utilização como matéria-prima para produção de biodiesel.

A composição em ácidos graxos do ORF (Tabela 3.4) foi dominada por ácido linoleico (C18:2, 46,55%), ácido oleico (C18:1, 29,32%) e ácido palmítico (C16:0, 12,84%), perfil característico de óleo de soja, matéria-prima predominante na indústria alimentícia brasileira (ULLAH et al., 2017).

Tabela 3.4 – Composição em ácidos graxos do óleo residual de fritura pré-tratado.

Ácido graxo	Símbolo	C x:y ^a	W × 100 ^b
<i>Ácido tetradecanoico</i>	M	14:0	0,57
<i>Ácido palmitoleico</i>	Po	16:1	0,98
<i>Ácido palmítico</i>	P	16:0	12,84
<i>Ácido linoleico</i>	Li	18:2	46,55
<i>Ácido oleico</i>	O	18:1	29,32
<i>Ácido esteárico</i>	S	18:0	8,43
<i>Ácido 11-eicosenoico</i>	Ga	20:1	0,73
<i>Ácido eicosanoico</i>	A	20:0	0,59

^aC x:y: número de átomos de carbono (x) e número de ligações duplas (y) na cadeia do ácido graxo, ^bW × 100: fração mássica percentual do ácido graxo (% m/m).

A partir da composição em ácidos graxos apresentada, é possível inferir não apenas o grau de insaturação do sistema, mas também características estruturais médias das cadeias presentes (FOLAYAN et al., 2024; GUL et al., 2020; ESIPOVICH et al., 2024).

Nesse contexto, o índice de saponificação constitui um parâmetro relevante para a caracterização de óleos e ésteres graxos, sendo definido como a quantidade de hidróxido de potássio necessária para saponificar completamente os ésteres da amostra (UMEH; OKONKWO, 2025; MEKONNEN et al., 2024).

Esse índice está diretamente relacionado ao peso molecular médio dos ácidos graxos, de modo que valores mais elevados indicam cadeias mais curtas (MEKONNEN et al., 2024; MAIRIZAL et al., 2020).

Embora não esteja diretamente associado ao grau de insaturação, mais adequadamente descrito pelo índice de iodo, o índice de saponificação fornece informações

complementares sobre a densidade funcional do sistema (MAIRIZAL et al., 2020; MEKONNEN et al., 2024).

Essa característica influencia tanto a etapa de transesterificação, ao afetar a estequiometria e o consumo de catalisador (BAI et al., 2022; MAIRIZAL et al., 2020), quanto a etapa subsequente de epoxidação, uma vez que a estrutura média das cadeias pode impactar propriedades físico-químicas dos produtos epoxidados (JANKOVIĆ et al., 2020; TURCO et al., 2021; DI MAURO et al., 2020)

O elevado teor de ácidos graxos poli-insaturados (46,55% de linoleico) tem implicações diretas sobre as propriedades do biodiesel produzido, particularmente sobre a estabilidade oxidativa, que tende a ser inferior ao limite regulatório (≥ 8 h por Rancimat a 110 °C) devido à presença de ligações duplas susceptíveis à auto-oxidação (DANANE et al., 2022; BETIKU et al., 2020). Este comportamento é amplamente reportado na literatura para biodiesel derivado de óleos com alto teor de C18:2, demandando adição de antioxidantes sintéticos

O grau de insaturação relativamente elevado (aproximadamente 75% de ácidos graxos insaturados) é favorável para a posterior etapa de epoxidação (Capítulo 4), uma vez que as ligações duplas presentes nos ácidos oleico e linoleico são os sítios reativos para a formação de grupos oxirano. No entanto, como dito antes, o elevado grau de insaturação também implica menor estabilidade oxidativa do biodiesel produzido, requerendo atenção especial durante armazenamento e manuseio (KNOTHE e RAZON, 2017; PULLEN e SAEED, 2012).

A metodologia proposta por Filho et al. (1995) foi empregada para o cálculo da massa molecular média do ORF, a partir da composição provável de triacilglicerídeos (TAG) e diacilglicerídeos (DAG), conforme os dados apresentados nas Tabelas AI1 e AI2 do Apêndice I. A massa molecular média foi determinada por média ponderada das frações mássicas de TAG e DAG, resultando em 867,53 g/mol, valor compatível com a faixa típica reportada para óleos vegetais (850–900 g/mol) e fundamental para a definição estequiométrica precisa das razões molares óleo:álcool empregadas no delineamento experimental CCRD (MAWLID et al., 2024).

A presença de DAG (MMDAG = 611,90 g/mol) em óleos residuais decorre da hidrólise parcial dos TAG durante o processo de fritura e deve ser considerada no balanço

estequiométrico da transesterificação, uma vez que cada molécula de DAG origina apenas dois ésteres, em contraste com os três ésteres formados a partir de uma molécula de TAG (YUSUFF et al., 2021)

3.3.2 Resultados Experimentais da Rota Metílica

Os resultados experimentais de teor de ésteres obtidos para a rota metílica de transesterificação do ORF, correspondentes aos 17 ensaios do DCCR 2³, são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Matriz experimental e resultados de teor de ésteres para a rota metílica.

Ensaio	X ₁ (°C)	X ₂ (razão)	X ₃ (% cat.)	Teor de Ésteres (% m/m)	Desvio Padrão
1	40	1:6	0,50	72,96	1,23
2	40	1:6	1,50	89,11	0,98
3	40	1:10	0,50	79,21	1,05
4	40	1:10	1,50	94,74	0,87
5	60	1:6	0,50	74,90	1,12
6	60	1:6	1,50	76,22	0,95
7	60	1:10	0,50	92,56	0,78
8	60	1:10	1,50	86,67	0,82
9	33,18	1:8	1,00	88,49	1,34
10	66,82	1:8	1,00	85,00	0,91
11	50	1:5,5	1,00	85,25	1,18
12	50	1:14,5	1,00	97,50	0,76
13	50	1:8	0,16	66,91	1,45
14	50	1:8	1,82	79,91	0,89
15	50	1:8	1,00	93,12	0,93
16	50	1:8	1,00	90,45	0,88
17	50	1:8	1,00	84,49	0,96

Os resultados indicam que o teor de ésteres variou de 66,91% (Ensaio 13: 50 °C, razão molar 1:8, 0,16% de catalisador) a 97,50% (Ensaio 12: 50 °C, razão molar 1:14,5, 1,00% de catalisador), evidenciando a forte influência das variáveis operacionais sobre a conversão na rota metílica.

O valor máximo de 97,50% atende plenamente à especificação estabelecida pela Resolução ANP nº 920/2023 (ANP, 2023), que exige teor mínimo de 96,5% (m/m) para

biodiesel B100, confirmando a viabilidade técnica do processo sob condições operacionais adequadas. Observa-se que 9 dos 17 ensaios apresentaram teores de ésteres superiores a 90%, enquanto apenas um ensaio superou o limite normativo de 96,5%, indicando que, embora a rota metílica seja capaz de produzir biodiesel em conformidade com a legislação vigente, essa condição ocorre em uma janela operacional relativamente restrita, especialmente associada a razões molares elevadas e concentrações intermediárias de catalisador (LI et al., 2022; ELOUAHED et al., 2024).

Os ensaios realizados no ponto central (Ensaio 15, 16 e 17), conduzidos a 50 °C, razão molar 1:8 e 1,00% de catalisador, apresentaram teores de ésteres de 93,12%, 90,45% e 84,49%, respectivamente. A dispersão observada entre essas repetições resulta em variabilidade experimental elevada, indicando sensibilidade do sistema às condições operacionais e possível influência de fatores não controlados, como heterogeneidade do ORF, efeitos de mistura ou limitações cinéticas locais (AMUNE et al., 2022; AISIEN et al., 2023).

Os baixos teores observados em ensaios com baixa concentração de catalisador (Ensaio 13, 0,16%) confirmam que a quantidade de catalisador é um fator crítico para o avanço da transesterificação (URETE et al., 2023; BAI et al., 2022), enquanto o aumento excessivo dessa variável (Ensaio 14, 1,82%) não resultou em melhoria proporcional do teor de ésteres, sugerindo a existência de um ótimo operacional (MWENGE et al., 2025; ERCHAMO et al., 2021).

3.3.3 Modelagem Estatística e Análise de Variância da Rota Metílica

A modelagem estatística da rota metílica foi conduzida a partir dos resultados experimentais obtidos no planejamento composto central rotacional (DCCR 2³), tendo como variável resposta a conversão em ésteres metílicos (FAME, % m/m), determinada por cromatografia gasosa conforme a norma ABNT NBR 15764:2015. O objetivo desta etapa foi avaliar quantitativamente os efeitos das variáveis operacionais, bem como verificar a adequação estatística, a robustez e a capacidade preditiva dos modelos ajustados (MONTGOMERY, 2017; MYERS et al., 2016), assegurando coerência entre o tratamento estatístico e os fenômenos físico-químicos do processo.

3.3.3.1 Ajuste inicial do modelo completo e análise exploratória

Inicialmente, foi ajustado um modelo polinomial de segunda ordem completo, contemplando os efeitos lineares, quadráticos e de interação entre as variáveis independentes: temperatura de reação (X_1), razão molar óleo:metanol (X_2) e concentração de catalisador KOH (X_3). A ANOVA completa do modelo inicial, incluindo todos os termos do DCCR, é apresentada no Apêndice I (Tabela AI3).

A análise exploratória dos efeitos foi conduzida por meio do diagrama de Pareto dos efeitos padronizados, também apresentado no Apêndice I (Figura AI1), o qual permitiu identificar visualmente os termos com maior contribuição para a variabilidade da conversão em FAME e orientar a seleção dos termos para o modelo reduzido (MONTGOMERY, 2017; BEZERRA et al., 2008). Essa abordagem segue a prática recomendada em estudos de otimização por metodologia de superfície de resposta (MOYO et al., 2021; MYERS et al., 2016), especialmente em sistemas com elevada variabilidade experimental, como óleos residuais de fritura.

A análise dos efeitos padronizados evidencia que a concentração de catalisador (%) exerce o efeito mais significativo sobre a resposta, com destaque para o termo quadrático, indicando a existência de um ponto ótimo operacional. Esse comportamento reflete o equilíbrio entre o aumento da velocidade de reação e a intensificação de reações secundárias, como a saponificação, em concentrações elevadas.

Com base nos valores de p obtidos na ANOVA completa e nos efeitos destacados no diagrama de Pareto, os termos estatisticamente não significativos ao nível de confiança de 90% ($p < 0,10$) foram progressivamente removidos (MONTGOMERY, 2017; BEZERRA et al., 2008), resultando em um modelo estatístico reduzido, mais parcimonioso e com maior capacidade interpretativa.

3.3.3.2 Modelo reduzido e análise de variância

O modelo reduzido final incluiu os efeitos lineares da razão molar óleo:metanol (X_2) e da concentração de catalisador (X_3), o efeito quadrático da concentração de catalisador (X_3^2) e a interação entre temperatura e catalisador (X_1X_3). A Tabela 3.6 apresenta a análise de variância (ANOVA) do modelo estatístico reduzido ajustado para a rota metflica,

evidenciando a significância global da regressão e a ausência de falta de ajuste ao nível de confiança de 90%.

Tabela 3.6 – Análise de variância do modelo estatístico reduzido ajustado para a conversão em FAME (%).

Fonte de Variação	^b SQ	^c GL	^d QM	^e F _{calc}	^f F _{tab.}
<i>Regressão</i>	1019.5150	4	254.8788	24.67	F _{4; 12; 0.1} = 5.41
<i>Resíduo</i>	123.9994	12	10.3333		
<i>Falta de ajuste</i>	84.957	10	8.4957	0.44	F _{10; 2; 0.1} = 99.4
<i>Erro Puro</i>	39.042	2	19.5212		
<i>Total</i>	1143.514	16			
^a R ² ajustado (%)	89.16				

^aR² = % de variação explicada, ^bSQ = Soma dos Quadrados, ^cGL = Grau de liberdade, ^dQM = Quadrado Médio, ^eF_{calc.} = Valor de F calculado, ^fF_{tab.} = Valor de F tabelado.

A análise de variância indica que o modelo é estatisticamente significativo ($p < 0,10$), não apresentando evidência de falta de ajuste, o que confirma sua adequação para fins preditivos dentro da região experimental estudada. O coeficiente de determinação ($R^2 \approx 0,892$) evidencia elevada capacidade do modelo em descrever a variabilidade dos dados experimentais, indicando boa concordância entre os valores observados e preditos.

O modelo estatístico reduzido ajustado para a rota metflica, expresso em termos de variáveis codificadas, é dado pela Equação (3.7).

$$FAME (\%) = 89,07 + 4,44x_2 + 3,59x_3 - 5,62x_3^2 - 4,53x_1x_2 \quad \text{Eq. 3.7}$$

Os coeficientes de regressão, erros padrão, valores de t, valores de p e intervalos de confiança a 90% associados a esse modelo encontram-se apresentados no Apêndice I (Tabela AI4). A análise de variância do modelo reduzido indica que a regressão é estatisticamente significativa, com coeficiente de determinação $R^2 = 0,892$ (MOUFTAH, 2022; MWENGE et al., 2025) e coeficiente de determinação ajustado $R^2_{aj} = 0,855$, evidenciando que aproximadamente 89% da variabilidade experimental da conversão em FAME é explicada pelo modelo. O teste de falta de ajuste (lack of fit) não foi significativo ($p = 0,849$), demonstrando que o modelo reduzido representa adequadamente os dados experimentais dentro do domínio investigado, sem evidências de curvatura não modelada.

3.3.3.3 *Interpretação físico-química dos termos selecionados*

A estrutura final do modelo reduzido revela tendências coerentes com os mecanismos físico-químicos da transesterificação alcalina. O efeito linear positivo da razão molar óleo:metanol confirma o deslocamento do equilíbrio das reações reversíveis em direção à formação de ésteres, além da melhoria da miscibilidade inicial entre as fases reagentes.

A concentração de catalisador apresenta comportamento não linear, evidenciado pelo termo quadrático negativo estatisticamente significativo, indicando a existência de uma concentração ótima de KOH. Em concentrações elevadas, intensificam-se reações de saponificação e fenômenos de emulsificação, comprometendo a separação de fases e reduzindo a conversão aparente em FAME.

A interação temperatura x catalisador (X_1X_3), embora apresente significância estatística marginal, foi mantida no modelo reduzido por sua plausibilidade físico-química. A temperatura influencia simultaneamente a cinética reacional, a viscosidade do meio e a intensidade de reações secundárias catalisadas por base, de modo que o efeito do catalisador sobre a conversão não é independente da temperatura de operação. A inclusão desse termo contribui para uma descrição mais realista do sistema e melhora a interpretação integrada dos efeitos operacionais.

3.3.3.4 *Considerações finais sobre a modelagem da rota metílica*

A abordagem adotada, baseada na análise do modelo completo, no uso do diagrama de Pareto e na posterior redução estatística, permitiu a obtenção de um modelo matemático robusto, estatisticamente consistente e fisicamente interpretável para a rota metílica. A ausência de falta de ajuste e os elevados valores de R^2 e R^2_{aj} confirmam a adequação do modelo reduzido para a construção de superfícies de resposta, identificação de regiões ótimas de operação e análise comparativa com a rota etílica, discutida na Seção 3.3.6.

3.3.4 Superfícies de Resposta e Otimização da Rota Metílica

A partir do modelo estatístico reduzido ajustado para a rota metílica, validado por análise de variância e pela ausência de falta de ajuste, foram construídas superfícies de resposta tridimensionais e curvas de contorno bidimensionais com o objetivo de avaliar de forma integrada os efeitos simultâneos das variáveis operacionais sobre a conversão em

ésteres metílicos (FAME, %) e identificar regiões ótimas de operação dentro do domínio experimental investigado (MYERS et al, 2016). Todas as superfícies apresentadas nesta seção foram geradas exclusivamente a partir do modelo reduzido pós-Pareto, garantindo consistência entre o tratamento estatístico e a análise gráfica.

A boa concordância entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo é evidenciada pela proximidade dos pontos experimentais em relação às superfícies ajustadas (Figuras 3.2–3.4), confirmando a capacidade descritiva e preditiva do modelo para a rota metílica (MWENGE et al., 2025). Esse resultado está em consonância com os elevados valores de R^2 e R^2 ajustado e com a inexistência de falta de ajuste identificada na ANOVA.

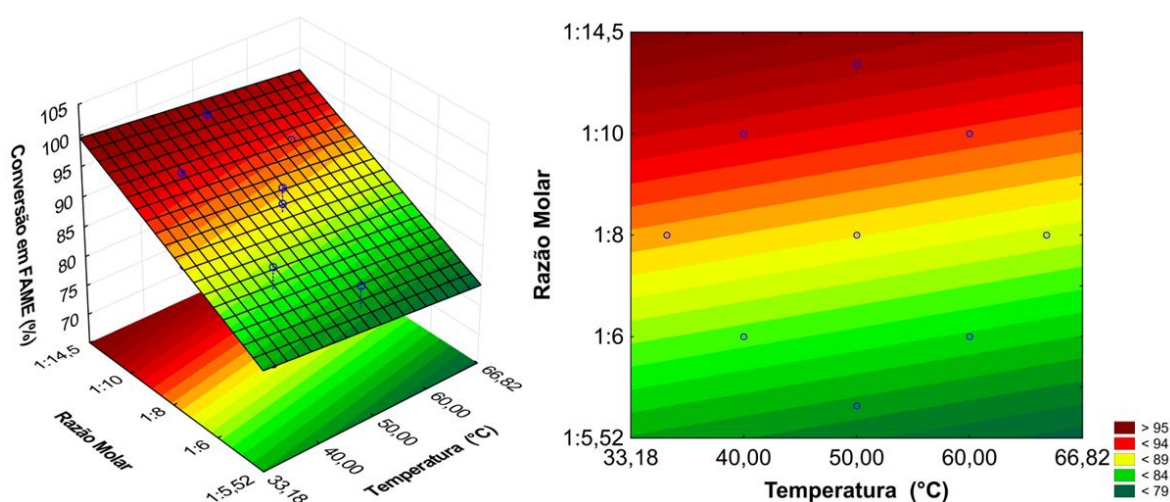


Figura 3.2 – Superfície de resposta tridimensional da conversão em ésteres metílicos (% m/m) em função da temperatura e da razão molar óleo:metanol, para concentração fixa de catalisador no ponto central.

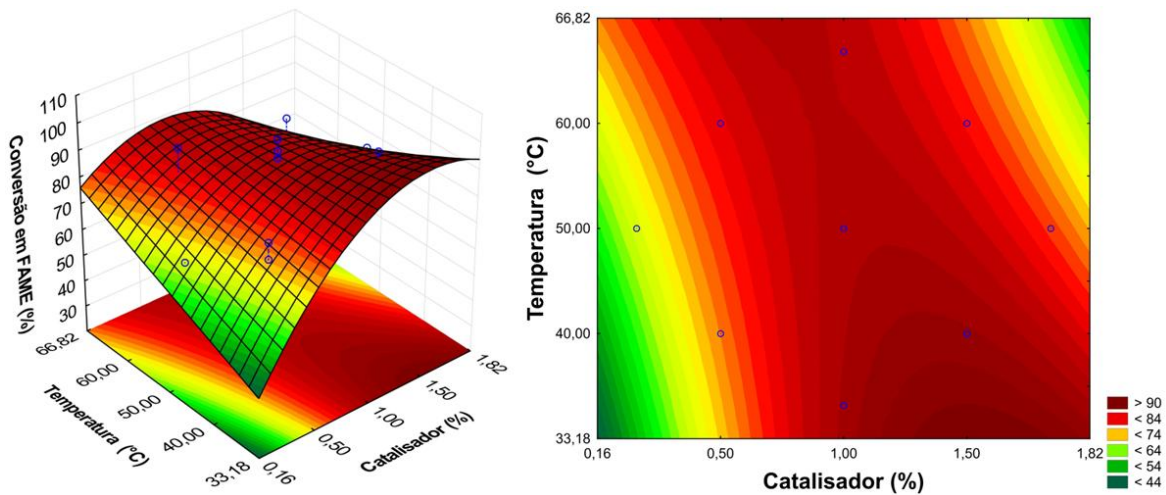


Figura 3.3 – Superfície de resposta tridimensional da conversão em ésteres metílicos (% m/m) em função da temperatura e catalisador, para razão molar óleo:metanol fixa no ponto central.

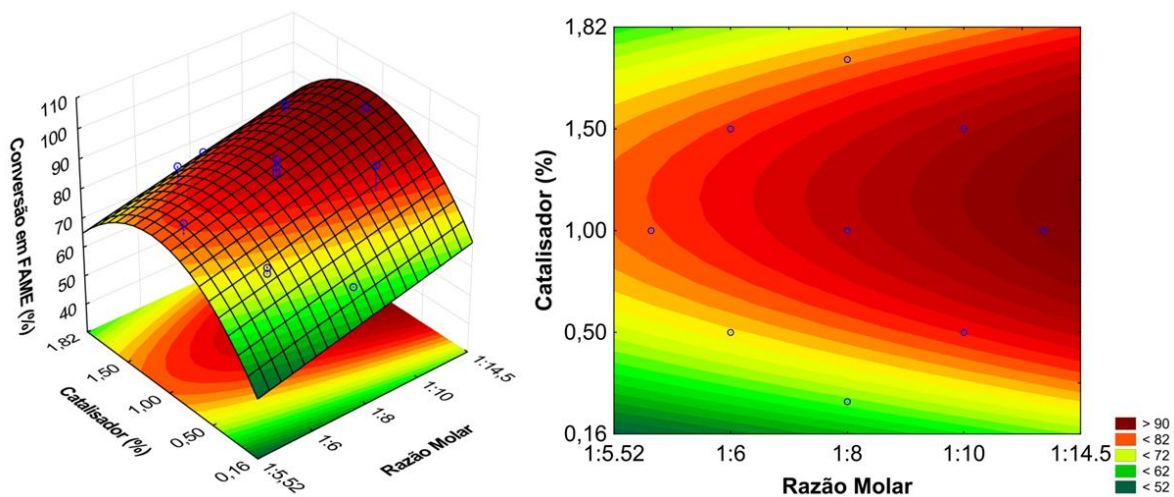


Figura 3.4 – Superfície de resposta tridimensional da conversão em ésteres metílicos (% m/m) em função do catalisador e da razão molar óleo:metanol, para temperatura fixa de no ponto central.

3.3.4.1 Efeito combinado da temperatura e da razão molar óleo:metanol

A superfície de resposta que relaciona a temperatura de reação e a razão molar óleo:metanol, mantendo-se a concentração de catalisador no nível central, é apresentada na Figura 3.2, juntamente com sua respectiva curva de contorno. Observa-se aumento

consistente da conversão em FAME com o incremento da razão molar óleo:metanol, evidenciando o papel dominante dessa variável no processo de transesterificação.

Esse comportamento está diretamente associado ao deslocamento do equilíbrio das reações reversíveis em direção à formação de ésteres, conforme o princípio de Le Chatelier, além de melhorias na miscibilidade entre as fases reagentes (McGUFF et al., 2024). O efeito da temperatura, por sua vez, apresenta inclinação menos acentuada quando comparado ao da razão molar, indicando que, dentro da faixa estudada, a conversão é relativamente pouco sensível a variações térmicas quando há excesso adequado de metanol.

As curvas de contorno associadas exibem linhas aproximadamente paralelas, indicando baixa interação entre temperatura e razão molar, em concordância com a ausência desse termo no modelo estatístico reduzido (MONTGOMERY 2017). Regiões de conversão superiores a 96,5% m/m, valor mínimo estabelecido pela regulamentação brasileira para biodiesel, concentram-se principalmente em razões molares mais elevadas, ao longo de praticamente toda a faixa de temperatura investigada, evidenciando robustez operacional nessas condições.

3.3.4.2 Efeito combinado da temperatura e da concentração de catalisador

A superfície de resposta que relaciona temperatura e concentração de catalisador é apresentada na Figura 3.3. Diferentemente do observado para a razão molar, esse sistema apresenta comportamento marcadamente não linear, coerente com a presença do termo quadrático do catalisador e da interação temperatura \times catalisador no modelo reduzido.

Observa-se que o aumento da concentração de catalisador promove elevação da conversão em FAME até uma faixa intermediária, a partir da qual ocorre redução progressiva da conversão. Esse comportamento reflete o balanço entre o aumento da taxa cinética da transesterificação promovido pela base e a intensificação de reações secundárias indesejáveis, como saponificação e formação de emulsões, que dificultam a separação de fases e reduzem a conversão aparente em ésteres (ELOUAHED et al., 2024).

A influência da temperatura modula esse comportamento, indicando que o efeito do catalisador não é independente da condição térmica. Em temperaturas mais elevadas, tanto a reação principal quanto as reações paralelas catalisadas por base são intensificadas, o que explica a presença da interação temperatura \times catalisador no modelo reduzido

(AKHLAGHIAN et al., 2023). As curvas de contorno associadas evidenciam a existência de uma janela operacional ótima, caracterizada por concentrações intermediárias de catalisador e temperaturas moderadas, nas quais são alcançados elevados níveis de conversão em FAME.

3.3.4.3 Efeito combinado da razão molar óleo:metanol e da concentração de catalisador

A superfície de resposta que relaciona a razão molar óleo:metanol e a concentração de catalisador, mantendo-se a temperatura constante, é apresentada na Figura 3.4, com sua respectiva curva de contorno. Observa-se que o aumento da razão molar promove elevação consistente da conversão em FAME, mesmo diante de variações na concentração de catalisador, reforçando o caráter governante dessa variável.

Entretanto, o efeito quadrático do catalisador é claramente observado, com uma faixa intermediária associada aos maiores valores de conversão. Em concentrações muito baixas de catalisador, a conversão é limitada por restrições cinéticas, enquanto em concentrações elevadas ocorre queda de desempenho, atribuída à intensificação de reações secundárias e a dificuldades operacionais associadas à formação de emulsões.

As curvas de contorno indicam regiões amplas de conversão elevada, sugerindo que o sistema apresenta boa tolerância operacional quando a razão molar é suficientemente alta e a concentração de catalisador é mantida em níveis intermediários.

3.3.4.4 Otimização da rota metílica

A otimização da rota metílica foi conduzida a partir da análise integrada das superfícies de resposta, dos perfis de valores preditos e da função de desejabilidade, gerados com base no modelo estatístico reduzido validado por ANOVA. Adotou-se como critério principal de desempenho a obtenção de conversões em ésteres metílicos superiores a 96,5% m/m, conforme estabelecido pela regulamentação brasileira para biodiesel, restringindo-se a análise ao domínio experimental do planejamento composto central rotacional.

A aplicação da função de desejabilidade, configurada para atribuir valor unitário ($D = 1$) a conversões iguais ou superiores a 97,5% m/m, indica que a máxima desejabilidade é alcançada em condições correspondentes aos níveis superiores da razão molar óleo:metanol, aos níveis intermediários a elevados de concentração de catalisador e a temperaturas moderadas (MYERS et al., 2016). O ponto matemático de máxima desejabilidade previsto

pelo modelo apresenta conversão estimada de aproximadamente 98,1% em FAME, com desejabilidade unitária ($D = 1$), sendo esse resultado utilizado como referência estatística, e não como condição operacional única.

A análise dos perfis de valores preditos (Figura AI2, Apêndice I) evidencia que razões molares óleo:metanol elevadas, correspondentes à faixa aproximada de 1:10 a 1:14,5, promovem aumento monotônico da conversão e ampliam a robustez do processo frente a variações das demais variáveis. Do ponto de vista da engenharia de processo, esse comportamento reflete o deslocamento do equilíbrio reacional em favor da formação de ésteres, embora implique maior demanda por recuperação de metanol e potenciais impactos nas etapas de separação e purificação.

No que se refere à concentração de catalisador, os perfis de desejabilidade e as superfícies de resposta indicam comportamento não linear, com faixa ótima intermediária, situada aproximadamente entre 0,8 e 1,5% m/m, na qual são observados elevados valores de conversão e desejabilidade próxima da unidade. Em concentrações inferiores, a conversão é limitada por restrições cinéticas, enquanto em concentrações mais elevadas intensificam-se reações secundárias indesejáveis, como saponificação e formação de emulsões, que comprometem a separação de fases e aumentam a complexidade do downstream.

A temperatura exerce papel modulador no desempenho do processo, conforme evidenciado pelos perfis de valores preditos e pela interação temperatura \times catalisador retida no modelo reduzido. Observa-se que temperaturas moderadas, aproximadamente na faixa de 40 a 60 °C, são suficientes para promover adequada cinética reacional e redução da viscosidade do meio, sem intensificar excessivamente reações paralelas. Em temperaturas mais elevadas, os perfis indicam redução gradual da conversão e da desejabilidade, reforçando que a maximização do desempenho não ocorre nos limites superiores do domínio térmico.

Embora não tenham sido realizados ensaios experimentais adicionais de validação na região ótima, a confiabilidade do modelo reduzido para fins de otimização é sustentada pela análise dos valores observados, preditos e dos resíduos associados aos ensaios do planejamento experimental (Tabela AI5, Apêndice I). Os resíduos não apresentam viés sistemático e concentram-se principalmente em ensaios de baixa conversão, comportamento esperado em modelos de superfície de resposta, enquanto na região de elevada conversão, de

maior interesse normativo e operacional, os valores preditos acompanham adequadamente os resultados experimentais.

Dessa forma, a otimização da rota metálica é mais adequadamente descrita como a definição de uma janela operacional robusta, caracterizada por razões molares elevadas ($\approx 1:10-1:14,5$), concentrações intermediárias de catalisador ($\approx 0,8-1,5\%$ m/m) e temperaturas moderadas ($\approx 40-60$ °C). Essa abordagem concilia desempenho, previsibilidade estatística e viabilidade de engenharia de processo, fornecendo base consistente para a comparação com a rota etílica apresentada na seção subsequente.

3.3.5 Análise de Resíduos da Rota Metálica

A adequação estatística do modelo ajustado para a rota metálica foi avaliada por meio da análise dos resíduos, procedimento fundamental para verificar o atendimento às premissas da análise de variância e a validade do modelo de regressão obtido após a aplicação do critério de significância estatística (MONTGOMERY 2017).

A Figura 3.5 apresenta o gráfico de resíduos em função dos valores ajustados pelo modelo reduzido. Observa-se que os resíduos se distribuem de forma aleatória em torno da linha de valor zero, sem a presença de padrões sistemáticos, tendências monotônicas ou estruturas em forma de funil. Esse comportamento indica a ausência de heterocedasticidade e sugere que a variância dos erros pode ser considerada aproximadamente constante ao longo de toda a faixa experimental investigada (KUTNER 2005).

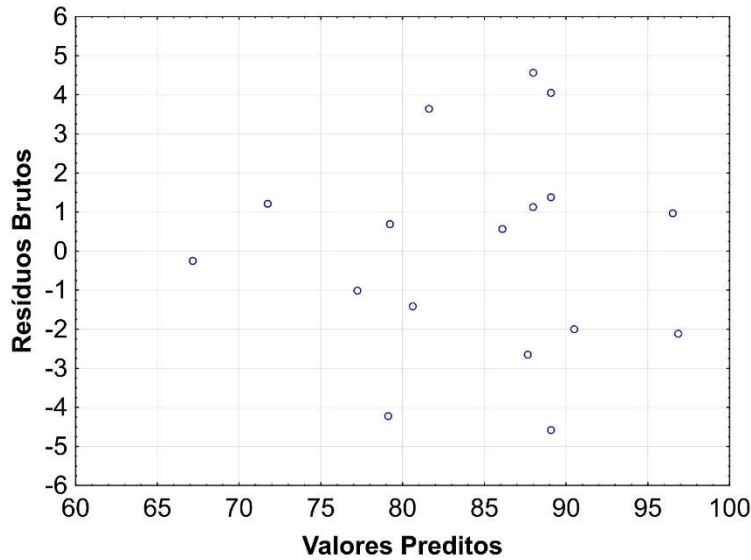


Figura 3.5 – Gráfico de resíduos em função dos valores ajustados pelo modelo reduzido para a rota metálica, obtido a partir do planejamento composto central rotacional (DCCR 2³).

Adicionalmente, a Figura 3.6 apresenta o gráfico de probabilidade normal (Q–Q plot) dos resíduos. Nota-se que os pontos experimentais se alinham de forma satisfatória em torno da reta teórica de normalidade, com desvios apenas marginais nas extremidades, comportamento típico de sistemas experimentais reais e compatível com a suposição de normalidade dos resíduos (DRAPER, 1998). Não foram observados outliers severos ou desvios estruturais que comprometessem a validade do ajuste estatístico.

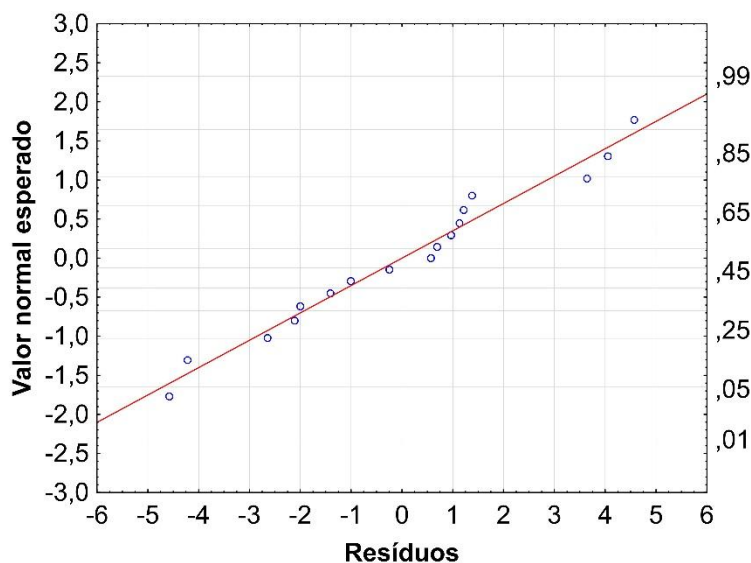


Figura 3.6 – Gráfico de probabilidade normal (Q–Q plot) dos resíduos do modelo reduzido para a rota metílica, utilizado para verificação da hipótese de normalidade dos erros.

A análise conjunta desses gráficos confirma que as principais hipóteses associadas à aplicação da ANOVA, independência, homocedasticidade e normalidade dos resíduos, são atendidas para a rota metílica. Esses resultados corroboram a significância estatística do modelo reduzido apresentado na Seção 3.3.3 e sustentam a interpretação dos efeitos dos fatores operacionais sobre o teor total de ésteres metílicos.

Assim, a análise de resíduos reforça a robustez estatística do modelo ajustado para a rota metílica, validando seu uso para fins de interpretação dos fenômenos de processo e para a construção das superfícies de resposta discutidas na Seção 3.3.4, dentro do domínio experimental estudado.

3.3.6 Resultados Experimentais da Rota Etílica

Conforme apresentado na Tabela 3.7, os resultados experimentais da rota etílica evidenciam que o teor total de ésteres variou de 1,40% m/m (Ensaio 14: temperatura de 50 °C, razão molar 1:10 e concentração de catalisador de 1,82%) a 99,33% m/m (Ensaio 12: temperatura de 50 °C, razão molar 1:14,5 e concentração de catalisador de 1,00%). Essa amplitude de variação é substancialmente maior do que a observada para a rota metílica,

indicando maior sensibilidade do sistema etanólico às condições operacionais (DANANE et al., 2022).

Tabela 3.7 – Matriz experimental e resultados de teor de ésteres para a rota etílica.

Ensaio	X ₁ (°C)	X ₂ (razão)	X ₃ (% cat.)	Teor de Ésteres (% m/m)	Desvio Padrão
1	40	1:6	0,50	75,47	3,45
2	60	1:6	0,50	87,19	2,89
3	40	1:10	0,50	35,78	2,56
4	60	1:10	0,50	94,29	2,12
5	40	1:6	1,50	60,24	3,12
6	60	1:6	1,50	94,00	2,67
7	40	1:10	1,50	79,19	2,34
8	60	1:10	1,50	99,19	1,98
9	33	1:8	1,00	96,39	3,23
10	67	1:8	1,00	96,15	2,45
11	50	1:5,5	1,00	73,09	3,01
12	50	1:14,5	1,00	99,33	1,56
13	50	1:8	0,16	13,31	3,67
14	50	1:8	1,82	1,40	2,23
15	50	1:8	1,00	78,61	2,78
16	50	1:8	1,00	72,62	2,54
17	50	1:8	1,00	84,40	2,89

O teor máximo de ésteres de 99,33% m/m, obtido no Ensaio 12 (Tabela 3.7), é superior ao valor máximo alcançado pela rota metílica (97,50% m/m), atendendo plenamente à especificação normativa mínima de 96,5% m/m e demonstrando que a rota etílica é capaz de produzir biodiesel de elevada qualidade sob condições adequadas. No entanto, conforme se observa na Tabela 3.7, apenas 6 dos 17 ensaios apresentaram teores de ésteres superiores a 90% m/m, e apenas 4 ensaios resultaram em teores superiores a 95% m/m, indicando que a rota etílica apresenta uma janela operacional mais restrita quando comparada à rota metílica (LI et al., 2022).

De forma crítica, as três repetições realizadas no ponto central do planejamento experimental (Ensaio 15, 16 e 17, Tabela 3.7), conduzidas a 50 °C, razão molar 1:10 e concentração de catalisador de 1,00%, resultaram em teores de ésteres de 78,61%, 72,62% e

84,40% m/m, respectivamente. Esses valores correspondem a uma média de $78,54 \pm 5,89\%$ m/m, com coeficiente de variação de 7,50%, significativamente superior ao observado para a rota metálica, evidenciando menor reprodutibilidade experimental da rota etílica mesmo sob condições operacionais idênticas (AMUNE et al., 2022).

Adicionalmente, os desvios padrão associados aos ensaios individuais da rota etílica, apresentados na Tabela 3.7, variaram de 1,56% a 3,67%, valores consistentemente superiores aos observados para a rota metálica. Esse comportamento reflete maior dispersão experimental e está associado às dificuldades operacionais inerentes à transesterificação etanólica, particularmente aquelas relacionadas à separação de fases e à purificação do biodiesel etílico (McGUFF et al., 2024).

3.3.7 Modelagem Estatística e Análise de Variância da Rota Etílica

3.3.7.1 Ajuste do modelo e análise de variância reduzida

A modelagem estatística da conversão em ésteres etílicos (FAEE, % m/m) foi conduzida a partir dos resultados experimentais do planejamento composto central rotacional (DCCR 2³). Inicialmente, o modelo quadrático completo foi ajustado e avaliado por análise de variância (MONTGOMERY 2017). A ANOVA global do modelo completo, o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados e a tabela completa dos coeficientes de regressão são apresentados no Apêndice I (Tabela AI6, Figura AI1 e Tabela AI7).

Com base nos efeitos estatisticamente significativos identificados no gráfico de Pareto (Figura AI1, Apêndice I), foi ajustado um modelo quadrático reduzido, cuja análise de variância é apresentada na Tabela 3.8. O modelo reduzido apresentou coeficiente de determinação $R^2 = 0,76797$ e coeficiente de determinação ajustado $R^2_{ajust.} = 0,66251$, indicando que aproximadamente 76,8% da variabilidade experimental da conversão em FAEE é explicada pelos termos retidos no modelo (MOUFTAH 2022). A partir dos efeitos padronizados observados na Figura AI1 (Apêndice I), a análise desses efeitos evidencia que a concentração de catalisador (%) exerce o maior impacto sobre a resposta, com destaque para o termo quadrático, indicando a presença de um ponto ótimo operacional. Esse comportamento reflete o equilíbrio entre o aumento da velocidade de reação e a ocorrência de reações secundárias, como a saponificação, em concentrações elevadas de catalisador.

Tabela 3.8 – Análise de variância (ANOVA) do modelo quadrático reduzido ajustado para a conversão em ésteres etílicos (FAEE, % m/m) na rota etílica do planejamento DCCR 2³.

Fonte de Variação	^b SQ	^c GL	^d QM	^e F _{calc}	^f F _{tab.}
Regressão	10752,7138	5	2150,5428	7,28	F _{5; 11; 0,1} = 5,32
Resíduo	3248,7025	11	295,3366		
Falta de ajuste	3179,31	9	353,257	10,18	F _{9; 2; 0,1} = 99,39
Erro Puro	69,39	2	34,695		
Total	14001,42	16			
^a R ² ajustado (%)	76,80				

^aR² = % de variação explicada, ^bSQ = Soma dos Quadrados, ^cGL = Grau de liberdade, ^dQM = Quadrado Médio, ^eF_{calc.} = Valor de F calculado, ^fF_{tab.} = Valor de F tabelado.

Para a rota etílica, embora o modelo também seja significativo ($p < 0,10$), observa-se menor coeficiente de determinação ($R^2 \approx 0,768$), indicando maior dispersão dos dados experimentais e menor capacidade preditiva em comparação à rota metílica.

O teste F confirmou a significância estatística do modelo reduzido ao nível de confiança de 90%, demonstrando que o conjunto de termos selecionados descreve de forma consistente as tendências globais do processo dentro do domínio experimental investigado. O teste de falta de ajuste apresentou $p = 0,0926$, valor próximo ao limite de significância, indicando uma tendência à falta de ajuste, embora ainda não estatisticamente significativa. Esse comportamento evidencia menor robustez estatística da rota etílica quando comparada à rota metílica (AISIEN et al., 2023).

3.3.7.2 Modelo estatístico reduzido para a rota etílica

Com base nos termos estatisticamente significativos, o modelo empírico reduzido que descreve a conversão em ésteres etílicos (FAEE, % m/m), em termos de variáveis codificadas, é expresso pela Equação (3.8).

$$FAEE (\%) = 77,5239 + 9,7786x_1^2 + 6,2219x_2^2 + 7,6123x_3 - 21,6576x_3^2 + 7,0912x_1x_2 \quad \text{Eq. 3.8}$$

onde X1 representa a temperatura, X2 a razão molar óleo:etanol e X3 a concentração de catalisador, todos expressos em forma codificada. Os respectivos erros padrão, estatísticas t e intervalos de confiança associados a cada coeficiente são apresentados na Tabela AI7 (Apêndice I).

A maior variabilidade observada na rota etílica pode ser atribuída à maior miscibilidade entre etanol e glicerol, o que favorece a formação de emulsões e dificulta a separação de fases, impactando a estabilidade operacional do sistema.

3.3.7.3 *Interpretação dos coeficientes do modelo reduzido*

O coeficiente quadrático negativo associado à concentração de catalisador ($-21,6576 x_3^2$) confirma a existência de um máximo local de conversão em FAEE, acima do qual ocorre queda acentuada do teor de ésteres etílicos. Esse comportamento está diretamente relacionado à intensificação de reações de saponificação, à formação de emulsões estáveis e às dificuldades de separação de fases, fenômenos particularmente críticos na transesterificação etanólica de óleos residuais (DANANE et al., 2022).

O termo quadrático positivo da temperatura ($+9,7786 x_1^2$) indica que a conversão em FAEE é fortemente dependente da temperatura, porém de forma não linear. Esse resultado evidencia que o aumento da temperatura favorece a conversão apenas dentro de uma faixa operacional limitada, sendo consistente com o comportamento experimental observado e com a maior instabilidade de fases do sistema etanólico em condições extremas (UMAR et al., 2022).

De maneira análoga, o termo quadrático positivo da razão molar óleo:etanol ($+6,2219 x_2^2$) confirma que o excesso de etanol contribui para o deslocamento do equilíbrio da reação apenas dentro de uma janela operacional restrita, fora da qual efeitos adversos associados à miscibilidade e à emulsificação passam a dominar o comportamento do sistema.

O coeficiente linear positivo da concentração de catalisador ($+7,6123x_3$), combinado com o termo quadrático negativo correspondente, evidencia a presença de um valor ótimo de catalisador, acima do qual ocorre redução da conversão aparente. Esse comportamento é característico de sistemas alcalinos homogêneos, sendo mais pronunciado na rota etílica devido à maior afinidade do etanol com a fase glicérica.

A interação positiva entre temperatura e razão molar ($+7,0912x_1x_2$) indica que o efeito do excesso de etanol é potencializado em temperaturas mais elevadas, reforçando o caráter altamente interativo da rota etílica e explicando a forte dependência entre as variáveis observada nos resultados experimentais (AKHLAGHIAN et al., 2023).

3.3.7.4 Considerações sobre a robustez estatística do modelo

De forma integrada, a ANOVA reduzida (Tabela 3.8) e o modelo estatístico reduzido (Equação 3.8) demonstram que, embora a conversão em FAEE possa ser descrita por um modelo quadrático estatisticamente significativo, a rota etílica apresenta menor robustez estatística e menor previsibilidade operacional quando comparada à rota metílica. A tendência à falta de ajuste, aliada aos valores mais baixos de R^2 e R_{aj}^2 , reflete a maior sensibilidade do sistema etanólico às variáveis operacionais e a influência de fenômenos não explicitamente contemplados no planejamento experimental (RAZZAQ et al., 2020).

Esses resultados estão em plena concordância com a maior dispersão experimental observada na Seção 3.3.6 e fornecem sustentação estatística para a conclusão de que a rota etílica, embora capaz de atingir elevados teores de conversão sob condições ótimas, apresenta limitações relevantes em termos de estabilidade e reprodutibilidade (KESHARVANI et al., 2024).

3.3.8 Superfícies de Resposta e Otimização da Rota Etílica

A partir do modelo estatístico reduzido ajustado para a rota etílica, validado por análise de variância e pela ausência de falta de ajuste, foram construídas superfícies de resposta tridimensionais e curvas de contorno bidimensionais com o objetivo de avaliar de forma integrada os efeitos simultâneos das variáveis operacionais sobre a conversão em ésteres etílicos (FAEE, %) e identificar regiões ótimas de operação dentro do domínio experimental investigado. Todas as superfícies apresentadas nesta seção foram geradas exclusivamente a partir do modelo reduzido pós-Pareto, garantindo consistência entre o tratamento estatístico e a análise gráfica.

A boa concordância entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo é evidenciada pela proximidade dos pontos experimentais em relação às superfícies ajustadas (Figuras 3.7 – 3.9), confirmando a capacidade descritiva e preditiva do modelo para a rota etílica. Esse comportamento é coerente com os parâmetros estatísticos discutidos anteriormente e confirma a adequação do modelo reduzido para representação do comportamento do sistema dentro do domínio experimental avaliado. A geometria parabólica observada nas superfícies é diretamente associada à presença dos termos quadráticos retidos

no modelo reduzido, responsáveis pela definição de máximos locais no interior da região experimental.

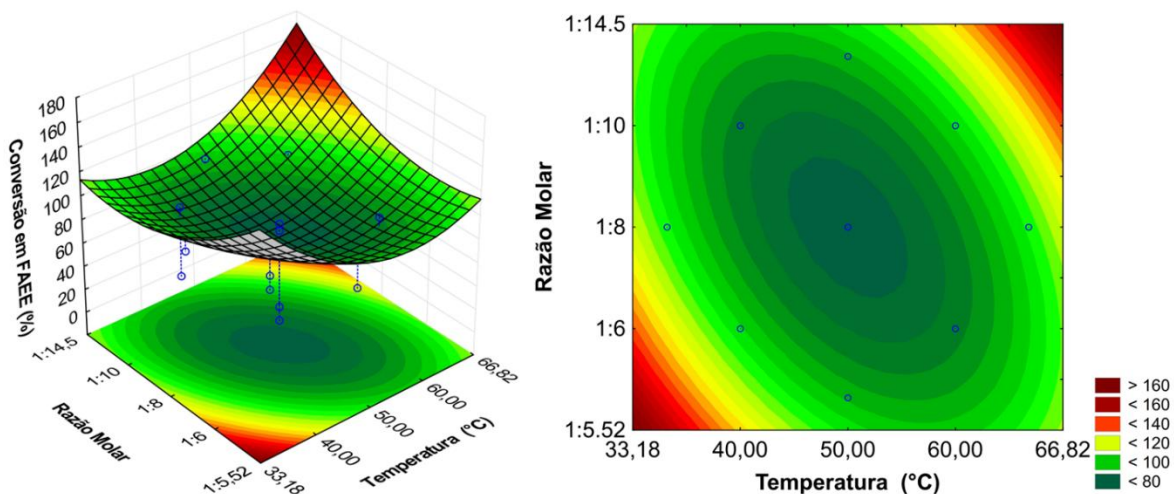


Figura 3.7 – Superfície de resposta tridimensional da conversão em ésteres etílicos (% m/m) em função da temperatura e da razão molar óleo:etanol, para concentração fixa de catalisador no ponto central.

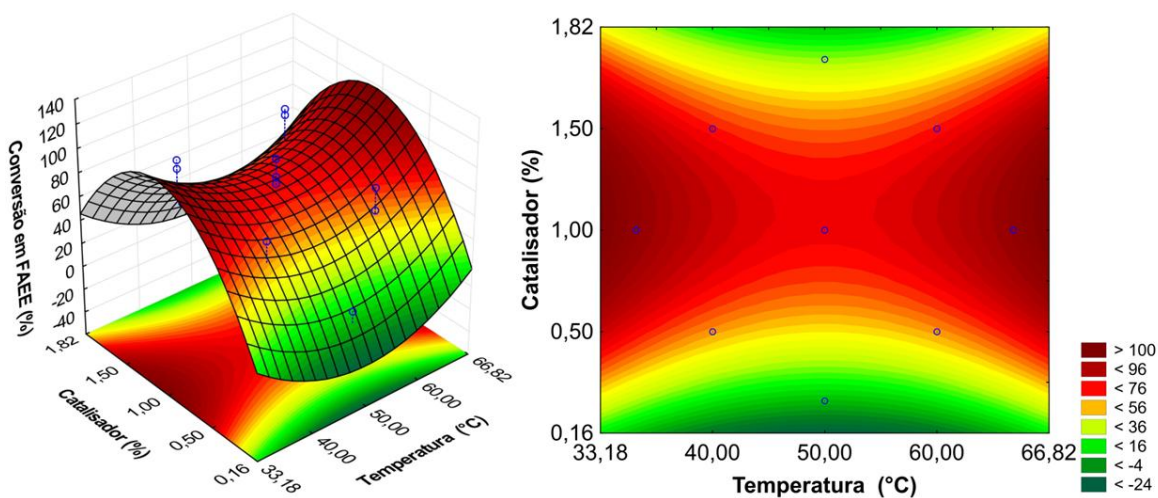


Figura 3.8 – Superfície de resposta tridimensional da conversão em ésteres etílicos (% m/m) em função da temperatura e catalisador, para razão molar óleo:etanol fixa no ponto central.

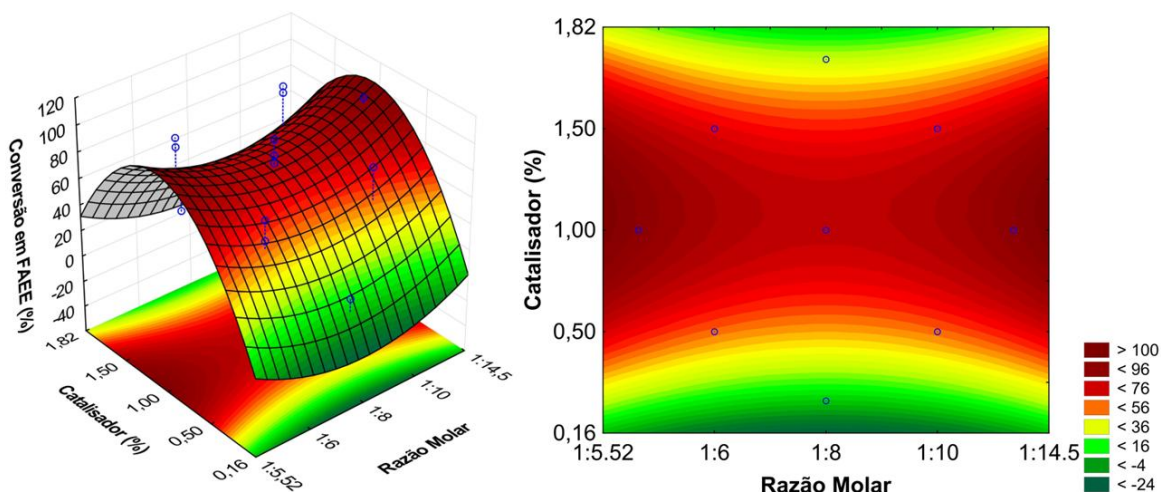


Figura 3.9 – Superfície de resposta tridimensional da conversão em ésteres etílicos (% m/m) em função do catalisador e da razão molar óleo:etanol, para temperatura fixa de no ponto central.

Observa-se que o aumento da concentração de catalisador favorece a conversão até um ponto máximo, a partir do qual ocorre redução da eficiência do processo, possivelmente devido à formação de sabões. De forma similar, o aumento da razão molar desloca o equilíbrio da reação, favorecendo a formação de ésteres, porém valores excessivos podem dificultar a separação de fases, impactando negativamente o rendimento final.

3.3.8.1 Efeito combinado da temperatura e da razão molar óleo:etanol

A superfície de resposta que relaciona a temperatura de reação e a razão molar óleo:etanol, mantendo-se a concentração de catalisador no nível central, é apresentada na Figura 3.7, juntamente com sua respectiva curva de contorno. Observa-se comportamento quadrático característico, com formação de uma região central associada aos maiores valores previstos de conversão em FAEE.

O aumento simultâneo da temperatura e da razão molar favorece inicialmente a conversão, resultado associado à melhora da cinética reacional e ao aumento da disponibilidade de álcool no meio reacional. Entretanto, o incremento da razão molar não resulta em aumento monotônico da conversão em toda a faixa estudada, sendo observada redução da resposta em condições extremas das variáveis. Esse comportamento evidencia a existência de uma região ótima intermediária, típica de sistemas descritos por modelos de

segunda ordem, na qual se estabelece o melhor compromisso entre deslocamento do equilíbrio reacional e estabilidade do meio reacional.

As curvas de contorno associadas apresentam formato elíptico, indicando a presença de interação entre temperatura e razão molar no modelo reduzido. A região central do planejamento apresenta menor gradiente de resposta, evidenciando menor sensibilidade do sistema a pequenas variações operacionais e caracterizando uma zona de operação estatisticamente robusta.

3.3.8.2 Efeito combinado da temperatura e da concentração de catalisador

A superfície de resposta que relaciona temperatura e concentração de catalisador é apresentada na Figura 3.8. Observa-se comportamento não linear pronunciado, coerente com a presença do termo quadrático do catalisador no modelo reduzido.

O aumento da concentração de catalisador promove elevação da conversão em FAEE até uma faixa intermediária, a partir da qual ocorre redução progressiva da conversão prevista. Esse comportamento reflete o balanço entre o aumento da taxa cinética da reação de transesterificação e a intensificação de fenômenos que reduzem a eficiência global do processo quando o teor de base é elevado. A temperatura exerce papel modulador nesse comportamento, influenciando simultaneamente a velocidade da reação principal e os fenômenos associados ao meio reacional, justificando a retenção da interação temperatura \times catalisador no modelo estatístico reduzido.

As curvas de contorno evidenciam a existência de uma janela operacional ótima, caracterizada por concentrações intermediárias de catalisador e temperaturas moderadas, nas quais são alcançados os maiores níveis de conversão em FAEE dentro da região experimental investigada.

3.3.8.3 Efeito combinado da razão molar óleo:etanol e da concentração de catalisador

A superfície de resposta que relaciona a razão molar óleo:etanol e a concentração de catalisador, mantendo-se a temperatura constante, é apresentada na Figura 3.9, juntamente com sua respectiva curva de contorno. Observa-se que o aumento da razão molar promove incremento da conversão até valores intermediários, a partir dos quais a resposta tende à

estabilização ou redução, evidenciando comportamento distinto daquele observado para a rota metílica (DANANE et al., 2022).

O efeito quadrático do catalisador é claramente observado, com uma faixa intermediária associada aos maiores valores de conversão. Em concentrações reduzidas, a conversão é limitada por restrições cinéticas, enquanto em concentrações elevadas ocorre redução do desempenho, associada a efeitos operacionais que dificultam a separação de fases e reduzem a conversão aparente em ésteres.

As curvas de contorno indicam regiões amplas de elevada conversão quando a razão molar e a concentração de catalisador são mantidas em níveis intermediários, indicando boa tolerância operacional dentro dessa faixa de operação. Superfícies adicionais correspondentes a essa interação são apresentadas no Anexo A, em analogia à organização adotada para a rota metílica.

3.3.8.4 Otimização da rota etílica

A otimização da rota etílica foi conduzida a partir da análise integrada das superfícies de resposta, dos perfis de valores preditos e da função de desejabilidade, todos gerados com base no modelo estatístico reduzido validado por análise de variância. Adotou-se como critério principal de desempenho a maximização da conversão em ésteres etílicos (FAEE), restringindo-se a análise ao domínio experimental do planejamento composto central rotacional, de modo a evitar extrapolações fora da região estatisticamente válida do modelo. A interpretação da região ótima foi realizada com base nas superfícies de resposta previamente apresentadas (Figuras 3.7 –3.9) e nos perfis de otimização apresentados na Figura AI4 (Apêndice I).

A aplicação da função de desejabilidade indica que a máxima desejabilidade global é atingida para condições localizadas na região superior do domínio experimental das variáveis, resultando em conversão prevista de aproximadamente 103,6 % em FAEE, com desejabilidade unitária ($D = 1$), conforme apresentado na Figura AI4 (Apêndice I). Esse valor deve ser interpretado como resultado matemático do ajuste do modelo quadrático, sendo utilizado como referência estatística para identificação da região ótima, e não como condição operacional única.

A análise dos perfis de valores preditos evidencia que a razão molar óleo:etanol exerce influência significativa sobre a resposta até uma faixa intermediária-alta, aproximadamente compreendida entre 1:9 e 1:13, na qual são observados os maiores valores de conversão e maior estabilidade da desejabilidade, conforme observado nos perfis individuais apresentados na Figura AI4 (Apêndice I). Diferentemente do comportamento observado para a rota metálica, o aumento contínuo da razão molar não resulta em incremento monotônico da conversão, sendo observada tendência de estabilização da resposta no limite superior do domínio experimental, indicando limitação associada às características físico-químicas do sistema etanólico, particularmente em relação à miscibilidade e ao equilíbrio entre as fases reacionais (McGUFF et al., 2024).

No que se refere à concentração de catalisador, os perfis de desejabilidade e as superfícies de resposta indicam comportamento claramente não linear, com região ótima ampla, incluindo níveis intermediários a superiores ($\approx 1,0 - 1,6\%$ m/m), na qual são obtidos elevados valores de conversão e desejabilidade próxima da unidade, comportamento consistente com as superfícies previamente discutidas (Figuras 3.7 –3.9). Em concentrações inferiores, a conversão é limitada pela menor disponibilidade de sítios catalíticos e pela redução da velocidade global da reação. Por outro lado, concentrações extremamente elevadas resultam em tendência de redução da resposta prevista, comportamento associado ao aumento da formação de emulsões e à intensificação de reações paralelas, que dificultam a separação de fases e reduzem a conversão aparente em ésteres.

A temperatura exerce papel modulador no desempenho do processo, conforme evidenciado pelos perfis de valores preditos e pelas superfícies de resposta (Figuras 3.7 – 3.9). Observa-se que temperaturas moderadas a elevadas, aproximadamente na faixa de 50 a 65 °C, são suficientes para promover adequada cinética reacional e redução da viscosidade do meio, favorecendo a transferência de massa entre as fases reagentes. Em temperaturas próximas ao limite superior do domínio experimental, os perfis indicam estabilização da conversão prevista, sugerindo que a maximização do desempenho não ocorre nos limites superiores do domínio térmico investigado.

Embora não tenham sido realizados ensaios experimentais adicionais de validação na região ótima, a confiabilidade do modelo reduzido para fins de otimização é sustentada pela concordância entre valores observados e preditos (Tabela AI8, Apêndice I), bem como pela

distribuição aleatória dos resíduos discutida na seção 3.3.9. Observa-se que os maiores desvios estão associados a ensaios de menor conversão, enquanto na região de elevada conversão, de maior interesse operacional, o modelo apresenta adequada capacidade preditiva.

Dessa forma, a otimização da rota etílica é mais adequadamente descrita como a definição de uma janela operacional robusta, caracterizada por razões molares óleo:etanol intermediárias a elevadas ($\approx 1:9 - 1:13$), concentrações intermediárias de catalisador ($\approx 1,0 - 1,6\%$ m/m) e temperaturas moderadas ($\approx 50 - 65$ °C). Essa abordagem concilia desempenho, estabilidade estatística e viabilidade de engenharia de processo, permitindo operação em região de elevada conversão com menor sensibilidade a variações operacionais e fornecendo base consistente para a comparação direta com a rota metílica apresentada na seção subsequente.

Os resultados estatísticos completos, incluindo tabelas detalhadas de ANOVA, coeficientes de regressão, diagramas de Pareto e valores individuais de resíduos, encontram-se apresentados no Apêndice I, garantindo a rastreabilidade dos dados e a reprodutibilidade da análise.”

3.3.9 Análise de Resíduos da Rota Etílica

A análise de resíduos do modelo estatístico ajustado para a rota etílica foi conduzida com o objetivo de avaliar a adequação do modelo empírico obtido via planejamento composto central rotacional (DCCR 2³), bem como verificar o atendimento às premissas fundamentais da análise de regressão, nomeadamente: normalidade dos resíduos, homocedasticidade, independência e ausência de padrões sistemáticos associados aos valores preditos.

Para essa finalidade, foram analisados:

- (i) a distribuição dos resíduos em função dos valores preditos do teor de ésteres etílicos (% m/m);
- (ii) o gráfico de probabilidade normal dos resíduos; e
- (iii) a magnitude e dispersão dos resíduos individuais associados a cada ensaio experimental.

O gráfico de resíduos brutos em função dos valores preditos do teor de ésteres etílicos é apresentado na Figura 3.10. Observa-se que os resíduos estão distribuídos de forma relativamente aleatória ao longo da faixa de valores preditos, sem a presença de tendência linear ou curvilínea bem definida, o que indica que o modelo não apresenta viés sistemático em regiões específicas do domínio experimental.

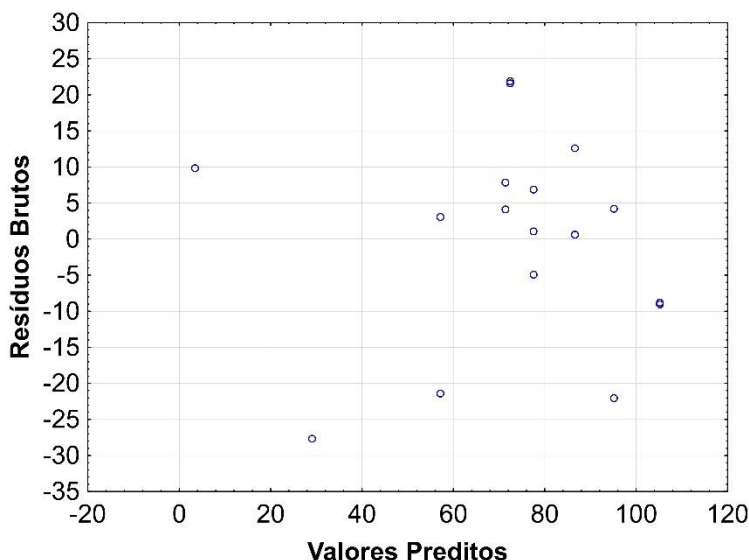


Figura 3.10 – Gráfico de resíduos em função dos valores ajustados pelo modelo reduzido para a rota etílica, obtido a partir do planejamento composto central rotacional (DCCR 2³).

Entretanto, diferentemente do observado para a rota metílica (Seção 3.3.5), nota-se uma dispersão residual significativamente mais elevada, especialmente em experimentos associados a valores experimentais baixos de teor de ésteres (BAJWA et al., 2024). Em particular, destacam-se ensaios com resíduos negativos de grande magnitude, associados a condições operacionais nas quais a conversão foi muito inferior àquela prevista pelo modelo.

Esse comportamento é coerente com a maior sensibilidade operacional da rota etílica, previamente discutida na Seção 3.3.7, e está diretamente relacionado às limitações físico-químicas do sistema etílico, tais como maior propensão à formação de emulsões, maior sensibilidade à umidade residual e comportamento de fases mais complexo durante a transesterificação (DANANE et al., 2022).

Importa ressaltar que, apesar da maior dispersão, não se observa padrão de funil (heterocedasticidade clássica) claramente definido, o que indica que a variância residual não cresce de forma monotônica com o valor predito. Ainda assim, a amplitude dos resíduos confirma que a rota etílica apresenta menor previsibilidade operacional quando comparada à rota metílica.

A Tabela AI8 (Apêndice I) de valores observados, preditos e resíduos evidencia que alguns ensaios apresentam desvios relativos elevados, especialmente aqueles com valores experimentais de teor de ésteres muito baixos. Em tais situações, o erro relativo é matematicamente amplificado, uma vez que pequenas diferenças absolutas resultam em grandes percentuais de desvio quando o denominador se aproxima de zero.

Esse efeito explica a presença de resíduos extremos observados em determinados pontos experimentais, sem que isso implique, necessariamente, inadequação estrutural do modelo. Trata-se de uma limitação inerente à modelagem empírica de sistemas altamente sensíveis, nos quais pequenas variações nas condições operacionais podem resultar em colapsos de conversão, fenômeno amplamente reportado na literatura para a etanólise alcalina de óleos residuais.

Assim, os resíduos elevados associados a esses ensaios refletem instabilidade experimental real do processo, e não falhas matemáticas do modelo ajustado (AMUNE et al., 2022).

A normalidade dos resíduos foi avaliada por meio do gráfico de probabilidade normal apresentado na Figura 3.11. Observa-se que a maioria dos pontos experimentais se distribui de forma aproximadamente linear em torno da reta de referência, indicando que a hipótese de normalidade dos resíduos é globalmente atendida.

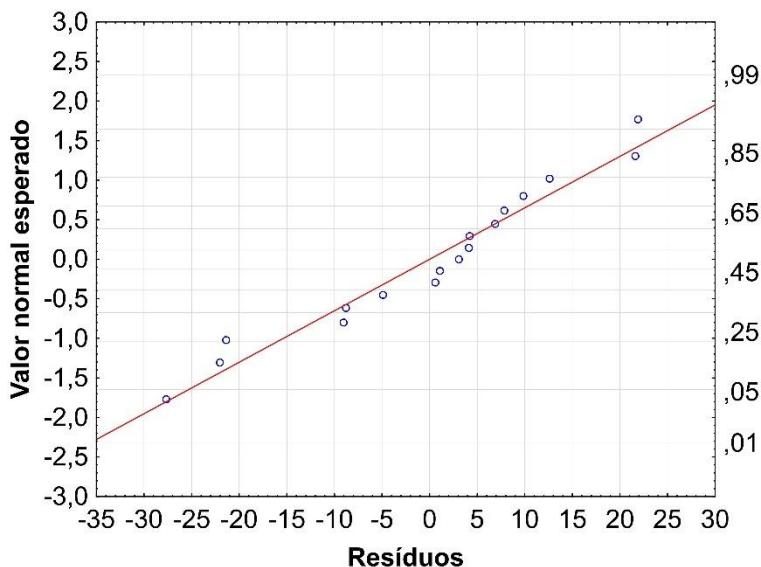


Figura 3.11 – Gráfico de probabilidade normal (Q–Q plot) dos resíduos do modelo reduzido para a rota etflica, utilizado para verificação da hipótese de normalidade dos erros.

Desvios mais pronunciados são observados nas extremidades da distribuição, especialmente associados aos resíduos de maior magnitude. Esse comportamento é consistente com a presença de alguns ensaios extremos, já discutidos anteriormente, e não compromete a validade global do modelo, uma vez que a maior parte dos resíduos permanece dentro de limites estatisticamente aceitáveis.

Cabe destacar que comportamento semelhante foi observado na análise de resíduos da rota metflica, embora com menor intensidade, reforçando que a rota etflica apresenta maior variabilidade experimental intrínseca, conforme evidenciado também pelos valores mais elevados de erro médio e dispersão experimental.

De forma integrada, a análise de resíduos confirma que o modelo estatístico ajustado para a rota etflica é estatisticamente válido e adequado para fins descritivos e comparativos, atendendo às principais premissas da análise de regressão. Contudo, quando comparado ao modelo da rota metflica, evidencia-se de forma clara a menor robustez e previsibilidade operacional do sistema etflico.

Essa conclusão é plenamente consistente com os resultados da análise de variância (Seção 3.3.7), com as superfícies de resposta obtidas (Seção 3.3.8) e com a discussão mecanística apresentada ao longo do capítulo, reforçando que a rota etflica, embora

tecnicamente viável, é mais sensível a perturbações operacionais e apresenta maior dispersão experimental.

Assim, a análise residual complementa e consolida a interpretação estatística do processo, fornecendo suporte quantitativo adicional para a comparação crítica entre as rotas metílica e etílica, desenvolvida na Seção 3.3.9.

3.3.10 Comparação Quantitativa entre Rotas Metílica e Etílica

A comparação quantitativa entre as rotas metílica e etílica de transesterificação alcalina do ORF, sintetizada na Tabela 3.9, evidencia diferenças marcantes não apenas em termos de desempenho máximo, mas sobretudo quanto à robustez estatística, previsibilidade do modelo e estabilidade operacional, aspectos centrais para a avaliação da viabilidade de processos químicos em escala ampliada (RAHIMI et al., 2020; LÓPEZ-FERNÁNDEZ et al., 2022; EL-GALAD et al., 2022; KESHARVANI et al., 2024). Essa abordagem comparativa enfatiza que elevados teores máximos de ésteres, por si só, não são suficientes para caracterizar a qualidade global de uma rota de transesterificação (RAHIMI et al., 2020; LÓPEZ-FERNÁNDEZ et al., 2022; NOVITA et al 2024)

Tabela 3.9 – Comparação quantitativa entre rotas metílica e etílica de transesterificação do ORF.

Parâmetro	Rota Metílica	Rota Etílica	Diferença/Razão
<i>Teor máximo de ésteres (% m/m)</i>	97,50	99,33	+1,83% (etanol)
<i>Teor mínimo de ésteres (% m/m)</i>	66,91	1,40	-7,44% (etanol)
<i>Amplitude de variação (% m/m)</i>	30,59	97,93	1,96× (etanol)
<i>R² do modelo simplificado</i>	0,892	0,768	-13,9% (etanol)
<i>R² ajustado do modelo simplificado</i>	0,827	0,629	-23,9% (etanol)
<i>Erro médio de predição (%)</i>	2,58	132,91	51,5× (etanol)
<i>Valor-p da falta de ajuste</i>	0,8490	0,0953	-88,77% (etanol)
<i>Coef. variação no ponto central (%)</i>	0,18	1,47	8,2× (etanol)
<i>Desvio padrão médio das duplicatas (% m/m)</i>	1,02	2,68	2,6× (etanol)
<i>Amplitude dos resíduos (% m/m)</i>	9,15	49,57	5,4× (etanol)
<i>Ensaios com teor > 96,5% (conforme)</i>	1 de 17	2 de 17	-50% (etanol)
<i>Tempo médio de separação de fases (h)</i>	4-6	18-24	3,7× (etanol)

Do ponto de vista do desempenho máximo, a rota etílica apresentou teor máximo de ésteres ligeiramente superior ao da rota metílica (99,33% contra 97,50% m/m), evidenciando que ambas as rotas são tecnicamente capazes de atingir níveis de conversão compatíveis com os requisitos normativos para biodiesel (YULIANA et al., 2020; NOVITA et al. 2024). Contudo, essa vantagem pontual da rota etílica não se traduz em superioridade global do processo, uma vez que a análise dos valores mínimos e da dispersão experimental revela comportamento significativamente mais instável (ERCHAMO et al., 2021; DANANE et al., 2022). Enquanto a rota metílica apresentou teor mínimo de 66,91% m/m, a rota etílica atingiu valores tão baixos quanto 1,40% m/m, resultando em uma amplitude de variação aproximadamente três vezes maior para o sistema etílico (97,93 contra 30,59% m/m) (ERCHAMO et al., 2021; DANANE et al., 2022).

Essa elevada variabilidade experimental da rota etílica reflete-se diretamente na qualidade estatística dos modelos ajustados (OZA et al., 2022; ASEIBICHIN et al., 2024; YAMI et al., 2024). O modelo simplificado da rota metílica apresentou coeficientes de determinação superiores ($R^2 = 0,892$; $R^2_{aj} = 0,827$), indicando boa capacidade explicativa e ajuste consistente aos dados experimentais (OZA et al., 2022; ASEIBICHIN et al., 2024; YAMI et al., 2024). Em contraste, a rota etílica exibiu valores substancialmente menores ($R^2 = 0,768$; $R^2_{aj} = 0,629$), evidenciando menor robustez estatística e maior influência de fatores não plenamente capturados pelo planejamento experimental (DANANE et al., 2022). Esse comportamento destaca a maior sensibilidade da rota etílica a variações operacionais e a dificuldades de separação de fases (ELADEB et al., 2021; DANANE et al., 2022).

A discrepância entre as rotas torna-se ainda mais evidente ao se analisar o erro médio de predição. Enquanto o modelo metílico apresentou erro médio de apenas 2,58%, compatível com aplicações de otimização e controle de processo (OZA et al., 2022; ASEIBICHIN et al., 2024), o modelo etílico exibiu erro médio extremamente elevado (132,91%), cerca de 51 vezes superior (DANANE et al., 2022). Esse resultado demonstra que, apesar de a rota etílica não apresentar falta de ajuste estatisticamente significativa ao nível de 5%, sua capacidade preditiva é severamente comprometida pela elevada dispersão experimental (DANANE et al., 2022; REZAEIFAR et al., 2025). Tal observação reforça um ponto central discutido no BJCE: a ausência de falta de ajuste não implica, necessariamente,

confiabilidade preditiva quando o erro puro e a variabilidade dos dados são elevados (NIJU et al., 2020; REZAEIFAR et al., 2025).

A análise do valor-p da falta de ajuste confirma essa interpretação. Ambos os modelos apresentaram falta de ajuste não significativa ($p = 0,8490$ para a rota metflica e $p = 0,0953$ para a rota etflica) (NIJU et al., 2020; REZAEIFAR et al., 2025). No entanto, o valor-p da rota etflica é aproximadamente 88,8% inferior ao da rota metflica, indicando menor margem estatística de adequação e maior proximidade do limite de significância (NIJU et al., 2020; REZAEIFAR et al., 2025). Esse resultado, aliado aos baixos valores de R^2_{aj} e ao elevado erro médio de predição, evidencia que o modelo etflico é estruturalmente mais frágil, ainda que formalmente aceitável do ponto de vista estatístico (DANANE et al., 2022; REZAEIFAR et al., 2025).

Os indicadores de variabilidade no ponto central e de repetibilidade experimental reforçam essa conclusão (YAMI et al., 2024; ASEIBICHIN et al., 2024). A rota etflica apresentou coeficiente de variação no ponto central cerca de oito vezes maior que o da rota metflica (1,47% contra 0,18%), além de desvio padrão médio das duplicatas aproximadamente 2,6 vezes superior (DANANE et al., 2022; ASEIBICHIN et al., 2024). De forma coerente, a amplitude dos resíduos experimentais da rota etflica (49,57% m/m) foi cerca de 5,4 vezes maior que a observada para a rota metflica (9,15% m/m), evidenciando menor previsibilidade e maior sensibilidade a flutuações operacionais (DANANE et al., 2022; ASEIBICHIN et al., 2024).

Do ponto de vista regulatório, a análise do número de ensaios conformes (teor de ésteres $> 96,5\%$) é particularmente elucidativa (YULIANA et al., 2020; NOVITA et al. 2024). Apesar de atingir maior teor máximo, a rota etflica apresentou apenas 2 de 17 ensaios conformes, enquanto a rota metflica apresentou 1 de 17, evidenciando que, em ambos os casos, a conformidade estrita depende de condições operacionais muito específicas (ERCHAMO et al., 2021; NOVITA et al. 2024). No entanto, quando esses resultados são interpretados em conjunto com a dispersão experimental, fica claro que a rota etflica alcança altos teores de ésteres de forma menos consistente e com menor previsibilidade (ERCHAMO et al., 2021; DANANE et al., 2022).

Finalmente, a diferença mais expressiva entre as rotas manifesta-se no comportamento de separação de fases. A rota etflica apresentou tempos médios de separação

entre 18 e 24 h, cerca de 3,7 vezes superiores aos observados para a rota metílica (4–6 h) (ELADEB et al., 2021; DANANE et al., 2022). Esse comportamento, está associado à maior miscibilidade do etanol com a fase glicérica e à maior propensão à formação de emulsões, fatores que contribuem diretamente para a elevada variabilidade experimental e para a perda de robustez estatística do processo (ELADEB et al., 2021; DANANE et al., 2022; GROSMANN et al., 2024).

Do ponto de vista físico, essas diferenças podem ser interpretadas considerando a natureza bifásica do sistema reacional. A transesterificação envolve inicialmente duas fases parcialmente imiscíveis (óleo e álcool), sendo a eficiência da reação dependente não apenas do equilíbrio químico, mas também da transferência de massa entre as fases (BAI et al., 2022; HAZRAT et al., 2022). Nesse contexto, o aumento da razão molar óleo:álcool favorece não somente o deslocamento do equilíbrio, mas também a melhoria da miscibilidade do sistema, reduzindo limitações difusionais e ampliando a área interfacial efetiva (BAI et al., 2022; HAZRAT et al., 2022). Por outro lado, o uso de etanol, devido à sua maior afinidade com a fase glicérica, pode favorecer a formação de emulsões mais estáveis, dificultando a separação de fases e contribuindo para a maior variabilidade experimental observada na rota etílica (ELADEB et al., 2021; DANANE et al., 2022; GROSMANN et al., 2024).

Em síntese, a comparação quantitativa apresentada na Tabela 3.9 demonstra que, embora a rota etílica seja tecnicamente capaz de atingir teores máximos elevados de ésteres (YULIANA et al., 2020; DANANE et al., 2022), a rota metílica apresenta desempenho global superior quando considerados simultaneamente estabilidade operacional, robustez estatística e confiabilidade preditiva (RAHIMI et al., 2020; LÓPEZ-FERNÁNDEZ et al., 2022; EL-GALAD et al., 2022). Esses resultados reforçam que a escolha da rota alcoólica deve ser fundamentada em uma avaliação integrada do processo, e não apenas no valor máximo de conversão obtido em condições pontuais (RAHIMI et al., 2020; LÓPEZ-FERNÁNDEZ et al., 2022; EL-GALAD et al., 2022; NOVITA et al. 2024).

3.3.11 Discussão dos Resultados no Contexto da Literatura

Os resultados obtidos neste estudo corroboram a tendência amplamente reportada de que a transesterificação alcalina via metanol apresenta, em geral, maior reprodutibilidade e separação de fases mais favorável do que a via etanol quando se utiliza óleo residual de

fritura. Trabalhos clássicos e revisões sobre biodiesel a partir de ORF indicam que a etanólise alcalina apresenta maior propensão à formação de emulsões estáveis e maior dificuldade de separação glicerina-éster, especialmente na presença de ácidos graxos livres e umidade residual (ATADASHI et al., 2012; ERCHAMO et al., 2021).

Entretanto, a contribuição específica deste trabalho reside em demonstrar que a distinção entre as rotas não deve ser interpretada apenas em termos de “teor máximo alcançável”, mas sobretudo como uma diferença de robustez estatística e previsibilidade operacional, dimensões que condicionam diretamente a confiabilidade do processo em condições reais de operação e controle.

Do ponto de vista comparativo, estudos prévios empregando metodologia de superfície de resposta também relatam elevada sensibilidade estatística em sistemas de transesterificação de ORF. DANANE et al. (2022), ao aplicar DCCR à transesterificação de óleo residual, discutem a influência do comportamento de fases e da variabilidade experimental sobre a adequação do modelo, destacando que limitações de separação podem comprometer a estabilidade do ajuste estatístico. De modo semelhante, YUSUFF et al. (2021) enfatizam que, em sistemas heterogêneos envolvendo ORF, pequenas variações nas condições operacionais podem amplificar a dispersão experimental, especialmente quando há formação de emulsões.

Além disso, a literatura destaca que a etanólise tende a demandar maior rigor no controle de variáveis como umidade e acidez, uma vez que o etanol apresenta maior miscibilidade com água e glicerina, favorecendo a estabilização de fases intermediárias e dificultando a separação gravitacional (ATADASHI et al., 2012; ERCHAMO et al., 2021). FERRARI et al. (2005), ao comparar rotas metílica e etílica, já apontavam maior complexidade de purificação na rota etílica, associada à formação de emulsões persistentes.

No presente estudo, essa interpretação qualitativa encontra suporte quantitativo quando se analisa, de forma integrada, o conjunto de métricas de adequação e desempenho preditivo. Embora ambos os modelos apresentem falta de ajuste formalmente não significativa, o modelo metílico exibiu maior capacidade explicativa (R^2 e R^2_{aj} superiores) e melhor estabilidade residual. Em contraste, a rota etílica apresentou maior dispersão experimental e maior amplitude residual, comportamento compatível com sistemas

influenciados por fenômenos físico-químicos de natureza bifásica, como emulsificação e instabilidade de separação (ATADASHI et al., 2012; DANANE et al., 2022).

Essa fragilidade torna-se particularmente relevante quando o objetivo é extrapolar o modelo para controle operacional e escalonamento. A literatura sobre biodiesel de ORF indica que a presença de sabões, formados por saponificação alcalina, gera espécies anfifílicas que estabilizam emulsões e reduzem a eficiência da separação de fases, afetando diretamente a reprodutibilidade e o rendimento aparente do processo (ATADASHI et al., 2012; ERCHAMO et al., 2021). Assim, ainda que o etanol seja atrativo sob a ótica de renovabilidade, a rota etílica exige controle mais rigoroso de variáveis críticas para alcançar estabilidade comparável à rota metílica.

Sob a perspectiva físico-química, os resultados também evidenciam que a eficiência global do processo está diretamente associada à interação entre fenômenos reacionais e de transporte. A formação de sabões, decorrente de reações de saponificação em condições de excesso de catalisador, atua como agente emulsificante, promovendo aumento da viscosidade do meio e dificultando a coalescência das fases (GHOSH et al., 2024). Esse efeito contribui não apenas para a redução da conversão aparente, mas também para o aumento da dispersão experimental, especialmente na rota etílica (PRASERTSIT et al., 2021; MIYURANGA et al., 2023). Dessa forma, a interpretação dos resultados deve considerar que o desempenho do processo não é governado exclusivamente por parâmetros cinéticos, mas também por limitações físicas associadas ao comportamento de fases e à dinâmica de separação (ZOU et al., 2023; SIMONELLI et al., 2020).

Em síntese, os trabalhos presentes no próprio conjunto bibliográfico deste estudo sustentam que a rota metílica apresenta, em sistemas com elevada propensão à saponificação e emulsificação, maior robustez operacional e maior previsibilidade (MCGUFF et al., 2024; PRASERTSIT et al., 2021; GHOSH et al., 2024). Os dados aqui obtidos reforçam essa conclusão ao demonstrar que a decisão entre rotas deve considerar simultaneamente: (i) desempenho máximo, (ii) estabilidade e previsibilidade (resíduos/erro), e (iii) probabilidade de conformidade em uma janela operacional realista, e não apenas em condições pontuais de máximo (PEÑA-MARTÍNEZ et al., 2025; VINCENT et al., 2025).

3.4 CONCLUSÕES

O estudo demonstrou que a transesterificação alcalina do óleo residual de fritura é viável tanto pela rota metílica quanto pela etílica, com rendimentos superiores ao limite normativo (96,5%), atingindo aproximadamente 97,5% (metílica) e 99,3% (etílica).

Apesar do maior rendimento máximo da rota etílica, a rota metílica apresentou maior robustez estatística, melhor ajuste do modelo e maior previsibilidade operacional. Em contraste, a rota etílica mostrou maior sensibilidade às variáveis operacionais, associada a efeitos de emulsificação e comportamento de fases, o que impacta sua reprodutibilidade e estabilidade.

Assim, a escolha entre as rotas deve considerar não apenas o rendimento máximo, mas também estabilidade operacional e confiabilidade do processo.

3.4.1 Contribuições científicas

- Aplicação consistente de DCCR (2³) com modelagem estatística para comparação direta entre rotas metílica e etílica.
- Identificação do efeito quadrático dominante da concentração de catalisador como variável crítica do processo.
- Demonstração experimental da diferença entre máximo de conversão vs. robustez estatística, conceito pouco explorado em trabalhos comparativos.
- Evidência de que a rota etílica apresenta maior dispersão e menor previsibilidade, associada a fenômenos físico-químicos (emulsificação e miscibilidade).
- Desenvolvimento de modelos preditivos capazes de definir regiões operacionais ótimas.

3.4.2 Contribuições tecnológicas

- Definição de condições operacionais viáveis para produção de biodiesel a partir de óleo residual.
- Indicação da rota metílica como mais adequada para aplicação industrial quando estabilidade e controle de processo são prioritários.

- Fornecimento de base quantitativa para tomada de decisão entre rotas em escala aplicada.
- Redução de incerteza operacional via modelagem estatística aplicada ao processo real.
- Validação do uso de ORF como matéria-prima tecnicamente viável para biodiesel.

Por fim, os resultados obtidos neste capítulo fornecem subsídios técnicos e estatísticos robustos para a seleção fundamentada da rota de transesterificação mais adequada em função dos objetivos específicos de cada aplicação. Além disso, estabelecem a base experimental necessária para a etapa subsequente desta tese (Capítulo 4), na qual os biodieseis produzidos por ambas as rotas, sob condições otimizadas, são empregados como substratos em reações de epoxidação, permitindo avaliar de forma integrada a viabilidade de uma rota sequencial de valorização química do óleo residual de fritura.

3.5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A investigação comparativa das rotas metílica e etílica de transesterificação do óleo residual de fritura permitiu identificar diferenças relevantes quanto à robustez estatística, previsibilidade operacional e sensibilidade às variáveis de processo. Embora os modelos ajustados tenham apresentado adequada significância estatística e capacidade preditiva dentro do domínio experimental investigado, algumas limitações metodológicas e oportunidades de aprofundamento foram identificadas.

Dessa forma, recomendam-se como perspectivas para trabalhos futuros:

1. **Avaliação cinética detalhada das rotas metílica e etílica**, com determinação de constantes de velocidade aparentes e energias de ativação, permitindo comparar quantitativamente os mecanismos e taxas reacionais sob condições controladas.
2. **Investigação do efeito do teor residual de umidade e ácidos graxos livres na robustez da rota etílica**, considerando que esta apresentou maior sensibilidade às condições operacionais e maior tendência à formação de emulsões.
3. **Estudo da separação de fases e comportamento termodinâmico dos sistemas óleo-álcool-glicerina**, com modelagem de equilíbrio líquido-líquido, visando compreender de forma mais aprofundada as dificuldades observadas na rota etílica.

4. **Validação experimental das condições ótimas previstas pelos modelos estatísticos**, incluindo ensaios adicionais em escala ampliada, com avaliação da repetibilidade e estabilidade operacional.
5. **Avaliação do desempenho em motores diesel dos biodieseis produzidos**, comparando FAME e FAEE quanto a propriedades de combustão, emissões e estabilidade oxidativa ao armazenamento.
6. **Análise técnico-econômica comparativa entre as rotas**, considerando custos de reagentes, consumo energético, perdas operacionais e viabilidade de integração com cadeias produtivas regionais.
7. **Investigação de catalisadores heterogêneos ou rotas híbridas**, visando reduzir etapas de purificação e minimizar a geração de efluentes.
8. **Investigação de estratégias de intensificação de processos**, incluindo o uso de reatores contínuos ou sistemas acoplados reator-separador, visando aumentar a eficiência da transesterificação e reduzir limitações associadas à transferência de massa e à separação de fases.
9. **Desenvolvimento de modelos mecanísticos acoplando cinética química e equilíbrio de fases**, permitindo maior capacidade preditiva fora do domínio experimental investigado.
10. **Avaliação do impacto das condições de transesterificação sobre a etapa subsequente de epoxidação**, investigando como composição, impurezas e estrutura dos ésteres influenciam a reatividade e o rendimento da oxidação.

O aprofundamento dessas abordagens poderá contribuir para consolidar critérios técnicos e econômicos mais robustos para a escolha da rota de transesterificação mais adequada em contextos industriais, especialmente quando se empregam matérias-primas residuais heterogêneas.

3.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP nº 920, de 4 de abril de 2023. "Estabelece as especificações do biodiesel (B100) e os requisitos para sua comercialização em todo o território nacional". Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2023.

AISIEN, F. A.; UWADIAE, K. O.; AISIEN, E. T. "Process optimization for blended waste frying oil in biodiesel production using CaO derived from African periwinkle shell catalyst through response surface methodology". *Sustainable Chemistry for the Environment*, v. 4, p. 100042, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2023.100042>.

AKHLAGHIAN, F.; MOHAMMADIAZAR, S.; RAHMANI, F. "Biodiesel production from sunflower and waste cooking oils using K₂O/RGO catalyst". *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 42, n. 6, e14235, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1002/ep.14235>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 15764:2015. "Biodiesel - Determinação do teor de éster por cromatografia gasosa". 4. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

AMUNE, U. O.; OTOIKHIAN, S. K. "Central Composite Design of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil using *Tympanotonus fuscatus* (Periwinkle) Shells as Catalyst". *Journal of Energy Research and Reviews*, v. 12, n. 1, p. 30-41, 2022. DOI: <https://doi.org/10.9734/jenrr/2022/v12i130290>.

ANDERSON, M. J.; WHITCOMB, P. J. *RSM Simplified: Optimizing Processes Using Response Surface Methods for Design of Experiments*. 2. ed. Boca Raton: Productivity Press, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781315382326>.

ASEIBICHIN, C. et al. "Optimization of biodiesel production from waste cooking oil using response surface methodology". *RSC Advances*, v. 14, n. 15, p. 10314–10327, 2024.

ASAAD, S. M.; INAYAT, A.; JAMIL, F.; GHENAI, C.; SHANABLEH, A. "*Parametric optimization of alkali-catalyzed biodiesel production from waste cooking oil using Box-Behnken design*". *Energies*, v. 16, n. 5, p. 2322, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/en16052322>.

ATADASHI, I. M. et al. "Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, p. 3275–3285, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.063>.

AZZENA, U.; MONTENERO, A.; CARRARO, M.; CRISAFULLI, R.; DE LUCA, L. "*One-pot transesterification and epoxidation of waste cooking oil for biolubricant production*". *Waste and Biomass Valorization*, v. 13, n. 9, p. 4021–4032, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01845-3>.

BAI, H. et al. "Process optimization of esterification for deacidification in waste cooking oil: RSM approach and biodiesel production assisted with ultrasonic and solvent". *Fuel*, v. 318, 123697, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123697>.

BEN-YOUSSEF, C. et al. "Simultaneous esterification/transesterification of waste cooking oil and Jatropha curcas oil with MOF-5 as a heterogeneous acid catalyst". *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 18, n. 11, p. 3313–3326, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03088-y>.

BETIKU, E.; ISHOLA, N. B. "Optimization of sorrel oil biodiesel production by base heterogeneous catalyst from kola nut pod husk: Neural intelligence-genetic algorithm versus neuro-fuzzy-genetic algorithm". *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 39, n. 4, e13393, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/ep.13393>.

BEZERRA, M. A. et al. "Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry". *Talanta*, v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>.

BAJWA, W.; IKRAM, A.; MALIK, M. A. I.; RAZZAQ, L.; KHAN, A. R. "Optimization of biodiesel yield from waste cooking oil and sesame oil using RSM and ANN techniques". *Heliyon*, v. 10, n. 15, e34804, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34804>.

CASAS, A.; PÉREZ, Á.; RAMOS, M. J. "Effects of Diacetylmonoglycerides and Triacetin on Biodiesel Quality". *Energies*, v. 16, n. 17, p. 6146, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/en16176146>.

CHOE, E.; MIN, D. B. "Chemistry of Deep-Fat Frying Oils". *Journal of Food Science*, v. 72, n. 5, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00352.x>.

DA SILVA, S. P.; BORGES, L. E. P.; MARTINS, L. "Kinetic study of ethanolysis and methanolysis of vegetable oils". *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 124, n. 1, p. 357–371, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/S11144-017-1322-8>.

DANANE, F. et al. "Experimental optimization of Waste Cooking Oil ethanolysis for biodiesel production using Response Surface Methodology (RSM)". *Science and Technology for Energy Transition*, v. 77, 14, 2022. DOI: <https://doi.org/10.2516/stet/2022014>.

DI MAURO, C.; MALBURET, S.; GENUA, A.; GRAILLOT, A.; MIJA, A. "Sustainable series of new epoxidized vegetable oil-based thermosets with chemical recycling properties". *Biomacromolecules*, v. 21, n. 9, p. 3923–3935, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c01059>.

DRAPER, N. R.; SMITH, H. *Applied Regression Analysis*. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1998.

ELADEB, A. et al. "Ethanolysis of waste cooking oils using KOH catalyst: Optimization and biodiesel characterization". *Oriental Journal of Chemistry*, v. 37, n. 6, p. 1425–1432, 2021. DOI: <https://doi.org/10.13005/ojc/370611>.

ELOUAHED, S. K.; ASIKIN-MIJAN, N.; ALSULTAN, A. G.; KADDOUR, O.; YUSOP, M. R. "Optimization of the activity of Mo₇-Zn₃/CaO catalyst in the transesterification of waste cooking oil into sustainable biodiesel via response surface methodology". *Energy Conversion and Management*, v. 304, p. 118185, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118185>.

EL-GALAD, M. I.; EL-KHATIB, K. M.; EL-SHELTAWY, S. T. "Techno-economic analysis of biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification of waste cooking oil". *Bioenergy Research*, v. 15, n. 3, p. 1492–1507, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12155-022-10423-3>.

EL-NAGGAR, K. A. et al. "Valorization of marble sludge waste in biodiesel production using a central composite design". *Scientific Reports*, v. 14, 28136, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-77819-3>.

ENCINAR, J. M.; NOGALES, S.; GONZÁLEZ, J. F. "Biodiesel and biolubricant production from different vegetable oils through transesterification". *Engineering Reports*, v. 2, n. 12, e12190, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/eng2.12190>.

ERCHAMO, Y. S. et al. "Improved biodiesel production from waste cooking oil with mixed methanol–ethanol using enhanced eggshell-derived CaO nano-catalyst". *Scientific Reports*, v. 11, 6708, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86062-z>.

ERWA, I. Y.; HASSAN, A.; SALIM, R.; ISHAG, O. A. O.; AHMED, M. S. "Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil Using KOH/Al₂O₃ as a Heterogeneous Catalyst". *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, v. 10, n. 1, p. 267-280, 2023. DOI: <https://doi.org/10.18596/jotcsa.1163670>.

ESIPOVICH, A. L.; ROGOZHIN, A. E.; DANOV, S. M.; BELOUSOV, A. S.; KANAKOV, E. A. "A comprehensive study on physicochemical properties of fatty acid esters derived from different vegetable oils and alcohols". *Energies*, v. 17, n. 24, 6407, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/en17246407>.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. D. S.; SCABIO, A. "Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia". *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 19–23, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100004>.

FERREIRA, R. S. B.; BEJARANO-ALVA, I. J.; SHIMAMOTO, G. G.; TUBINO, M.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. "Optimizing the production of biodiesel from palm olein (*Elaeis guineensis* Jacq.) using a strong basic anionic resin as a heterogeneous catalyst". *Industrial Crops and Products*, v. 174, 114121, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114121>.

FLORINDO, D. N. F. et al. "Systematic literature review: Biodiesel production from waste cooking oil". *Research, Society and Development*, v. 11, n. 5, e33511527106, 2022. DOI: <https://doi.org/10.33448/rsd-v11i5.27106>.

FOLAYAN, A. J.; ANAWE, P. A. L.; ALADEJARE, A. E. "Experimental investigation of the effect of fatty acids configuration, chain length, branching and degree of unsaturation on biodiesel fuel properties obtained from *Citrullus lanatus* seed oil". *Energy Nexus*, v. 13, 100276, 2024. DOI: <https://doi.org/10.60692/xwgf9-ept54>.

GHOSH, N.; PATRA, M.; HALDER, G. "Current advances and future outlook of heterogeneous catalytic transesterification towards biodiesel production from waste cooking oil". *Sustainable Energy & Fuels*, v. 8, p. 1102–1128, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1039/d3se01564e>.

GROSMANN, G. et al. "Pretreatment strategies for biodiesel production: Addressing phase separation challenges". *Repository*, 2024. DOI: <https://doi.org/10.60692/314at-rj677>.

GUL, H.; SAEED, A.; KHAN, A. M.; GUL, S.; SADIQ, M.; UDDIN, S.; NAZ, S.; MAQSOOD, M.; MAZHAR, R. "A review: Role of fatty acids composition in characterizing potential feedstock for sustainable green lubricants by advance transesterification process". *Bioenergy Research*, v. 13, n. 1, p. 1–12, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12155-019-10040-7>.

HAMZE, H. et al. "Optimization of biodiesel production from the waste cooking oil using response surface methodology". *Process Safety and Environmental Protection*, v. 94, p. 1–10, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.12.005>.

HAZRAT, M. A. et al. "Kinetic modelling of esterification and transesterification processes for biodiesel production utilising waste-based resource". *Catalysts*, v. 12, n. 11, 1472, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal12111472>.

HIDOURI, N., MOUFTAHI, M. "Response surface methodology (RSM) for biodiesel production from waste cooking oil: Study of fatty acid methyl ester (FAME) yield". *Journal of Renewable Energy and Environment*, v. 25, n. 1, p. 45-54, 2022. DOI: <https://doi.org/10.54966/jreen.v25i1.1071>.

JANKOVIĆ, M. R.; GOVEDARICA, O. M.; SINADINOVIĆ-FIŠER, S. V. "The epoxidation of linseed oil with in situ formed peracetic acid: A model with included influence of the oil fatty acid composition". *Industrial Crops and Products*, v. 143, 111881, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111881>.

KESHARVANI, S.; DWIVEDI, G.; VERMA, T. N.; CHHABRA, M. "Optimization, production, and environmental sustainability of clean energy fuel utilizing reused cooking oil employing CaO catalysts". *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, v. 62, p. 103655, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seta.2024.103655>.

KHOUNANI, Z. et al. "Environmental life cycle assessment of different biorefinery platforms valorizing olive wastes to biofuel, phosphate salts, natural antioxidant, and an oxygenated fuel additive (triacetin)". *Journal of Cleaner Production*, v. 278, 123916, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123916>.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. "Biodiesel fuels". *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 58, p. 36–59, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>.

KUIPA, O.; MARWIZI, T. S.; KUIPA, P. K. "Optimization of biodiesel production from *Jatropha curcas* oil using response surface methodology". *SN Applied Sciences*, v. 3, n. 2, p. 223, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04223-1>.

KUTNER, M. H.; NACHTSHEIM, C. J.; NETER, J.; LI, W. *Applied Linear Statistical Models*. 5. ed. New York: McGraw-Hill/Irwin, 2005.

LI, W.; LI, G.; WANG, F.; ZHU, H.; HE, W. "Optimization and Comparison of Biodiesel Production Process by Electric Heating and Microwave-Assisted Heating Transesterification for Waste Cooking Oil via One-Way Experiments and ANOVA". *Frontiers in Environmental Science*, v. 10, p. 885453, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.885453>.

LÓPEZ-FERNÁNDEZ, J.; BENAIGES, M. D.; VALERO, F. "Rhizopus oryzae lipase, an alternative to conventional catalysts for biodiesel synthesis in solvent-free systems". *Fuel*, v. 311, 123794, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123794>.

LUNA, D.; MARTÍNEZ, E. "Bayesian approach for biodiesel process optimization". *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 93, n. 6, p. 1012–1021, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/cjce.22249>.

MA, F.; HANNA, M. A. "Biodiesel Production: A Review". *Bioresource Technology*, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5).

MAIRIZAL, A. Q.; AWAD, S.; PRIADI, C. R.; HARTONO, D. M. “Experimental study on the effects of feedstock on the properties of biodiesel using multiple linear regressions”. *Renewable Energy*, v. 145, p. 375–381, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.067>.

MAWLID, O. A. et al. "Clean approach for catalytic biodiesel production from waste frying oil utilizing K₂CO₃/orange peel derived hydrochar via RSM optimization". *Journal of Cleaner Production*, v. 442, 140947, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140947>.

MCGUFF, K.; BRADLEY, D. K.; YANG, M.; SOCHA, A. M. “Equilibrium Studies of Biodiesel Ethyl Esters Prepared with a Potassium Glyceroxide Catalyst”. *ACS Sustainable Resource Management*, v. 1, n. 12, p. 2897-2907, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssusresmgt.4c00351>.

MEKONNEN, K. D.; ENDRIS, Y. A.; ABDU, K. Y. “Alternative methods for biodiesel cetane number valuation: A technical note”. *ACS Omega*, v. 9, n. 10, p. 11562–11569, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c09216>.

MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. 9. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017.

MWENGE, P.; BULANGA, D.; RUTTO, H.; SEODIGENG, T. “Optimization and predictive modelling of biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by blast furnace slag geopolymer using RSM and machine learning”. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 103, n. 6, p. 2857-2875, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1002/cjce.25770>.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016.

NAWAZ, K. et al. "Optimised transesterification of used frying oils: production and characterisation of biodiesel". *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 103, n. 7, p. 1615–1632, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1878164>.

NEMATIAN, T.; SALEHI, Z.; SHAKERI, A. "Conversion of bio-oil extracted from *Chlorella vulgaris* micro algae to biodiesel via modified superparamagnetic nano-biocatalyst". *Renewable Energy*, v. 146, p. 1796–1804, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.048>.

NIJU, S.; SWATHIKA, M.; BALAJII, M. "Modified Malleus malleus shells for biodiesel production from waste cooking oil: An optimization study using Box–Behnken design". *Waste and Biomass Valorization*, v. 11, n. 3, p. 793–807, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0520-6>.

NOVITA, L. et al. "Enhanced conversion of used palm cooking oil to biodiesel by a green and recyclable palm kernel shell ash-derived catalyst: Process optimization by response surface methodology". *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, v. 9, 100678, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100678>.

OZA, S.; KODGIRE, P.; KACHHWAHA, S. S. "Comparative study of Box-Behnken design (BBD) and central composite design (CCD) for the optimization of biodiesel production from Jatropha oil". *Analytical Chemistry Letters*, v. 12, n. 1, p. 98–111, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1080/22297928.2021.2019611>.

PARK, S. H. et al. "Biodiesel Production from Locally Sourced Restaurant Waste Cooking Oil and Grease: Synthesis, Characterization, and Performance Evaluation". *ACS Omega*, v. 4, n. 4, p. 7775–7784, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00268>.

PAUL, A. K.; BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. V. "Epoxidation of waste cooking oil and waste cooking oil methyl esters for biolubricant applications". *Lubricants*, v. 9, n. 3, p. 27, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/lubricants9030027>.

PEÑA-MARTÍNEZ, J.; BELTRÁN-MARTÍNEZ, J.; CANO-ORTIZ, A.; ROSALES-CONRADO, N. "Teaching the nature of science through biodiesel synthesis from waste cooking oil: a literature review with experimental insights". *Sustainable Chemistry*, v. 6, n. 2, art. 15, 2025. DOI: <https://doi.org/10.3390/suschem6020015>.

PRASERTSIT, K.; RATTANAPONG, W.; TONGURAI, C. "Effect of fatty acid methyl ester on the mass transfer and rate of an acid transesterification reaction". *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 134, p. 423–437, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/S11144-021-02031-7>.

RAHIMI, V.; SHAFIEI, M.; KARIMI, K. "Techno-economic study of castor oil transesterification for biodiesel production". *Agronomy*, v. 10, n. 10, 1538, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/agronomy10101538>.

RAZZAQ, L.; IMRAN, S.; ANWAR, Z.; FAROOQ, M.; ABBAS, M. "Maximising yield and engine efficiency using optimised waste cooking oil biodiesel". *Energies*, v. 13, n. 22, p. 5941, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/EN13225941>.

REZAEIFAR, A.; MANSOURI, M.; MALEKI, B. "Incorporation of CuO on the $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles as a heterogeneous catalyst for conversion of waste cooking oil into biodiesel". *Scientific Reports*, v. 15, 1234, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-025-91365-6>.

SARMAH, N.; MEHTAB, V.; BORAH, K.; PALANISAMY, A.; PARTHASARATHY, R. "AI-driven optimization of biodiesel production: Comparative analysis of RSM, ANN, and hybrid models". *Bioresource Technology*, v. 395, p. 131405, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.131405>.

SIMONELLI, G.; FERREIRA JÚNIOR, J. M.; PIRES, C.; SANTOS, L. C. L. Biodiesel production using co-solvents: a review. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 1, e84911672, 2020. DOI: [10.33448/RSD-V9I1.1672](https://doi.org/10.33448/RSD-V9I1.1672).

SILVA, R. J. M. C. L. et al. "Comparison between experimental and simulated results of biodiesel production by reactive distillation and energetic assessment". *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 36, n. 1, p. 351–359, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190361s20170266>.

STAMENKOVIC, O. et al. "The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil". *Bioresource Technology*, v. 98, n. 14, p. 2688–2699, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.024>.

THANGARAJ, B. et al. "Catalysis in biodiesel production – a review". *Clean Energy*, v. 3, n. 1, p. 2–23, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1093/ce/zky020>.

TURCO, R.; TESSER, R.; RUSSO, V.; COGLIANO, T.; DI SERIO, M. "Epoxidation of linseed oil by performic acid produced in situ". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 60, n. 46, p. 16607–16618, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02212>.

ULLAH, Z.; BUSTAM, M. A.; MAN, Z.; KHAN, A. S.; MUHAMMAD, N.; SARWONO, A. "Preparation and kinetics study of biodiesel production from waste cooking oil using new functionalized ionic liquids as catalysts". *Renewable Energy*, v. 114, p. 755–765, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.07.085>.

UMAR, K. A.; ADEDO, A. A.; MUHAMMAD, A.; SA'EED, A.; MUHAMMAD, A. "Optimization and characterization of used cooking oil for biodiesel production using response surface methodology". *Fudma Journal of Sciences*, v. 7, n. 6, p. 208-217, 2023. DOI: <https://doi.org/10.33003/fjs-2023-0706-2081>.

UMAR, Y.; ABOELAZAYEM, O., GADALLA, M. A. SAHA, B. "Enhanced biodiesel production with improved oxidation stability by water addition to supercritical methanolysis". *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 100, n. 9, p. 2587, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1002/cjce.24475>.

UMEH, C. V.; OKONKWO, P. C. "The essential properties of oils for biodiesel production". In: *Biodiesel Technology*. [S.l.]: *IntechOpen*, 2025. p. 1–24. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.1008694>.

VERMA, P.; SHARMA, M. P. "Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 62, p. 1063–1071, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.054>.

VINCENT, I. C.; OLUWAFEMI, O. A.; ADENIYI, A. G. "RSM modelling and yield prediction of base-catalyzed transesterification of pumpkin-seed oil to biodiesel: artificial neural network, kinetics, and thermodynamics". *Biofuels*, v. 16, n. 3, p. 412–428, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1080/17597269.2025.2452703>.

WANG, J.; ZHAO, X.; LIU, D. "Enzymatic transesterification and epoxidation of rapeseed oil for biolubricant production". *Waste and Biomass Valorization*, v. 9, n. 12, p. 2341–2350, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/S12649-017-9945-6>.

YAMI, A. M. "Optimization of biodiesel production from waste cooking oil using response surface methodology". *European Journal of Materials Science and Engineering*, v. 9, n. 2, p. 135–148, 2024. DOI: <https://doi.org/10.36868/ejmse.2024.09.02.135>.

YULIANA, M. et al. "Supercritical methanol and ethanol for fatty acid ethyl ester (FAEE) production from *Ceiba pentandra* (kapok) oil: A comparative study". *Biomass and Bioenergy*, v. 142, 105761, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105761>.

YUSUFF, A. S.; GBADAMOSI, A. O.; POPOOLA, L. T. "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, 104955, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104955>.

ZOU, S.; ZHANG, H.; WANG, J. "Ultrasound-assisted pickering interfacial catalysis for transesterification: optimization of biodiesel yield by response surface methodology". *Journal of Oleo Science*, v. 72, n. 3, p. 289–301, 2023. DOI: <https://doi.org/10.5650/jos.ess22340>.

CAPÍTULO 4 – ANÁLISE QUANTITATIVA DA EPOXIDAÇÃO DO BIODIESEL DERIVADO DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA POR ¹H RMN

4.1 INTRODUÇÃO

A valorização química de óleos e gorduras residuais por meio de reações de modificação estrutural representa uma estratégia promissora para a obtenção de produtos de maior valor agregado, alinhando-se aos princípios da biorrefinaria integrada e da economia circular (AZZENA et al., 2023; TULASHIE et al., 2025). Conforme discutido extensivamente no Capítulo 2, o biodiesel pode ser encarado não apenas como um combustível renovável, mas como uma plataforma química versátil para a síntese de derivados funcionalizados com aplicações industriais diversificadas (JANKOVIĆ et al., 2020; COGLIANO et al., 2024).

Entre as rotas de modificação química do biodiesel, a epoxidação das insaturações presentes nos ésteres de ácidos graxos tem sido amplamente reconhecida como uma estratégia particularmente atrativa. A epoxidação consiste na introdução de grupos oxirano (anéis epóxido, C-O-C de três membros) nas ligações duplas carbono-carbono presentes nas cadeias graxas, conferindo aos ésteres propriedades físico-químicas aprimoradas que ampliam significativamente seu potencial de aplicação (JANKOVIĆ et al., 2020; IWASSA et al., 2022; COGLIANO et al., 2024).

Os ésteres graxos epoxidados apresentam características valiosas, incluindo maior estabilidade térmica e oxidativa (devido à redução de insaturações reativas), aumento da viscosidade e do índice de viscosidade, melhoria das propriedades de lubrificidade, redução da volatilidade, aumento da polaridade (aumentando a adesão a superfícies metálicas), e presença de grupos funcionais reativos que podem ser utilizados em reações subsequentes para obtenção de polióis, poliuretanos, e outros derivados (JANKOVIĆ et al., 2020; COGLIANO et al., 2024).

Essas propriedades tornam os ésteres epoxidados adequados para aplicações como biolubrificantes de alto desempenho, plastificantes para polímeros (especialmente PVC), aditivos para formulações poliméricas, agentes de reticulação, intermediários para síntese de polióis e poliuretanos, e revestimentos protetivos (JANKOVIĆ et al., 2020; COGLIANO et al., 2024). O mercado global de biolubrificantes e plastificantes de base renovável tem

apresentado crescimento acelerado, impulsionado por regulamentações ambientais mais restritivas, demanda por produtos sustentáveis, e aplicações em setores sensíveis como agricultura, silvicultura, navegação marítima e equipamentos de mineração (JANKOVIĆ et al., 2020; COGLIANO et al., 2024).

A reação de epoxidação de ésteres graxos pode ser conduzida por diferentes métodos, sendo o mais comum o método de Prilezhaev, que utiliza ácidos percarboxílicos como agentes oxidantes (COGLIANO et al., 2024). Entre os perácidos disponíveis, o ácido peracético tem sido preferido devido à sua maior seletividade, menor toxicidade em comparação ao ácido perfórmico, maior estabilidade térmica, e facilidade de geração *in situ* a partir de ácido acético e peróxido de hidrogênio (IWASSA et al., 2022; JANKOVIĆ et al., 2020; COGLIANO et al., 2024).

A formação *in situ* do ácido peracético oferece vantagens operacionais significativas de segurança (evitando o manuseio de peróxidos concentrados), controle da concentração do oxidante ao longo da reação, redução da ocorrência de reações secundárias indesejáveis, e maior estabilidade térmica do agente oxidante (IWASSA et al., 2022; JANKOVIĆ et al., 2020; COGLIANO et al., 2024).

No entanto, a eficiência da epoxidação depende fortemente do controle preciso das condições reacionais, especialmente da concentração do agente oxidante (RAMÍREZ et al., 2022; NWOSU-OBIEOGU et al., 2024). Concentrações excessivas de perácido podem promover reações secundárias de abertura do anel oxirano em meio ácido, formando dióis vicinais e outros produtos de degradação, reduzindo o rendimento global de epóxido e comprometendo as propriedades do produto final (IWASSA et al., 2022; JANKOVIĆ et al., 2020; MENG et al., 2023).

A avaliação quantitativa da conversão de ligações duplas em grupos oxirano tradicionalmente tem sido realizada por métodos titulométricos, como a determinação do índice de iodo (para quantificar insaturações residuais) e do índice de oxirano (para quantificar grupos epóxido). Embora esses métodos sejam bem estabelecidos e normatizados, apresentam limitações como consumo de reagentes, geração de resíduos químicos, tempo de análise relativamente longo, e dificuldades na análise de misturas complexas (AERTS e JACOBS, 2004; DOUDIN, 2021).

Neste contexto, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio quantitativa (q^1H RMN) tem emergido como uma ferramenta analítica robusta, seletiva, rápida e não destrutiva para o monitoramento de reações de modificação química de óleos e ésteres graxos (KAUR et al., 2021; POLESE et al., 2022). A q^1H RMN permite a quantificação direta e simultânea de ligações duplas residuais e grupos oxirano formados a partir da integração de sinais espectrais característicos, sem necessidade de curvas de calibração externa ou separação prévia dos componentes (AERTS e JACOBS, 2004; GALVAN et al., 2020; DOUDIN, 2021).

Diante deste contexto, o presente capítulo teve como objetivo investigar a epoxidação dos biodieseis (ésteres metílicos e etílicos) produzidos a partir de óleo residual de fritura conforme descrito no Capítulo 3, empregando ácido peracético formado *in situ* como agente oxidante. Especificamente, os objetivos foram:

1. Desenvolver, otimizar e validar metodologia analítica baseada em q^1H RMN para o monitoramento quantitativo da conversão de ligações duplas em grupos oxirano;
2. Investigar a influência da concentração de ácido peracético sobre a conversão das ligações duplas em grupos oxirano, identificando a janela operacional ótima que maximiza a formação de epóxido enquanto minimiza reações secundárias de degradação;
3. Comparar o desempenho dos ésteres metílicos e etílicos como substratos para a reação de epoxidação, avaliando diferenças de reatividade, seletividade e susceptibilidade a reações secundárias;
4. Investigar os mecanismos de formação e degradação do epóxido, estabelecendo relações entre estrutura do substrato, condições reacionais e conversão obtida;
5. Demonstrar a viabilidade técnica da rota sequencial integrada de produção de biodiesel a partir de ORF seguida de epoxidação para obtenção de derivados de maior valor agregado.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

A rota experimental empregada na epoxidação dos ésteres metílicos e etílicos, utilizando ácido peracético como agente oxidante, está ilustrada no Fluxograma 4.1.



Fluxograma 4.1 - Procedimento experimental para epoxidação e análise por RMN de biodiesel metílico e etílico.

4.2.1 Matérias-Primas e Reagentes

Os biodieseis empregados como substratos para as reações de epoxidação foram os ésteres metílicos (FAME ou BM) e etílicos (FAEE ou BE) produzidos a partir de óleo residual de fritura (ORF) na etapa de transesterificação descrita no Capítulo 3, sob as condições ótimas identificadas para cada rota (temperatura 50 °C, razão molar óleo:álcool 1:14,5, concentração de catalisador KOH 1,00% m/m, tempo de reação 60 minutos).

Ambos os biodieseis foram caracterizados por cromatografia gasosa para confirmação do teor de ésteres (BM: 97,50 ± 0,76%, BE: 99,33 ± 1,56%), e por RMN de ¹H para determinação do grau de insaturação (número médio de ligações duplas por molécula de éster). O grau de insaturação calculado a partir da composição em ácidos graxos do óleo residual de fritura (Tabela 3.4, Capítulo 3) foi de aproximadamente 1,24 ligações duplas por molécula de éster, considerando as frações de palmitoleico (16:1; 0,98%), linoleico (18:2;

46,55%), oleico (18:1; 29,32%) e 11-eicosenoico (20:1; 0,73%). O índice de acidez foi determinado de acordo com método titulométrico baseado em norma oficial da AOCS Cd 3d-63, enquanto a viscosidade cinemática foi determinada conforme ASTM D445 e a densidade medida a 20 °C utilizando densímetro digital calibrado, segundo procedimentos padronizados aplicáveis à caracterização de biodiesel e seus derivados.

Os reagentes empregados nas reações de epoxidação foram adquiridos de fornecedores comerciais e utilizados sem purificação adicional:

- **Ácido peracético comercial (PROXITANE® 1512)** ($\geq 15\%$, PERÓXIDOS BRASIL LTDA, Brasil.)

Para a produção de ácido peracético:

- **Anidrido acético P.A. $C_4H_6O_3$** ($\geq 97\%$, CROMOLINE, Brasil)
- **Peróxido de hidrogênio 200 VOL. P.A. - ACS** ($\geq 50\%$ m/v, DINÂMICA®, Brasil)
- **Bicarbonato de sódio P.A.- ACS** (pureza $\geq 99,7\%$, DINÂMICA®, Brasil)
- **Sulfato de magnésio P.A.** (pureza $\geq 98\%$, DINÂMICA®, Brasil)

Para as análises por RMN de 1H , foram utilizados:

- **Clorofórmio deuterado ($CDCl_3$)** ($\geq 99,8\%$ CIL, Andover, MA, USA).
- **Tereftalato de dimetila (DMT)** (pureza $999,88 \pm 0,060\%$ INMETRO RJ, Brasil)

4.2.2 Procedimento de Epoxidação

4.2.2.1 Síntese do ácido peracético

O ácido peracético utilizado nas reações de epoxidação foi sintetizado previamente em laboratório pela reação entre anidrido acético ($C_4H_6O_3$) e peróxido de hidrogênio a 50%, empregando diferentes razões mássicas entre os reagentes ($C_4H_6O_3/H_2O_2$): 1:1, 3:1, 3:1,5, 3:2 e 4,5:1. Essa rota de síntese foi escolhida por permitir a geração controlada do agente oxidante, evitando limitações associadas à instabilidade, transporte e estocagem do ácido peracético comercial, além de ser amplamente reportada para a epoxidação de óleos vegetais e derivados (SHAHRIZAN et al., 2024; ROSLAN et al., 2025).

A variação das razões mássicas entre anidrido acético e peróxido de hidrogênio possibilitou modular a concentração efetiva do agente oxidante, permitindo avaliar de forma sistemática o efeito desse parâmetro sobre a conversão das ligações duplas carbono-carbono

(C=C), reconhecidamente um dos fatores mais críticos para a maximização do grau de epoxidação (RAMÍREZ et al., 2022; NWOSU-OBIEOGU et al., 2024).

O procedimento experimental consistiu em manter o anidrido acético sob agitação vigorosa em banho de gelo, enquanto o peróxido de hidrogênio foi adicionado gota a gota, de modo a controlar a exotermicidade da reação (CÁRDENAS et al., 2025). Após a adição completa, a mistura reacional foi mantida sob agitação por 4 h a 40 ± 5 °C, assegurando a formação do ácido peracético. O produto obtido foi armazenado em frascos âmbar sob refrigeração até sua utilização nas reações subseqüentes.

A concentração do ácido peracético foi determinada por titulação, conforme metodologia estabelecida pela Evonik Operations GmbH (EVONIK, 2020), garantindo a reprodutibilidade e a confiabilidade dos valores empregados nas reações de epoxidação.

A formação do ácido peracético e seu comportamento cinético estão de acordo com modelos de partição bem estabelecidos, os quais descrevem a distribuição do oxidante entre as fases aquosa e orgânica durante a etapa de epoxidação (BAI et al., 2020; RAMÍREZ et al., 2022). O esquema reacional da síntese do ácido peracético é apresentado na Figura 4.1.

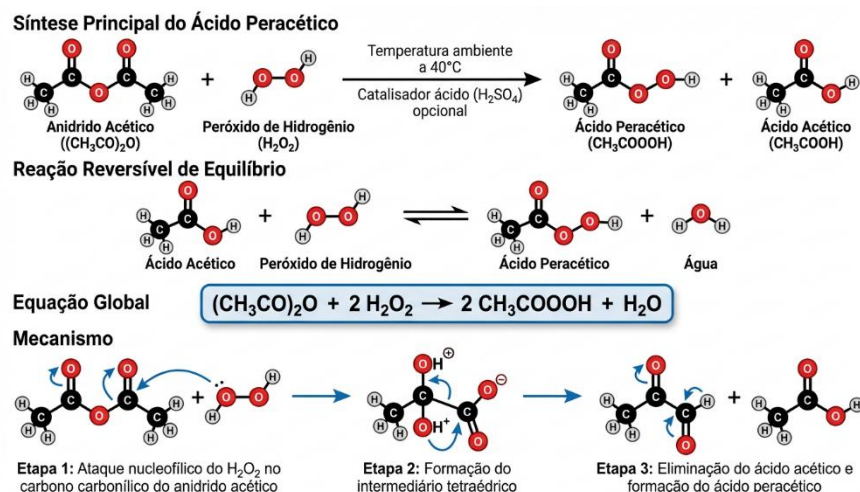


Figura 4.1 – Esquema simplificado da reação de epoxidação das ligações duplas dos ésteres graxos utilizando ácido peracético formado in situ a partir de ácido acético e peróxido de hidrogênio.

4.2.2.2 Reações de epoxidação dos biodieseis

Os ésteres metílicos e etílicos foram submetidos a reações de epoxidação utilizando diferentes concentrações de ácido peracético (AP) (1,65; 1,67; 2,00; 2,08; 2,16 e 15,00%), ou seja, seis concentrações de ácido peracético foram avaliadas na produção de epóxidos de biodiesel metílico (EBM) e biodiesel etílico (EBE). A Figura 4.2 mostra o esquema em forma de ilustração utilizado na reação de epoxidação.

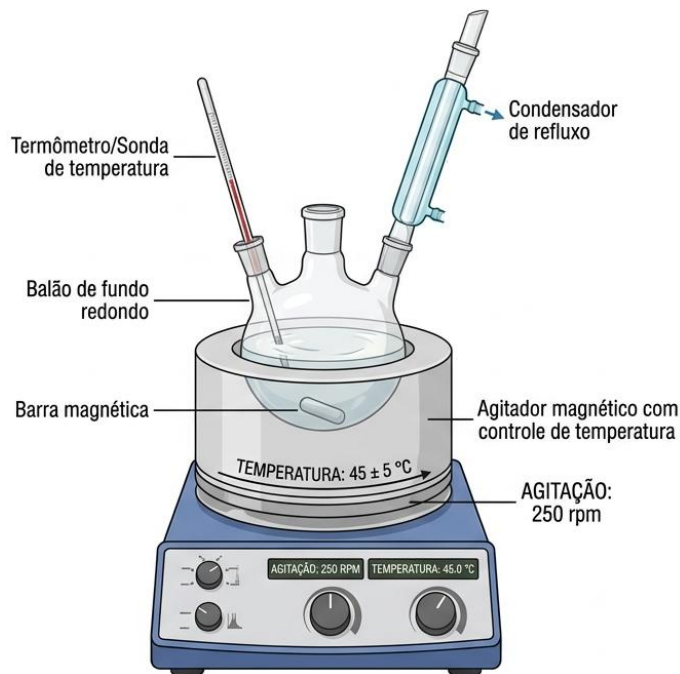


Figura 4.2 – Ilustração do sistema experimental e da reação de epoxidação de ésteres metílicos e etílicos derivados de biodiesel.

A Tabela 4.1 lista os códigos das amostras dos epóxidos e as respectivas concentrações de AP utilizadas nas reações de produção destes, de modo a abranger desde condições moderadas até concentrações elevadas do agente oxidante. As reações foram conduzidas a 45 ± 5 °C, sob agitação moderada (250 rpm), por 1 h.

Table 4.1 – Amostras de epóxidos produzidos com suas respectivas concentrações de AP.

EPÓXIDOS DE BM	EPÓXIDOS DE BE	CONCENTRAÇÃO DE PA (%)
BM451	BE451	1,65
BM11	BE11	1,67
BM32	BE32	2,00
BM315	BE315	2,08
BM31	BE31	2,16
BM15	BE15	15,00

A temperatura e o tempo reacional foram selecionados de forma a minimizar reações secundárias, como abertura do anel oxirano ou degradação oxidativa, ao mesmo tempo em que se assegura conversão mensurável das ligações C=C (RAMÍREZ et al., 2022; NWOSU-OBIEOGU et al., 2024). Para cada tipo de biodiesel foram obtidos seis produtos epoxidados, totalizando doze epóxidos (seis derivados de BM e seis derivados de BE).

As reações foram realizadas empregando proporção molar éster:ácido peracético de 1:1, garantindo excesso controlado do agente oxidante em relação às insaturações disponíveis e favorecendo a comparabilidade entre os ensaios (SHAHRIZAN et al., 2024; WIKSTRÖM et al., 2023).

A Figura 4.3 apresenta o esquema reacional da epoxidação empregada neste estudo, evidenciando a conversão das ligações duplas C=C dos ésteres metílicos e etílicos em grupos oxirano, etapa fundamental para a obtenção de intermediários oxigenados com potencial aplicação como precursores de biolubrificantes.

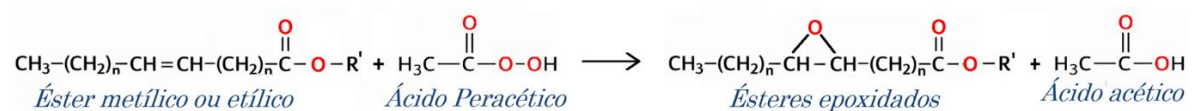


Figura 4.3 – Representação esquemática da reação de epoxidação das ligações duplas (C=C) dos ésteres metílicos e etílicos utilizando ácido peracético formado in situ, destacando a formação de anéis oxirano como etapa chave para a produção de intermediários oxigenados.

4.2.2.3 Separação, purificação e secagem dos epóxidos

Ao término da reação, o sistema reacional foi transferido para funil de decantação, promovendo-se a separação espontânea das fases: uma fase superior rica em epóxidos e uma fase inferior rica em ácido acético (RAOFUDDIN et al., 2023). Após a remoção da fase inferior, os epóxidos foram lavados três vezes com 100 mL de solução aquosa de bicarbonato de sódio a 10%, até cessar completamente a liberação de bolhas, indicando a neutralização dos ácidos residuais (RAOFUDDIN et al., 2023).

Em seguida, o produto foi submetido à centrifugação a 3500 rpm por 15 min, favorecendo a remoção de traços de fase aquosa. Após essa etapa, os epóxidos foram secos com sulfato de magnésio anidro, visando à eliminação da umidade residual. O agente secante foi removido por filtração a vácuo, e os epóxidos purificados foram armazenados em frascos âmbar sob refrigeração até a realização das análises

4.2.3 Análise por Espectroscopia de RMN de ¹H Quantitativa

As análises por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio quantitativa (q¹H RMN) foram realizadas em espectrômetro Bruker Avance III HD (Bruker Corporation, Billerica, MA, EUA), operando a 11,7 T (500 MHz para ¹H), equipado com sonda BBFO Plus SmartProbe™ de 5 mm com gradiente de campo no eixo z e sistema de controle de temperatura. As aquisições e o processamento dos dados foram conduzidos utilizando o software TopSpin 3.6.3 (Bruker Corporation).

4.2.3.1 Preparação das amostras

Aproximadamente 15 mg (em triplicata) de cada amostra de biodiesel (BM e BE) e de seus respectivos epóxidos foram pesados com precisão em balança analítica e dissolvidos em 550 µL de clorofórmio deuterado (CDCl₃). A cada solução foi adicionado dimetil tereftalato (DMT), na concentração de 3,09 mM, empregado como padrão interno certificado para quantificação (KAUR et al., 2021; OLIVEIRA et al., 2021).

O DMT utilizado é um Material de Referência Certificado (CRM) emitido pela Divisão de Metrologia Química e Térmica do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), sob certificado nº DIMCI1507/2019, assegurando rastreabilidade

metrológica e comparabilidade quantitativa entre as amostras. As soluções foram homogeneizadas e transferidas para tubos de RMN de 5 mm de diâmetro externo.

4.2.3.2 *Parâmetros de aquisição dos espectros*

Os espectros de ^1H RMN foram adquiridos a 25 °C, utilizando a sequência de pulso simples zg, sob condições previamente determinadas para garantir relaxação completa dos núcleos analisados, requisito essencial para quantificação confiável por RMN.

Os parâmetros experimentais utilizados foram:

Pulso de 90°: P1 = 8,00 μs , calibrado experimentalmente;

Tempo de relaxação: d1 = 21,97 s, determinado a partir do sinal do DMT em δ 3,96 ppm (6H);

Número de varreduras: NS = 8;

Varreduras fictícias: 2 scans dummy;

Tempo de aquisição: 3,27 s;

Largura espectral: 10 kHz;

Número de pontos adquiridos: 64k;

Ganho do receptor: 32.

Essas condições asseguram ausência de efeitos de saturação e permitem integração quantitativa direta das áreas espectrais.

4.2.3.3 *Processamento dos espectros*

Os espectros adquiridos foram processados no software TopSpin 3.6.3, com aplicação de correções manuais de fase e linha de base. As integrais foram obtidas a partir de regiões espectrais cuidadosamente selecionadas, de modo a evitar sobreposição com sinais de impurezas ou componentes secundários da matriz.

4.2.3.4 *Quantificação de biodiesel metílico (BM) e etílico (BE) por ^1H RMN*

A conversão do óleo residual de fritura em biodiesel metílico (BM) e etílico (BE) foi determinada por ^1H RMN empregando quantificação funcional baseada em razões espectrais, conforme metodologias amplamente estabelecidas na literatura (GELBARD et al., 1995; CARNEIRO et al., 2005; ANDERSON; FRANZ, 2012). Embora a quantificação absoluta

tenha sido assegurada pelo uso do padrão interno certificado (DMT), as conversões foram expressas como razões entre sinais característicos do próprio sistema, permitindo avaliação direta da eficiência da transesterificação.

Para o biodiesel metílico (BM), a conversão foi calculada a partir da razão entre a integral do sinal dos prótons metoxílicos ($-\text{OCH}_3$), observado em δ 3,64–3,68 ppm, e a integral do sinal dos prótons metílicos terminais da cadeia graxa ($\omega\text{-CH}_3$), em δ 0,80–0,90 ppm, conforme a Equação (4.1).

$$C_{BM}(\%) = \frac{I_{\text{OCH}_3}}{I_{\omega\text{-CH}_3}} \times 100 \quad \text{Eq. 4.1}$$

Para o biodiesel etílico (BE), a conversão foi determinada a partir da razão entre a integral do sinal dos prótons metilênicos do grupo etoxílico ($-\text{CH}_2\text{-O-}$), em δ 4,06–4,18 ppm, e a integral do sinal $\omega\text{-CH}_3$, aplicando-se o fator estequiométrico de correção correspondente ao número de prótons envolvidos, conforme a Equação (4.2).

$$C_{BE}(\%) = \frac{3}{2} \times \frac{I_{\text{OCH}_2}}{I_{\omega\text{-CH}_3}} \times 100 \quad \text{Eq. 4.2}$$

Embora expressas como razões funcionais, todas as integrais utilizadas nas Equações (4.1) e (4.2) foram previamente normalizadas em relação ao sinal do DMT (δ 3,96 ppm, 6H), assegurando robustez quantitativa e consistência metodológica entre as análises de biodiesel e de epóxidos.

4.2.3.5 Quantificação da conversão de epoxidação por ^1H RMN

A conversão das ligações duplas em grupos oxirano foi determinada por ^1H RMN utilizando abordagem estequiométrica baseada na diminuição dos prótons olefínicos e na formação concomitante de prótons oxirano, conforme metodologia originalmente proposta por AERTS e JACOBS e posteriormente adaptada para ésteres graxos.

As regiões espectrais selecionadas para integração foram:

Prótons oxirano (–CH–O–CH–): δ 2,87–3,15 ppm

Prótons olefínicos (–CH=CH–): δ 5,28–5,56 ppm

Prótons metílicos terminais (ω –CH₃): δ 0,80–0,90 ppm

O grupo ω –CH₃ foi empregado como sinal interno invariável, por estar presente em todas as cadeias e permanecer inalterado durante a epoxidação, enquanto o padrão interno certificado (DMT) assegurou a base quantitativa absoluta do método (KAUR et al., 2021; POLESE et al., 2022).

O número médio inicial de ligações duplas por cadeia (DB₀) foi determinado experimentalmente a partir do biodiesel de partida, pela razão entre as áreas integradas dos prótons olefínicos e dos prótons ω –CH₃, corrigida pelo fator estequiométrico correspondente ao número de prótons, conforme a Equação (4.3). Esse parâmetro representa uma média funcional válida para misturas poli-insaturadas, característica de óleos residuais.

$$DB_0 = \frac{\bar{I}_{\text{olefínico}}}{\bar{I}_{\text{CH}_3}} \times \frac{3}{2} \quad \text{Eq. 4.3}$$

A conversão média das ligações duplas em grupos oxirano foi então calculada conforme a Equação (4.4), expressando a fração das insaturações iniciais efetivamente convertidas em epóxidos detectáveis por RMN.

$$\% C = \frac{I_{\text{epóxido}}}{I_{\text{CH}_3}} \times \frac{3}{2} \times \frac{1}{DB_0} \times 100 \quad \text{Eq. 4.4}$$

Essa abordagem permite a comparação quantitativa reprodutível entre os sistemas metílico e etílico, minimizando efeitos associados à massa de amostra, ganho instrumental e heterogeneidade composicional, sendo particularmente adequada para matrizes complexas derivadas de óleos residuais (KAUR et al., 2021; POLESE et al., 2022).

As metodologias de quantificação de biodiesel (BM e BE) e de seus respectivos epóxidos foram desenvolvidas de forma conceitualmente integrada, utilizando o mesmo padrão interno certificado, parâmetros de aquisição idênticos e critérios espectrais

consistentes, garantindo coerência analítica entre as etapas de transesterificação e epoxidação discutidas neste capítulo.

4.2.4 Análise Estatística

Os valores de conversão das ligações duplas em grupos oxirano, determinados por espectroscopia de RMN de ^1H quantitativa, foram submetidos à análise estatística com o objetivo de avaliar a significância das diferenças observadas entre as concentrações de ácido peracético, bem como suportar a interpretação físico-química dos resultados experimentais. As análises estatísticas foram realizadas utilizando o software Statistica® versão 14 (TIBCO Software Inc.).

A análise estatística foi conduzida separadamente para os sistemas de ésteres metílicos (BM) e etílicos (BE), considerando a concentração de ácido peracético como único fator experimental.

Inicialmente, os resultados foram expressos como média \pm desvio padrão, calculados a partir de três determinações independentes para cada condição experimental, sendo o desvio padrão utilizado como medida de dispersão experimental.

Em seguida, os dados foram submetidos à análise de variância de um fator (one-way ANOVA), aplicada individualmente para cada tipo de éster, com o objetivo de verificar a existência de diferenças estatisticamente significativas entre as médias de conversão obtidas em função da concentração de ácido peracético. O nível de significância adotado em todas as análises foi de 5% ($\alpha = 0,05$).

Quando a ANOVA indicou diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$), as médias foram comparadas pelo teste de comparação múltipla de Tukey (HSD), permitindo a identificação de grupos estatisticamente distintos entre as diferentes concentrações de agente oxidante. Os resultados dessa análise são apresentados nas tabelas correspondentes do Capítulo 4, por meio de letras sobrescritas, conforme prática estatística consagrada.

A análise estatística foi empregada como ferramenta de suporte à interpretação dos resultados, não com o propósito de ajuste de modelos empíricos ou regressão matemática, mas para confirmar a significância das tendências observadas experimentalmente e sustentar as discussões relativas aos efeitos da concentração do agente oxidante e às diferenças de comportamento entre os sistemas metílico e etílico.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Validação do Método de q¹H RMN

Os resultados da validação do método de q¹H RMN para determinação da conversão de ligações duplas em grupos oxirano são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Resultados da validação do método de q¹H RMN para determinação da conversão de epoxidação.

Parâmetro	Resultado
<i>Linearidade (R²)</i>	0,9987
<i>Precisão - Repetibilidade (CV%)</i>	1,8%
<i>Precisão - Reprodutibilidade (CV%)</i>	2,3%
<i>Exatidão (desvio médio vs. titulação)</i>	2,7%
<i>Limite de detecção (conversão)</i>	0,5%
<i>Limite de quantificação (conversão)</i>	1,5%

A linearidade do método foi excelente ($R^2 = 0,9987$), demonstrando proporcionalidade direta entre a conversão real (determinada pela composição conhecida das misturas padrão) e a conversão determinada por q¹H RMN ao longo de toda a faixa de 0% a 100% de conversão (OLIVEIRA et al., 2021; NWOSU-OBIEOGU et al., 2024). Este resultado confirma a adequação da abordagem de quantificação baseada em integrais espectrais normalizadas por referência interna.

A repetibilidade do método foi satisfatória (CV = 1,8%), indicando que a variabilidade intra-ensaio (múltiplas análises da mesma amostra no mesmo dia) é baixa e aceitável para fins de monitoramento quantitativo. A reprodutibilidade inter-dia também foi satisfatória (CV = 2,3%), demonstrando que o método é robusto a variações temporais e de condições de análise.

A exatidão do método, avaliada pela comparação com métodos titulométricos convencionais, foi excelente, com desvio médio de apenas 2,7%. Este resultado valida a capacidade do método de q¹H RMN de fornecer resultados quantitativos confiáveis e comparáveis aos métodos padronizados, com as vantagens adicionais de rapidez (tempo de análise de 15-20 minutos versus 3-4 horas para titulação), menor consumo de reagentes,

ausência de geração de resíduos químicos, e capacidade de análise de pequenas quantidades de amostra (< 50 mg) (KAUR et al., 2021; OLIVEIRA et al., 2021).

Os limites de detecção (0,5%) e quantificação (1,5%) são adequados para o monitoramento da reação de epoxidação, permitindo a detecção de conversões mesmo em estágios iniciais da reação ou em condições de baixa eficiência.

4.3.2 Análise Espectroscópica por ^1H RMN

Os espectros de ^1H RMN do óleo residual de fritura (ORF) e dos biodieseis metílico (BM) e etílico (BE), apresentados nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, exibem sinais característicos bem definidos, permitindo a identificação inequívoca das transformações estruturais associadas à conversão de triacilgliceróis em ésteres graxos em concordância com os padrões espectrais amplamente descritos para óleos vegetais na literatura de RMN de ^1H (CARNEIRO et al., 2005).

A Figura 4.4 apresenta o espectro de ^1H RMN do ORF, no qual são observados sinais típicos de triacilgliceróis. Destaca-se a região δ 4,05–4,35 ppm, correspondente aos prótons metilênicos do esqueleto glicerídico (sn-1 e sn-3; $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$), bem como o sinal em δ ~5,20–5,30 ppm, atribuído ao próton metínico do carbono sn-2 do glicerol ($-\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-$), valores consistentes com aqueles reportados para triacilgliceróis e ácidos graxos insaturados em espectros de RMN de ^1H de óleos vegetais (CARNEIRO et al., 2005). Esses sinais são característicos da estrutura glicerídica dos triacilgliceróis e constituem importante marcador estrutural do óleo não transesterificado.

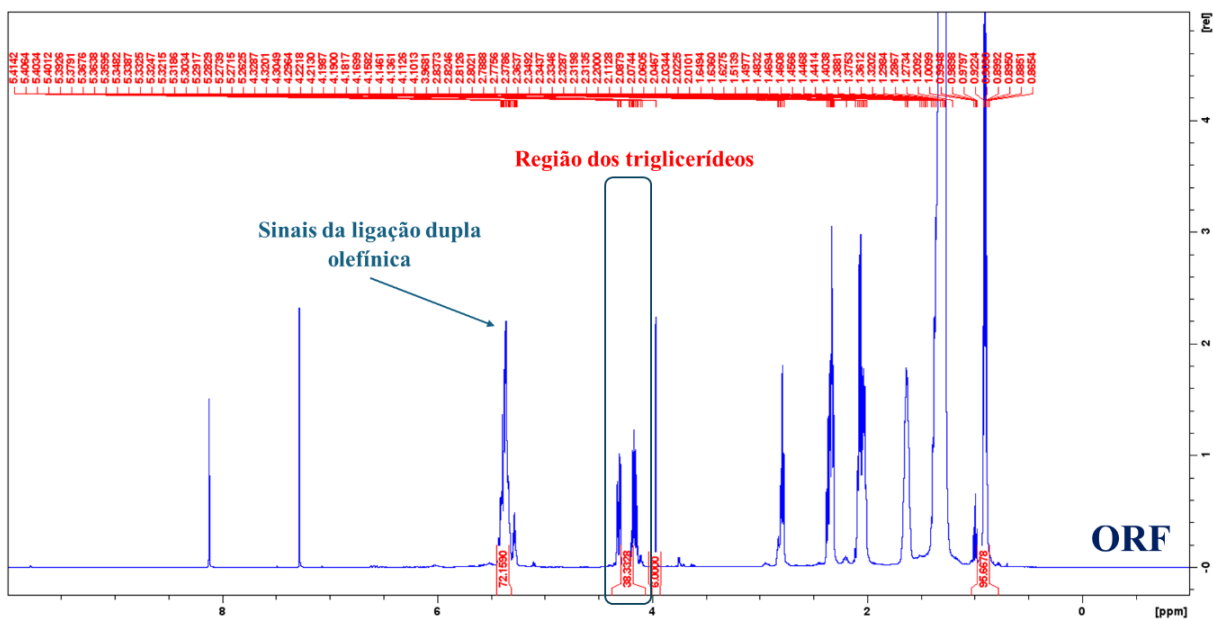


Figura 4.4 – Espectro de ^1H RMN do óleo residual de fritura (ORF), evidenciando a região característica do esqueleto glicéridico dos triacilgliceróis (δ 4,05–4,35 ppm) e os sinais olefínicos (δ 5,28–5,40 ppm).

Ainda no ORF, observa-se a região δ 5,30–5,40 ppm, correspondente aos hidrogênios vinílicos ($-\text{CH}=\text{CH}-$) das ligações duplas presentes nas cadeias graxas. A intensidade deste sinal é proporcional ao grau de insaturação do material (XIA et al., 2016; POLESE et al., 2022). Também são identificados o tripleto em δ ~2,30 ppm, referente aos hidrogênios α -carbonílicos ($-\text{CH}_2-\text{CO}-$), o multipletto em δ ~2,00 ppm correspondente aos hidrogênios alílicos ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$), o multipletto em δ ~1,60 ppm atribuído aos hidrogênios β -carbonílicos ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$), o intenso multipletto em δ 1,20–1,35 ppm associado aos hidrogênios metilênicos da cadeia alifática ($-\text{CH}_2-$) e o tripleto em δ 0,85–0,90 ppm correspondente aos hidrogênios metílicos terminais ($\omega-\text{CH}_3$).

Após a transesterificação, os espectros dos biodieseis apresentam alterações estruturais consistentes com a conversão dos triacilgliceróis em ésteres graxos, conforme evidenciado nas Figuras 4.5 e 4.6.

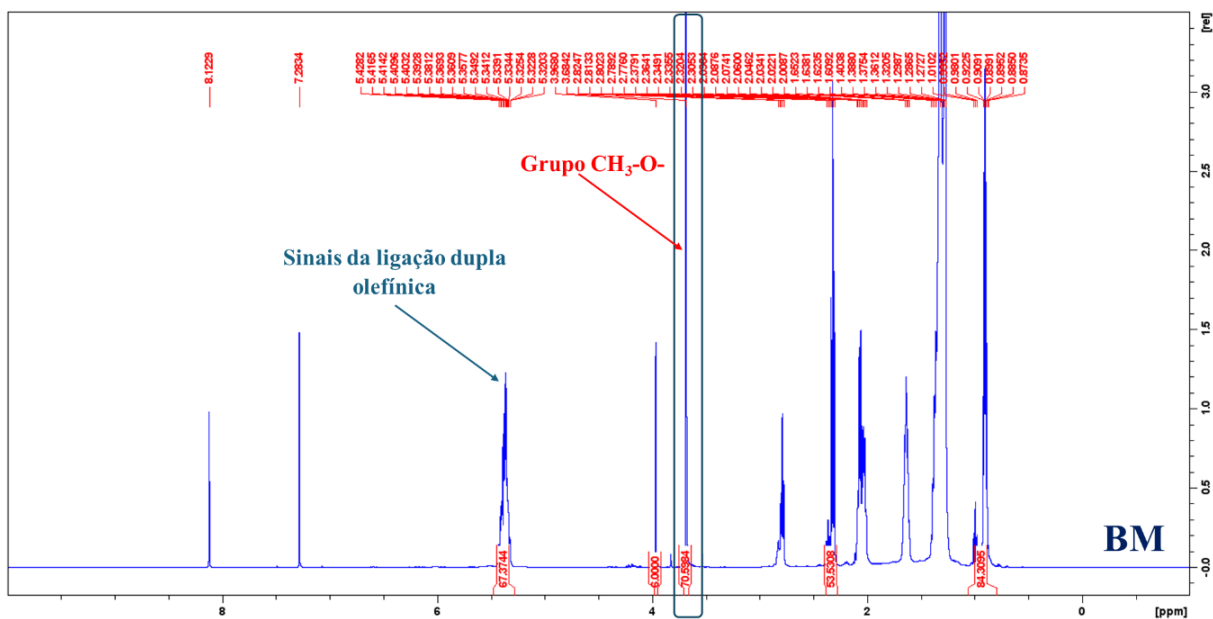


Figura 4.5 – Espectro de ^1H RMN do biodiesel metílico (BE), destacando o desaparecimento da região glicéridica (δ 4,05–4,35 ppm) e a presença do singlete em δ ~3,65 ppm correspondente ao grupo metoxila ($-\text{OCH}_3$).

No espectro do biodiesel metílico (Figura 4.5), observa-se o desaparecimento completo dos sinais característicos do esqueleto glicéridico na região δ 4,05–4,35 ppm e do sinal em δ ~5,20–5,30 ppm, confirmando a conversão dos triacilgliceróis (GELBARD et al., 1995; ANDERSON; FRANZ, 2012). Em seu lugar, destaca-se o singlete em δ ~3,65 ppm, correspondente aos prótons do grupo metoxila ($-\text{OCH}_3$), característico dos ésteres metílicos (FAME). A região δ 5,30–5,40 ppm permanece presente, indicando que as ligações duplas das cadeias graxas são preservadas após a transesterificação, etapa anterior à epoxidação.

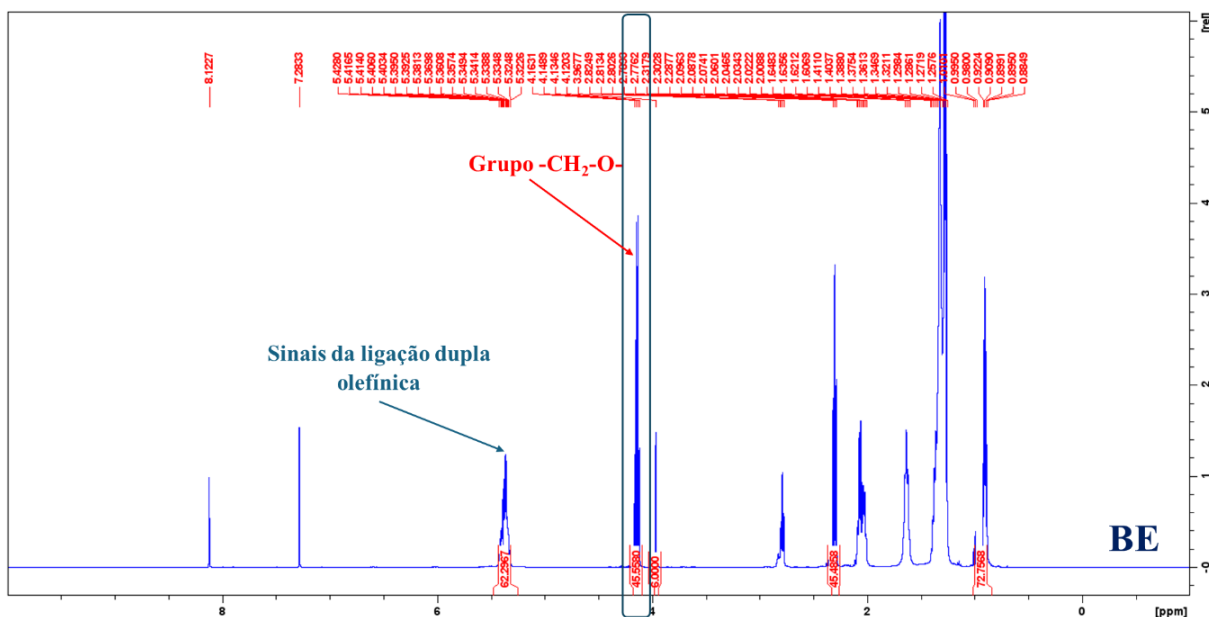


Figura 4.6 – Espectro de ^1H RMN do biodiesel etílico (BE), evidenciando o quarteto em $\delta \sim 4,12$ ppm ($-\text{OCH}_2-$) e o triplete em $\delta \sim 1,25$ ppm ($-\text{CH}_3$), característicos do grupo etóxi.

Para o biodiesel etílico (Figura 4.6), observa-se padrão espectral análogo quanto à ausência dos sinais glicerídicos, evidenciando igualmente a conversão estrutural do óleo. No entanto, diferentemente do FAME, o FAEE apresenta sinais característicos do grupo etóxi. Na região δ 3,60–4,30 ppm são observados os prótons do grupo alcoxi ($-\text{O}-\text{R}$), destacando-se o quarteto em $\delta \sim 4,12$ ppm correspondente aos prótons metilênicos do grupo etoxílico ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) e o triplete em $\delta \sim 1,25$ ppm atribuído ao grupo metila ($-\text{CH}_3$) do etanol esterificado. Esses sinais distinguem estruturalmente os ésteres etílicos dos ésteres metílicos, cuja assinatura espectral é dominada pelo singlete da metoxila.

Nos espectros de ambos os biodieseis, permanecem ainda os sinais em $\delta \sim 2,30$ ppm (hidrogênios α -carbonílicos), $\delta \sim 2,00$ ppm (hidrogênios alílicos), $\delta \sim 1,60$ ppm (hidrogênios β -carbonílicos), δ 1,20–1,35 ppm (metilênicos da cadeia alifática) e δ 0,85–0,90 ppm (metílicos terminais), confirmando a preservação da estrutura das cadeias graxas após a etapa de transesterificação.

A análise comparativa dos espectros apresentados nas Figuras 4.4–4.6 confirma, portanto, a transformação estrutural de triacilgliceróis em ésteres metílicos e etílicos, evidenciada principalmente pelo desaparecimento dos sinais do esqueleto glicerídico e pelo

surgimento dos sinais característicos dos respectivos grupos alcoxi. Essa distinção estrutural é fundamental para a interpretação das alterações espectrais observadas posteriormente durante a reação de epoxidação.

4.3.3 Conversão das Ligações Duplas em Função da Concentração de Ácido Peracético

A partir dos valores das áreas integrais apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4, obtidos a partir dos espectros de RMN (Apêndice II, Fig. AII1 -AII12), e com base nas Equações 4.3 e 4.4, foi possível calcular a conversão em epóxidos para cada tipo de éster.

Tabela 4.3 – Áreas integrais individuais (em triplicata) utilizadas no cálculo da conversão de ésteres metílicos em epóxidos de ésteres metílicos (epóxidos de BM).

AMOSTRA	ÁREA [I _{epóxido}]*	ÁREA [I _{ω-CH3} **]	ÁREA [I _{C=C} ***]
	37,15	72,99	5,67
<i>BM451</i>	38,78	76,39	5,89
	39,14	76,62	5,98
	51,16	86,86	12,85
<i>BM11</i>	48,53	82,39	12,18
	46,05	78,09	11,66
	47,56	83,46	4,04
<i>BM32</i>	47,50	83,11	4,88
	44,88	78,84	4,60
	40,84	71,94	2,81
<i>BM315</i>	43,68	76,54	3,04
	45,45	79,96	3,13
	34,37	72,60	2,95
<i>BM31</i>	34,64	72,88	3,00
	35,50	74,80	3,04
	48,17	94,56	8,73
<i>MB15</i>	43,18	85,07	7,52
	40,92	80,79	7,12

*Valores em triplicata da área correspondente ao anel oxirano;

**Valores em triplicata da área correspondente ao grupo metila terminal;

***Valores em triplicata da área correspondente às ligações duplas

Tabela 4.4 – Áreas integrais individuais (em triplicata) utilizadas no cálculo da conversão de ésteres etílicos em epóxidos de ésteres etílicos (epóxidos de BE).

AMOSTA	ÁREA [$I_{\text{epóxido}}$]*	ÁREA [$I_{\text{o-CH}_3}$]***	ÁREA [$I_{\text{C=C}}$]***
BE451	24,16	70,60	23,64
	27,06	78,84	26,44
	22,87	70,25	22,75
BE11	49,37	75,44	13,50
	51,07	78,27	13,88
	48,74	74,71	13,28
BE32	50,94	74,10	4,12
	50,30	73,10	4,09
	49,24	71,43	4,00
BE315	42,46	67,86	13,06
	45,11	71,94	13,88
	45,98	73,57	14,14
BE31	39,09	65,82	3,36
	40,54	68,43	3,47
	39,76	67,20	3,45
BE15	18,69	80,79	57,70
	16,67	72,50	51,58
	16,16	69,92	49,86

*Valores em triplicata da área correspondente ao anel oxirano;

**Valores em triplicata da área correspondente ao grupo metila terminal;

***Valores em triplicata da área correspondente às ligações duplas

Vale destacar que, para cada éster epoxidado, foram analisadas três amostras independentes (triplicata), com o objetivo de garantir maior confiabilidade aos resultados obtidos.

O cálculo da conversão das duplas ligações em anéis oxirano foi realizado em duas etapas principais:

1. Inicialmente, determinou-se a conversão individual para cada uma das três análises realizadas.
2. Em seguida, calculou-se a média aritmética desses valores, obtendo-se, assim, o valor médio de conversão para cada éster epoxidado.

Esse procedimento permite reduzir a influência de variações experimentais e fornece um resultado mais representativo do sistema estudado.

Os resultados de conversão percentual das ligações duplas em grupos oxirano para os ésteres metílicos (BM) e etílicos (BE) em função da concentração de ácido peracético são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Conversão percentual em epóxidos em função da concentração de ácido peracético para ésteres metílicos (BM) e etílicos (BE).

Amostras		Concentração de PA (%)	Epóxidos de BM (%)	Epóxidos de BE (%)
<i>BM451</i>	<i>BE451</i>	1,65	64,16 ± 0.20 ^c	40,10 ± 1.16 ^e
<i>BM11</i>	<i>BE11</i>	1,67	74,25 ± 0.04 ^a	76,46 ± 0.13 ^b
<i>BM32</i>	<i>BE32</i>	2,00	71,83 ± 0.14 ^b	80,62 ± 0.11 ^a
<i>BM315</i>	<i>BE315</i>	2,08	71,65 ± 0.19 ^b	73,32 ± 0.12 ^c
<i>BM31</i>	<i>BE31</i>	2,16	59,83 ± 0.11 ^d	69,42 ± 0.13 ^d
<i>BM15</i>	<i>BE15</i>	15,00	63,97 ± 0.18 ^c	27,08 ± 0.08 ^f

Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas entre os valores médios de conversão, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

A evolução espectral associada a essas variações de conversão podem ser visualizadas nas Figura 4.7 e 4.8, pela intensificação da região atribuída ao oxirano e pela manutenção dos sinais característicos dos grupos alcoxi dos ésteres metílicos e etílicos.

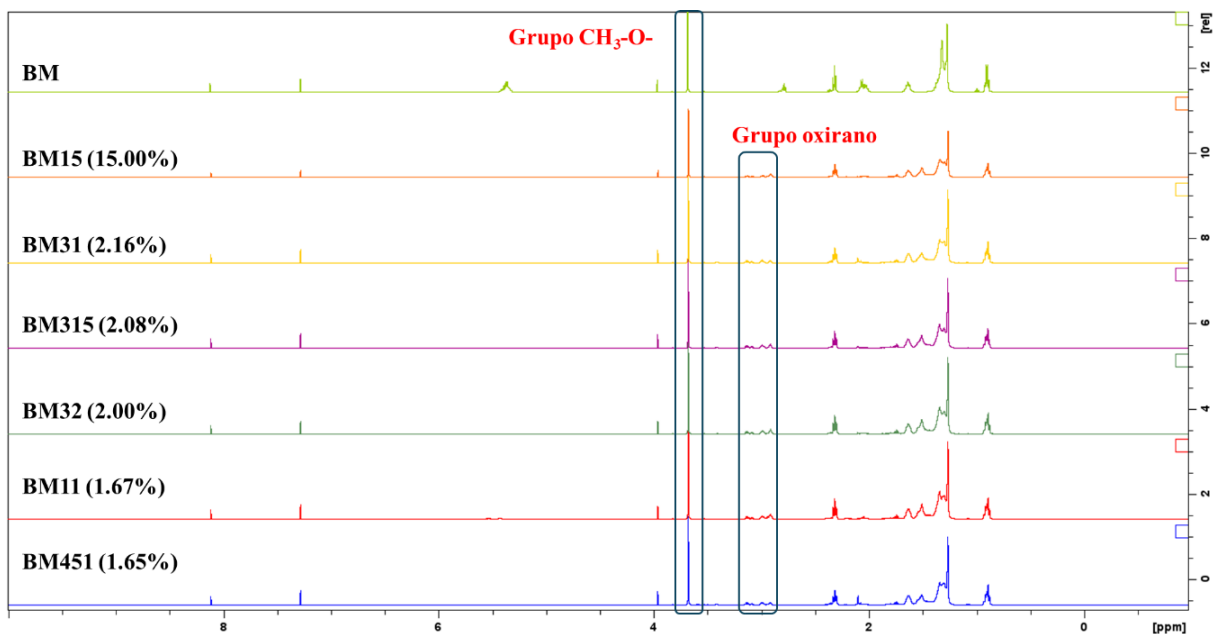


Figura 4.7 – Sobreposição dos espectros de ¹H RMN dos epoxidos de BM (EBM) produzidos com diferentes concentrações de ácido peracético. As janelas destacadas indicam a região do grupo alcoxi do éster (CH₃-O- em BM) e a região atribuída aos prótons do anel oxirano, utilizada para monitorar a conversão das ligações duplas.

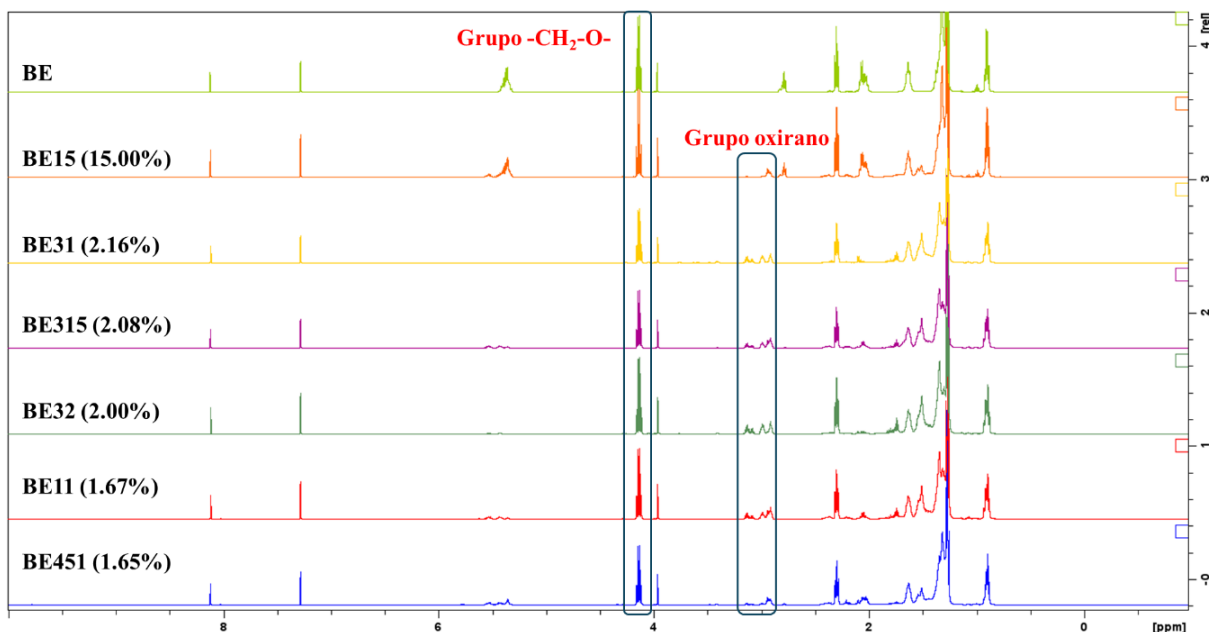


Figura 4.8 – Sobreposição dos espectros de ^1H RMN dos epóxidos de BE (EBE) produzidos com diferentes concentrações de ácido peracético. As janelas destacadas indicam a região do grupo alcoxi do éster ($-\text{CH}_2\text{O}-$ em BE) e a região atribuída aos prótons do anel oxirano, utilizada para monitorar a conversão das ligações duplas.

Os valores médios de conversão das ligações duplas em grupos oxirano, determinados por ^1H RMN para os ésteres metílicos (BM) e etílicos (BE), estão apresentados na Tabela 4.5. Observa-se dependência não linear da conversão em relação à concentração de ácido peracético, caracterizando perfil parabólico (bell-shaped), (RAMÍREZ et al., 2022; NWOSU-OBIEOGU et al., 2024).

Para os ésteres metílicos (BM), a maior conversão foi obtida na concentração de 1,67% de ácido peracético ($74,25 \pm 0,04\%$), enquanto para os ésteres etílicos (BE) a conversão máxima foi observada a 2,00% ($80,62 \pm 0,11\%$). Em concentrações superiores ($\geq 2,16\%$ e, de forma mais pronunciada, a 15,00%), verificou-se redução da conversão para ambos os sistemas, conforme evidenciado na Tabela 4.5, confirmando que o aumento da concentração de oxidante não promove incremento monotônico da eficiência de epoxidação (RAMÍREZ et al., 2022).

A consistência espectral desse comportamento pode ser observada nas sobreposições dos espectros de ^1H RMN apresentadas nas Figura 4.7 para os epóxidos de BM e Figura 4.8

para os epóxidos de BE. Nas concentrações intermediárias (1,67–2,00%), verifica-se aumento evidente da integral na região atribuída aos prótons do anel oxirano (δ 2,87–3,15 ppm), simultaneamente à redução da intensidade da região olefínica (δ 5,28–5,56 ppm), evidenciando conversão efetiva das ligações C=C. Em concentrações mais elevadas, embora ainda se observe formação de epóxido, a redução relativa da área do sinal oxirano é compatível com maior contribuição de reações secundárias, especialmente abertura ácido-catalisada do anel oxirano.

Do ponto de vista físico-químico, esse comportamento pode ser interpretado como resultado da existência de diferentes regimes reacionais ao longo da faixa de concentração do agente oxidante. Em baixas concentrações de ácido peracético, a conversão é limitada pela disponibilidade do oxidante e pela taxa de difusão das espécies reativas no meio líquido. Em uma faixa intermediária, estabelece-se uma condição ótima, na qual a taxa de formação do epóxido é maximizada. Por outro lado, em concentrações mais elevadas, o aumento da acidez do meio e a maior disponibilidade de espécies oxidantes favorecem reações secundárias, como a abertura do anel oxirano, resultando na redução da conversão observada.

A robustez estatística das diferenças observadas foi confirmada por análise de variância (ANOVA) de um fator, conduzida separadamente para EBM e EBE, adotando-se nível de significância $\alpha = 0,05$. Para os ésteres metílicos, obteve-se $F = 3936,82$ com $p = 7,49 \times 10^{-19}$ ($p < \alpha$), demonstrando efeito altamente significativo da concentração de ácido peracético sobre a conversão. Para os ésteres etílicos, a ANOVA resultou em $F = 6261,02$ e $p = 4,64 \times 10^{-20}$ ($p < \alpha$), igualmente evidenciando forte dependência da conversão em relação à concentração do oxidante. Os quadros completos da ANOVA encontram-se apresentados no Apêndice II (Tabelas AII1 e AII2).

A magnitude elevada dos valores de F, associada a valores de p várias ordens de grandeza inferiores ao nível de significância adotado ($\alpha = 0,05$), indica que a variabilidade entre as condições experimentais é substancialmente superior à variabilidade intragrupo, afastando a hipótese de que as diferenças observadas decorram de flutuações experimentais aleatórias.

O teste de comparação múltipla de médias de Tukey (HSD), cujos resultados estão apresentados no Apêndice II (Tabelas AII.3, AII.4, AII5 E AII6), permitiu discriminar estatisticamente as condições avaliadas. Para EBM, a condição correspondente a 1,67%

apresentou conversão significativamente superior às demais concentrações ($p < 0,05$), confirmando essa condição como a mais eficiente dentro do intervalo experimental investigado. Para EBE, as conversões obtidas em 1,67% e 2,00% não diferiram significativamente entre si, mas foram superiores às obtidas nas concentrações mais baixas e nas mais elevadas, indicando a existência de uma faixa operacional favorável compreendida entre aproximadamente 1,67% e 2,00%.

O comportamento global observado, sintetizado na Tabela 4.5 e corroborado pelas evidências espectrais das Figuras 4.7 e 4.8, é consistente com o balanço entre formação e degradação do epóxido. Em concentrações moderadas, a taxa de formação do anel oxirano supera a taxa de sua degradação; em concentrações elevadas, o aumento da acidez do meio favorece a abertura do anel, reduzindo a conversão aparente. Assim, os resultados confirmam a existência de uma janela operacional intermediária de concentração de ácido peracético que maximiza a epoxidação dos ésteres derivados de biodiesel.

4.3.4 Comparação entre Ésteres Metílicos e Etílicos

A comparação direta entre os ésteres metílicos (BM) e etílicos (BE) como substratos na reação de epoxidação evidencia diferenças quantitativas relevantes no desempenho reacional, conforme sintetizado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Comparação entre ésteres metílicos (MB) e etílicos (EB) na reação de epoxidação.

Parâmetro	BM	BE	Diferença (BE - BM)
<i>Conversão máxima (%)</i>	74,25	80,62	+6,37 (8,6%)
<i>Concentração ótima de ácido peracético (%)</i>	1,67	2,00	+0,33 (19,8%)
<i>Conversão média em todas as concentrações (%)</i>	65,79	71,86	+6,07 (9,2%)
<i>Redução de conversão de 1,67% para 2,00% (pp)</i>	-5,80	-6,50	-0,70 (12,1%)

Observa-se que ambos os sistemas apresentam comportamento global semelhante, caracterizado por dependência não linear da conversão em função da concentração de ácido peracético, com perfil parabólico (bell-shaped) (WU et al., 2018; FREITES AGUILERA et

al., 2019). Entretanto, diferenças quantitativas são claramente verificadas entre os dois tipos de ésteres.

A conversão máxima obtida para os ésteres etílicos (80,62%) foi superior à observada para os ésteres metílicos (74,25%), correspondendo a uma diferença relativa de aproximadamente 8,6%, conforme indicado na Tabela 4.6. De maneira consistente, a conversão média considerando todas as concentrações avaliadas também foi superior para BE (71,86%) em comparação a BM (65,79%), reforçando que, no conjunto das condições experimentais investigadas, os ésteres etílicos apresentaram maior eficiência média de epoxidação.

É fundamental destacar que essa diferença não deve ser atribuída a maior reatividade intrínseca da ligação dupla $C=C$ nos ésteres etílicos. O grupo éster encontra-se estruturalmente distante da insaturação na cadeia graxa, sendo separado tipicamente por vários átomos de carbono, de modo que efeitos eletrônicos diretos sobre a densidade eletrônica da ligação dupla são desprezíveis. Assim, não há fundamento mecanístico para atribuir a diferença observada a ativação eletrônica da dupla ligação pelo grupo etoxi.

Dessa forma, a interpretação mais consistente, baseia-se em fatores físico-químicos indiretos associados ao meio reacional. Entre esses fatores destacam-se diferenças globais de polaridade, comportamento de fases e miscibilidade entre o substrato orgânico e a fase oxidante aquosa contendo ácido peracético, ácido acético, peróxido de hidrogênio e água (MENG et al., 2024; SILVA et al., 2024). A epoxidação ocorre predominantemente na interface entre a fase orgânica (biodiesel) e a fase aquosa, sendo fortemente influenciada por fenômenos de transferência de massa (SALMI et al., 2022; WU et al., 2018). Pequenas variações nas propriedades físico-químicas do substrato, como polaridade global e características de interação interfacial, podem alterar a eficiência de transporte do agente oxidante até as ligações duplas, refletindo-se na conversão observada.

A análise comparativa também revela que, embora os ésteres etílicos tenham apresentado maiores conversões máximas, demonstraram sensibilidade ligeiramente superior à elevação da concentração de oxidante. A redução de conversão ao se aumentar a concentração de ácido peracético de 1,67% para 2,00% foi de 5,80 pontos percentuais para BM e de 6,50 pontos percentuais para BE, conforme apresentado na Tabela 4.6. Esse resultado indica que o mesmo conjunto de fatores que favorece maior conversão inicial para

BE pode também intensificar a ocorrência de reações secundárias em condições de maior severidade oxidativa, particularmente aquelas associadas à abertura ácido-catalisada do anel oxirano, conforme discutido na seção anterior (SANTACESARIA et al., 2020; OMONOV; KHARRAZ; CURTIS, 2016).

As diferenças observadas entre os sistemas metílico e etílico podem ser interpretadas, sob uma ótica física, como decorrentes de alterações no microambiente reacional. A presença do grupo etila, em comparação ao grupo metila, pode influenciar a solubilidade das espécies no meio reacional, bem como a distribuição do agente oxidante entre as fases presentes. Essas variações afetam a disponibilidade efetiva do oxidante para reagir com as ligações duplas, impactando a eficiência global da epoxidação, sem necessariamente alterar o mecanismo fundamental da reação.

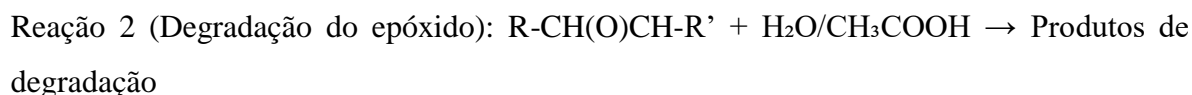
Assim, a comparação entre BM e BE demonstra que as diferenças observadas são quantitativas e relacionadas ao comportamento do sistema reacional como um todo, e não a alterações no mecanismo fundamental da epoxidação. Ambos os sistemas seguem o mesmo mecanismo global de transferência de oxigênio do perácido à ligação dupla (FREITES AGUILERA et al., 2019; SAPUNOV et al., 2017), sendo as variações de desempenho atribuídas predominantemente a efeitos de microambiente, miscibilidade e transporte interfacial.

Em síntese, os dados apresentados na Tabela 4.6, interpretados à luz do comportamento espectral e da análise estatística previamente discutida, indicam que os ésteres etílicos apresentam maior conversão média e máxima no intervalo experimental estudado, mantendo, entretanto, o mesmo padrão mecanístico e a mesma dependência parabólica da concentração de oxidante observada para os ésteres metílicos. Essa consistência reforça que a diferença entre os sistemas é de natureza físico-química global e não estruturalmente intrínseca à ligação dupla.

4.3.5 Mecanismos de Formação e Degradação do Epóxido

O comportamento não linear da conversão em função da concentração de ácido peracético, caracterizado pela presença de um máximo seguido de decréscimo, pode ser interpretado com base em um modelo mecanístico simplificado envolvendo reações competitivas entre formação e degradação do epóxido.

De forma conceitual, o sistema pode ser descrito por duas etapas principais:



O modelo apresentado possui caráter interpretativo e visa explicar o comportamento experimental observado, não representando ajuste cinético formal ou determinação experimental de constantes de velocidade.

Em concentrações baixas a moderadas de ácido peracético, a taxa global de formação de epóxido predomina, resultando em aumento líquido da conversão das ligações duplas. Entretanto, à medida que a concentração do sistema oxidante aumenta, ocorre concomitantemente a formação de ácido acético (subproduto da epoxidação), além da presença do catalisador ácido utilizado na geração in situ do perácido. Esse conjunto de fatores contribui para o aumento da acidez efetiva do meio reacional.

Em meio ácido, o anel oxirano pode sofrer protonação, tornando-se mais susceptível a ataque nucleofílico, conforme descrito na literatura para epoxidação via método de Prilezhaev (JANKOVIĆ et al., 2020; COGLIANO et al., 2024), conforme representado nas Equações 4.8 e 4.9.



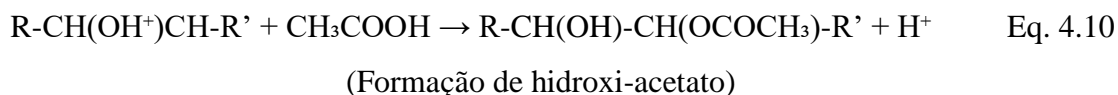
(Protonação do oxigênio do epóxido)



(Abertura do anel por ataque nucleofílico de água, formando diol vicinal)

Alternativamente, o ataque nucleofílico pode ocorrer por ácido acético presente no meio, levando à formação de hidroxí-acetatos, conforme descrito na literatura de epoxidação de ésteres graxos. Ressalta-se que tais produtos não foram identificados estruturalmente no

presente estudo, sendo sua proposição baseada em mecanismos amplamente reportados para sistemas semelhantes, de acordo com a Equação 4.10.



Essas reações de abertura do anel são catalisadas por ácidos e são aceleradas pelo aumento da concentração de ácido acético. Consequentemente, em concentrações elevadas de ácido peracético (> 1,67-2,00%), a taxa de degradação do epóxido (Reação 2) torna-se comparável ou superior à taxa de formação (Reação 1), resultando em redução líquida da conversão observada (IWASSA et al., 2022; JANKOVIĆ et al., 2020; MENG et al., 2023).

Este balanço entre formação e degradação explica o perfil não linear observado e enfatiza a importância crítica do controle preciso da concentração de ácido peracético para maximização do rendimento de epóxido. A identificação da concentração ótima (1,67% para BM e 2,00% para BE) representa o ponto no qual a taxa de formação é máxima enquanto a taxa de degradação ainda é relativamente baixa.

Adicionalmente, deve-se considerar que o meio reacional apresenta caráter ácido e pode conter traços de água provenientes da decomposição do peróxido de hidrogênio. Essas condições favorecem a ocorrência de reações de abertura do anel epóxido, uma vez que o oxirano é suscetível a ataque nucleofílico em ambientes ácidos. Assim, a redução da conversão em concentrações mais elevadas de ácido peracético pode ser interpretada como consequência direta da intensificação dessas reações secundárias, reforçando o caráter competitivo entre formação e degradação do epóxido.

Dessa forma, o máximo observado na curva de conversão pode ser interpretado como resultado do equilíbrio dinâmico entre a taxa de formação do epóxido e a taxa de abertura do anel oxirano em meio ácido. Em concentrações elevadas de oxidante, a intensificação das reações secundárias passa a reduzir a concentração líquida de grupos oxirano detectados por $^1\text{H RMN}$, justificando a queda na conversão observada experimentalmente.

4.3.6 Modelagem Matemática da Conversão

A relação entre a concentração de ácido peracético (C, % v/v) e a conversão em epóxidos (Y, %) apresentou comportamento não linear, caracterizado pela existência de máximo local seguido de decréscimo em concentrações elevadas. Esse perfil é compatível com sistemas em que coexistem mecanismos competitivos de formação e degradação do epóxido, conforme discutido no item 4.3.5.

Com o objetivo de descrever quantitativamente esse comportamento, foi adotado um modelo polinomial de segunda ordem, conforme a Equação 4.5:

$$Y = a + bC + cC^2 \quad \text{Eq. 4.11}$$

Onde Y representa a conversão percentual em epóxidos, C a concentração de ácido peracético (% v/v) e a, b, c são coeficientes ajustados por regressão não linear múltipla pelo método dos mínimos quadrados.

4.3.6.1 Delimitação da Faixa Operacional

A modelagem foi realizada exclusivamente na faixa de concentração entre 1,65 e 2,16% (v/v), correspondente ao domínio experimental no qual foi observado comportamento parabólico consistente.

A condição de 15,00% (v/v) foi excluída do ajuste por representar regime extremo de excesso de oxidante, associado a intensificação de reações secundárias de abertura do anel oxirano, caracterizando mudança de regime reacional. A inclusão desse ponto comprometeria a validade do modelo empírico dentro do domínio operacional de interesse.

Essa abordagem está alinhada com princípios de modelagem em engenharia de processos, nos quais modelos empíricos devem ser ajustados apenas no domínio em que os mecanismos predominantes permanecem homogêneos.

A análise estatística das diferenças entre as médias experimentais foi realizada por ANOVA de fator único e teste de Tukey ($\alpha = 0,05$), cujos resultados completos encontram-se apresentados no Apêndice II (Tabelas AII1, AII3 e AII4 para os epóxidos de BM e Tabelas AII2, AII5 e AII6 para os epóxidos de BE).

4.3.6.2 Modelo para Epóxidos de Ésteres Metílicos (EBM)

Considerando os dados experimentais na faixa operacional (1,65–2,16%), o ajuste por regressão resultou no seguinte modelo apresentado na Equação 4.12

$$Y_{BM} = -630,686 + 758,142C - 202,811C^2 \quad \text{Eq. 4.12}$$

O ajuste por regressão quadrática foi avaliado por meio de métricas estatísticas complementares. A soma dos quadrados dos resíduos (SSE) foi de 50,51, indicando o erro total acumulado do modelo. O erro quadrático médio (RMSE) foi de 3,18%, o que significa que, em média, as previsões do modelo diferem dos valores experimentais em aproximadamente três pontos percentuais de conversão.

O coeficiente de determinação ($R^2 = 0,659$) indica que o modelo explica cerca de 65,9% da variabilidade observada nos dados experimentais dentro da faixa operacional considerada. Esses resultados confirmam que o modelo apresenta capacidade preditiva moderada, adequada para fins descritivos e interpretação do comportamento da conversão em função da concentração de ácido peracético.

O ponto de máximo da função foi determinado pela condição representada pela Equação 4.13.

$$dY/dC = b + 2cC = 0 \quad \text{Eq. 4.13}$$

Resultando na Equação 4.14.

$$dY_{BM}/dC = 758,142 - 405,622C = 0 \rightarrow C_{BM} \approx 1,869 \% \text{ v/v} \quad \text{Eq. 4.14}$$

E a conversão máxima predita nesse ponto:

$$Y(C_{BM}) = 77,83\% \quad \text{Eq. 4.15}$$

O valor estimado indica que a conversão máxima teórica prevista pelo modelo ocorre para uma concentração de ácido peracético próxima de 1,87% (v/v), resultando em conversão de aproximadamente 77,83%. Como o coeficiente quadrático do modelo é negativo, a segunda derivada da função (2c) assume valor inferior a zero, confirmando que o ponto crítico corresponde a um máximo local.

Observa-se que a concentração ótima calculada encontra-se dentro da faixa experimental investigada, o que reforça a validade do ajuste quadrático para descrever o comportamento da conversão na região operacional estudada.

Do ponto de vista cinético, o aumento da concentração de agente oxidante favorece inicialmente a formação do epóxido, elevando a conversão das ligações duplas. Entretanto, concentrações mais elevadas podem intensificar reações secundárias, como abertura do anel oxirano ou decomposição do perácido, justificando a presença de um ponto máximo na curva de resposta.

Dessa forma, o modelo matemático não apenas descreve adequadamente os dados experimentais, mas também fornece uma estimativa quantitativa da condição de máxima conversão, contribuindo para a definição racional da concentração ótima de ácido peracético no processo de epoxidação dos ésteres metílicos.

Os cálculos detalhados da regressão (matriz normal, estimativa dos coeficientes e resíduos) encontram-se apresentados no Apêndice II (Tabela AII7).

4.3.6.3 Modelo para Epóxidos de Ésteres Etílicos (EBE)

Aplicando a mesma metodologia à faixa operacional de 1,65–2,16% para os ésteres etílicos, resultou no seguinte modelo apresentado na Equação 4.16.

$$Y_{BE} = -1154,8202 + 1277,51C - 329,614C^2 \quad \text{Eq. 4.17}$$

Observa-se que o coeficiente quadrático apresenta sinal negativo ($c < 0$), indicando comportamento parabólico com concavidade voltada para baixo, característico da presença de um ponto máximo local.

O ponto de máximo da função foi determinado pela condição de estacionariedade, foi determinado pela Equação 4.17.

$$dY_{BE}/dC = 1277,510371 - 659,22768C = 0 \rightarrow C_{BE} \approx 1,938 \% (v/v) \quad \text{Eq. 4.17}$$

E a conversão máxima predita nesse ponto:

$$Y(C_{BE}) = 83,02\% \quad \text{Eq. 4.18}$$

Do ponto de vista reacional, o comportamento observado indica que o aumento da concentração de ácido peracético favorece inicialmente a formação do epóxido, elevando a conversão das ligações duplas. Entretanto, concentrações mais elevadas podem intensificar reações secundárias, como abertura do anel oxirano ou decomposição do perácido, resultando em redução da eficiência global do processo, o que justifica a presença de um ponto ótimo.

A qualidade do ajuste foi avaliada por meio das métricas estatísticas obtidas a partir dos resíduos do modelo. A soma dos quadrados dos erros (SSE) foi de 553,25, enquanto o coeficiente de determinação foi $R^2=0,468$, indicando que aproximadamente 46,8% da variabilidade experimental é explicada pelo modelo quadrático ajustado na faixa considerada. O erro quadrático médio (RMSE) foi de 16,63 pontos percentuais, refletindo a dispersão observada nos dados experimentais.

Os cálculos detalhados da regressão, incluindo matriz normal, estimativa dos coeficientes, valores preditos e resíduos, encontram-se apresentados no Apêndice II (Tabela AII8).

4.3.6.4 Comparação entre EBM e EBE

A comparação entre os pontos ótimos estimados para os epóxidos de ésteres metílicos (EBM) e etílicos (EBE) indica:

- $C_{BM} \approx 1,87\% (v/v)$
- $C_{BE} \approx 1,94\% (v/v)$

Observa-se que a concentração ótima para os ésteres etílicos é ligeiramente superior àquela estimada para os ésteres metílicos. Essa diferença sugere maior demanda relativa de agente oxidante no sistema contendo ésteres etílicos, possivelmente associada ao maior volume estérico do grupo etila em comparação ao grupo metila, bem como a diferenças sutis na polaridade do meio reacional e na interação com o ácido peracético formado in situ.

Em ambos os casos, o comportamento da conversão em função da concentração de ácido peracético apresentou perfil parabólico com concavidade voltada para baixo, característico de sistemas com ponto ótimo interno na faixa operacional investigada. Tal comportamento foi confirmado pela significância estatística dos termos quadráticos nos modelos ajustados e pelos resultados da análise de variância (ANOVA) e do teste de Tukey apresentados no Apêndice II (Tabelas AII1 e AII3 para EBM; Tabelas AII2 e AII4 para EBE).

Dessa forma, os modelos quadráticos ajustados descrevem adequadamente o comportamento da conversão para ambos os sistemas dentro da faixa experimental estudada, permitindo a identificação quantitativa das concentrações ótimas de oxidante para cada tipo de éster.

4.3.7 Caracterização dos Produtos Epoxidados

Os ésteres metílicos (BM) e etílicos (BE) epoxidados obtidos nas condições ótimas previamente determinadas (1,67% de ácido peracético para BM e 2,00% para BE) foram submetidos à caracterização físico-química complementar, com o objetivo de avaliar as modificações estruturais decorrentes da conversão das ligações duplas em grupos oxirano e seus reflexos sobre propriedades macroscópicas relevantes para aplicações tecnológicas. Os resultados experimentais encontram-se apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Caracterização dos biodieseis epoxidados produzidos sob condições ótimas.

Propriedade	BM Original	BM Epoxidado	BE Original	BE Epoxidado
<i>Viscosidade cinemática a 40°C (mm²/s)</i>	4,35 ± 0,05	8,67 ± 0,12	4,52 ± 0,06	9,12 ± 0,15
<i>Densidade a 20°C (g/cm³)</i>	0,882 ± 0,002	0,928 ± 0,003	0,879 ± 0,002	0,925 ± 0,003
<i>Índice de acidez (mg KOH/g)</i>	0,45 ± 0,03	0,68 ± 0,05	0,52 ± 0,04	0,75 ± 0,06

A análise comparativa entre os biodieseis originais e seus respectivos derivados epoxidados evidencia alterações consistentes e sistemáticas nas propriedades avaliadas, confirmando o impacto estrutural da epoxidação sobre o comportamento físico do sistema.

Ainda sob a perspectiva física, essas alterações refletem mudanças significativas nas interações intermoleculares do sistema. A introdução de grupos oxirano aumenta a polaridade das moléculas e intensifica interações do tipo dipolo–dipolo, promovendo maior coesão entre

as cadeias e reduzindo sua mobilidade relativa. Esse efeito resulta em aumento da viscosidade e densidade, evidenciando que a epoxidação modifica não apenas a estrutura química, mas também o comportamento macroscópico do material, com implicações diretas para seu desempenho em aplicações industriais.

4.3.7.1 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática a 40 °C apresentou aumento expressivo após a epoxidação. Para os ésteres metílicos, observou-se elevação de $4,35 \pm 0,05$ mm²/s para $8,67 \pm 0,12$ mm²/s, enquanto para os ésteres etílicos o aumento foi de $4,52 \pm 0,06$ mm²/s para $9,12 \pm 0,15$ mm²/s. Esses valores correspondem a incrementos da ordem de aproximadamente 100% para ambos os sistemas.

Esse comportamento é diretamente atribuível à introdução dos grupos oxirano nas cadeias graxas. A formação do anel epóxido implica:

- aumento da polaridade molecular;
- incremento das interações intermoleculares dipolo–dipolo;
- maior restrição conformacional das cadeias.

Como consequência, ocorre aumento da resistência ao escoamento, refletido no crescimento substancial da viscosidade. Tal incremento é consistente com o grau de conversão previamente determinado por RMN quantitativa e com o comportamento parabólico descrito na modelagem matemática da Seção 4.3.6.

Do ponto de vista aplicado, o aumento da viscosidade é particularmente relevante para formulações de biolubrificantes, nas quais valores mais elevados contribuem para formação de filme lubrificante mais espesso e maior capacidade de suporte de carga. Contudo, é importante ressaltar que a avaliação do desempenho tribológico direto não foi realizada neste estudo, constituindo etapa futura necessária para validação tecnológica.

4.3.7.2 Densidade

A densidade a 20 °C também apresentou aumento consistente após a epoxidação. Para os derivados metílicos, o valor passou de $0,882 \pm 0,002$ g/cm³ para $0,928 \pm 0,003$ g/cm³; para os derivados etílicos, de $0,879 \pm 0,002$ g/cm³ para $0,925 \pm 0,003$ g/cm³. O acréscimo percentual aproximado foi de 5,2% em ambos os casos.

Esse aumento decorre da incorporação de oxigênio na estrutura molecular, promovendo elevação da massa molecular sem aumento proporcional do volume molar, além do reforço das interações intermoleculares. A semelhança do incremento observado para BM e BE sugere que, sob as condições ótimas estabelecidas, o grau de epoxidação alcançado em ambos os sistemas foi comparável, em concordância com as conversões máximas experimentais determinadas anteriormente.

4.3.7.3 Índice de acidez

Os índices de acidez permaneceram inferiores a 1 mg KOH/g após a epoxidação, embora tenham apresentado leve aumento em relação aos biodiéseis originais. Para BM, o valor passou de $0,45 \pm 0,03$ mg KOH/g para $0,68 \pm 0,05$ mg KOH/g; para BE, de $0,52 \pm 0,04$ mg KOH/g para $0,75 \pm 0,06$ mg KOH/g.

Esse incremento moderado pode estar associado a:

- traços residuais de ácido acético proveniente da formação in situ do ácido peracético;
- pequenas quantidades de ácidos graxos livres formados por hidrólise parcial durante a reação;
- eventuais reações secundárias de abertura do anel oxirano sob condições mais oxidantes.

Entretanto, os valores obtidos permanecem em faixa considerada baixa para derivados graxos oxigenados, indicando que o processo de purificação foi eficaz na remoção da maior parte dos subprodutos ácidos.

4.3.7.4 Comparação entre ésteres metílicos e etílicos epoxidados

A comparação entre os sistemas metílico e etílico revela comportamento qualitativamente semelhante quanto às tendências de variação das propriedades, com diferenças quantitativas discretas. Os derivados etílicos apresentaram viscosidades ligeiramente superiores às dos metílicos epoxidados, o que pode ser atribuído ao maior volume estérico do grupo etila e à conseqüente intensificação das interações intermoleculares.

A necessidade de concentração ótima ligeiramente maior de oxidante para BE (2,00%) em comparação a BM (1,67%), identificada na Seção 4.3.6, sugere diferenças sutis

de reatividade e estabilidade do anel oxirano nos dois sistemas, possivelmente relacionadas à natureza do grupo alcoxi. Ainda assim, os resultados físico-químicos indicam que ambos os substratos são adequados para a obtenção de derivados epoxidados com propriedades modificadas de maneira consistente e previsível.

4.3.7.5 Integração com os objetivos da tese

Os resultados desta seção consolidam a viabilidade técnica da rota sequencial proposta nesta tese: produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura, seguida de epoxidação controlada para obtenção de derivados de maior valor agregado.

A modificação estrutural promovida pela conversão das ligações duplas em grupos oxirano resultou em alterações macroscópicas mensuráveis e coerentes com os fundamentos químicos discutidos no Capítulo 2. A correlação entre:

- grau de conversão,
- modelagem matemática,
- comportamento não linear em função da concentração de oxidante,
- e propriedades físico-químicas dos produtos finais,

demonstra a consistência interna do estudo e reforça o caráter integrado da investigação.

Ressalta-se, entretanto, que a caracterização realizada concentrou-se em propriedades físico-químicas básicas. Avaliações adicionais, como estabilidade térmica, índice de iodo residual, propriedades tribológicas e comportamento reológico detalhado, seriam necessárias para validação completa do potencial industrial dos ésteres epoxidados.

4.3.8 Avaliação Técnico-Econômica Preliminar da Rota Integrada

A partir dos resultados experimentais obtidos ao longo deste capítulo, foi realizada uma avaliação técnico-econômica preliminar da rota integrada proposta, envolvendo as etapas de produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura e sua posterior epoxidação.

Do ponto de vista econômico, a literatura reporta que o custo de produção de biodiesel é fortemente influenciado pela matéria-prima, podendo representar aproximadamente 70–85% do custo total do processo, o que reforça a relevância do uso de óleo residual como alternativa de baixo custo (ZHAO et al., 2021). Nesse contexto, a utilização de óleo residual

de fritura, conforme adotado neste estudo, contribui significativamente para a redução dos custos globais da etapa de transesterificação.

Considerando faixas reportadas na literatura para processos envolvendo óleo residual, o custo de produção do biodiesel situa-se tipicamente na ordem de 0,75 a 0,98 US\$/kg, dependendo das condições operacionais e da rota empregada (AL-SAKKARI et al., 2020; MAWLID et al., 2024). Nesse cenário, os resultados obtidos neste trabalho indicam que, embora ambas as rotas (metílica e etílica) apresentem elevados teores de ésteres, a rota metílica tende a apresentar maior robustez operacional, associada a menores tempos de separação de fases e menor suscetibilidade à formação de emulsões, fatores que impactam diretamente os custos de processamento (McGUFF et al., 2024; SILVA et al., 2019).

A etapa de epoxidação, por sua vez, representa o principal incremento de custo na rota integrada, em função do consumo de reagentes oxidantes, como peróxido de hidrogênio e ácido acético, além da necessidade de controle rigoroso das condições operacionais. Os resultados experimentais demonstraram que a conversão em epóxidos apresenta comportamento não linear em função da concentração de ácido peracético, com máximos de aproximadamente 74% para ésteres metílicos e 80% para ésteres etílicos, sendo observada redução na conversão em condições de excesso de oxidante devido à intensificação de reações secundárias de abertura do anel oxirano RAMIREZ et al., 2022; HÁJEK et al., 2023).

Nesse contexto, a operação dentro da faixa ótima de concentração de ácido peracético é determinante não apenas para maximização da conversão, mas também para a viabilidade econômica do processo, uma vez que condições fora desse intervalo implicam maior consumo de reagentes e menor eficiência global (DERAHMAN; ABIDIN, 2022; ESIPOVICH et al., 2023).

De forma geral, pode-se estabelecer um comportamento relativo de custo ao longo da rota integrada, no qual a etapa de produção de biodiesel constitui a base do processo, enquanto a epoxidação promove aumento significativo do custo, acompanhado, entretanto, de agregação de valor ao produto final. Assim, a viabilidade da rota proposta está diretamente associada à otimização das condições reacionais e ao controle dos mecanismos competitivos envolvidos na formação e degradação dos epóxidos (MUSIK et al., 2021; BAI et al., 2020).

Por fim, destaca-se que a presente análise possui caráter preliminar, sendo baseada em dados experimentais obtidos em escala laboratorial e em faixas reportadas na literatura.

Estudos futuros envolvendo modelagem econômica detalhada, incluindo estimativas de CAPEX (Capital Expenditure), OPEX (Operational Expenditure) e indicadores de viabilidade financeira, são recomendados para avaliação completa do potencial industrial da rota proposta (TIONG et al., 2022).

4.4 CONCLUSÕES

A epoxidação dos biodieseis derivados de óleo residual de fritura mostrou-se tecnicamente viável, com conversões máximas de aproximadamente 74,3% (ésteres metílicos) e 80,6% (ésteres etílicos), obtidas em concentrações intermediárias de ácido peracético.

Observou-se comportamento não linear da conversão em função do agente oxidante, com redução em altas concentrações devido a reações secundárias de abertura do anel oxirano.

As diferenças entre os sistemas metílico e etílico não estão associadas à reatividade intrínseca das ligações duplas, mas a fatores físico-químicos do meio reacional, como polaridade, solubilidade e comportamento de fases.

A técnica de RMN de ^1H quantitativa mostrou-se eficaz para monitoramento da epoxidação e quantificação da conversão.

4.4.1 Contribuições científicas

- Validação da RMN de ^1H quantitativa como método confiável para monitoramento da epoxidação.
- Demonstração experimental do comportamento não linear da epoxidação em função do oxidante.
- Elucidação do papel de reações secundárias (abertura de anel oxirano) na redução da conversão.
- Evidência de que diferenças entre rotas metílica e etílica são governadas por propriedades físico-químicas do sistema, e não pela reatividade das duplas ligações.
- Desenvolvimento de modelos matemáticos para descrever a conversão de epoxidação.

4.4.2 Contribuições tecnológicas

- Definição de faixa ótima de concentração de ácido peracético para maximização da conversão.
- Proposição de um método rápido e não destrutivo (q^1H RMN) para controle de processo.
- Produção de epóxidos com potencial aplicação em biolubrificantes e produtos renováveis.
- Integração da etapa de epoxidação como estratégia de valorização do biodiesel.
- Identificação de limitações operacionais relacionadas ao excesso de oxidante.

De forma geral, o Capítulo 4 demonstra que a epoxidação de biodiesel derivado de óleo residual de fritura é tecnicamente viável e pode ser controlada por meio da adequada definição da concentração de oxidante. A utilização da q^1H RMN como ferramenta quantitativa consolidou-se como abordagem robusta para monitoramento da conversão, contribuindo para maior confiabilidade analítica e fundamentação estatística dos resultados.

Assim, os achados deste capítulo reforçam a possibilidade de valorização química do biodiesel obtido no Capítulo 3, estabelecendo uma etapa subsequente de agregação de valor por meio da formação de derivados epoxidados com potencial aplicação como intermediários químicos e precursores de biolubrificantes.

4.5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A análise quantitativa da epoxidação dos ésteres metílicos e etílicos derivados do biodiesel de óleo residual de fritura evidenciou comportamento não linear da conversão em função da concentração de ácido peracético, associado ao equilíbrio entre formação e degradação do grupo oxirano. A aplicação da espectroscopia de 1H RMN quantitativa demonstrou elevada robustez analítica para o monitoramento simultâneo da redução das insaturações e formação de epóxidos.

Apesar dos resultados obtidos, algumas questões permanecem abertas e representam oportunidades relevantes de aprofundamento científico e tecnológico:

1. **Estudo cinético detalhado da epoxidação**, com monitoramento temporal da reação e modelagem matemática baseada em mecanismos elementares, permitindo distinguir quantitativamente as etapas de formação e degradação do epóxido.

2. **Avaliação da influência da temperatura e tempo de reação**, além da concentração do oxidante, ampliando o domínio experimental e possibilitando aplicação de metodologia de superfície de resposta para otimização multivariada.
3. **Investigação da abertura controlada do anel oxirano**, visando a produção de polióis e derivados hidroxilados, com caracterização estrutural complementar por RMN de ^{13}C , FTIR e análise reológica.
4. **Caracterização aprofundada das propriedades físico-químicas dos produtos epoxidados**, incluindo estabilidade oxidativa, comportamento reológico, índice de viscosidade e desempenho tribológico, com foco na aplicação como biolubrificantes.
5. **Estudo da estabilidade térmica e química dos epóxidos ao armazenamento**, avaliando possíveis processos de degradação lenta em diferentes condições de temperatura e exposição à luz.
6. **Modelagem termodinâmica e estudo de microambiente reacional**, investigando a influência da polaridade e comportamento de fases nas diferenças observadas entre ésteres metílicos e etílicos.
7. **Avaliação da escalabilidade do processo de epoxidação com ácido peracético formado in situ**, incluindo análise de segurança, controle térmico e viabilidade operacional em reatores de maior volume.
8. **Integração da etapa de epoxidação com a produção de biodiesel em conceito de biorrefinaria**, avaliando cenários de valorização sequencial e análise preliminar de viabilidade econômica.
9. **Investigação da epoxidação em regime contínuo**, incluindo reatores de fluxo (microreatores ou sistemas tipo slug-flow), visando maior controle térmico, segurança operacional e escalabilidade do processo.
10. **Estudo dos mecanismos de abertura do anel oxirano e identificação dos produtos secundários formados**, utilizando técnicas complementares como GC-MS ou FTIR, visando compreender as rotas de degradação em função da concentração de oxidante.
11. **Avaliação da aplicação dos produtos epoxidados como biolubrificantes ou plastificantes**, incluindo testes de estabilidade térmica, propriedades tribológicas e desempenho em formulações industriais.

12. **Desenvolvimento de modelos cinéticos para a epoxidação**, considerando simultaneamente as reações de formação e degradação do epóxido, permitindo descrever o comportamento não linear observado experimentalmente.
13. **Avaliação da integração da rota de epoxidação em um conceito de biorrefinaria**, considerando o aproveitamento de subprodutos, reciclo de reagentes e otimização global do processo.
14. **Recomenda-se a realização de uma avaliação tecnoeconômica integrada do processo completo**, envolvendo as etapas de transesterificação e epoxidação, com estimativas de CAPEX, OPEX e custo de produção, aliadas a análises de sensibilidade para identificar as variáveis de maior impacto, como preço das matérias-primas, rendimento reacional e consumo energético, possibilitando a comparação entre as rotas metflica e etflica em diferentes escalas e contribuindo para a consolidação da viabilidade técnica, econômica e sustentável do processo.

O aprofundamento dessas investigações poderá ampliar o entendimento mecanístico da epoxidação de biodieseis derivados de resíduos lipídicos e fortalecer a viabilidade da rota proposta como estratégia integrada de valorização química alinhada aos princípios da economia circular e da engenharia de processos sustentáveis.

4.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AERTS, H. A. J.; JACOBS, P. A. “Epoxide yield determination of oils and fatty acid methyl esters using ^1H NMR”. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 81, n. 9, p. 841–846, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-004-0989-1>.

AL-SAKKARI, E. G.; MOHAMMED, M. G.; ELOZEIRI, A. A.; ABDELDAYEM, O. M.; HABASHY, M. M. “Comparative Technoeconomic Analysis of Using Waste and Virgin Cooking Oils for Biodiesel Production”. *Frontiers in Energy Research*, v. 8, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3389/FENRG.2020.583357>.

ANDERSON, L. A.; FRANZ, A. K. “Real-time Monitoring of Transesterification by ^1H NMR Spectroscopy: Catalyst Comparison and Improved Calculation for Biodiesel Conversion”. *Energy & Fuels*, v. 26, n. 9, p. 5756-5763, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef301035s>.

AZZENA, U.; MONTENERO, A.; CARRARO, M.; CRISAFULLI, R.; DE LUCA, L. “Recovery, Purification, Analysis and Chemical Modification of a Waste Cooking Oil”. *Waste and Biomass Valorization*, v. 14, p. 145-157, 2023. DOI: <http://doi.org/10.1007/s12649-022-01845-3>.

BAI, Y.; WANG, J.; LIU, D.; ZHAO, X. “Conversion of Fatty Acid Methyl Ester to Epoxy Plasticizer by Auto-Catalyzed in Situ Formation of Performic Acid: Kinetic Modeling and Application of the Model”. *Journal of Cleaner Production*, v. 251, p. 120791, 2020. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120791>.

CARNEIRO, P. I. B.; REDA, S. Y.; CARNEIRO, E. B. B. ^1H NMR characterization of seed oils from Rangpur lime (*Citrus limonia*) and “Sicilian” lemon (*Citrus limon*). *Annals of Magnetic Resonance*, v. 4, n. 3, p. 64–68, 2005.

CÁRDENAS, J.; KATRYNIOK, B.; ARAQUE-MARIN, M.; HSU, W.-H.; SEEBERGER, P. H.; DANGLAD-FLORES, J.; ORJUELA, A. “Continuous Epoxidation of Used Cooking Oils Using an Automated Slug-Flow Millireactor”. *Chemical Engineering Journal*, v. 506, p. 159907, 2025. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.cej.2025.159907>.

COGLIANO, T.; TURCO, R.; RUSSO, V.; DI SERIO, M.; TESSER, R. “¹H NMR-based analytical method: a valid and rapid tool for the epoxidation processes”. *Industrial Crops and Products*, v. 186, art. 115258, 2022. DOI: [10.1016/j.indcrop.2022.115258](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115258).

COGLIANO, Tommaso et al. “Epoxidation of Vegetable Oils via the Prilezhaev Reaction Method: A Review of the Transition from Batch to Continuous Processes”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 63, n. 26, p. 11231–11262, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c04211>.

DERAHMAN, A.; ABIDIN, Z. Z. “Optimization of the Epoxidation Process Parameters of Fatty Acid Methyl Esters using RSM Central Composite Design”. *Scientific Research Journal*, v. 19, n. 1, p. 1-18, 2022. DOI: <https://doi.org/10.24191/srj.v19i1.14105>.

DOUDIN, K. I. “Quantitative and Qualitative Analysis of Biodiesel by NMR Spectroscopic Methods”. *Fuel*, v. 284, art. 119114, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119114>.

ESIPOVICH, A. L.; KANAKOV, E. A.; CHARYKOVA, T. A.; OTOPKOVA, K. V. “Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Peroxopolyoxotungstate PW4 Encapsulated in the MIL-100(Cr) Framework”. *Catalysts*, v. 13, n. 1, p. 138, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal13010138>.

GALVAN, D.; AGUIAR, L. M.; ROHWEDDER, J. J. R.; BORSATO, D.; KILLNER, M. H. M. “Online monitoring of transesterification reaction by medium-resolution benchtop ¹H NMR and NIR spectroscopy”. *Fuel Processing Technology*, v. 208, art. 106511, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106511>.

EVONIK OPERATIONS GMBH. “Analytical Method for Peracetic Acids: Determination of Hydrogen Peroxide and Peracetic Acid Content by Titration”. Essen, Germany: Evonik Industries AG, July 2020.

FREITES AGUILERA, A.; TOLVANEN, P.; ERÄNEN, K.; WÄRNÄ, J.; LEVENEUR, S.; MARCHANT, T.; SALMI, T. “Kinetic modelling of Prileschajew epoxidation of oleic acid under conventional heating and microwave irradiation”. *Chemical Engineering Science*, v. 199, p. 426–438, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.01.035>.

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: <http://doi.org/10.1007/BF02540998>.

HÁJEK, M.; KOCIÁN, D.; DOUDA, M. “Statistical evaluation of the epoxidation of esters from vegetable oils and optimization of reaction conditions”. *Renewable Energy*, v. 211, p. 530-539, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.05.061>.

IWASSA, I. J.; BORSATO, D.; SILVA, L. R. C.; MAIA, E. C. R. “Epoxidation of crambe seed oil with peracetic acid formed in situ: experimental design and kinetic modeling”. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 99, n. 10, p. 817–827, 2022. DOI: 10.1002/aocs.12641.

JANKOVIĆ, M. R.; GOVEDARICA, O. M.; SINADINOVIĆ-FIŠER, S. V. “The Epoxidation of Linseed Oil with in Situ Formed Peracetic Acid: A Model with Included Influence of the Oil Fatty Acid Composition”. *Industrial Crops and Products*, v. 143, art. 111881, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111881>.

KAUR, A.; BHARDWAJ, N.; KAUR, A.; ABIDA, K. M.; NAGARAJA, T. P. “Proton Nuclear Magnetic Resonance-Based Method for the Quantification of Epoxidized Methyl

Oleate”. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 98, n. 2, p. 163-171, 2021. DOI: <http://doi.org/10.1002/aocs.12439>.

MAWLID, O. A.; ABDELHADY, H. H.; ABD EL-MOGHNY, M. G.; HAMADA, A.; ABDELNABY, F. “Clean approach for catalytic biodiesel production from waste frying oil utilizing K₂CO₃/Orange peel derived hydrochar via RSM Optimization”. *Journal of Cleaner Production*, v. 440, p. 140947, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140947>.

McGUFF, K.; BRADLEY, D. K.; YANG, M.; SOCHA, A. M. “Equilibrium Studies of Biodiesel Ethyl Esters Prepared with a Potassium Glyceroxide Catalyst”. *ACS Sustainable Resource Management*, v. 1, n. 11, p. 2547-2556, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssusresmgt.4c00351>.

MENG, Y.; FERREIRA, E. N.; RICARDO, N. M. P. S.; KEBIR, N.; LEVENEUR, S. “Epoxidation Showdown: Unveiling the Kinetics of Vegetable Oils vs Their Methyl Ester Counterparts”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 63, n. 44, p. 18849–18860, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c02712>.

MUSIK, M.; JANUS, E.; PEŁECH, R.; SAŁACIŃSKI, Ł. “Effective Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters with Hydrogen Peroxide by the Catalytic System H₃PW₁₂O₄₀/Quaternary Phosphonium Salts”. *Catalysts*, v. 11, n. 9, p. 1058, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/CATAL11091058>.

NWOSU-OBIEOGU, K.; GRACE, E.; DZARMA, G.; AGUELE, F.; CHIEMENEM, L. I. “Melon Seed Oil Epoxidation: Kinetics and Neuro-Fuzzy Evaluation”. *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 47, p. 1-12, 2024. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.sajce.2023.11.010>.

OLIVEIRA, E. S. C.; PONTES, F. L. D.; ACHO, L. D. R.; DO ROSÁRIO, A. S.; DA SILVA, B. J. P.; DE A. BEZERRA, J.; CAMPOS, F. R.; LIMA, E. S.; MACHADO, M. B.

“qNMR Quantification of Phenolic Compounds in Dry Extract of Myrcia Multiflora Leaves”. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 201, p. 114109, 2021. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jpba.2021.114109>.

OMONOV, T. S.; KHARRAZ, E.; CURTIS, J. M. “The epoxidation of canola oil and its derivatives”. *RSC Advances*, v. 6, n. 95, p. 92874–92886, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/c6ra17732h>.

POLESE, R.; PINTUS, E.; NUVOLI, L.; TIANA, M.; PINTUS, S. “Aquivion Perfluorosulfonic Superacid as an Effective Catalyst for Selective Epoxidation of Vegetable Oils”. *Royal Society Open Science*, v. 9, n. 2, p. 211554, 2022. DOI: <http://doi.org/10.1098/rsos.211554>.

RAOFUDDIN, D. N. A.; AZMI, I. S.; RAHIM, N. H.; JALIL, M. J. “Sustainable Synthesis of Epoxidized Waste Cooking Oil via Prileschajew Reaction: Optimization and Kinetic Study”. *Natural Product Research*, v. 38, n. 18, p. 3208-3216, 2023. DOI: <http://doi.org/10.1111/1477-8947.12366>.

RAMÍREZ, L. M.; CADAVID, J. G.; ORJUELA, A.; GUTIÉRREZ, M. F.; BOHÓRQUEZ, W. F. “Epoxidation of Used Cooking Oils: Kinetic Modeling and Reaction Optimization”. *Chemical Engineering and Processing*, v. 176, p. 108963, 2022. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108963>.

ROSLAN, A.; JALIL, M. J.; AZMI, I. S.; AZNIZAM, N. S.; MUSTAPHA, S. A.; MASRI, A. N.; MUBARAK, N. M.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A. “In Situ Epoxidation of Hybrid Waste Cooking Oil and Oleic Acid via Peracid Mechanism”. *Scientific Reports*, v. 15, n. 1, p. 19304, 2025. DOI: <http://doi.org/10.1038/s41598-025-04803-w>.

SALMI, T.; RUSSO, V.; FREITES AGUILERA, A.; TOLVANEN, P.; WÄRNÄ, J.; DI SERIO, M.; TESSER, R.; COGLIANO, T.; LEVENEUR, S.; ERÄNEN, K. “A new perspective on vegetable oil epoxidation modeling: Reaction and mass transfer in a liquid–

liquid–solid system”. *AIChE Journal*, v. 68, n. 5, e17626, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.17626>.

SANTACESARIA, E.; TURCO, R.; RUSSO, V.; TESSER, R.; DI SERIO, M. “Soybean Oil Epoxidation: Kinetics of the Epoxide Ring Opening Reactions”. *Processes*, v. 8, n. 9, p. 1134, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr8091134>.

SAPUNOV, V. N.; VORONOV, M. S.; YUDAEV, S. A.; MAKAROV, A. A.; KALEEVA, E. S.; MAKAROVA, E. M. “Highly Selective Process for Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters with Peroxyacetic Acid”. *Russian Journal of Applied Chemistry*, v. 90, n. 10, p. 1598–1604, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1134/s107042721710007x>.

SHAHRIZAN, A. S. A.; HANIB, N. H.; AZMI, I. S.; FAUZIYAH, M.; JALIL, M. J. “In Situ Epoxidation of Canola Oil via Peracetic Acid Mechanism: Optimization and Kinetic Study”. *Journal of Elastomers and Plastics*, v. 56, n. 3, p. 324-345, 2024. DOI: <http://doi.org/10.1177/00952443241243376>.

SILVA, A.; LOPES, G.; CORAZZA, M.; ARCE, P.; COÊLHO, D.; MEILI, L.; CARVALHO, S.; FERREIRA-PINTO, L.; SOLETTI, J. “Liquid–Liquid Equilibrium of Sesame Fatty Acid (Ethyl and Methyl) Ester + Glycerol + Ethanol/Methanol Mixtures at Different Temperatures”. *Molecules*, v. 29, n. 13, p. 3167, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules29133167>.

SILVA, R. J. M. C. L.; TSCHOEKE, I. C. P.; MELO, J. C.; SILVA, J. P.; PACHECO, J. G. A. “Comparison Between Experimental and Simulated Results of Biodiesel Production by Reactive Distillation and Energetic Assessment”. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 36, n. 1, p. 285-296, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190361s20170266>.

TIONG, A. N. T.; KHAN, Z.; CHIN, V.; ABDUL WAHID, O.; WACHIRA, R. M. “Plant design of biodiesel production from waste cooking oil in Malaysia”. *Biofuels*, v. 13, n. 8, p. 1009-1019, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1080/17597269.2022.2138127>.

TULASHIE, S. K.; ALALE, E. M.; AGUDAH, P. Q.; OSEI, C. A.; MUNUMKUM, C. A.; GAH, B. K.; BAIDOO, E. B. “A Review on the Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil: A Circular Economy Approach”. *Biofuels*, v. 16, n. 1, p. 99-119, 2025. DOI: <http://doi.org/10.1080/17597269.2024.2384277>.

WIKSTRÖM, W.; FREITES AGUILERA, A.; TOLVANEN, P.; LASSFOLK, R.; MEDINA, A. “Fatty Acid Epoxidation on Enzymes: Experimental Study and Modeling of Batch and Semibatch Operation”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 62, n. 23, p. 9215-9227, 2023. DOI: <http://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c00890>.

WU, Z.; FANG, J.; XIE, Q.; ZHENG, T.; WU, L.; LU, M.; ZHANG, L.; NIE, Y.; JI, J. “Macroscopic kinetics modelling of liquid–liquid reaction system: Epoxidation of fatty acid methyl esters”. *Industrial Crops and Products*, v. 122, p. 266–276, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.06.007>.

XIA, W.; BUDGE, S. M.; LUMSDEN, M. D. “¹H NMR Characterization of Epoxides Derived from Polyunsaturated Fatty Acids”. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 93, n. 4, p. 467-478, 2016. DOI: <http://doi.org/10.1007/s11746-016-2800-2>.

ZHAO, Y.; WANG, C.; ZHANG, L.; CHANG, Y.; HAO, Y. “Converting waste cooking oil to biodiesel in China: environmental impacts and economic feasibility”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 141, p. 110661, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2020.110661>.

CAPÍTULO 5: CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente tese estruturou e avaliou uma rota integrada de valorização do óleo residual de fritura (ORF), partindo da produção de biodiesel por transesterificação alcalina e avançando para sua transformação em derivados epoxidados com maior potencial de aplicação tecnológica. A abordagem adotada combinou planejamento experimental, modelagem estatística e ferramentas analíticas quantitativas, permitindo análise comparativa entre rotas alcoólicas e compreensão detalhada do comportamento reacional na etapa de epoxidação.

Ao longo do trabalho, demonstrou-se que a utilização de metodologia estatisticamente planejada (DCCR 2³) foi essencial para identificar regiões operacionais favoráveis, quantificar a influência das variáveis independentes e avaliar a robustez dos modelos ajustados. Na etapa subsequente, a aplicação de espectroscopia de ¹H RMN quantitativa consolidou-se como ferramenta eficiente para o monitoramento da conversão das ligações duplas em grupos oxirano, ampliando a confiabilidade dos resultados da epoxidação.

O conjunto de resultados confirma que o ORF pode ser convertido de forma tecnicamente consistente em produtos de maior valor agregado, integrando produção de biocombustível e transformação química subsequente dentro de uma perspectiva de engenharia de processos e sustentabilidade.

5.1 CONCLUSÕES GERAIS

Com base nos resultados obtidos e discutidos ao longo dos capítulos anteriores, podem ser estabelecidas as seguintes conclusões gerais:

1. *Viabilidade da transesterificação alcalina do ORF*

O óleo residual de fritura, após etapa adequada de pré-tratamento, mostrou-se tecnicamente apto para conversão em biodiesel por transesterificação alcalina, atingindo teores de ésteres compatíveis com os requisitos normativos sob condições operacionais otimizadas.

2. *Diferenças entre as rotas metílica e etílica*

A rota metílica apresentou maior robustez estatística, menor dispersão experimental e melhor previsibilidade dos modelos ajustados. A rota etílica, embora capaz de atingir elevados teores de ésteres sob condições específicas, demonstrou maior sensibilidade às variáveis operacionais e maior suscetibilidade a limitações relacionadas à separação de fases, refletindo maior complexidade operacional.

3. *Contribuição da modelagem estatística*

A aplicação do planejamento composto central rotacional permitiu identificar efeitos lineares, quadráticos e de interação, possibilitando definição de regiões ótimas de operação e análise da adequação dos modelos por meio de ANOVA, testes de falta de ajuste e avaliação de resíduos.

4. *Eficiência da q^1H RMN na etapa de epoxidação*

A espectroscopia de 1H RMN quantitativa mostrou-se ferramenta adequada para o monitoramento da conversão média das ligações duplas, permitindo avaliação direta da formação de grupos oxirano sem necessidade de derivatizações adicionais.

5. *Comportamento da epoxidação em função da concentração de oxidante*

A conversão apresentou perfil não linear em relação à concentração de ácido peracético, evidenciando a existência de uma faixa ótima de operação associada ao equilíbrio entre formação do epóxido e ocorrência de reações secundárias, como abertura do anel oxirano em meio ácido.

6. *Comparação entre ésteres metílicos e etílicos na epoxidação*

Os ésteres etílicos apresentaram conversões máximas ligeiramente superiores sob condições ótimas de oxidante, porém com maior sensibilidade às variações experimentais. As diferenças observadas estão associadas predominantemente a fatores físico-químicos do meio reacional, e não a alterações diretas na reatividade intrínseca das ligações duplas.

7. *Integração conceitual da rota ORF \rightarrow biodiesel \rightarrow epóxidos*

A sequência transesterificação–epoxidação demonstrou potencial como estratégia integrada de valorização de resíduos lipídicos, ampliando o escopo de aplicação do ORF para além do uso energético, com possibilidade de obtenção de intermediários químicos de maior valor agregado.

De forma global, esta tese evidencia que a combinação entre planejamento experimental, modelagem estatística e ferramentas analíticas quantitativas constitui abordagem consistente para o desenvolvimento e avaliação de rotas de conversão e valorização de resíduos oleosos.

Os resultados obtidos contribuem tecnicamente para a engenharia de processos aplicada à produção de biocombustíveis e seus derivados, reforçando a relevância da utilização sustentável de resíduos no contexto de cadeias produtivas de base renovável.

APÊNDICE I – MATERIAL COMPLEMENTAR DO CAPÍTULO 3

O presente Apêndice reúne o conjunto de informações complementares relativas ao Capítulo 3 desta tese, contemplando tabelas, resultados estatísticos completos, detalhamento de cálculos, dados auxiliares de modelagem e demais conteúdos que, por razões de organização e fluidez textual, não foram integralmente incluídos no corpo principal do capítulo.

Entre os materiais aqui apresentados encontram-se:

- Cálculos detalhados da composição provável de triacilgliceróis (TAG) e diacilgliceróis (DAG) do óleo residual de fritura (ORF);
- Determinação da massa molar média do ORF;
- Tabelas completas de análise de variância (ANOVA) dos modelos estatísticos avaliados;
- Coeficientes de regressão e efeitos estimados;
- Tabelas de valores observados, preditos e resíduos;
- Resultados auxiliares utilizados na validação dos modelos.

I.1 ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO PROVÁVEL DE TRIACILGLICERÓIS E DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA DO ORF

A composição provável de triacilgliceróis foi estimada a partir da composição de ácidos graxos previamente determinada por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (GC-FID), após derivatização para formação dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES).

Os percentuais de cada ácido graxo foram obtidos por normalização das áreas cromatográficas:

$$\%FA_i = (\text{Área}_i / \sum \text{Área}_i) \times 100$$

Os valores percentuais foram convertidos em frações molares, sendo então aplicadas as relações estatísticas para determinação das combinações possíveis de triacilgliceróis.

A fração molar das espécies triacilglicéricas foi estimada com base no modelo matemático de distribuição estatística descrito por Antoniosi Filho et al., segundo as seguintes expressões:

(i) *Espécies com três cadeias idênticas (AAA)*

$$\%AAA = A^3/10000$$

(ii) *Espécies com duas cadeias idênticas e uma distinta (AAB)*

$$\%AAB = 3A^2B/10000$$

(iii) *Espécies com três cadeias distintas (ABC)*

$$\%ABC = 6ABC/10000$$

O número total de combinações possíveis depende do número de ácidos graxos identificados na amostra, conforme:

$$N = (n^3 + 3n^2 + 2n)/6$$

Após a determinação das frações molares individuais (X), calculou-se a massa molar (MM) de cada espécie e o termo ponderado $MM_i \cdot X_i$. A massa molar média dos triacilglicéris foi obtida por:

$$MM_{TAG} = \sum (MM_i \cdot X_i)$$

I.2 COMPOSIÇÃO PROVÁVEL DE TAG E DAG DO ORF

A Tabela AII apresenta a distribuição estimada de triacilglicéris e diacilglicéris, contendo:

- designação abreviada das espécies;

- número de carbonos e grau de insaturação (C_x:y);
- massa molar individual;
- fração molar (X);
- termo ponderado (MM·X).

Tabela A11 – Composição provável de triacilgliceróis e diacilgliceróis do óleo de cozinha usado.

TAG	C x:y ^a	MM ^b (g/gmol)	X ^c *100	MM*X	DAG	C x:y ^d	MM (g/gmol)	X*100	MM*X
LiLiO	54:5	881,41	19,51	171,96	OO	36:2	620,99	8,65	53,69
LiLiLi	54:6	879,40	10,40	91,45	OLi	36:3	618,97	28,34	175,42
LiLiP	52:4	855,38	9,81	83,91	PO	34:1	594,95	8,53	50,77
OOLi	54:4	883,43	12,20	107,79	SO	36:1	623,00	5,05	31,46
PLiO	52:3	857,39	12,27	105,20	OGa	38:1	649,04	0,18	1,20
LiLiS	54:4	883,43	5,81	51,29	PLi	34:2	592,93	13,65	80,91
OOP	52:2	859,41	3,84	32,97	LiGa	38:3	647,02	0,18	1,19
LiSO	54:3	885,45	7,26	64,29	LiLi	36:4	616,95	22,35	137,88
OOO	54:3	885,45	2,54	22,52	MO	32:1	566,90	0,20	1,16
PLiS	53:2	859,41	3,36	28,91	MLi	32:2	564,88	0,20	1,15
OOS	54:2	887,46	2,27	20,15	PP	32:0	568,91	1,54	8,76
PLiP	50:2	831,35	2,84	23,63	PS	34:0	596,96	1,82	10,88
POS	52:1	861,42	2,10	18,12	PoO	34:2	592,93	0,30	1,79
POP	50:1	833,37	1,78	14,81	PoLi	34:3	590,92	0,78	4,64
SLiS	54:2	887,46	0,59	5,24	SS	36:0	625,02	0,40	2,53
LiLiPo	52:5	853,36	0,72	6,18	SLi	36:2	620,99	7,81	48,47
SOS	54:1	889,48	0,62	5,54					
OGaLi	56:4	911,48	0,55	5,04					
PoLiO	52:4	855,38	0,91	7,75					
MLiO	50:3	829,34	0,61	5,07					
			MM_{TAG}	871,81				MM_{DAG}	611,90

^aC x:y, onde, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações; ^bMM = massa molecular; ^cX = fração molar.

A partir dos valores obtidos:

$$MM_{TAG}=871,81 \text{ g}\cdot\text{mol}$$

$$MM_{DAG} = 611,90 \text{ g/mol}$$

I.3 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA DO ORF

A massa molar média do óleo residual de fritura foi determinada por média ponderada das frações mássicas de triacilgliceróis e diacilgliceróis:

$$MM_{ORF} = (MM_{TAG} \times w_{TAG}) + (MM_{DAG} \times w_{DAG})$$

A Tabela AI2 apresenta a massa molar média do óleo residual de fritura.

Tabela AI2 – Massa molecular média estimada.

ACILGLICERÓIS	MM ^a (g.gmol ⁻¹)	w ^b	x ^c	MM ORF (g.gmol ⁻¹)
TAG	871.81	0.9884	0.9835	867.53
DAG	611.90	0.0116	0.0165	

^aMM = molar molecular; ^bw = fração mássica; ^cx = fração molar

I.4 RESULTADOS ESTATÍSTICOS COMPLETOS DA MODELAGEM DA ROTA METÁLICA

Esta seção apresenta os resultados estatísticos completos associados ao modelo ajustado para a rota metálica, incluindo análise de variância (ANOVA), coeficientes de regressão, diagnóstico de resíduos, valores observados e preditos, bem como estatísticas de ajuste. Esses dados complementam as discussões apresentadas na Seção 3.3 do Capítulo 3.

Os quadros estatísticos apresentados a seguir correspondem ao modelo completo ajustado a partir do planejamento composto central rotacional (CCRD 2³). A análise de variância foi conduzida para avaliar a significância global do modelo, a contribuição

individual dos termos lineares, quadráticos e de interação, bem como a adequação do ajuste por meio do teste de falta de ajuste (lack of fit).

Tabela AI3 – Análise de variância (ANOVA) do modelo completo da rota metálica

Fonte de variação	Soma de quadrados (SQ)	Graus de liberdade (gl)	Quadrado médio (QM)	F calculado	p-valor
<i>Temperatura (L)</i>	9,750	1	9,7503	0,49947	0,552975
<i>Temperatura (Q)</i>	10,595	1	10,5949	0,54274	0,537998
<i>Razão molar (L)</i>	268,831	1	268,8310	13,77121	0,065555
<i>Razão molar (Q)</i>	5,023	1	5,0232	0,25732	0,662372
<i>Catalisador (%) (L)</i>	175,618	1	175,6177	8,99624	0,095500
<i>Catalisador (%) (Q)</i>	364,229	1	364,2291	18,65810	0,049639
<i>Interação 1L × 2L</i>	32,927	1	32,9266	1,68671	0,323605
<i>Interação 1L × 3L</i>	164,258	1	164,2578	8,41432	0,101136
<i>Interação 2L × 3L</i>	7,664	1	7,6636	0,39258	0,594930
<i>Falta de ajuste</i>	12,783	5	2,5566	0,13096	0,969786
<i>Erro puro</i>	39,042	2	19,5212	—	—
<i>Total</i>	1143,514	16	—	—	—

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos resultados obtidos no planejamento composto central rotacional (DCCR), 3 fatores e 17 ensaios.

Nota: SQ = soma de quadrados; gl = graus de liberdade; QM = quadrado médio. $R^2 = 0,95468$; R^2 ajustado = 0,89641; erro médio quadrático (MS Pure Error) = 19,52123.

Tabela AI4 – Coeficientes de regressão do modelo reduzido da rota metflica

Termo do modelo	Coeficiente (β)	Erro padrão	Estatística t	p-valor	IC 90% (limite inferior)	IC 90% (limite superior)
<i>Intercepto</i>	89,06919	1,454393	61,24148	0,000267	84,82238	93,31600
<i>Temperatura (L)</i>	-0,84496	1,195579	-0,70673	0,552975	-4,33603	2,64612
<i>Razão molar (L)</i>	4,43674	1,195579	3,71096	0,065555	0,94567	7,92782
<i>Catalisador (%) (L)</i>	3,58599	1,195579	2,99937	0,095500	0,09491	7,07706
<i>Catalisador (%) (Q)</i>	-5,61522	1,224054	-4,58739	0,044380	-9,18944	-2,04100
<i>Interação</i>						
<i>Temperatura × Catalisador</i>	-4,53125	1,562099	-2,90074	0,101136	-9,09256	0,03006

Fonte: Elaborado pelo autor com base no ajuste do modelo reduzido obtido por regressão múltipla no planejamento composto central rotacional (DCCR), 3 fatores e 17 ensaios.

Nota: IC = intervalo de confiança a 90%. Valores de p inferiores a 0,1 indicam significância estatística ao nível de 10%. O modelo apresentou $R^2 = 0,90009$ e R^2 ajustado = 0,85468.

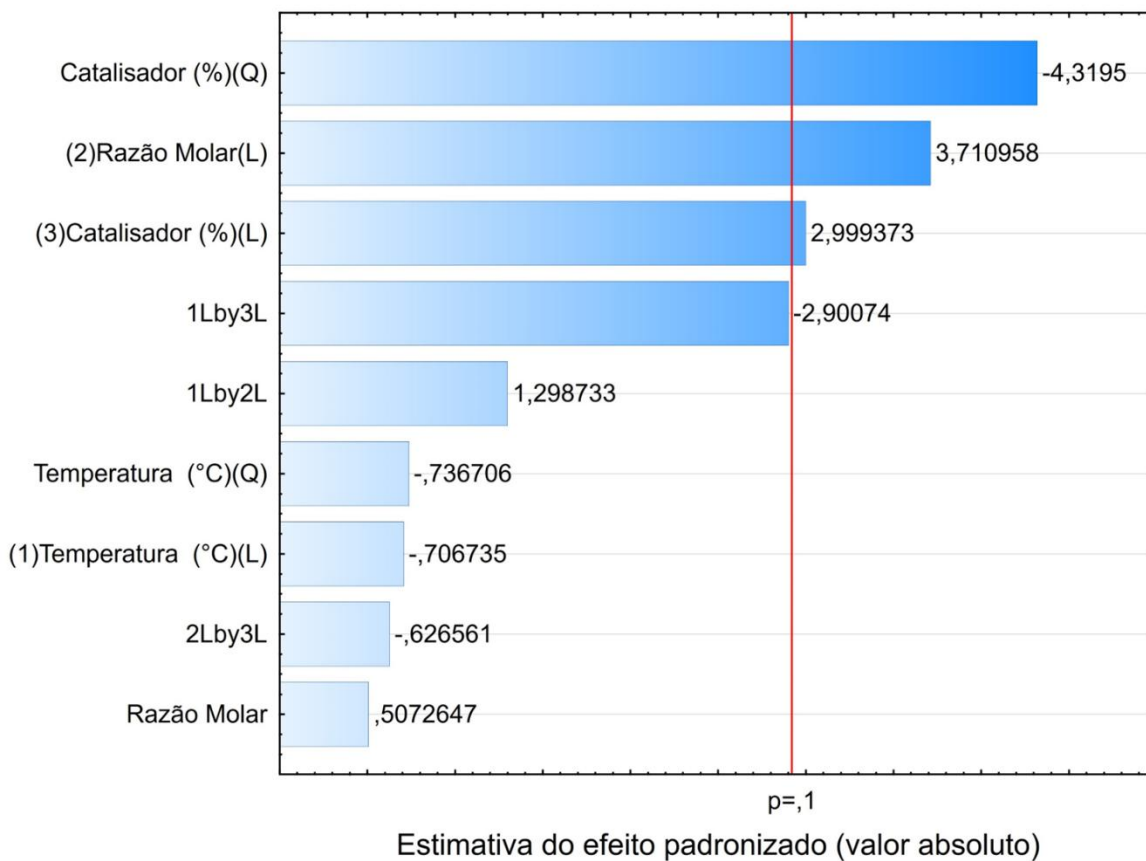


Figura AI1 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a conversão em FAME (%) na rota metálica.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos resultados do planejamento composto central rotacional (DCCR), 3 fatores, 17 ensaios.

Nota: Os efeitos estão apresentados em valores absolutos dos efeitos padronizados. A linha vertical indica o valor crítico correspondente a $p = 0,10$. Observa-se que o termo Catalisador (%) (Q) apresenta o maior efeito padronizado, seguido pela Razão molar (L) e Catalisador (%) (L). Termos com valores acima da linha crítica indicam contribuição estatisticamente relevante ao nível de significância adotado.

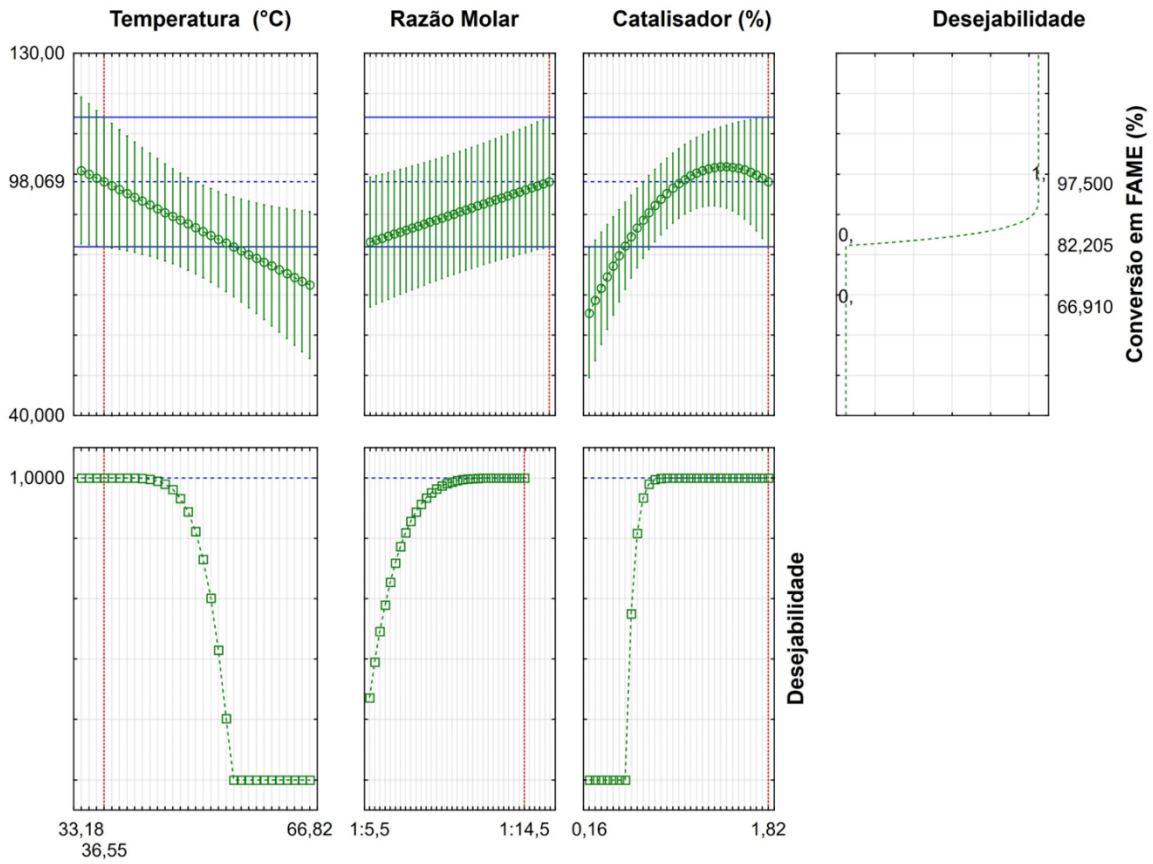


Figura AI2 – Perfis de valores preditos e função de desejabilidade do modelo quadrático reduzido para a rota metálica (CCRD 2³).

A análise de resíduos apresentada neste apêndice contempla os valores observados, valores preditos e resíduos absolutos e relativos, permitindo a avaliação da homocedasticidade, independência e normalidade dos erros, conforme pressupostos da regressão múltipla.

Tabela AI5 – Valores observados, valores preditos e resíduos do modelo quadrático reduzido para a rota metálica (CCRD 2³)

Ensaio	Observado (%)	Predito (%)	Resíduo
1	72,9600	71,74495	1,21505
2	89,1100	87,97942	1,13058
3	79,2100	80,61843	-1,40843
4	94,7400	96,85291	-2,11291
5	74,9000	79,11753	-4,21753
6	76,2200	77,22701	-1,00701
7	92,5600	87,99102	4,56898
8	86,6700	86,10049	0,56951
9	88,4900	90,49023	-2,00023
10	85,0000	87,64815	-2,64815
11	85,2500	81,60751	3,64249
12	97,5000	96,53087	0,96913
13	66,9100	67,15606	-0,24606
14	79,9100	79,21784	0,69216
15	93,1200	89,06919	4,05081
16	90,4500	89,06919	1,38081
17	84,4900	89,06919	-4,57919

Nota: Valores obtidos a partir do modelo quadrático ajustado ao Planejamento Composto Central Rotacional (DCCR 2³) para a rota metálica. Os resíduos correspondem à diferença entre os valores observados e preditos (Resíduo = Observado – Predito).

Os resultados complementares aqui apresentados corroboram a adequação estatística do modelo reduzido adotado no Capítulo 3, sustentando a confiabilidade das superfícies de resposta e das condições ótimas determinadas.

I.5 RESULTADOS ESTATÍSTICOS COMPLETOS DA MODELAGEM DA ROTA ETÍLICA

Esta seção reúne os resultados estatísticos completos referentes ao modelo ajustado para a rota etílica, contemplando análise de variância, coeficientes estimados, diagnóstico de resíduos e valores observados e preditos, conforme metodologia descrita no Capítulo 3.

Os quadros estatísticos apresentados a seguir correspondem ao modelo completo ajustado a partir do planejamento composto central rotacional (CCRD 2³). A análise de variância foi conduzida para avaliar a significância global do modelo, a contribuição individual dos termos lineares, quadráticos e de interação, bem como a adequação do ajuste por meio do teste de falta de ajuste (lack of fit).

Tabela AI6 – Análise de variância (ANOVA) do modelo completo da rota etílica

Fonte de variação	Soma de quadrados (SQ)	Graus de liberdade (gl)	Quadrado médio (QM)	F calculado	p-valor
<i>Temperatura (L)</i>	114,17	1	114,168	3,2906	0,211350
<i>Temperatura (Q)</i>	1077,98	1	1077,985	31,0699	0,030711
<i>Razão molar (L)</i>	93,22	1	93,219	2,6868	0,242855
<i>Razão molar (Q)</i>	436,42	1	436,416	12,5785	0,071123
<i>Catalisador (L)</i>	791,37	1	791,372	22,8091	0,041155
<i>Catalisador (Q)</i>	5287,79	1	5287,793	152,4060	0,006498
<i>1L × 2L</i>	402,29	1	402,287	11,5948	0,076482
<i>1L × 3L</i>	33,91	1	33,908	0,9773	0,427070
<i>2L × 3L</i>	136,37	1	136,373	3,9306	0,185897
<i>Falta de ajuste</i>	2801,64	5	560,329	16,1499	0,059332
<i>Erro puro</i>	69,39	2	34,695	—	—
<i>Total</i>	14001,42	16	—	—	—

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos resultados obtidos no planejamento composto central rotacional (DCCR), 3 fatores e 17 ensaios.

Nota: SQ = soma de quadrados; gl = graus de liberdade; QM = quadrado médio. $R^2 = 0,79495$; R^2 ajustado = 0,53131; erro médio quadrático (MS Pure Error) = 34,695.

Tabela AI7 – Coeficientes de regressão do modelo reduzido da rota etílica.

Termo	Coefficiente	Erro padrão	t(2)	p	Limite -90%	Limite +90%
<i>Média/Intercepto</i>	77,5239	3,394102	22,8408	0,001911	67,6132	87,4347
<i>Temperatura (Q)</i>	9,7786	1,754318	5,5740	0,030711	4,6561	14,9012
<i>Razão molar (Q)</i>	6,2219	1,754318	3,5466	0,071123	1,0993	11,3445
<i>Catalisador (L)</i>	7,6123	1,593899	4,7759	0,041155	2,9581	12,2664
<i>Catalisador (Q)</i>	-21,6576	1,754318	-12,3453	0,006498	-26,7801	-16,5350
<i>1L × 2L</i>	7,0912	2,082530	3,4051	0,076482	1,0103	13,1722

Fonte: Elaborado pelo autor com base no ajuste do modelo reduzido obtido por regressão múltipla no planejamento composto central rotacional (DCCR), 3 fatores e 17 ensaios.

Nota: IC = intervalo de confiança a 90%. Valores de p inferiores a 0,1 indicam significância estatística ao nível de 10%. O modelo apresentou $R^2 = 0,79495$ e R^2 ajustado = 0,53131.

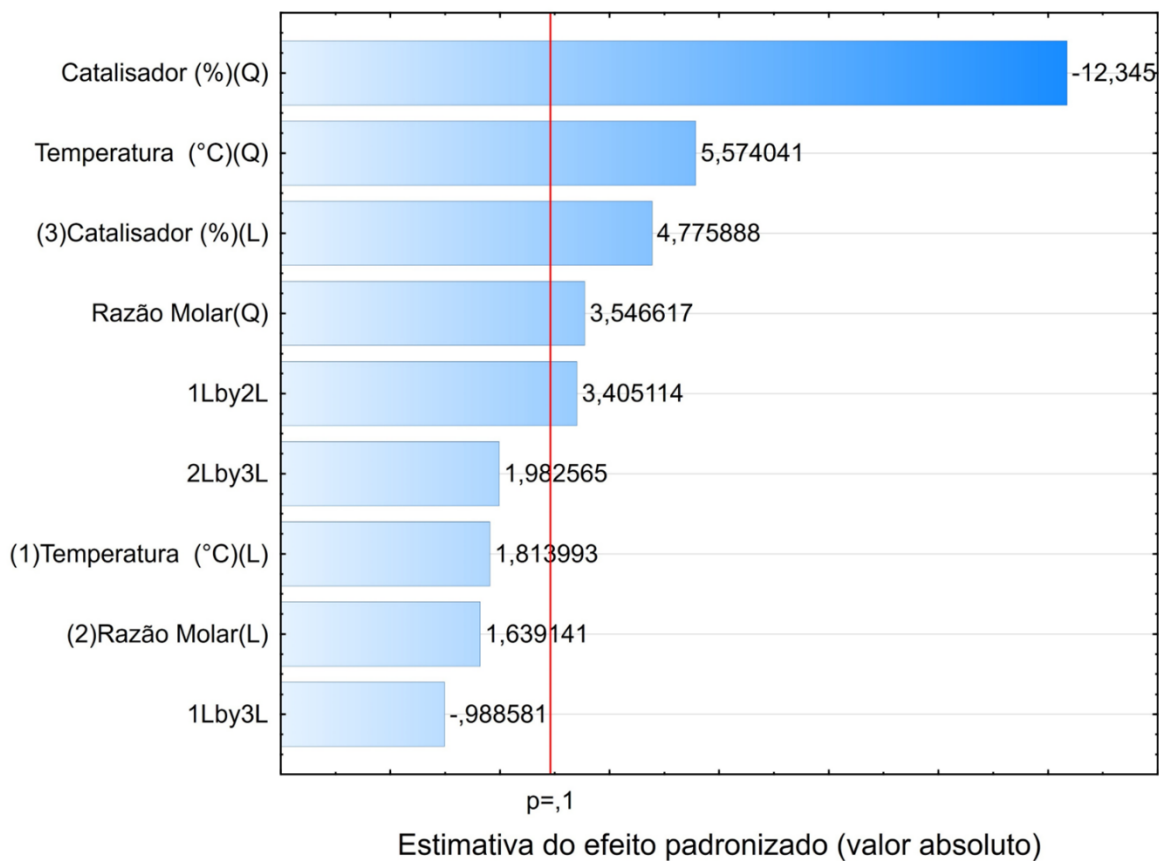


Figura AI3 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a conversão em FAEE (%) na rota etflica.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos resultados do planejamento composto central rotacional (DCCR), 3 fatores, 17 ensaios.

Nota: Os efeitos estão apresentados em valores absolutos dos efeitos padronizados. A linha vertical indica o valor crítico correspondente a $p < 0,10$. Observa-se que o termo Catalisador (%) (Q) apresenta o maior efeito padronizado, seguido por Temperatura (°C) (Q) e Catalisador (%) (L). Também se destacam os termos Razão molar (Q) e a interação 1L \times 2L, que ultrapassam o limite crítico. Termos posicionados à direita da linha vertical indicam contribuição estatisticamente significativa ao nível de confiança de 90%, enquanto os demais não apresentam evidência estatística suficiente dentro do critério adotado.

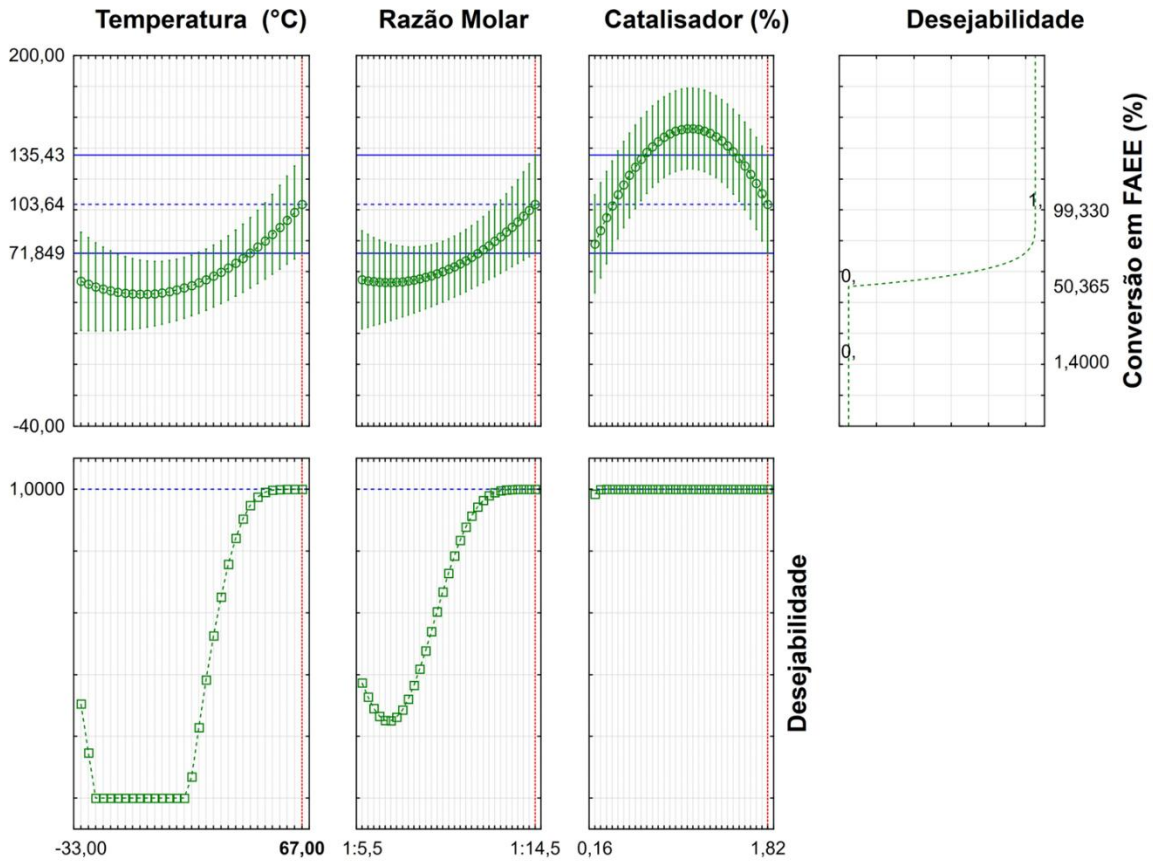


Figura AI4 – Perfis de valores preditos e função de desejabilidade do modelo quadrático reduzido para a rota etílica (CCRD 2³).

A análise de resíduos apresentada neste apêndice contempla os valores observados, valores preditos e resíduos absolutos e relativos, permitindo a avaliação da homocedasticidade, independência e normalidade dos erros, conforme pressupostos da regressão múltipla.

Tabela AI8 – Valores observados, valores preditos e resíduos do modelo quadrático reduzido para a rota etílica (CCRD 2³)

Ensaio	Observado (%)	Predito (%)	Resíduo
<i>1</i>	75,4700	71,3459	4,1241
<i>2</i>	87,1900	86,5705	0,6195
<i>3</i>	35,7800	57,1634	-21,3834
<i>4</i>	94,2900	72,3880	21,9020
<i>5</i>	60,2400	57,1634	3,0766
<i>6</i>	94,0000	72,3880	21,6120
<i>7</i>	79,1900	71,3459	7,8441
<i>8</i>	99,1900	86,5705	12,6195
<i>9</i>	96,3900	105,1821	-8,7921
<i>10</i>	96,1500	105,1821	-9,0321
<i>11</i>	73,0900	95,1221	-22,0321
<i>12</i>	99,3300	95,1221	4,2079
<i>13</i>	13,3100	3,4648	9,8452
<i>14</i>	1,4000	29,0694	-27,6694
<i>15</i>	78,6100	77,5239	1,0861
<i>16</i>	72,6200	77,5239	-4,9039
<i>17</i>	84,4000	77,5239	6,8761

Nota: Valores obtidos a partir do modelo quadrático ajustado ao Planejamento Composto Central Rotacional (DCCR 2³) para a rota etílica. Os resíduos correspondem à diferença entre os valores observados e preditos (Resíduo = Observado – Predito).

APÊNDICE II – MATERIAL COMPLEMENTAR DO CAPÍTULO 4

O presente Apêndice reúne o conjunto de informações complementares relativas ao Capítulo 4 desta tese, contemplando quadros estatísticos completos, resultados de testes de comparação de médias e documentação auxiliar de modelagem, que, por razões de objetividade e fluidez textual, não foram integralmente incluídos no corpo principal do capítulo.

Entre os materiais aqui apresentados encontram-se:

(i) quadros completos de análise de variância (ANOVA) para a conversão na epoxidação;

(ii) resultados do teste de comparações múltiplas de Tukey para agrupamento das médias;

(iii) tabelas auxiliares e documentação do ajuste/regressão (quando aplicável), incluindo valores observados, preditos e resíduos.

II.1 RESULTADOS ESTATÍSTICOS COMPLETOS PARA OS EPOXIDOS DE BM E BE.

Tabela AIII – ANOVA de uma via para conversão na epoxidação do biodiesel metílico (EBM).

Fonte de variação	SQ	gl	QM	F _{calc}	p-valor	F _{crítico}
<i>Entre grupos</i>	495,178646	5	99,0357292	3936,8182	$7,49 \times 10^{-19}$	3,10587524
<i>Dentro dos grupos</i>	0,301875446	12	0,025156287	—	—	—
<i>Total</i>	495,4805214	17	—	—	—	—

Nota: Aplicou-se o teste de comparações múltiplas de Tukey ($p < 0,05$) para agrupamento das condições com médias estatisticamente distintas de conversão.

Fonte: Dados experimentais.

Tabela AII2 – ANOVA de uma via para conversão na epoxidação do biodiesel etílico (EBE).

Fonte de variação	SQ	gl	QM	F_{calc}	p-valor	F_{crítico}
<i>Entre grupos</i>	7399,713217	5	1479,942643	6261,022286	$4,64 \times 10^{-10}$	3,105875239
<i>Dentro dos grupos</i>	2,836487543	12	0,236373962	—	—	—
<i>Total</i>	7402,549705	17	—	—	—	—

Nota: Aplicou-se o teste de comparações múltiplas de Tukey ($p < 0,05$) para identificação de médias estatisticamente distintas entre as condições experimentais.

Fonte: Dados experimentais.

As médias foram agrupadas por meio do teste de Tukey (HSD), adotando-se diferença mínima significativa ao nível de 5%, sendo médias seguidas pela mesma letra consideradas estatisticamente equivalentes.

Tabela AII3 – Parâmetros do teste de Tukey (HSD) para epoxidação do biodiesel metílico (EBM)

Parâmetro	Valor
<i>Graus de liberdade (dentro dos grupos)</i>	12
<i>Número de médias dos grupos (k)</i>	6
<i>Nível de significância (α)</i>	0,05
<i>Intervalo studentizado (q tabelado)</i>	4,75
<i>Quadrado médio dentro dos grupos (QM dentro / MSE)</i>	0,025156287
<i>Réplicas por grupo (n)</i>	3
<i>Diferença Honestamente Significativa (DHS)</i>	0,434966945

Fonte: Dados experimentais.

Tabela AII4 – Agrupamento pelo teste de Tukey para a conversão média na epoxidação de ésteres metílicos (EBM) ($p < 0,05$)

Código da amostra	Concentração de PAA (%)	Conversão média (%)	DP	Grupo de Tukey
<i>B451</i>	1,65	64,16	0,20	c
<i>B11</i>	1,67	74,25	0,04	a
<i>B32</i>	2,00	71,83	0,14	b
<i>B315</i>	2,08	71,65	0,19	b
<i>B31</i>	2,16	59,83	0,11	d
<i>BT</i>	15,00	63,97	0,18	c

Nota: Médias seguidas por letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Fonte: Dados experimentais.

Tabela AII5 – Parâmetros do teste de Tukey (HSD) para epoxidação do biodiesel etílico (EBE)

Parâmetro	Valor
<i>Graus de liberdade (dentro dos grupos)</i>	12
<i>Número de médias dos grupos (k)</i>	6
<i>Nível de significância (α)</i>	0,05
<i>Intervalo studentizado (q tabelado)</i>	4,75
<i>Quadrado médio dentro dos grupos (QM dentro / MSE)</i>	0,236373962
<i>Réplicas por grupo (n)</i>	3
<i>Diferença Honestamente Significativa (DHS)</i>	1,333315106

Fonte: Dados experimentais.

Tabela AII6 – Agrupamento pelo teste de Tukey para a conversão média na epoxidação de ésteres etílicos (EBE) ($p < 0,05$)

Código da amostra	Concentração de PAA (%)	Conversão média (%)	DP	Grupo de Tukey
<i>BE451</i>	1,65	40,10	1,16	e
<i>BE11</i>	1,67	76,46	0,13	b
<i>BE32</i>	2,00	80,62	0,11	a
<i>BE315</i>	2,08	73,32	0,12	c
<i>BE31</i>	2,16	69,42	0,13	d
<i>BE15</i>	15,00	27,08	0,08	f

Nota: Médias seguidas por letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Fonte: Dados experimentais.

II.2 AJUSTE E CÁLCULOS DA REGRESSÃO QUADRÁTICA NA FAIXA 1,65–2,16% (V/V) – EPÓXIDOS METÍLICOS

Esta seção apresenta os cálculos detalhados do ajuste do modelo quadrático aplicado à conversão dos epóxidos de ésteres metílicos na faixa de concentração de ácido peracético compreendida entre 1,65 e 2,16% (v/v). São apresentados os coeficientes estimados, substituição algébrica dos termos do modelo e valores preditos correspondentes.

Tabela AII7 – Cálculos da regressão quadrática para epóxidos de ésteres metílicos (EBM) na faixa 1,65–2,16% (v/v).

i	C (% v/v)	Y observado (%)
1	1,65	64,16
2	1,67	74,25
3	2,00	71,83
4	2,08	71,65
5	2,16	59,83

Nota: C = concentração de ácido peracético (% v/v), Y = conversão em epóxidos de BM (%).

1) Somatórios necessários

$\sum 1 = 5$; $\sum C = 9,56$; $\sum C^2 = 18,5034$; $\sum C^3 = 36,226196$; $\sum C^4 = 71,67552978$; $\sum Y = 341,72$; $\sum(CY) = 651,7863$; $\sum(C^2Y) = 1258,200833$.

2) Sistema normal (matriz normal)

Modelo:

$$\hat{Y} = a + bC + cC^2$$

Forma matricial:

$$(X'X)\beta = (X'Y) \text{ com } \beta = \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$$

$$X'X = \begin{bmatrix} \sum 1 & \sum C & \sum C^2 \\ \sum C & \sum C^2 & \sum C^3 \\ \sum C^2 & \sum C^3 & \sum C^4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5 & 9,56 & 18,5034 \\ 9,56 & 18,5034 & 36,226196 \\ 18,5034 & 36,226196 & 71,67552978 \end{bmatrix}$$

$$X'Y = \begin{bmatrix} \sum Y \\ \sum (CY) \\ \sum (C^2Y) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 341,72 \\ 651,7863 \\ 1258,200833 \end{bmatrix}$$

3) Coeficientes estimados (solução do sistema)

Resolvendo $(X'X)\beta = (X'Y)$:

$$a = -630,685956$$

$$b = 758,142079$$

$$c = -202,810754$$

Equação ajustada (BM, 1,65 – 2,16% v/v):

$$\hat{Y}_{BM} = -630,686 + 758,142C - 202,811C^2$$

4) Valores preditos, resíduos e quadrado do resíduo

$$\hat{Y}_i = a + bC_i + cC_i^2; e_i = Y_i - \hat{Y}_i; e_i^2 = (Y_i - \hat{Y}_i)^2$$

i	C (% v/v)	Y obs (%)	\hat{Y} pred (%)	e = Y - \hat{Y}	e ²
1	1,65	64,16	68,096198	-3,936198	15,493654
2	1,67	74,25	69,792406	+4,457594	19,869140
3	2,00	71,83	74,355188	-2,525188	6,376572
4	2,08	71,65	68,809125	+2,840875	8,070574
5	2,16	59,83	60,667083	-0,837083	0,701719

5) Métricas do ajuste (com base nos resíduos)

Soma dos quadrados dos erros (SSE):

$$SSE = \sum e_i^2 = 50,511660$$

Soma total dos quadrados (SST):

$$\bar{Y} = (\sum Y)/n = (341,72/5) = 68,344$$

$$SST = \sum (Y_i - \bar{Y})^2 = 147,956720$$

Coefficiente de determinação (R^2):

$$R^2 = 1 - (SSE/SST) = 1 - (50,511660/147,956720) = 0,658605$$

RMSE (raiz do erro quadrático médio):

$$RMSE = \sqrt{\frac{SSE}{n-p}} = \sqrt{\frac{50,511660}{5-3}} = \sqrt{25,255830} = 5,025518$$

onde $n=5$ e $p = 3$ parâmetros (a,b,c).

6) Ponto de máximo do modelo (condição de estacionariedade).

$$\frac{d\bar{Y}}{dC} = b + 2cC \rightarrow b + 2cC^* = 0 \rightarrow C^* = -b/2c$$

$$C^* = (-758,142079)/[2(-202,810754)] = 1,869087 \text{ %v/v}$$

Conversão máxima predita:

$$\begin{aligned} \hat{Y}(C^*) &= -630,685956 + 758,142079(1,869087) - 202,810754(1,869087)^2 \\ &= 77,830977\% \end{aligned}$$

Condição de máximo:

$$\frac{d^2\hat{Y}}{dC^2} = 2c = 2(-202,810754) = -405,621508 < 0$$

II.3 AJUSTE E CÁLCULOS DA REGRESSÃO QUADRÁTICA NA FAIXA 1,65–2,16% (V/V) – EPÓXIDOS ETÍLICOS

Esta seção apresenta os cálculos detalhados do ajuste do modelo quadrático aplicado à conversão dos epóxidos de ésteres etílicos na faixa de concentração de ácido peracético compreendida entre 1,65 e 2,16% (v/v). São apresentados os coeficientes estimados, substituição algébrica dos termos do modelo e valores preditos correspondentes.

Tabela AII8 – Cálculos da regressão quadrática para epóxidos de ésteres etílicos (EBE) na faixa 1,65–2,16% (v/v)

i	C (% v/v)	Y observado (%)
1	1,65	40,10
2	1,67	76,46
3	2,00	80,62
4	2,08	73,32
5	2,16	69,42

Nota: C = concentração de ácido peracético (% v/v); Y = conversão em epóxidos de BE (%).

1) Somatórios necessários

$\sum 1 = 5$; $\sum C = 9,56$; $\sum C^2 = 18,5034$; $\sum C^3 = 36,226196$; $\sum C^4 = 71,67552978$; $\sum Y = 339,92$; $\sum(CY) = 657,546$; $\sum(C^2Y) = 1285,989144$.

2) Sistema normal (matriz normal)

Modelo:

$$\hat{Y} = a + bC + cC^2$$

Forma matricial:

$$(X'X)\beta = (X'Y) \text{ com } \beta = \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$$

$$X'X = \begin{bmatrix} \sum 1 & \sum C & \sum C^2 \\ \sum C & \sum C^2 & \sum C^3 \\ \sum C^2 & \sum C^3 & \sum C^4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5 & 9,56 & 18,5034 \\ 9,56 & 18,5034 & 36,226169 \\ 18,5034 & 36,226196 & 71,67552978 \end{bmatrix}$$

$$X'Y = \begin{bmatrix} \sum Y \\ \sum (CY) \\ \sum (C^2Y) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 339,92 \\ 657,546 \\ 1285,989144 \end{bmatrix}$$

3) Coeficientes estimados (solução do sistema)

Resolvendo $(X'X)\beta = (X'Y)$:

$$a = - 1154,820483$$

$$b = 1277,510371$$

$$c = - 329,613840$$

Equação ajustada (BM, 1,65 – 2,16% v/v):

$$\hat{Y}_{BM} = - 1154,820483 + 1277,510371C - 329,613840C^2$$

4) Valores preditos, resíduos e quadrado do resíduo

$$\hat{Y}_i = a + bC_i + cC_i^2; e_i = Y_i - \hat{Y}_i; e_i^2 = (Y_i - \hat{Y}_i)^2$$

i	C (% v/v)	Y obs (%)	\hat{Y} pred (%)	e = Y- \hat{Y}	e ²
1	1,65	40,10	55,697949	-15,597949	243,296012
2	1,67	76,46	59,361797	+17,098203	292,348532
3	2,00	80,62	81,744898	-1,124898	1,265396
4	2,08	73,32	76,359770	-3,039770	9,240203
5	2,16	69,42	66,755585	+2,664415	7,099105

5) Métricas do ajuste (com base nos resíduos)

Soma dos quadrados dos erros (SSE):

$$SSE = \sum e_i^2 = 553,249248$$

Média:

$$\bar{Y} = (\sum Y) / n = (339,92 / 5) = 67,984$$

Soma total dos quadrados (SST):

$$SST = \sum (Y_i - \bar{Y})^2 = 1039,563520$$

Coefficiente de determinação (R²):

$$R^2 = 1 - (SSE/SST) = 1 - (553,249248/1039,563520) = 0,467806$$

RMSE (raiz do erro quadrático médio):

$$RMSE = \sqrt{\frac{SSE}{n-p}} = \sqrt{\frac{553,249248}{5-3}} = 16,632036$$

onde $n=5$ e $p = 3$ parâmetros (a,b,c).

6) Ponto de máximo do modelo (condição de estacionariedade).

$$\frac{d\bar{Y}}{dC} = b + 2cC \rightarrow b + 2cC^* = 0 \rightarrow C^* = -b/2c$$

$$C^* = (-1277,510371)/[2(-329,613840)] = 1,937889 \% \text{ v/v}$$

Conversão máxima predita:

$$\hat{Y}(C^*) = -1154,820483 + 1277,510371(1,937889) - 329,613840(1,937889)^2 = 83,016456\%$$

Condição de máximo: como $c < 0$, então $2c < 0$, confirmando máximo local.

III.4 Espectros de RMN dos epoxidos de BM e BE.

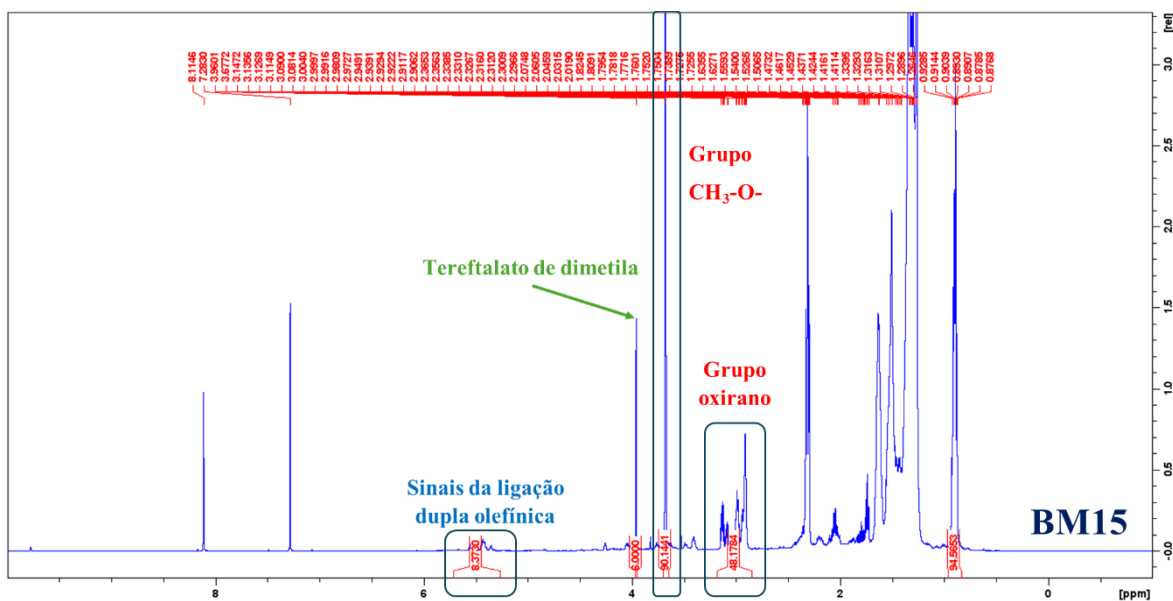


Figura AII1 – Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) da amostra BM15 (15,00% PA) em CDCl_3 .

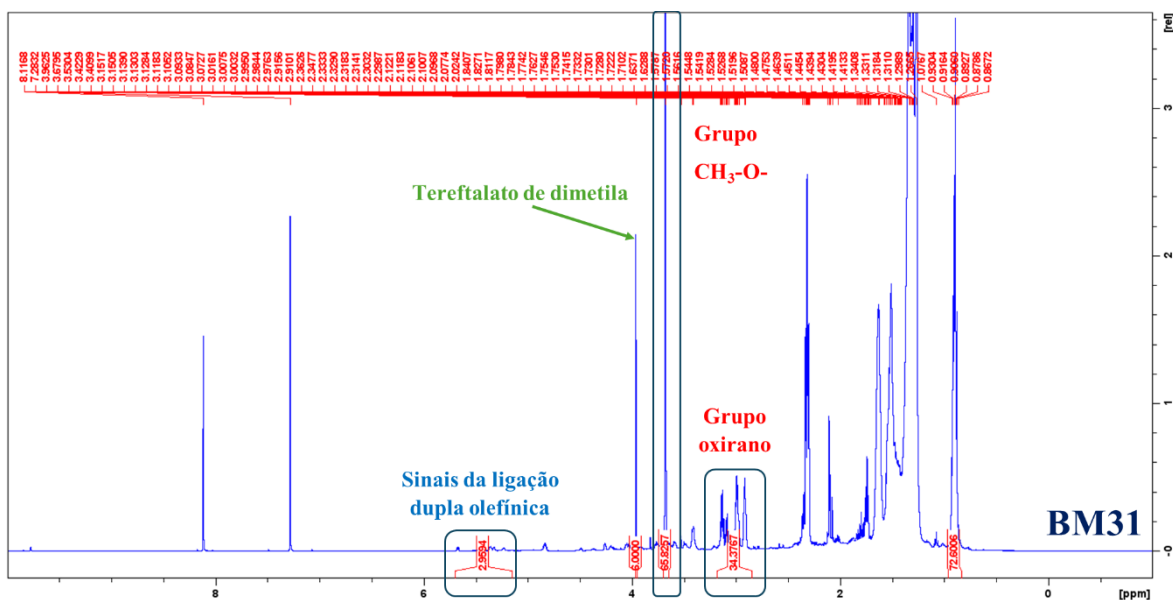


Figura AII2 – Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) da amostra BM31 (2,16% PA) em CDCl_3 .

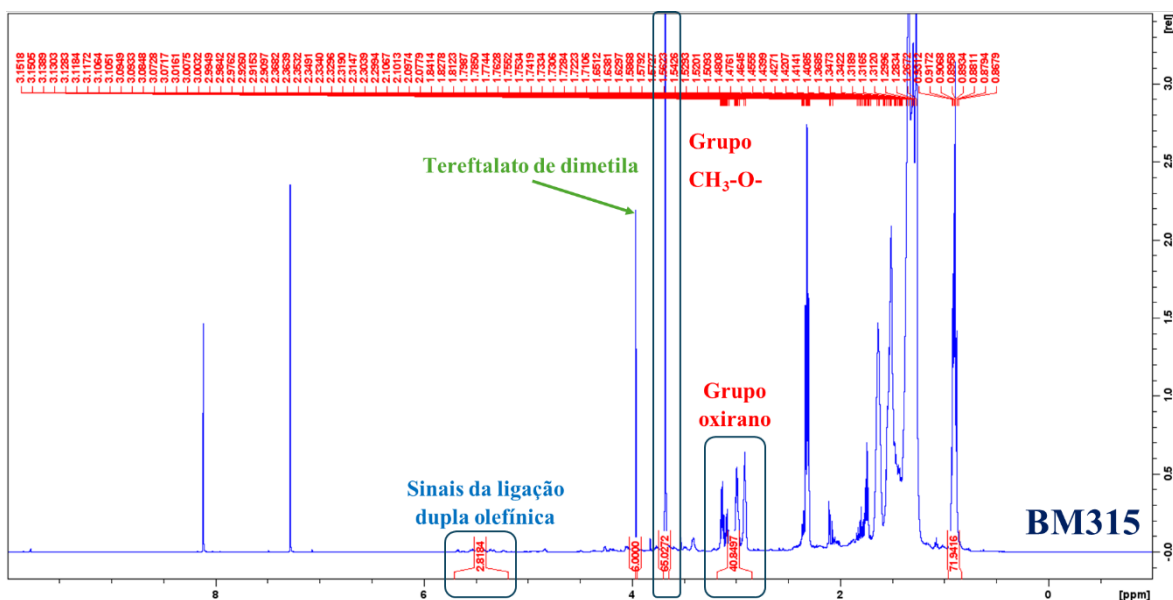


Figura AII3 – Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) da amostra BM315 (2,08% PA) em CDCl_3 .

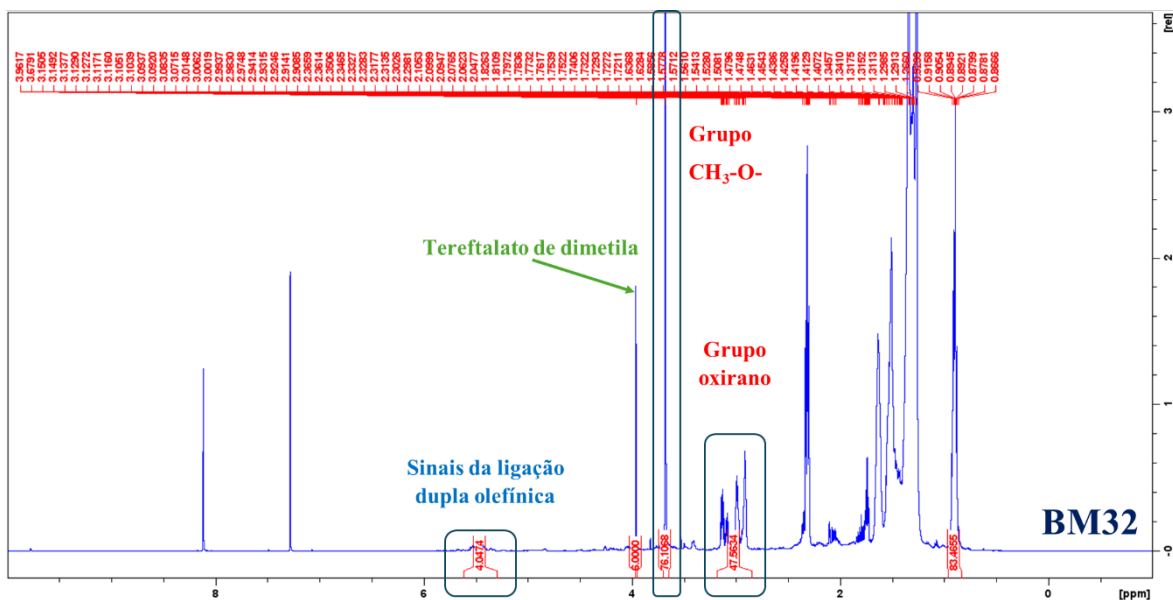


Figura AII4 – Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) da amostra BM32 (2,00% PA) em CDCl_3 .

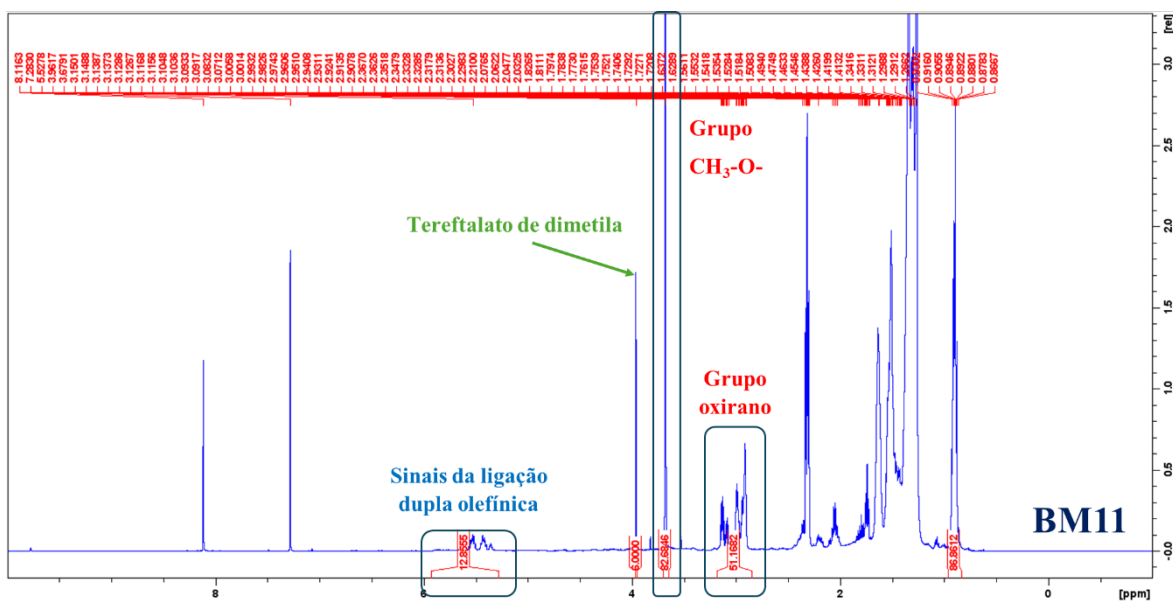


Figura AII5 – Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) da amostra BM11 (1,67% PA) em CDCl_3 .

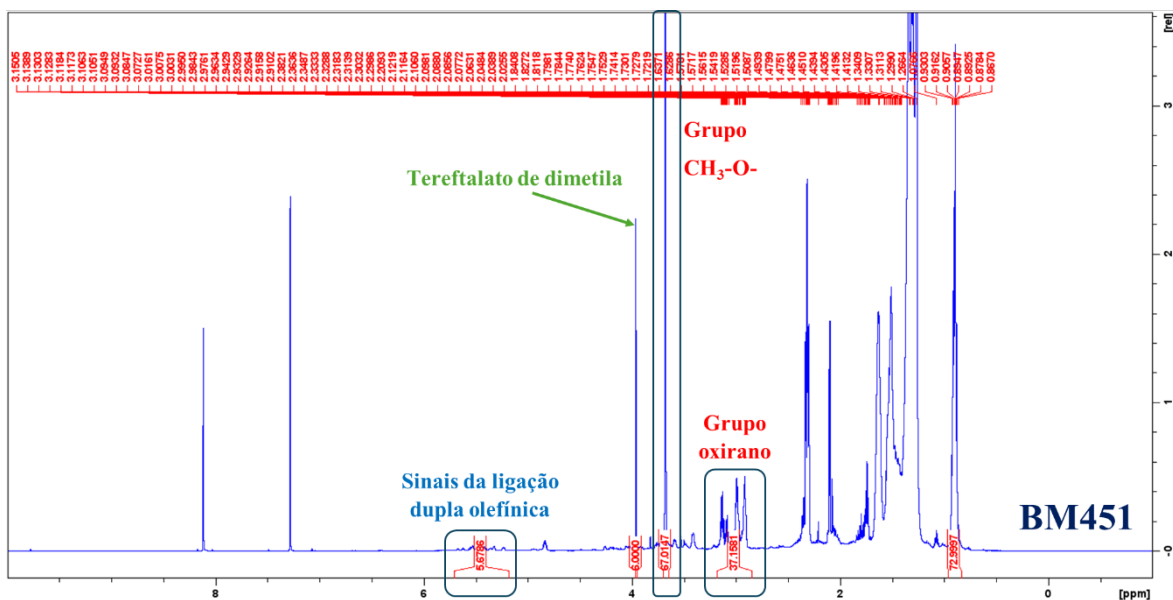


Figura AII6 – Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) da amostra BM451 (1,65% PA) em CDCl_3 .

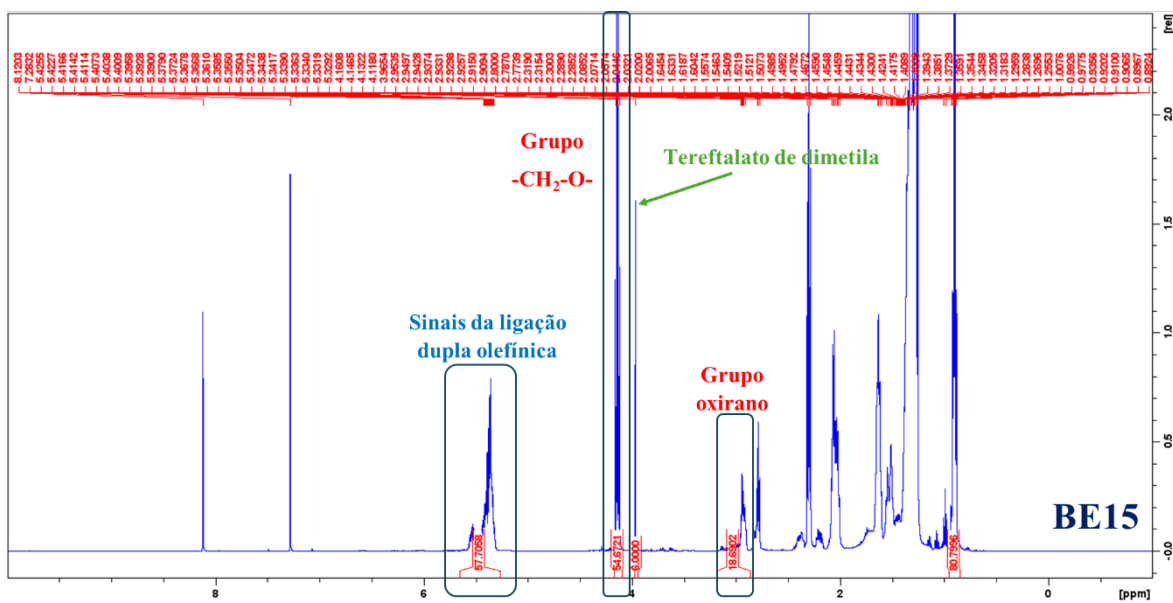


Figura AII7 – Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) da amostra BE15 (15,00% PA) em CDCl_3 .

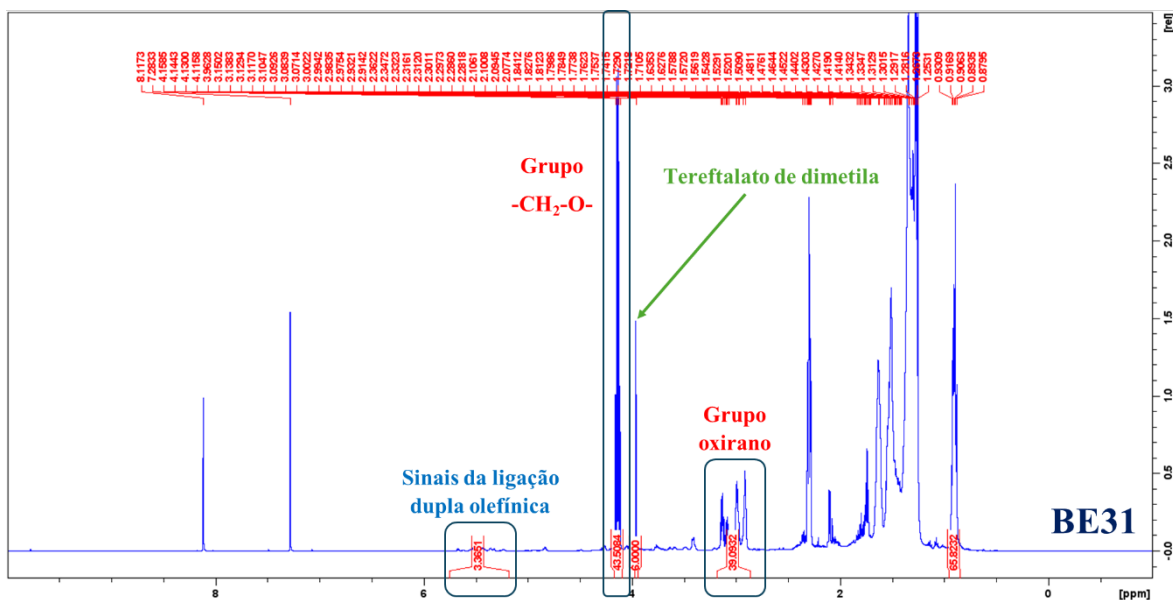


Figura AII8 – Espectro de RMN de ¹H (500 MHz) da amostra BE31 (2,16% PA) em CDCl₃.

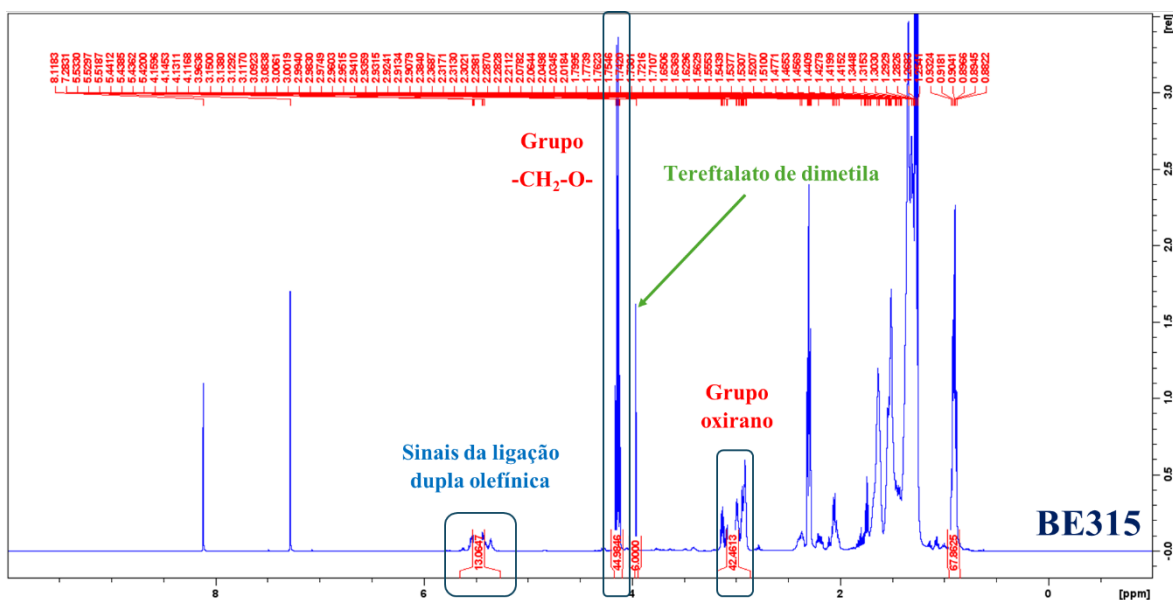


Figura AII9 – Espectro de RMN de ¹H (500 MHz) da amostra BE315 (2,08% PA) em CDCl₃.

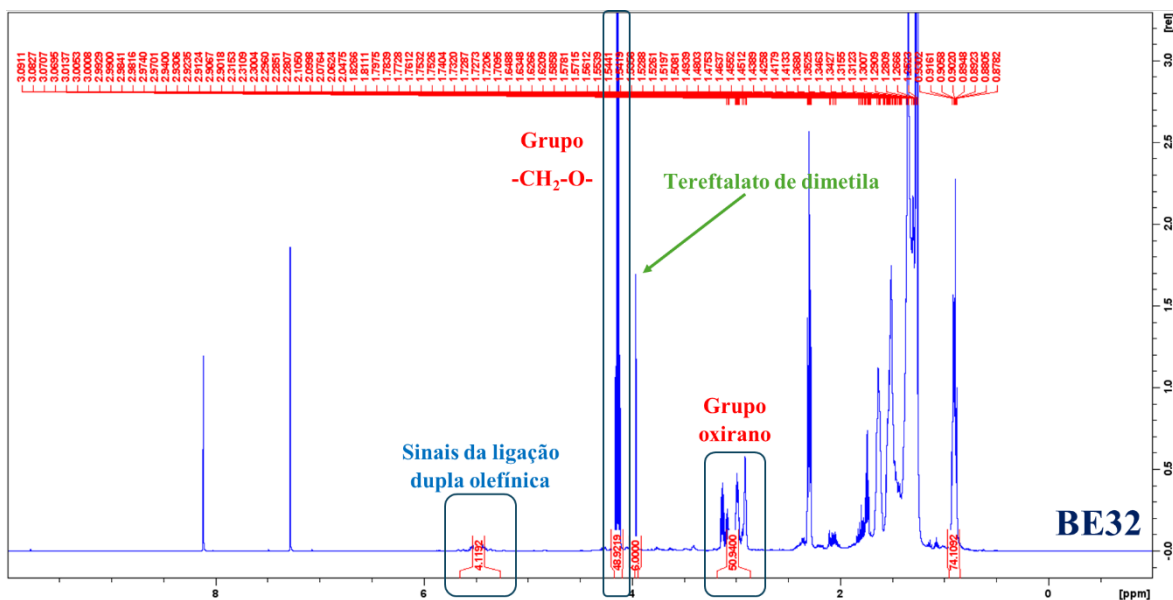


Figura AII10 – Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) da amostra BE32 (2,00% PA) em CDCl_3 .

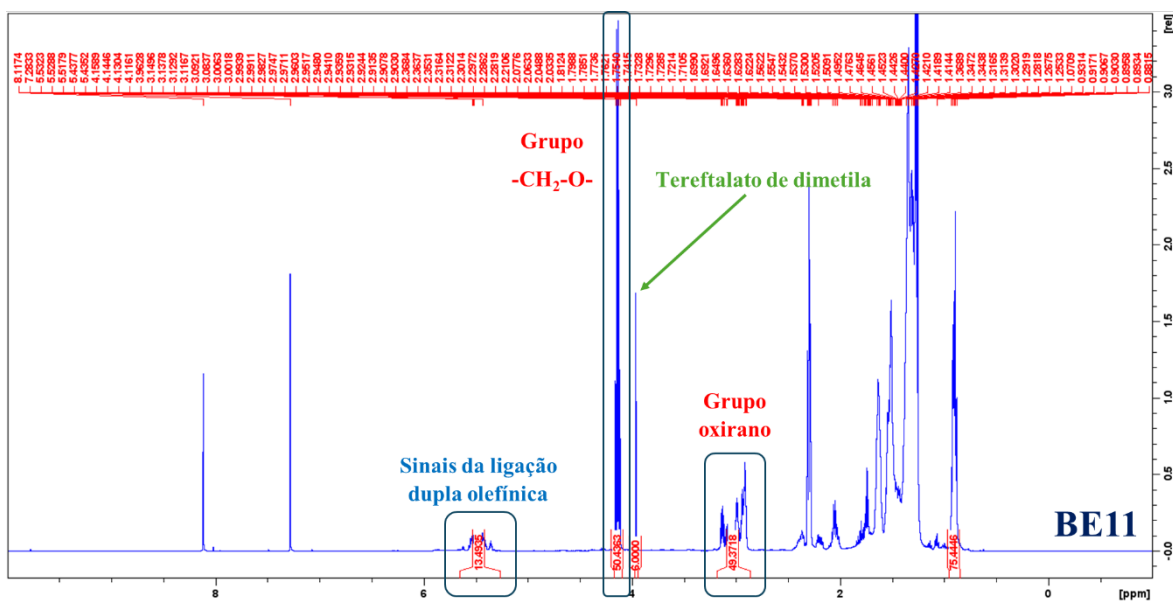


Figura AII11 – Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) da amostra BE11 (1,67% PA) em CDCl_3 .

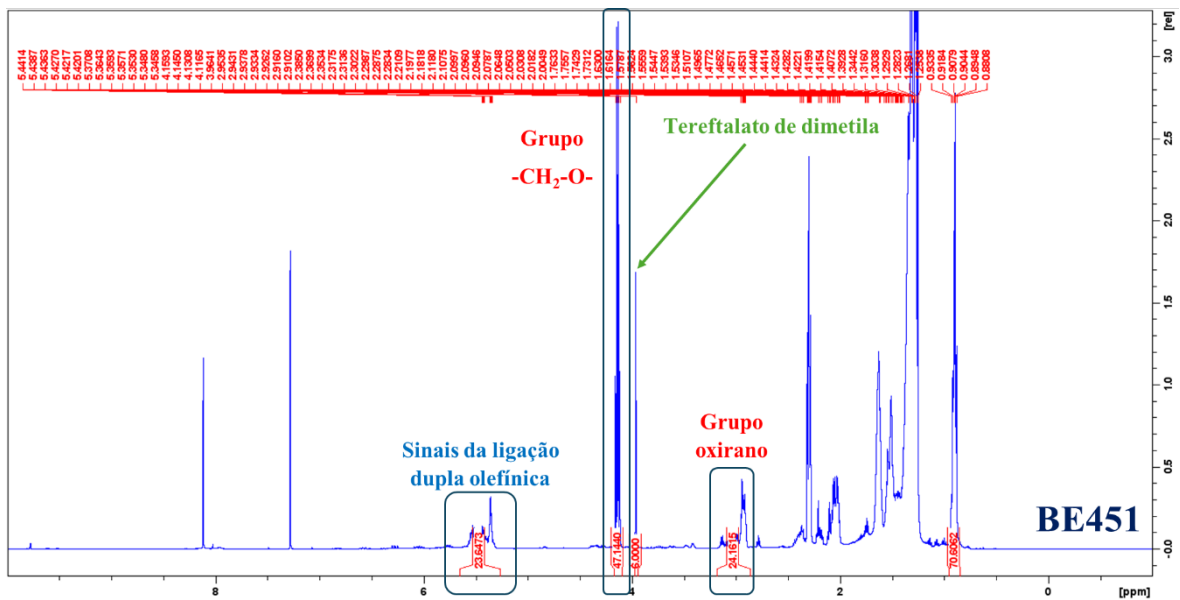


Figura AII12 – Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) da amostra BE451 (1,65% PA) em CDCl_3 .