



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DO  
MARANHÃO



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO – UEMA  
CENTRO DE ESTUDOS SUPERIORES DE BALSAS – CESBA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA E AMBIENTE -  
PPGAA**

**DANILO GUALBERTO ZAVARIZE**

**SÍNTESE DE CATALISADOR ÁCIDO HETEROGÊNEO EM BASE CARBÔNICA  
OBTIDA DE RESÍDUOS DE SEMENTES DE AÇAÍ (*Euterpe oleracea* Mart.) PARA  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM ÓLEO DE FRITURA**

Balsas – MA  
2020

**DANILO GUALBERTO ZAVARIZE**

**SÍNTESE DE CATALISADOR ÁCIDO HETEROGÊNEO EM BASE CARBÔNICA  
OBTIDA DE RESÍDUOS DE SEMENTES DE AÇAÍ (*Euterpe oleracea* Mart.) PARA  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM DE ÓLEO DE FRITURA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente – PPGAA/CESBA/UEMA, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Agricultura e Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Heder Braun

Co-orientador: Prof. Dr. Jorge Diniz de Oliveira

Balsas – MA

2020

Zavarize, Danilo Gualberto.

Síntese de catalisador ácido heterogêneo em base carbônica obtida de resíduos de sementes de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) para produção de biodiesel com óleo de fritura / Danilo Gualberto Zavarize – Balsas, MA, 2020.

75f

Dissertação (Mestrado) – Curso de Agricultura e Ambiente, Centro de Estudos Superiores de Balsas, Universidade Estadual do Maranhão, 2020.

Orientador: Prof. Dr. Heder Braun

Co-orientador: Prof. Dr. Jorge Diniz de Oliveira

1. Catálise Ácida Heterogênea. 2. Valoração de Resíduos. 3. Biocombustíveis. I.  
Título

CDU: 634.61:662.6/9

**DANILO GUALBERTO ZAVARIZE**

**SÍNTESE DE CATALISADOR ÁCIDO HETEROGÊNEO EM BASE CARBÔNICA  
OBTIDA DE RESÍDUOS DE SEMENTES DE AÇAÍ (*Euterpe oleracea* Mart.) PARA  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM ÓLEO DE FRITURA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente – PPGAA/CESBA/UEMA, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Agricultura e Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Heder Braun

Co-orientador: Prof. Dr. Jorge Diniz de Oliveira

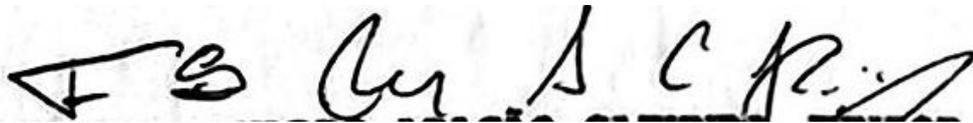
Aprovada em 17/02/2020

COMISSÃO EXAMINADORA



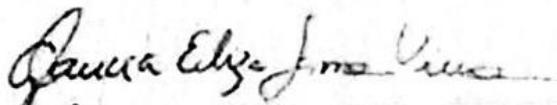
---

**Prof. Dr. Heder Braun – Orientador**  
Universidade Estadual do Maranhão – UEMA



---

**Prof. Dr. Francisco Eduardo Aragão Catunda Júnior – Membro 01**  
Universidade Estadual da Região Tocantina do Maranhão – UEMASUL



---

**Prof. Dr.<sup>a</sup> Gláucia Eliza Gama Vieira – Membro 02**  
Universidade Federal do Tocantins – UFT

*Dedico esse trabalho à todas as pessoas envolvidas, desde a concepção da ideia até a apresentação final e defesa dos resultados, bem como aos meus pais pelo suporte familiar e aos professores Heder Braun e Jorge Diniz de Oliveira, pela orientação e paciência.*

*“Life imitates art”.*  
***Lana Del Rey – Gods and Monsters***  
***(2012)***

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, pelo suporte familiar dado para que eu pudesse chegar até ao fim dessa jornada.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Heder Braun, e co-orientador, Prof. Dr. Jorge Diniz de Oliveira, pela paciência e suporte acadêmico ao longo desses dois anos.

Agradeço a Universidade Estadual do Maranhão e à Pró-Reitoria de Pós-Graduação pela concessão de bolsa para desenvolvimento desse estudo.

Agradeço à minha turma do mestrado, hoje amigos, pelo suporte emocional e por terem sido os ouvidos que precisei para desabafar as crises.

Agradeço aos meus professores da graduação Adriana Malvásio, Liliana Pena Naval e Iracy Martins, por terem ajudado a despertar em mim a paixão pelo mundo acadêmico.

Agradeço a todos do laboratório de Química Ambiental e de Prática Química, pelo suporte técnico e paciência pra aguentar a fumaça das sementes carbonizando na mufla, bem como à ajuda dada para execução dos experimentos.

Agradeço aos Laboratórios de Química e Microbiologia da Universidade de Brasília pela parceria nas análises do material desenvolvido nesse trabalho, bem como ao Laboratório de Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão pelas análises de caracterização do produto desenvolvido nesse estudo.

Agradeço aos professores do Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Meio Ambiente – PPGAA, pelos conhecimentos ministrados e a paciência para responder todos os meus questionamentos.

Agradeço ao coordenador do PPGAA, Prof. Dr. José Roberto Pereira de Sousa, pela paciência e suporte quanto as mudanças ao longo do caminho.

## RESUMO

ZAVARIZE, D. G. **Síntese de catalisador ácido heterogêneo em base carbônica obtida de resíduos de sementes de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) para produção de biodiesel com de óleo de fritura.** 75 f. [Dissertação de Mestrado]. Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente – PPGAA, Universidade Estadual do Maranhão – UEMA.

O objetivo desse estudo foi conduzir reações de transesterificação para produção de biodiesel com óleo de fritura, sob influência de catalisador ácido heterogêneo, que foi sintetizado em bases carbonizadas obtidas de resíduos de semente de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). As fases do produto (sementes processadas, biocarvão, catalisador pré-uso e catalisador pós-uso) foram caracterizadas quanto aos aspectos físicos, químicos e físico-químicos. Para produção da base carbonizada foram consideradas três variáveis: tempo de carbonização (2, 4 ou 6 h), temperatura de carbonização (180, 360 ou 540 °C) e dosagem de ativador (5,0; 7,5 ou 10 % m/m de sementes), as quais foram arranjadas em 27 observações. Para os ensaios de produção de biodiesel, foram consideradas as seguintes variáveis: relação molar óleo/metanol (10:30, 10:45 ou 10:60), dosagem de catalisador (6,0, 8,0 ou 10 % m/v de óleo), tempo de reação (90, 150 ou 210 minutos), temperatura de reação (55, 60 ou 65 °C) e velocidade de mistura (400, 500 ou 600 rpm), arranjadas conforme a metodologia de otimização multivariada de Box-Behnken, que resultaram em 46 observações. A partir dos dados de otimização foram conduzidas as seguintes etapas: ensaios de consistência da otimização, reuso do catalisador e ensaio de comparação de performance em relação a catalisadores convencionais homogêneos. Dentre os resultados, obteve-se: (i) rendimento máximo de 84% de biocarvão e 43% de catalisador, com custo total de R\$ 133, (ii) rendimentos de biodiesel que variaram de 46 a 97%, (iii) estabilidade catalítica aos longo de cinco dos onze ciclos de reuso, (iv) performance superior aos catalisadores convencionais homogêneos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (85%) e KOH (53%), (v) otimização numérica multivariada do processo que sugeriu 37,64 ml de metanol, 8,25% de catalisador, 209,9 minutos de reação, 60,7 °C de temperatura e 400 rpm de velocidade de mistura como ideais para 89% de rendimento de biodiesel, o qual foi validado por meio do ensaio de consistência que resultou em média 88,73% de rendimento, diferente apenas em 0,27% do rendimento sugerido e (vi) ganhos ambientais pela agregação de valor à biomassa de sementes de açaí, corriqueiramente descartada de forma irregular no meio ambiente. As excelentes propriedades catalíticas do material criado nesse estudo e os rendimentos obtidos indicam que o uso de resíduos de sementes de açaí como matéria-prima para carbonização e síntese de catalisador ácido heterogêneo é um processo tecnicamente e financeiramente viável.

**Palavras-chave:** Catálise Ácida Heterogênea; Valoração de Resíduos; Biocombustíveis.

## ABSTRACT

ZAVARIZE, D. G. **Synthesis of carbon-based heterogeneous acid catalyst obtained from Açai (*Euterpe oleracea* Mart.) seeds residues for the production of biodiesel from waste frying oil.** 75 pp. [Master's Degree Dissertation]. Postgraduation Program in Agriculture and Environment - PPGAA, State University of Maranhao - UEMA.

This study reports on the transesterification of waste frying oil into biodiesel, under influence of carbon-based heterogeneous acid catalyst prepared from Açai (*Euterpe oleracea* Mart.) seed residues. The product's phases such as processed seeds, biochar, catalyst and spent catalyst were characterized physically, chemically and physicochemically. Biochar preparation evaluated influence of time (2.0, 4.0 or 6.0 h), temperature (180.0, 360.0 or 540.0 °C) and activator dosage (5.0, 7.5 or 10.0 wt.% of processed seeds), experimentally arranged in 27 observations. Biodiesel production evaluated influence of oil to methanol molar ratio (10:30, 10:45 or 10:60), catalyst dosage (6.0, 8.0 or 10.0 wt.% of oil mass), time (90, 150 or 210 minutes), temperature (55.0, 60.0 or 65.0 °C) and stirring speed (400, 500 or 600 rpm), experimentally arranged as required by the Box-Behnken multivariate optimization method, resulting in 46 observations, that were evaluated by mathematical modeling and statistical tests. From the optimized conditions, experiments for consistency, catalyst reuse and performance comparison to conventional homogeneous catalyst were also conducted. The use of Açai seed residues as raw material for carbonization and acid synthesis was proven technically and financially viable, given biochar yield of 84.21% and 43.12% of catalyst, costing about R\$ 133,18 in local currency, with catalytic features equivalent and, per times, even superior, to that of other studies that explored different types of agroindustrial waste. Evidence of its catalytic power refers to the following points: (i) biodiesel yield from 45.90 to 97.14%, (ii) reuse capacity of 11 cycles with stable yield during the first five, (iii) higher average yield if compared to H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KOH homogeneous catalyst (84.95 and 52.93%, respectively) and (iv) environmental advantages adding value to an agroindustrial waste often discarded irregularly into the environment. Furthermore, the multivariate numeric optimization showed that 37.64 mL of methanol, 8.25 wt.% of catalyst dosage, 209.9 min of reaction time, 60.7 °C of reaction temperature, and 400 rpm of stirring speed would yield 89.0% of biodiesel, which was proven correct by consistency tests that provided 88.73% of biodiesel average yield, only 0.27% different of that suggested by the optimization. The excellent catalytic properties and the yields obtained in this study indicate that Açai seed residues as raw material for biochar and acid catalyst synthesis is a technically and financially viable process.

**Keywords:** Heterogeneous Acid Catalysis; Residue Valorization; Biofuels.

## LISTA DE SIGLAS

ORF – Óleo Residual de Fritura  
IEA – International Energy Agency  
REN – Renewable 2016 Global Status Report  
ANP – Agência Brasileira de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel  
PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel  
B<sub>12</sub> – Mistura de Diesel com 12% de biodiesel  
AGL – Ácidos Graxos Livres  
D<sub>i</sub> – Função Desejabilidade  
TG/DTG – Termogravimetria / Termogravimetria Diferencial  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
EI-TF – Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier  
ASTM – American Society for Testing and Materials  
BBD – Box-Behnken Design  
RSM – Response Surface Methodology  
pH – Potencial Hidrogeniônico  
pH<sub>pcz</sub> – pH de Ponto de Carga Zero  
ΔpH – Diferença de pH  
Sc – Semente Carbonizada  
DRX – Difração por Raios-X  
BET – Brunauer, Emmett e Teller Method  
D<sub>ap</sub> - Densidade Aparente

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Reação de transesterificação	19
<b>Figura 2</b>	Transesterificação de triacilglicerídeos	19
<b>Figura 3</b>	Plano cartesiano tridimensional para o método de Box-Behnken na forma (A) cúbica e (B) de interligação de designs fatoriais $2^2$	24
<b>Figura 4</b>	Limpeza, secagem e processamento das sementes de açaí	25
<b>Figura 5</b>	Rendimento final de biocarvão	26
<b>Figura 6</b>	Síntese do catalisador em banho-maria sob agitação magnética	27
<b>Figura 7</b>	Efeito das variáveis experimentais no rendimento de biocarvão. Letras distintas indicam diferenças estatísticas pelo Teste Tukey a 5% de probabilidade	37
<b>Figura 8</b>	Valores de densidade aparente para as sementes processadas, biocarvão e catalisador pré e pós-uso	39
<b>Figura 9</b>	Difração Raio-X dos elementos e compostos químicos presentes nas amostras	43
<b>Figura 10</b>	Microscopia eletrônica de varredura das amostras	45
<b>Figura 11</b>	Perfil termogravimétrico das amostras	47
<b>Figura 12</b>	Curvas espectrais das amostras de sementes processadas (A), biocarvão (B), catalisador pré-uso (C) e catalisador pós uso (D)	49
<b>Figura 13</b>	Rendimento de biodiesel produzido a partir da amostra de óleo	50
<b>Figura 14</b>	Correlação linear entre os dados experimentais e preditos para o rendimento de biodiesel	54
<b>Figura 15</b>	Interações estatisticamente significativas entre as variáveis experimentais com efeito no rendimento de biodiesel (parte I)	55
<b>Figura 16</b>	Interações estatisticamente significativas entre as variáveis experimentais com efeito no rendimento de biodiesel (parte II)	57
<b>Figura 17</b>	Condições experimentais para o rendimento otimizado máximo de biodiesel	59
<b>Figura 18</b>	Ensaio de reuso do catalisador	61

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Fatores e níveis para o processo de produção de biodiesel	30
<b>Tabela 2</b>	Design experimental para produção de biodiesel a partir de ORF	31
<b>Tabela 3</b>	Conversão e rendimento de biocarvão nos experimentos de carbonização	36
<b>Tabela 4</b>	Análise de variância para o rendimento de biocarvão afetado pelo tempo, temperatura, dosagem de ativador e pela interação dupla no processo de carbonização	37
<b>Tabela 5</b>	Valores de pH e pH <sub>pcz</sub> para as amostras de sementes processadas, biocarvão e catalisador pré e pós-uso	40
<b>Tabela 6</b>	Estimativa das áreas superficiais específicas pelo método de Sears	41
<b>Tabela 7</b>	Desenho experimental e rendimentos do processo de produção de biodiesel	51
<b>Tabela 8</b>	Análise dos efeitos das variáveis experimentais no rendimento de biodiesel	53
<b>Tabela 9</b>	Análise dos ensaios de consistência da otimização experimental	60
<b>Tabela 10</b>	Análise dos ensaios de comparação entre catalisadores	62
<b>Tabela 11</b>	Análise de custo para produção de catalisador ácido heterogêneo	63

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	14
2. OBJETIVOS .....	16
2.1. Objetivo Geral.....	16
2.2. Objetivos Específicos.....	16
3. REVISÃO DE LITERATURA .....	17
3.1. Aspectos Gerais sobre o Biodiesel .....	17
3.2. Reação de Transesterificação.....	18
3.3. Produção de biodiesel com Óleo de Fritura por Catálise Ácida.....	20
3.4. Aproveitamento de Resíduos para Produção de Catalisadores Ácidos.....	21
3.5. O Açaí ( <i>Euterpe oleracea</i> Mart.) .....	22
3.6. Otimização Multivariada – O Método de Box-Behnken .....	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	25
4.1. Preparo das Sementes.....	25
4.2. Ensaio de Carbonização.....	25
4.3. Síntese do Catalisador.....	26
4.4. Caracterização dos Materiais .....	27
4.4.1. Características Físicas .....	27
4.4.2. Características Físico-Químicas .....	28
4.4.3. Características Químicas .....	28
4.5. Ensaio de produção de Biodiesel.....	29
4.6. Análise de Otimização do Rendimento de Biodiesel .....	33
4.7. Ensaio de Consistência da Otimização.....	34
4.8. Ensaio de Reuso .....	34
4.9. Comparação de Performances.....	34
4.10. Análise de Custos de Preparação .....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	36
5.1. Análise do Rendimento de Biocarvão.....	36
5.2. Rendimento de Catalisador .....	38
5.3. Características das Sementes, Biocarvão e do Catalisador .....	38
5.3.1. Densidade Aparente .....	38
5.3.2. pH e pH <sub>pzc</sub> .....	39
5.3.3. Densidade dos Grupos Sulfônicos e Acidez Total .....	40
5.3.4. Estimativa de Área Superficial Específica .....	41
5.3.5. Perfil Mineralógico – Difrações Raio-X (DRX) .....	42
5.3.6. Análise da Morfometria.....	44
5.3.7. Perfil Termogravimétrico das Amostras.....	46
5.3.8. Análise da Espectroscopia por Infravermelho.....	48
5.4. Análise dos Ensaio de Produção de Biodiesel.....	50
5.5. Análise da Otimização do Processo .....	59
5.6. Análise dos Ciclos de Reuso .....	60
5.7. Comparação das Performances entre Catalisadores.....	62
5.8. Análise da Viabilidade Financeira .....	63
6. CONCLUSÃO .....	64
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	65

## 1. INTRODUÇÃO

O uso de óleo vegetal para o preparo de alimentos é uma prática comum em ambientes domiciliares e industriais ao redor do mundo. O resíduo desse óleo, denominado nesse trabalho como óleo residual de fritura (ORF), quando não mais passível de reuso, é habitualmente descartado em pias e, assim, mistura-se ao efluente doméstico.

Essa prática de descarte irregular induz a sérios problemas econômico-ambientais tais como: entupimento de tubulações domésticas e públicas, dificuldades de tratamento do efluente por vias convencionais e, conseqüentemente, a poluição de solos e mananciais (EGUCHI et al., 2015). Ademais, esse óleo pode ainda retornar à cadeia alimentar por meio da alimentação e dessedentação animal e trazer riscos à saúde humana, consumidora direta desses insumos (GENOVESE et al., 2017).

Para evitar problemas ambientais, o ORF pode ser reaproveitado, por exemplo, para a produção de sabão e a geração de bioenergia a partir da digestão anaeróbia (LI et al., 2011). Contudo, o estímulo à produção de biodiesel a partir desse material passou a ganhar força na década de 2000, para ampliar as formas de reaproveitamento e minimizar os impactos desse poluente no meio ambiente (ABDULLAH et al., 2017). Apesar do impulso produtivo relativamente recente, uma das reações que convertem ORF em biodiesel, isto é, a reação de transesterificação, já é estudada desde a década de 1980 (NYE et al., 1983) e aperfeiçoada pela aplicação de diferentes tipos de catalisadores.

Atualmente, há predominância no uso de catalisadores básicos homogêneos como KOH e NaOH (DE LIMA et al., 2016), que apresentam vantagens como alto rendimento de biodiesel, rapidez da reação e baixo custo (SHARMA et al., 2011). No entanto, para óleos com alta concentração de ácidos graxos livres, como é o caso do ORF, condições básicas e a forma homogênea do catalisador podem induzir ao baixo(a) rendimento e qualidade do biodiesel, principalmente pela formação de sabão, e de coprodutos como excesso de glicerol, água e elementos químicos alcalinos livres (ARZAMENDI et al., 2007).

Nessas condições, o biodiesel requereria processos de purificação mais sofisticados, além da dificuldade de recuperação do catalisador, por esse ser homogêneo ao meio de reação. Tais problemas levam ao aumento dos custos de produção e do preço final do produto para o consumidor (DE LIMA et al., 2016). Entretanto, estudos recentes têm constatado os benefícios de catalisadores ácidos na forma heterogênea, sintetizados em bases carbonizadas oriundas de diferentes materiais (BASKAR e AISWARYA, 2016).

A catálise ácida, por si, já foi aprovada pela alta eficiência e rendimento (NYE et al., 1983; GERIS et al., 2007; SHU et al., 2010). O fator heterogeneidade, neste sentido, agrega a facilidade de separação do catalisador, ao considerar que a aplicação direta do ácido o torna homogêneo ao meio e volta-se ao problema de recuperação e elevação dos custos. Assim, por ser um material sólido e heterogêneo ao meio de reação, os catalisadores sintetizados em bases carbonizadas possibilitam vantagens como o reuso em sequência e a produção a partir de materiais alternativos e de baixo custo (MARDHIAH et al., 2017a).

Na literatura foram encontrados trabalhos que verificaram a conversão de óleos vegetais (residuais ou não) em biodiesel com uso de catalisadores ácidos heterogêneos sintetizados em bases carbonizadas preparadas a partir do biocarvão de madeira (DEHKHODA et al., 2010), betume de petróleo (SHU et al., 2010), bagaço de cana-de-açúcar (LOU et al., 2012), casca de arroz (LI et al., 2014), vinhaça de mandioca (WANG et al., 2014), bambu (ZHOU et al., 2016), entre outros. No entanto, não foram encontrados trabalhos na literatura sobre o uso de resíduos de sementes de Açaí para esse fim.

O Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) é uma fruta tipicamente brasileira, encontrada principalmente no Norte e Nordeste do país. Esse fruto ganhou atenção à nível nacional e mundial por conta da polpa e dos inúmeros usos associados ao apelo alimentício e nutricional (YAMAGUCHI et al., 2015). Contudo, a geração de resíduos no processo de extração e beneficiamento do fruto tem sido uma problemática em termos de disposição final e alternativas de aproveitamento das sementes.

Como alternativa a essa problemática, alguns estudos na literatura fizeram uso desses resíduos de semente para produção de briquetes energéticos, extração de enzimas por fermentação, beneficiamento da mistura de asfalto/areia, aplicação na dieta de caprinos, e extração de antioxidantes (REIS et al., 2002; FARINAS et al., 2009; VALÊNCIA e DA FROTA, 2011; GOMES et al., 2012; MELO et al., 2016). No entanto, ainda há a necessidade de continuar a diversificação dessas alternativas para que se reduza a disposição irregular desse resíduo.

O presente estudo produziu biocarvão com resíduos de semente de açaí para síntese de catalizador ácido heterogêneo e aplicação na conversão de ORF em biodiesel. Para tanto, apresenta-se os processos de preparo, caracterização física, química e físico-química, modelagem e avaliação dos experimentos, potencial de reuso e comparação de performance a outros catalisadores convencionais na indústria de biocombustíveis.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Avaliar o desempenho de catalisadores ácidos heterogêneos sintetizados em bases carbonizadas, obtidas de resíduos da semente de açaí, na conversão de ORF em biodiesel.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Preparar bases carbonizadas com resíduos de semente de açaí para sintetizar catalisadores ácidos heterogêneos;
- Analisar os aspectos físicos, físico-químicos e químicos das fases do produto;
- Determinar o máximo rendimento de biodiesel possível pela otimização das variáveis experimentais por meio de modelagem matemática;
- Averiguar a consistência das condições experimentais otimizadas;
- Avaliar o reuso dos catalisadores sob condições experimentais otimizadas;
- Comparar performances de rendimento de biodiesel com catalisadores convencionais sob condições experimentais otimizadas;
- Verificar a viabilidade financeira do uso de sementes de açaí no processo de síntese de catalisadores ácidos heterogêneos;

### **3. REVISÃO DE LITERATURA**

#### **3.1. Aspectos Gerais sobre o Biodiesel**

A crise energética, oriunda do uso exaustivo de recursos naturais e do aumento exponencial da população mundial, unificou esforços entre a comunidade acadêmica e empresarial na busca por combustíveis alternativos, sustentáveis e de baixo custo. Um dos exemplos mais simbólicos das conquistas resultantes desses esforços é o biodiesel. Obtido tanto de matéria-prima vegetal como animal, o biodiesel apresenta baixa toxicidade, baixa emissão de poluentes, biodegradabilidade, maior ponto de fulgor e lubricidade melhorada em relação ao óleo diesel de origem fóssil (YATISH et al., 2016).

A alta demanda por energia tornou a matriz energética mundial instável, por conta da enorme dependência por combustíveis fósseis e da severa diminuição das reservas (SHAKOURI et al., 2016). No ano de 2015, dado o cenário energético mundial gradualmente desfavorável, houve um dos maiores investimentos em energia renovável e biocombustíveis já vistos na história mundial, por parte de países emergentes como China, Índia e Brasil. Esse investimento, cerca de 19% maior que o ano anterior, irá agregar mais US\$ 400 bilhões até o ano de 2030, de acordo com a International Energy Agency (IEA, 2016; REN, 2016).

Promover energias renováveis tem sido uma medida indispensável para a construção de um futuro ambientalmente sustentável, ao passo que biocombustíveis como biodiesel e bioetanol já desenvolvem papéis importantes nesse aspecto e também em termos econômicos, com expectativa de crescimento em 108% até o ano de 2050 (IEA, 2016). O Brasil, que é conhecido por sua imensa biodiversidade em termos de biomassas, destacou-se dentre países com maiores investimentos em energia renovável no ano de 2015. Assim, a conversão de biomassas em biocombustíveis no território nacional alcançou uma posição elevada entre outras fontes limpas utilizadas no país (SANTOS et al., 2017).

No entanto, mesmo com uma ampla variedade de biomassas, o óleo de soja e a gordura animal ainda são as matérias-primas mais utilizadas nacionalmente para esse fim. Conforme os dados da Agência Brasileira de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel, essas duas fontes ainda compõem cerca de 95% total da produção de biodiesel doméstico (ANP, 2012). Para minimizar os impactos presentes e futuros oriundos da concorrência com a alimentação humana, esforços têm sido feitos para incentivar a pluralização da cartilha de biomassas aptas à produção de biodiesel e, um deles, foi a criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) (BRASIL, 2004).

O cenário da produção de biodiesel no Brasil já foi investigado por diversos autores (PINTO et al., 2005; ATABANI et al., 2012; BATISTA et al., 2012; PADULA et al., 2012; RATHMANN et al., 2012). A conclusão comum entre os estudos já realizados é que, de fato, somente a pluralização da cartilha de biomassas irá possibilitar uma produção estável de biodiesel B<sub>12</sub> nas próximas décadas, isto é, o diesel acrescido de 12% de biodiesel, ao passo que também se faz necessário garantir políticas econômicas e sociais eficientes para atrair investimentos que desenvolverão o país, sem comprometer a produção de alimentos.

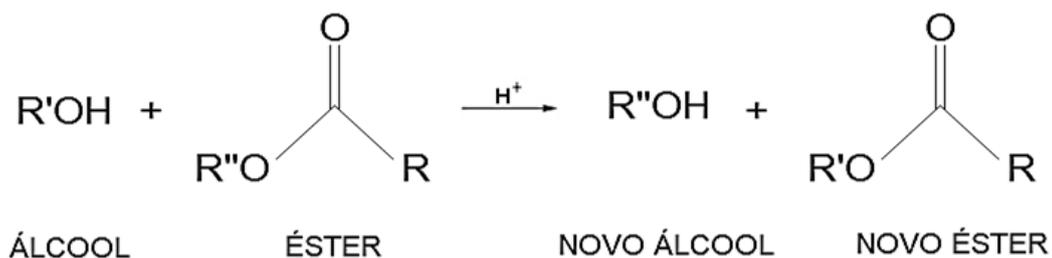
### **3.2. Reação de Transesterificação**

O uso de óleos vegetais e gorduras animais na forma de biodiesel é, atualmente, considerado uma alternativa aos combustíveis fósseis. Esses recursos oleíferos são constituídos por moléculas de triglicerídeos, que são três ácidos graxos de cadeia longa ligados na forma de ésteres à uma molécula de glicerol (SAJJADI et al., 2016). Variações na interligação entre esses ácidos graxos podem ser observadas em termos de orientação, posição das ligações duplas, extensão da cadeia carbônica e o número de cadeias (ASHRAFUL et al., 2014).

No entanto, a depender da forma de produção do biodiesel, o uso como combustível alternativo pode apresentar desvantagens como elevada concentração de ácidos graxos livres, baixa volatilidade, combustão incompleta e alta viscosidade, fatores que prejudicam o funcionamento dos motores em diferentes formas (DATTA e MANDAL, 2016). Dentre as formas de obtenção de biodiesel, a transesterificação com metanol ou etanol na presença de catalisador se destaca por reduzir significativamente, no produto final, as desvantagens mencionadas.

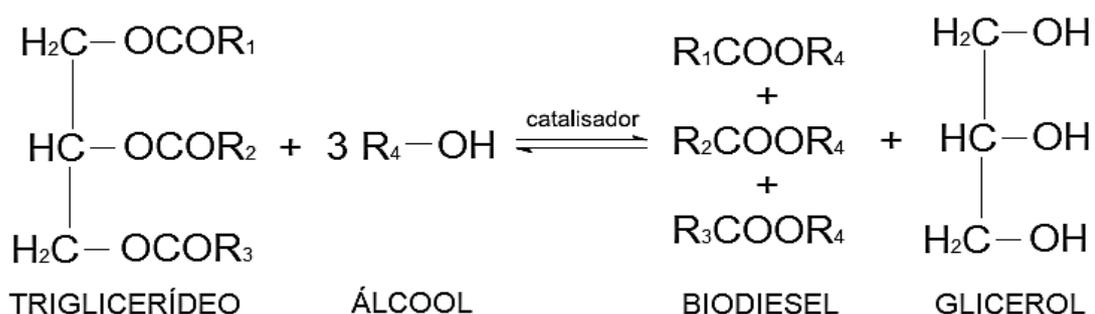
Esse destaque se dá pelas semelhanças entre as características físicas dos ésteres de ácidos graxos do biodiesel e do diesel de origem fóssil (DEVARAJAN et al., 2018). Complementarmente, a transesterificação é ainda um processo químico de conversão barato e relativamente simples, capaz também de reduzir em mais de um terço a massa de triglicerídeos, bem como reduzir a viscosidade e aumentar significativamente a volatilidade (FUKUDA et al., 2001; FAZAL et al., 2011; MISHRA e GOSWANI, 2018).

A reação geral de transesterificação (Figura 1) é o termo utilizado para descrever uma classe de reação orgânica em que se transforma um éster em outro por meio da troca de resíduos alcoxila, isto é, por meio de alcoólise (FUKUDA et al., 2001).



**Figura 1** – Reação de transesterificação (O autor, 2019 – Adaptado de Otera, 1993)

A reação de transesterificação de triglicerídeos (Figura 2) possui característica reversível e continuidade dada pela mistura constante dos reagentes (álcool + óleo). Em alguns casos, acrescenta-se um catalisador ácido ou básico que tem por função acelerar essa transformação e, ainda, aumentar o rendimento, isto é, a quantidade de ésteres transformados. Assim, os produtos formados são os ésteres metílicos ou etílicos (dependendo do tipo de álcool utilizado) e glicerol (FUKUDA et al., 2001).



**Figura 2** – Transesterificação de triglicerídeos (O autor, 2019 – Adaptado de Fukuda *et al.*, 2001)

Quanto à estequiometria, as reações de transesterificação de triglicerídeos só estarão completas se houver uma relação molar mínima na ordem de 3:1 entre álcool e triglicerídeos. Como garantia, adiciona-se um excesso de álcool (agente transesterificante) para que haja, assim, maior rendimento de ésteres transformados e, também, facilite a separação entre esses ésteres e o glicerol formado (NOUREDDINI e ZHU, 1997).

O agente transesterificante, ou seja, o álcool, é geralmente de baixa massa molecular como o metanol, etanol, butanol, propanol e álcool amílico, dado que o metanol e etanol são os mais comumente utilizados (FUKUDA et al., 2001). Dentre os dois, o metanol se destaca por suas características físicas e químicas, que são elas: cadeia curta, polaridade, ação rápida, efeito diluidor para catalisadores básicos e separação simultânea do glicerol (DEMIRBAŞ, 2002).

A catálise, em reações de transesterificação, pode ser por via ácida ou básica, a depender da matéria-prima (óleo ou gordura) a ser convertida. Atualmente, é dada maior preferência à catalisadores básicos por conta da abundância, baixo custo e outras vantagens como elevado rendimento da reação, rapidez e seletividade (ARZAMENDI et al., 2007). Os catalisadores básicos mais utilizados são o KOH e o NaOH, e também outros como carbonatos e alcóxidos de metais alcalinos (GERIS et al., 2007).

A catálise ácida, que atualmente tem ganhado expressiva atenção em detrimento ao aperfeiçoamento dos processos de produção de biodiesel, emprega compostos ácidos como ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido clorídrico (MARDHIAH et al., 2017a). Outros compostos como guanidinas, trietilaminas e piperidinas também já foram testadas e apresentaram a vantagem da redução significativa na formação de subprodutos indesejáveis como sabão (GERIS et al., 2007).

### **3.3. Produção de Biodiesel com Óleo de Fritura por Catálise Ácida**

A produção de biodiesel, em termos gerais, ainda encontra restrições como o elevado custo das matérias-primas comumente utilizadas e o uso de catalisadores básicos homogêneos na reação de transesterificação, fatores esses que dificultam a comercialização desse produto em escala global (LI et al., 2014). A síntese de biodiesel, a partir do óleo de fritura, é tomada como um meio eficiente de redução do descarte irregular de coprodutos de biomassa vegetal oleaginosas, bem como influencia, diretamente, nos custos de produção (SAHAR et al., 2018).

No entanto, com vistas à recorrente predominância da produção de biodiesel por catálise básica homogênea, essa matéria-prima passa a ser não favorável para transesterificação. Isso decorre da elevada concentração de ácidos graxos livres (AGL) que o óleo residual de fritura possui e pelo fato de que esses compostos sofrem saponificação ao longo da reação em meio básico (YAAKOB et al., 2013).

Os impactos mais significantes, neste caso, são vistos principalmente no rendimento e na qualidade final do biodiesel, que passaria a necessitar de processos de purificação e refino ainda mais sofisticados (SHU et al., 2010).

Os esforços atuais para junção do óleo de fritura e técnicas de catálise ácida na produção de biodiesel se destacam por também proporcionarem alta eficiência e viabilizar a esterificação e transesterificação simultânea de óleos ricos em AGL, além de minimizar a saponificação (LIU et al., 2013).

O ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) apresenta a melhor atividade catalítica dentre os demais ácidos (SHAH et al., 2014). No entanto, se utilizado de forma homogênea ao meio de reação (líquido), pode induzir à corrosão dos equipamentos e à geração de efluentes contaminados (SHU et al., 2010).

Com isso, o uso de bases carbônicas para sintetização de catalisadores ácidos heterogêneos minimiza os problemas associados ao uso desse ácido na forma homogênea. Para tanto, inúmeros materiais de baixo custo já foram testados e apresentaram excelente atividade catalítica, assim como elevados rendimentos de biodiesel. Alguns exemplos estão citados no tópico a seguir.

### **3.4. Aproveitamento de Resíduos para Produção de Catalisadores Ácidos**

Atualmente, a literatura sobre o aproveitamento de resíduos para a produção de bases carbonizadas e sintetização de catalisadores ácidos heterogêneos é vasta. Isso decorre do avanço no uso de ácidos ainda na forma homogênea em relação ao meio de reação, que apresenta desvantagens como a corrosão de equipamentos e a dificuldade de recuperação do material para reutilização (SHU et al., 2010).

A inserção de bases carbonizadas no contexto da catálise ácida veio como uma solução para amenizar perdas durante o processo e também para reduzir custos (HARA et al., 2004). Tem sido observado que a catálise ácida heterogênea na transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais apresenta desempenho igual ou até melhor que a catálise básica, ao passo que outras vantagens, além da alta eficiência de rendimento, são a facilidade de separação e recuperação do catalisador e, ainda, a possibilidade de reuso em sequência (ATADASHI et al., 2013).

A aplicação de resíduos agroindustriais para a produção dessas bases carbonizadas figura também como uma das principais vantagens, por induzir o reaproveitamento de biomassas que eventualmente seriam descartadas e impactariam o meio ambiente negativamente (MARDHIAH et al., 2017a).

Dentre os exemplos de estudos nessa linha de pesquisa, cita-se aqueles produzidos por Dehkhoda et al. (2010), Shu et al. (2010), Lou et al. (2012), Li et al. (2014), Wang et al. (2014) e Zhou et al. (2016), que fizeram o reaproveitamento de resíduos de madeira, betume de petróleo, bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, vinhaça de mandioca, e bambu, respectivamente, para produção de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas.

Os rendimentos de biodiesel obtidos nesses estudos variaram entre 60 e 100%, em que se utilizou quantidades de catalisador bem menores (entre 0,01 e 10% do peso de óleo) do que as comumente utilizadas em reações de transesterificação por catálise homogênea tanto ácida como básica. Além disso, esses autores também reportam ciclos de reuso que variaram entre 4 e 10, com perda mínima de sítios ácidos ativos na superfície entre os 1º e 3º ciclos de reuso desses catalisadores.

São resultados como esses que trazem o progresso à indústria de biocombustíveis e barateiam o processo, para que assim o uso de biodiesel seja uma realidade gradual mais sólida e acessível por todo o mundo, sem que haja o comprometimento da sustentabilidade socioeconômica e ambiental.

### **3.5. O Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.)**

O açaizeiro destaca-se como uma das espécies vegetais mais conhecidas a nível nacional e virou um dos símbolos da cultura alimentícia brasileira no exterior (MELO et al., 2016). Além desse nome, o açaizeiro também é conhecido por outros nove diferentes: juçara, açaí-verdadeiro, açaí-de-planta, açaí-do-pará, açaí-da-várzea, açaí-de-touceira, juçara-de-touceira, açaí-do-baixo-amazonas, ou simplesmente açaí (DE OLIVEIRA et al., 2002).

Há no Brasil cerca de dez espécies registradas, com sete delas ocorrentes na região amazônica, e é classificada botanicamente como pertencente à divisão Magnoliophyta ou Angiospermae, da classe Liliopsida Principes, família Arecaeae ou Palmae, dentro do gênero *Euterpe* (DE OLIVEIRA et al., 2002).

A planta atualmente apresenta uso integral, no entanto, os frutos recebem maior atenção por conta do apelo alimentício, nutricional e econômico, e que desde a época pré-colombiana tem sido um dos principais alimentos das populações ribeirinhas e indígenas (VALÊNCIA e DA FROTA, 2011). Outro destaque se dá pela produção de palmito por conta dos múltiplos caules que o açaizeiro possui, em substituição, desde a década de 70, ao palmito (*E. edulis* Mart.) que apresenta apenas um único caule e encontrava-se sob risco de extinção (GOMES et al., 2012)

O reconhecimento da fruta por tais características previamente mencionadas a tornou uma fonte de produção de diversos alimentos como: sorvetes, bebidas energéticas, geleias, etc. Conseqüentemente, o aumento na produção e beneficiamento elevou também a quantidade de resíduos produzidos, principalmente de sementes, que nem sempre são reaproveitadas e se caracterizam como poluente ambiental (MELO et al., 2016).

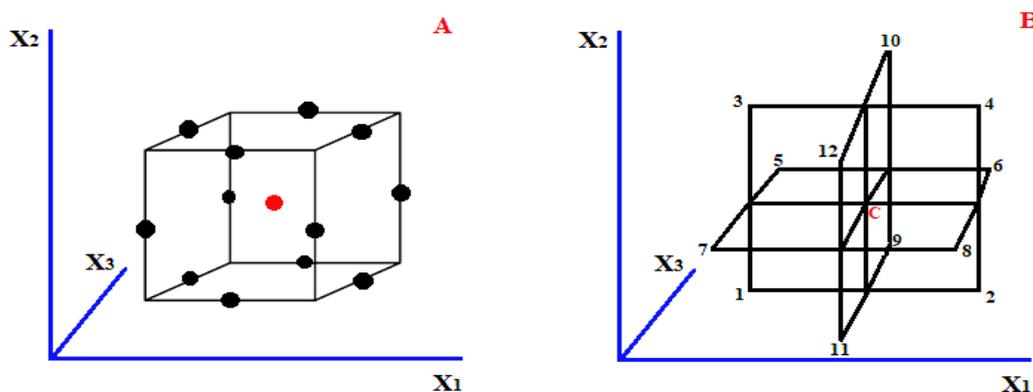
### 3.6. Otimização Multivariada – O Método de Box-Behnken

O método de Box-Behnken consiste em uma ferramenta de otimização experimental multivariada na qual os níveis de cada variável independente são combinados de forma simultânea (BOX e BEHNKEN, 1960).

Esse método é uma classe de delineamento rotativo ou semirotativo de segunda ordem, baseado em fatoriais incompletos e arranjados em três níveis (CHAROENCHAITRAKOOL e THIENMETHANGKOON, 2011). Para a execução, determina-se previamente as variáveis independentes, também denominadas fatores, que exercem influência na resposta desejada e atribui-se a elas tais níveis, que podem ser tanto qualitativos como quantitativos.

Esse tipo de delineamento experimental pode ser disposto em um plano cartesiano tridimensional tanto na forma de cubo com ponto central e pontos médios em suas arestas, quanto na forma de interligação de três designs  $2^2$  dotados de um ponto central, conforme ilustrado na Figura 3 (FERREIRA et al., 2007; DWIVEDI e SHARMA, 2015).

Em comparação a outros métodos de otimização experimental multivariada, o método de Box-Behnken destaca-se por requerer um número menor de experimentos para alcançar respostas otimizadas com eficiência, além de não conter combinações de fatores em que todos os níveis estejam no valor máximo ou mínimo do intervalo (FERREIRA et al., 2007; REZAEI et al., 2013). Essa tática evita tanto a condução dos experimentos em condições extremas, quanto o aumento da possibilidade de obtenção de resultados indesejáveis (DWIVEDI e SHARMA, 2015).



**Figura 3** – Plano cartesiana tridimensional para o método de Box-Behnken na forma (A) cúbica e (B) de interligação de designs fatoriais  $2^2$  (O autor, 2019 – Adaptado de Ferreira et al., 2007)

Como dito, a aplicação do método de Box-Behnken requer variáveis independentes dotadas de três níveis, representadas de forma codificada pelos números -1, 0 e +1 (BOX e BEHNKEN, 1960). Esses níveis compõem um intervalo, seja ele numérico ou não, atribuído a cada uma dessas variáveis independentes. Os efeitos isolados e em interação entre variáveis independentes, em uma ou mais variáveis-resposta, são avaliados por meio de modelagem matemática, polinomial ou não, e os termos desse modelo representam os efeitos sejam eles antagônicos ou sinérgicos a resposta estudada (DWIVEDI e SHARMA, 2015).

A partir do modelo matemático gerado, determina-se estatisticamente quais variáveis independentes de fato exercem influência no processo avaliado, por meio da aplicação de diferentes ferramentas estatísticas, a depender do software de análise utilizado para tal fim (FERREIRA et al., 2007). Com isso, a otimização das variáveis independentes em função da variável-resposta é obtida por meio da função de desejabilidade ( $D_i$ ) desenvolvida por Derringer e Suich (1980).

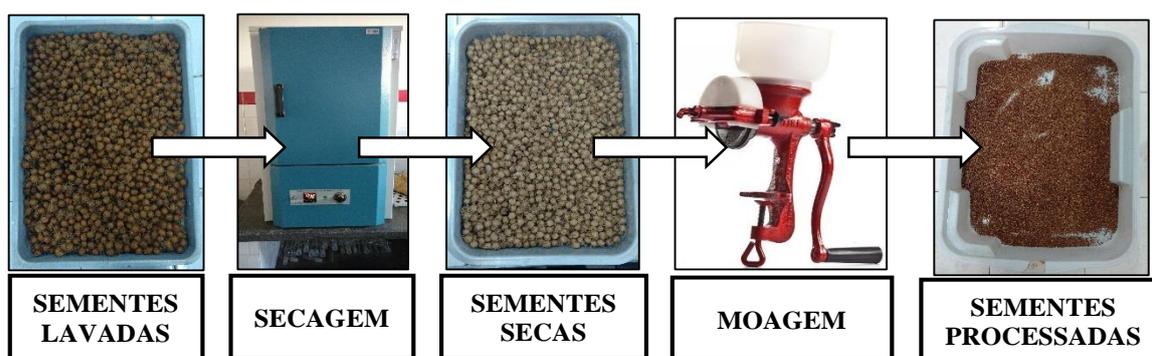
Essa função considera os valores preditos pelas superfícies-resposta obtidas para cada variável-resposta estudada. Esses valores preditos são transformados para uma escala adimensional ( $d_i$ ) de desejabilidade, em que  $d=0$  significa uma resposta indesejável e  $d=1$  uma resposta completamente desejável. O valor de  $D_i$  é calculado a partir da combinação dos valores de desejabilidade individuais por meio de média geométrica, conforme apresentado na Equação 1.

$$D_i = (d_1 \times d_2 \times \dots \times d_m)^{1/m} \quad \text{(Equação 1)}$$

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Preparo das Sementes

As sementes *in natura* foram obtidas de beneficiadora de polpa de açaí situada em uma feira livre na cidade de Imperatriz – MA. Inicialmente, o material foi lavado em água corrente para remoção de resíduos grosseiros. Em seguida, foi pesado 1,023 kg do material, espalhado uniformemente em bandeja de metal e, posteriormente, colocado em estufa com circulação e renovação forçada de ar (CIENLAB, modelo CE-220/150), a 105 °C, até o material atingir massa constante. A massa final de sementes (0,719 kg) foi moída em moinho de sementes (BOTINI, modelo B07DD173K1) regulado para grânulos de  $\pm 2$  mm e disposta, em seguida, em uma bandeja plástica até os ensaios de carbonização (Figura 4).

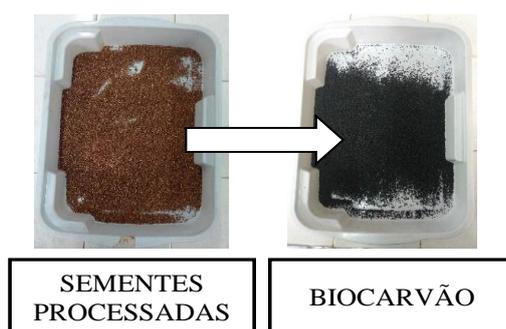


**Figura 4** – Limpeza, secagem e processamento das sementes de açaí (O autor, 2019 – observação: imagem ilustrativa do modelo de moinho utilizado)

### 4.2. Ensaios de Carbonização

O objetivo desses ensaios foi descobrir as condições que resultam no maior rendimento de biocarvão. Avaliaram-se o tempo de carbonização (2, 4 ou 6 h), temperatura de carbonização (180, 360 ou 540 °C) e dosagem de ativador (5, 7,5 ou 10% m/m de sementes processadas) em forno mufla sob atmosfera de O<sub>2</sub>. O ativador escolhido foi o hidróxido de potássio (KOH), cuja função é abrir novos poros na superfície do biocarvão ou ampliar/aprofundar os existentes (YOON *et al.*, 2004; WANG e KASKEL, 2012; OKMAN *et al.*, 2014; MOPOUNG *et al.*, 2015). Assim, no processo de síntese do catalizador, o biocarvão possui, mais sítios de fixação para o grupo ácido desejado (-SO<sub>3</sub>H). As variáveis experimentais desse ensaio e o tipo de ativador foram escolhidos com base na literatura mencionada. A massa amostral padrão de sementes processadas foi de 25 g.

Os ensaios foram conduzidos a partir da combinação entre os níveis das variáveis, que resultaram em 27 experimentos. O efeito das variáveis no processo foi analisado por meio de Análise de Variância – ANOVA. As médias para cada fator foram comparadas pelo Teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade. Ao fim de cada ensaio, o biocarvão resultante foi resfriado em temperatura ambiente e, após as devidas aferições de rendimento, foi disposto uniformemente em bandeja plástica (Figura 5) até o processo de síntese do catalisador.



**Figura 5** – Rendimento final de biocarvão (O autor, 2019)

O rendimento de biocarvão foi aferido conforme indicado na Equação 2, em que  $\eta$  é o rendimento em %,  $x_1$  é a massa de biocarvão (g) e  $x_0$  é a massa de sementes processadas (g).

$$\eta = \left( \frac{x_1}{x_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 2})$$

### 4.3. Síntese do Catalisador

A síntese do catalisador (Figura 6) foi adaptada dos estudos de Shu et al. (2010), Wang et al. (2014) e Zhou et al. (2016). Uma massa amostral única de 100 g de biocarvão foi colocada em erlenmeyer de 1 L e verteu-se ácido sulfúrico concentrado (95% de pureza) na proporção 1:5 (m/v). O recipiente foi disposto em banho-maria à 80 °C por 2 h sob agitação magnética de 150 rpm para condução do processo de sulfonação. Em seguida, o conteúdo do erlenmeyer foi peneirado e o ácido residual foi recolhido. O conteúdo da peneira, o biocarvão convertido à catalisador, foi transferido para balão volumétrico e foram feitas sucessivas lavagens com água ultrapura (deionizada). Após as lavagens, foram adicionados aos catalisadores 250 mL de metanol e foram agitados manualmente para remoção do excesso de ácido. Posteriormente, os balões com os catalisadores foram colocados em estufa à 105 °C até atingirem massa constante, o que levou cerca de 21 horas.



**Figura 6** – Síntese do catalisador em banho-maria sob agitação magnética (O autor, 2019)

Após a secagem, o catalisador foi separado em duas partes: (i) 25% do material foi destinado às etapas de caracterização física, química, físico-química e morfológica e (ii) 75% foi utilizado nos experimentos de produção de biodiesel. Uma amostra do catalisador pós-uso também foi reservada para fins de análise e comparação. Desta forma, por questões logísticas, optou-se por conduzir as etapas de caracterização somente após a fase experimental de produção de biodiesel. O rendimento de catalisador também foi aferido conforme indicado na Equação 2, no entanto,  $x_1$  foi a massa de catalisador (g) e  $x_0$  é a massa de biocarvão (g).

#### 4.4. Caracterização dos Materiais

##### 4.4.1. Características Físicas

A densidade aparente de cada fase do produto (sementes processadas, biocarvão, catalisador pré-uso e catalisador pós uso) foi feita em triplicata e calculada conforme indicado na Equação 3, em que  $m$  é a massa da fase (g) e  $v$  é o volume ocupado ( $\text{cm}^3$ ), para obtenção de média e desvio-padrão.

$$d_{\text{ap}} = m/v \quad (\text{Equação 3})$$

A estimativa da área superficial específica ( $S$ ) foi feita com uma amostra de 1,5 g de cada fase do produto, pesadas e transferidas para erlenmeyer de 500 mL. Foram adicionados 100 mL de solução a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido clorídrico ajustada para pH 3 e cloreto de sódio (30 g). Posteriormente, essa solução foi agitada a 100 rpm e, por fim, foi completada com 150 mL de água deionizada. A área superficial específica foi estimada por meio do volume de solução a  $0,1 \text{ Eq-g L}^{-1}$  de NaOH ( $V_{\text{NaOH}}$ ) titulado, necessário para elevar o pH do meio de 3 para 9 (SEARS, 1956). Em seguida, aplicou-se na relação indicada pela Equação 4. As análises foram feitas em triplicata para obter média e desvio-padrão.

$$S (m^2 g^{-1}) = 32 * V_{NaOH} - 25 \quad (\text{Equação 4})$$

O perfil termogravimétrico foi obtido por meio de análise Termogravimétrica – TG e Termogravimetria Derivada – DTG em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, no intervalo de temperatura de 25 °C a 900 °C, afim de conhecer o comportamento da perda de massa nas amostras e os eventos que a compõe. Essa análise ocorreu no Laboratório de Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão – UFMA, Campus de Imperatriz.

As características morfológicas obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ocorreram sob leitura à 15 kV e geração de imagens com ampliação de 1000x e 5000x para cada material. Para isso, as amostras foram mantidas na forma original e cobertas com uma fina camada de ouro em pó, conforme recomendado pela fabricante. A análise MEV foi conduzida no Laboratório de Microbiologia, da Universidade de Brasília – UnB, Campus Darcy Ribeiro.

#### 4.4.2. Características Físico-Químicas

Determinou-se o valor de pH com pHmetro AK95 da marca AKSO e o valor de pH<sub>pzc</sub> das amostras conforme o método descrito por Keng e Uehara (1974), em triplicata, para obter média e desvio-padrão.

#### 4.4.3. Características Químicas

Foram determinadas a densidade dos grupos ácidos sulfônicos (-SO<sub>3</sub>H) (mmol g<sup>-1</sup>) conforme Sani *et al.* (2015), a acidez total do catalisador (mEq g<sup>-1</sup>) conforme Lee (2013), a distribuição espectral dos grupos químicos em superfície com espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier e, ainda, a composição das frações mineralógicas por Difração Raio-X.

A distribuição espectral dos grupos químicos presentes na superfície dos materiais foi determinada por meio de análise por Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (EI-TF), conduzida na faixa espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. As sementes processadas, o biocarvão e o catalisador (pré e pós-uso), para essa análise, foram previamente macerados até a forma de pó e então moldados em pastilhas com KBr (brometo de potássio) na proporção 1:10 (m/m), conforme recomendado pelo fabricante. A análise EI-TF também ocorreu no Laboratório de Ciência dos Materiais,

da Universidade Federal do Maranhão – UFMA, Campus de Imperatriz, e os espectros foram interpretados com auxílio do software CHEMIX School versão 7.00 (ARNE STANDNES, Bergen, Noruega).

A análise de Difração Raio-X para identificação das frações mineralógicas foi conduzida com auxílio de difratômetro (modelo CubiX PRO, marca Phillips) equipado com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  (40 kV, 55 mA e 1,5406 Å), meio de filtragem em níquel, goniômetro em  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ , velocidade gráfica de  $1 \text{ cm min}^{-1}$ , e ângulos  $2\theta$  entre  $5$  e  $80^\circ$  em passos de  $0,2^\circ$ , pertencente ao Laboratório de Química da Universidade de Brasília – UnB, Campus Darcy Ribeiro. Os picos foram analisados no software X’Pert HighScore Plus versão 3.0.0 (DEGEN et al., 2014).

#### 4.5. Ensaios de Produção de Biodiesel

O óleo residual de fritura (ORF) utilizado nos experimentos de produção de biodiesel foi obtido em amostra dupla de um estabelecimento de *fast food* na cidade de Imperatriz – MA. Segundo os proprietários, a amostra foi uma mistura de três tipos de óleo (soja, canola e girassol), acumulados durante cerca de um mês, e o uso principal foi para fritura de salgados. O óleo era reutilizado por duas vezes e estocado até determinado volume para reaproveitamento (principalmente a produção de sabão). Foram coletadas duas amostras de 550 mL e, em seguida, foram feitas três filtrações em coador de pano para remoção de resíduos sólidos.

A determinação do índice de acidez seguiu o método D664-18e2 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2018). Inicialmente, tomou-se uma amostra de ORF para determinação do índice de acidez (Equação 5), em que  $V_{\text{NaOH}}$  é o volume de solução 1 mol  $\text{L}^{-1}$  gastos na titulação (mL),  $N$  é a normalidade da solução ( $0,01 \text{ Eq-g L}^{-1}$ ),  $f$  é o fator de correção da padronização ( $f = 1,007$ ),  $PM_{\text{NaOH}}$  é a massa molar do hidróxido de sódio ( $39,997 \text{ g}$ ) e  $m$  é a massa de ORF/Biodiesel utilizada na determinação do índice (1 g).

$$IA = \frac{V_{\text{NaOH}} * N * f * PM_{\text{NaOH}}}{m} \quad (\text{Equação 5})$$

O rendimento de biodiesel foi determinado pela diferença entre o valor da acidez da matéria-prima utilizada (ORF) e a acidez do biodiesel (LATHIYA et al., 2018), indicados na Equação 6, em que  $IA_{\text{ORF}}$  e  $IA_{\text{Biodiesel}}$  são os valores de acidez nas amostras de ORF e biodiesel, respectivamente.

$$R(\%) = \frac{IA_{ORF} - IA_{Biodiesel}}{IA_{ORF}} * 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Após a determinação do índice de acidez de referência (amostra de ORF), organizou-se os experimentos para produção de biodiesel. Para tanto, delineou-se o processo conforme os critérios do método de Box-Behnken (BOX e BEHNKEN, 1960; FERREIRA *et al.*, 2007), em que foram avaliados os efeitos das variáveis: (a) temperatura de reação, (b) proporção molar óleo/metanol, (c) dosagem de catalisador, (d) tempo de reação, e (e) velocidade de mistura (Tabela 1). A escolha dessas variáveis e níveis levou em conta outros estudos que também utilizaram óleos ricos em ácidos graxos livres (SHU *et al.*, 2010; SHAH *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2014; SAHAR *et al.*, 2018).

**Tabela 1** – Fatores e níveis para o processo de produção de biodiesel

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (+1)
Proporção Molar Óleo/Metanol (m/v)	10:30	10:45	10:60
Dosagem de Catalisador (% peso de ORF)	6	8	10
Tempo de Reação (min)	90	150	210
Temperatura de Reação (°C)	55	60	65
Velocidade de Agitação (rpm)	400	500	600

O número de experimentos ( $N$ ) requerido para o método de Box-Behnken é calculado conforme indicado na Equação 7 (BOX e BEHNKEN, 1960), em que  $k$  representa o número de fatores, ou seja, o número de variáveis independentes escolhidas (cinco) e  $C_o$  o número repetições no ponto central (três).

$$N = 2 \cdot k \cdot (k - 1) + C_o \quad (\text{Equação 7})$$

O número de experimentos foi determinado automaticamente com o comando “*bbd*”, que representa o Experimento de Box-Behnken dentro do pacote “*rsm*” (*Response Surface Methodology*) no software R (R Core Team, 2019). A Tabela 2 apresenta as combinações dadas para cada experimento.

**Tabela 2** – Desenho experimental para produção de biodiesel a partir de ORF

N.º	Ordem	Bloco	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>
1	16	1	45	8	150	65	600
2	13	1	45	8	150	55	400
3	21	1	45	8	150	60	500
4	1	1	30	6	150	60	500
5	9	1	45	8	90	55	500
6	7	1	30	8	210	60	500
7	14	1	45	8	150	65	400
8	2	1	60	6	150	60	500
9	4	1	60	10	150	60	500
10	6	1	60	8	90	60	500
11	23	1	45	8	150	60	500
12	15	1	45	8	150	55	600
13	11	1	45	8	90	65	500
14	12	1	45	8	210	65	500
15	10	1	45	8	210	55	500
16	18	1	45	10	150	60	400
17	5	1	30	8	90	60	500
18	3	1	30	10	150	60	500
19	19	1	45	6	150	60	600
20	20	1	45	10	150	60	600
21	17	1	45	6	150	60	400
22	8	1	60	8	210	60	500
23	22	1	45	8	150	60	500
24	15	2	45	6	150	65	500
25	14	2	45	10	150	55	500
26	20	2	45	8	210	60	600
27	5	2	30	8	150	60	400
28	2	2	60	8	150	55	500
29	18	2	45	8	210	60	400
30	3	2	30	8	150	65	500
31	13	2	45	6	150	55	500
32	6	2	60	8	150	60	400
33	1	2	30	8	150	55	500
34	23	2	45	8	150	60	500
35	9	2	45	6	90	60	500
36	19	2	45	8	90	60	600
37	22	2	45	8	150	60	500
38	21	2	45	8	150	60	500
39	16	2	45	10	150	65	500
40	8	2	60	8	150	60	600
41	11	2	45	6	210	60	500
42	7	2	30	8	150	60	600
43	12	2	45	10	210	60	500
44	17	2	45	8	90	60	400
45	4	2	60	8	150	65	500
46	10	2	45	10	90	60	500

Nota: “X<sub>1</sub>”, “X<sub>2</sub>”, “X<sub>3</sub>”, “X<sub>4</sub>” e “X<sub>5</sub>” correspondem, respectivamente, a proporção molar de ORF para metanol, dosagem de catalisador, tempo de reação, temperatura, e velocidade de mistura.

O método de otimização multivariada de Box-Behnken recomendou a execução de 46 experimentos, divididos em dois blocos com 23 experimentos ao acaso (Tabela 2).

Após cada experimento, a mistura reagida foi imediatamente peneirada com peneira de malha inferior a 2 mm para remoção do catalisador. Em seguida, a fração líquida foi colocada em funil de separação de 500 mL. O funil foi fixado em suporte de bureta para repouso e foram obtidas as seguintes fases: (i) inferior (biodiesel, ORF não-convertido e impurezas), (ii) intermediária (glicerol, traços de metanol e impurezas) e (iii) superior (metanol e impurezas).

Uma vez separadas, a fase com biodiesel bruto foi transferida para outro funil de separação com mesmo volume. A fase intermediária foi descartada e da fase superior foi recuperado o metanol por evaporação seguida de condensação.

Junto ao biodiesel bruto no outro funil de separação foram acrescentados 100 mL de solução a 0,05 mol L<sup>-1</sup> de NaOH e 100 mL de água destilada fervente. O funil foi agitado vigorosamente por alguns segundos para remover impurezas visíveis e estabilizar os ácidos sulfônicos livres. O gás gerado pela agitação manual foi liberado gradualmente pela válvula do funil. Fixou-se novamente o funil no suporte para bureta e quando finalizada a separação, colheu-se o biodiesel para secagem em estufa a 65 °C por 1 h (SAHAR et al., 2018).

O biodiesel bruto, após a secagem em estufa, foi colocado para resfriar e, em seguida, centrifugado à 1000 rpm por 1 h para separação de quaisquer resíduos de água ainda presentes. Para determinação da acidez, coletou-se 1 g (~15 mL) do produto centrifugado e adicionou-se em erlenmeyer de 50 mL. O volume restante de biodiesel bruto, após a retirada de 1 g, foi armazenado de forma unificada em frascos almotolia. Com a determinação da acidez, o rendimento de biodiesel foi calculado em uma planilha Excel esquematizada de acordo com a Tabela 2.

Por fim, a fração sólida (catalisador) previamente retida na peneira foi transferida para balão de fundo redondo com 50 mL da mistura 1:1 (v/v) de metanol e hexano, e agitada manualmente por 30 segundos para remoção dos resíduos da reação (LATHIYA *et al.*, 2018). Em seguida, o catalisador foi colhido da solução de lavagem também com auxílio de peneira e colocado para secar em estufa a 105 °C até atingir massa constante (em média 1 h) e, por fim, armazenado para análises posteriores.

Todos esses procedimentos foram repetidos para cada um dos 46 experimentos indicados na Tabela 2.

#### 4.6. Análise de Otimização do Rendimento de Biodiesel

Utilizou-se o software Design-Expert® versão 10.0.1 (STAT-EASE Inc., 2017) para otimização do rendimento de biodiesel em função das variáveis experimentais escolhidas, conforme o delineamento experimental apresentado na Tabela 2.

Foram fornecidas, automaticamente, as características do desenho experimental e o tipo ideal de modelagem matemática para otimização. Para o caso desse trabalho, o software indicou uma análise por regressão polinomial quadrática, conforme apresentado na Equação 8, em que  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ij}$  e  $\beta_{ii}$  são os coeficientes do modelo e  $X_i$  e  $X_j$  as variáveis experimentais isoladas ou a interação.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^5 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^5 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^5 \beta_{ij} X_i X_j \quad (\text{Equação 8})$$

Em sequência, o software forneceu uma análise de variância (ANOVA) ao nível de 5% de probabilidade para a regressão em questão. Foram exibidas a significância estatística tanto do ajuste dos dados ao modelo quanto dos termos que o compõe, junto de informações sobre a existência e significância da falta de ajuste e o erro puro. Adicionalmente, obteve-se a média, desvio-padrão, os valores de  $R^2$ ,  $R^2$ -ajustado e  $R^2$ -predito, a precisão da adequação do modelo e a correlação linear entre os dados experimentais e os preditos pelo modelo.

O processo de otimização, com base na qualidade/precisão da modelagem, foi também executado pelo software em questão, o qual forneceu o máximo rendimento de biodiesel possível em função da melhor combinação entre os intervalos das variáveis experimentais. Para tanto, determinou-se objetivos de otimização com base na significância estatística das cinco variáveis experimentais estudadas, e, também, a variável resposta (rendimento).

Em outras palavras, para as variáveis experimentais que não apresentaram significância estatística, deixou-se que o software decidisse qual o melhor objetivo. Para as que apresentaram significância, determinou-se como objetivo minimizá-las. Para a variável resposta, objetivou-se a maximização (maior rendimento possível). Após determinados os valores otimizados, o software forneceu a desejabilidade do processo ( $D_i$ ), como explicado anteriormente na seção 3.6 desse trabalho, e assim tomou-se conhecimento sobre a qualidade e confiabilidade da otimização.

Em posse dos valores otimizados das variáveis experimentais, foram conduzidos mais três ensaios: (i) consistência da otimização, (ii) reuso do catalisador e (iii) comparação

de performance entre catalisadores. O máximo rendimento de biodiesel obtido na otimização do processo foi utilizado como valor-controle para as respectivas análises estatísticas desses outros ensaios.

#### **4.7. Ensaios de Consistência da Otimização**

Foram conduzidos novos experimentos, em triplicata, a fim de verificar se as condições otimizadas fornecidas proporcionariam, de fato, o rendimento de biodiesel indicado ou o quanto se distanciaria dele. Os procedimentos experimentais permaneceram os mesmos descritos anteriormente. Os rendimentos dos novos experimentos foram comparados entre si e àquele fornecido pelo software, por meio da análise de variância (ANOVA) e teste Tukey a 5% de probabilidade.

#### **4.8. Ensaios de Reuso**

Conhecidas as condições experimentais otimizadas, avaliou-se, assim, a eficiência do reuso do catalisador. Para tanto, os mesmos procedimentos descritos anteriormente foram adotados. Após cada ciclo, o catalisador foi lavado com 50 ml da mistura de metanol e hexano (LATHIYA *et al.*, 2018) e, em sequência, seco à 105 °C até atingir massa constante (em média 1 h). Encerrou-se os ciclos quando a eficiência do catalisador, isto é, o rendimento de biodiesel, foi 50% menor em relação ao primeiro ciclo. Uma fração do catalisador foi armazenada para análise da densidade dos grupos sulfônicos remanescentes e da acidez total após finalizado os ciclos.

#### **4.9. Comparação de Performances**

A eficiência do catalisador ácido heterogêneo na reação de transesterificação de ORF para biodiesel foi comparada a catalisador ácido ( $H_2SO_4$ ) e básico (KOH) homogêneos convencionais. Para isso, adotou-se as condições experimentais otimizadas obtidas. Esses experimentos foram conduzidos em triplicata e o rendimento de biodiesel foi submetido à análise de variância (ANOVA) e as médias foram comparadas pelo teste Tukey a 5% de probabilidade. Utilizou-se  $H_2SO_4$  concentrado com pureza de 95% (o mesmo utilizado para sintetização do catalisador ácido heterogêneo com resíduos de semente de açaí) e KOH com 85% de pureza, dissolvidos em metanol.

#### **4.10. Análise de Custos de Preparação**

Com objetivo de determinar a custo-base e comparar com demais catalisadores oriundos de resíduos, analisou-se os principais fatores envolvidos no processo, desde a obtenção das sementes até a síntese ácida. Considerou-se o rendimento final de catalisador (43,12 de 100 g ou 43,12%) como valor de referência para os cálculos. Os fatores escolhidos foram: custo das sementes, uso de água, custo de energia elétrica, e a aquisição do ácido sulfúrico e do hidróxido de potássio. Os custos obtidos foram comparados a outros estudos disponíveis na literatura.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Análise do Rendimento de Biocarvão

A carbonização de resíduos agroindustriais para síntese de catalisadores tornou-se um processo recorrente, pois essa matéria-prima apresenta baixo ou nenhum custo e, por isso, reduz o custo da produção de biodiesel, dado que o catalisador pode representar até 40% desse processo (Al-HAMAMRE e YAMIN, 2014). Foram utilizadas 675 g de sementes processadas de açaí, que corresponderam à massa inicial de 25 g por ensaio. O rendimento de biocarvão variou entre 30,36% (experimento 3) e 84,21% (experimento 25) (Tabela 3).

**Tabela 3** – Conversão e rendimento de biocarvão nos experimentos de carbonização

Exp.	Tempo	Temperatura	Dosagem	M.I.	M.F.	Rendimento
1	2	180	5	25	15,37	38,54
2	2	180	7,5	25	16,56	33,78
3	2	540	10	25	17,41	30,36
4	2	540	5	25	15,80	36,81
5	2	180	7,5	25	16,92	32,33
6	2	360	10	25	17,11	31,58
7	2	360	5	25	12,55	49,82
8	2	540	7,5	25	13,39	46,45
9	2	360	10	25	14,57	41,74
10	4	180	5	25	11,22	55,14
11	4	180	7,5	25	11,83	52,67
12	4	540	10	25	12,19	51,26
13	4	540	5	25	11,63	53,47
14	4	180	7,5	25	11,95	52,19
15	4	360	10	25	12,07	51,72
16	4	360	5	25	7,71	69,15
17	4	540	7,5	25	8,53	65,88
18	4	360	10	25	9,66	61,37
19	6	180	5	25	5,87	76,52
20	6	180	7,5	25	6,91	72,38
21	6	540	10	25	7,14	71,45
22	6	540	5	25	7,81	68,77
23	6	180	7,5	25	8,52	65,93
24	6	360	10	25	8,39	66,46
25	6	360	5	25	3,95	84,21
26	6	540	7,5	25	4,70	81,19
27	6	360	10	25	4,94	80,23
<b>Média do Rendimento</b>						<b>56,35</b>

Nota: “Exp.”, “M.I.” e “M.F.” significam experimento, massa inicial e massa final, respectivamente.

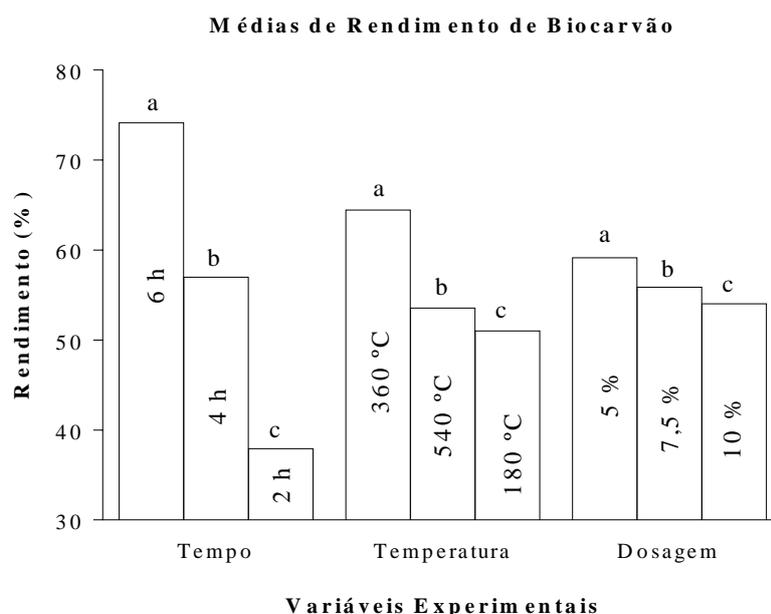
O rendimento médio final de biocarvão aproveitável para síntese do catalisador foi de 56,35%. Outros estudos como o de Uçar et al. (2009), no qual conduziu-se a carbonização de sementes de romã para fabricação de carvões ativados, observou-se que o rendimento variou entre 27,87 e 39,21% em condições experimentais de tempo, temperatura e dosagem de ativador na ordem de 1 h, 600 – 800 °C e 0,5 – 2,0 %, respectivamente. No estudo de

Okman et al. (2014), em que foram utilizadas sementes de uva, o rendimento variou entre 12,6 e 28,8% sob as mesmas condições de tempo e temperatura, mas com dosagens de ativador na ordem de 25 a 100 %. No presente estudo, houve efeito do tempo, da temperatura e da dosagem de ativador, bem como das interações entre elas, no rendimento de biocarvão (Tabela 4). O coeficiente de variação de 1,38% indicou a consistência dos ensaios. Por meio do teste de correlação de Kendall, observou-se que os dados experimentais e preditos (oriundos do modelo da análise ANOVA) apresentaram uma relação classificada como forte e positiva e, ainda, estatisticamente significativa.

**Tabela 4** – Análise de variância para o rendimento de biocarvão afetado pelo tempo, temperatura, dosagem de ativador e pela interação dupla no processo de carbonização

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	Valor-F	p-valor
Tempo	2	0,5900	0,29499	4897,23	<0,001
Temperatura	2	0,0915	0,04574	759,39	<0,001
Dosagem	2	0,0122	0,00610	101,28	<0,001
Tempo: Temperatura	4	0,0035	0,00087	14,41	<0,001
Tempo: Dosagem	4	0,0011	0,00028	4,72	<0,001
Temperatura: Dosagem	4	0,0012	0,00030	5,03	<0,001
Resíduos	8	0,00048	0,00006		
Coeficiente de Variação (%)				1,38	
Correlação (Atual vs. Predito)				0,9886 (p-valor = <0,001)	

Observa-se que a média de rendimento foi afetada pelo tempo, temperatura e dosagem (Figura 7).



**Figura 7** – Efeito das variáveis experimentais no rendimento de biocarvão. Letras distintas indicam diferenças estatísticas pelo Teste Tukey a 5% de probabilidade (O autor, 2019)

O tempo de carbonização foi a variável com maior influência no processo, visto que a média de rendimento para um tempo de 6 h foi cerca de 49% maior que a média de rendimento para um tempo de 2 h. Foram observadas menores magnitudes na comparação entre temperaturas (180 e 540 °C, cerca de 21%), variável a qual não necessariamente o maior nível foi propício aos maiores rendimentos de biocarvão. Percebe-se a mesma situação em relação a dosagem de catalisador, que influenciou no rendimento com menores dosagens e apresentou a menor magnitude entre as demais variáveis (8%).

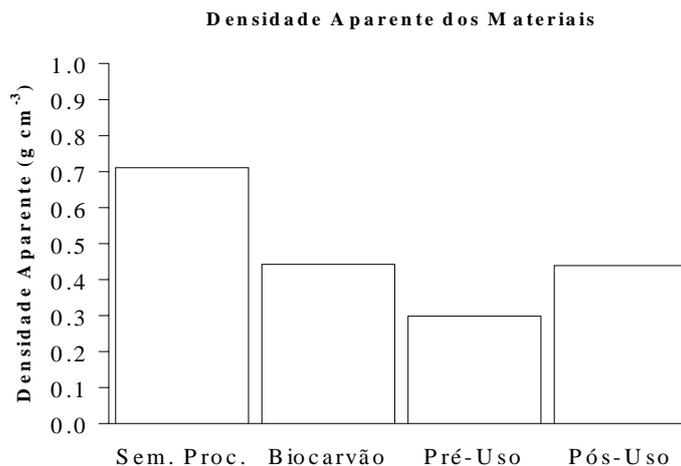
## **5.2. Rendimento de Catalisador**

O preparo do catalisador considerou uma massa de 100 g de biocarvão, oriunda das 380,85 g obtidas no experimento de carbonização. Após a síntese por sulfonação, lavagem e secagem do material carbonizado, aferiu-se a massa final e calculou-se o rendimento em relação a massa inicial do biocarvão. Dos 100 g aplicados na síntese, vista a proporção de 1:5 (m/v) (massa de biocarvão em gramas / volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em mL), obteve-se uma quantidade de catalisador equivalente a 43,12 g, o que representa um rendimento de 43,12%, calculados conforme indicado previamente na Equação 2. Em comparação, nos estudos de Lathiya et al. (2018) e Sandouqa et al. (2019) foram sintetizados catalisadores ácidos heterogêneos em bases carbonizadas preparadas a partir de casca de laranja e de torta de oliva, respectivamente. As proporções de biocarvão para volume de ácido em seus estudos foram de 1:20 e 1:10, respectivamente, e os rendimentos obtidos foram na ordem de 29% e 70%, e isso sugere que o biocarvão de semente de açaí figura como matéria-prima viável para síntese. Segundo esses mesmos autores, a significativa perda de massa decorre do efeito degradante do ácido sulfúrico em material orgânico residual no biocarvão, visto que a carbonização em temperaturas até 600 °C pode não ser completa a depender do tempo de exposição (LATHIYA et al., 2018; SANDOUQA et al., 2019).

## **5.3. Características das Sementes, Biocarvão e do Catalisador**

### **5.3.1. Densidade Aparente**

Determinou-se a densidade aparente do catalisador antes e após o uso, bem como comparou-se àquelas das sementes processadas e do biocarvão (Figura 8). Altos valores de densidade aparente para catalisadores, dado os diferenciais em termos de composição química, implicam em maior resistência a forças mecânicas, além sinalizar a relação entre a área superficial específica e o volume/profundidade de poros (SHUI e CHUNG, 1996; LEE et al., 1997).



**Figura 8** – Valores de densidade aparente para as sementes processadas, biocarvão e catalisador pré e pós uso (O autor, 2019)

O processo de conversão para biocarvão conferiu ao material uma perda significativa de densidade aparente na ordem de 37,76% (0,7105 para 0,4422 g cm<sup>-3</sup>) (Figura 8), que usualmente está relacionada a eventos de degradação da matéria orgânica e perda de umidade pelas elevadas temperaturas de carbonização (LI et al., 2006).

Em relação ao catalisador pré-uso, o efeito corrosivo do ácido sulfúrico também conferiu ao material considerável perda de densidade (0,4422 para 0,2988 g cm<sup>-3</sup>, em torno de 32,42%). Ainda, nota-se um aumento da densidade aparente quando comparados o catalisador pré e pós-uso (0,2988 para 0,4390 g cm<sup>-3</sup>, aproximadamente 46,91%). Segundo Shu et al. (2010) isso decorre da reação de transesterificação, em que o material absorve não só umidade, mas também agrega moléculas de álcool, óleo, e impurezas diversas.

### 5.3.2. pH e pH<sub>pcz</sub>

A determinação dos valores de pH e pH<sub>pcz</sub> (Equação 9) nas amostras de sementes processadas, biocarvão e catalisador pré e pós uso considerou o método proposto por Keng e Uehara (1974), em que se suspende determinada quantidade da amostra em volume conhecido de água e de solução 0,01 M de KCl. O conceito padrão de pH<sub>pcz</sub>, segundo Chingombe et al. (2005), está relacionado ao valor de pH em que as cargas na superfície do material se encontram em equilíbrio, ou seja, quando essa carga é zero.

$$\text{pH}_{\text{pcz}} = 2 * \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{Equação 9})$$

A adequação do conceito de pH<sub>pcz</sub> no contexto da produção de biodiesel com auxílio de catalisadores sintetizados em bases carbonizadas se dá pela capacidade desse material de

não só acelerar a transesterificação, mas também pela capacidade de capturar impurezas como glicerol, íons alcalinos, água, sais, etc., tanto durante quanto após a reação, dado o conhecimento do potencial físico-químico específico do material em atraí-las (FRAILE et al., 2015).

Observou-se que a diferença mais acentuada entre as determinações de pH feitas em água e em KCl ( $\Delta\text{pH}$ ) foi para o biocarvão (Tabela 5). Segundo Suzuki et al. (2007), essa diferença pode ser atribuída a instabilidades decorrentes de minerais e cinzas na superfície do material oriundos do uso de ativador, assim como elevadas temperaturas e a própria composição da base (nesse caso, as sementes processadas).

**Tabela 5** – Valores de pH e pH<sub>pcz</sub> para as amostras de sementes processadas, biocarvão e catalisador pré e pós-uso

Fases do Produto	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (KCl)	$\Delta\text{pH}$	pH <sub>pcz</sub>
Sementes Processadas	5,78 ± 0,04	5,60 ± 0,03	0,18 ± 0,07	5,43 ± 0,04
Biocarvão	7,03 ± 0,03	6,53 ± 0,06	0,51 ± 0,06	6,02 ± 0,12
Catalisador Pré-Uso	2,63 ± 0,04	2,34 ± 0,03	0,29 ± 0,01	2,04 ± 0,02
Catalisador Pós-Uso	3,04 ± 0,05	2,97 ± 0,05	0,06 ± 0,03	2,91 ± 0,06

Nota: os valores representam a média ± desvio-padrão, em triplicata.

Por outro lado, a menor diferença de pH ocorreu para o catalisador pós-uso e isso pode ser devido à fina camada de óleo (verificada nas imagens MEV apresentadas alguns tópicos adiante nessa discussão), que se agrega na superfície e assim pode inibir as cargas na superfície do material de reagirem propriamente com o meio aquoso e/ou ácido à que são expostas (CARDOSO *et al.*, 2019).

Para todas as fases do produto, os valores de pH<sub>pcz</sub> ficaram abaixo do respectivo valor de pH obtido em água ou em KCl (Tabela 5). Isso indica que a superfície da fase do produto estava carregada positivamente e, assim, possui maior atratividade por ânions (NOH e SCHWARZ, 1989).

### 5.3.3. Densidade dos Grupos Sulfônicos e Acidez Total

As amostras de catalisador pré-uso apresentam densidade de grupos sulfônicos de 1,74 mmol g<sup>-1</sup> e pós uso de 1,26 mmol g<sup>-1</sup>, o que sugere que em um único ciclo houve perda de capacidade catalítica de 27,58%. Em relação a acidez total, houve diminuição (cerca de 27,69%) nessa mesma condição, que partiu de 6,39 para 4,62 mEq g<sup>-1</sup>. Segundo Shu et al.

(2010), esses parâmetros revelam o poder catalítico do material e servem de referência, principalmente, para a análise da capacidade de reuso do catalisador. Em comparação, catalisadores ácidos heterogêneos produzidos com cascas de laranja por Lathiya et al. (2018) apresentaram densidade de  $-SO_3H$  de  $1,5 \text{ mmol g}^{-1}$  e, no estudo de Li et al. (2014), no qual o resíduo agroindustrial foi a palha de arroz, a acidez total, por exemplo, foi na ordem  $2,46 \text{ mEq g}^{-1}$ . Observa-se que o produto do presente estudo figura dentre aqueles na literatura considerados estáveis e de boa capacidade catalítica.

#### 5.3.4. Estimativa de Área Superficial Específica

Os valores de área superficial específica (média  $\pm$  desvio-padrão) para as fases do produto estão apresentados na Tabela 6. Observa-se expressivo crescimento da área superficial específica à medida em que as sementes processadas foram recebendo os tratamentos que as tornaram em catalisador (Tabela 6).

**Tabela 6.** Estimativa das áreas superficiais específicas pelo método de Sears

Fases do Produto	Vol. de NaOH (ml)	Área Superficial Específica ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )
Sementes Processadas	1,8	$32 \pm 5$
Biocarvão	4,4	$116 \pm 8$
Catalisador Pré-Uso	8,6	$249 \pm 8$
Catalisador Pós-Uso	5,7	$158 \pm 7$

Isso se deve, principalmente, segundo Sinha et al. (2019), às deformações sofridas pelas superfícies desses materiais sob efeito dos agentes químicos aplicados que, por sua vez, induzem a degradação dos poros (verificada nas imagens MEV apresentadas alguns tópicos adiante nessa discussão).

No estudo de Dawodu et al. (2014), sementes de nudá (*Calophyllum inophyllum* L.) foram processadas e convertidas em catalisador sob ação de ácido sulfúrico na proporção 1:10 (m/v), temperatura de  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de 5 h. Esses autores relatam área superficial específica na ordem de  $3,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Ao produzir catalisadores a partir da semente de pinhão-manso, Mardhiah et al. (2017b) utilizaram 10:80 (m/v) de proporção semente/ácido,  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura e tempo de 5 h, que resultou em área superficial específica de  $1,92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

É possível notar que os valores obtidos nesse estudo são significativamente maiores que aqueles observados nos estudos mencionados e evidenciam a qualidade das bases carbônicas obtidas com sementes de açaí. Isso pode estar relacionado ao fato de que, em

ambos os estudos, a carbonização ocorreu sem agentes químicos e isso indica não só o efeito favorável do uso (WANG e KASKEL, 2012), como também a existência de uma relação direta entre o agente e o parâmetro de área superficial específica.

### 5.3.5. Perfil Mineralógico – Difrações Raio-X (DRX)

Na Figura 9 podem ser observados os gráficos de Difração Raio-X em relação aos elementos e compostos químicos que ocorreram nas amostras de sementes processadas, biocarvão, catalisador pré uso e pós uso. Foram detectados, em maioria, picos atribuídos a Ca, Mg, Fe, P, Na e K nas sementes processadas. A reação do hidróxido de potássio com a superfície das sementes processadas durante a carbonização (“Sc”), segundo Mopoung et al. (2015), ocorre conforme demonstrado nas Equações 10 a 13.



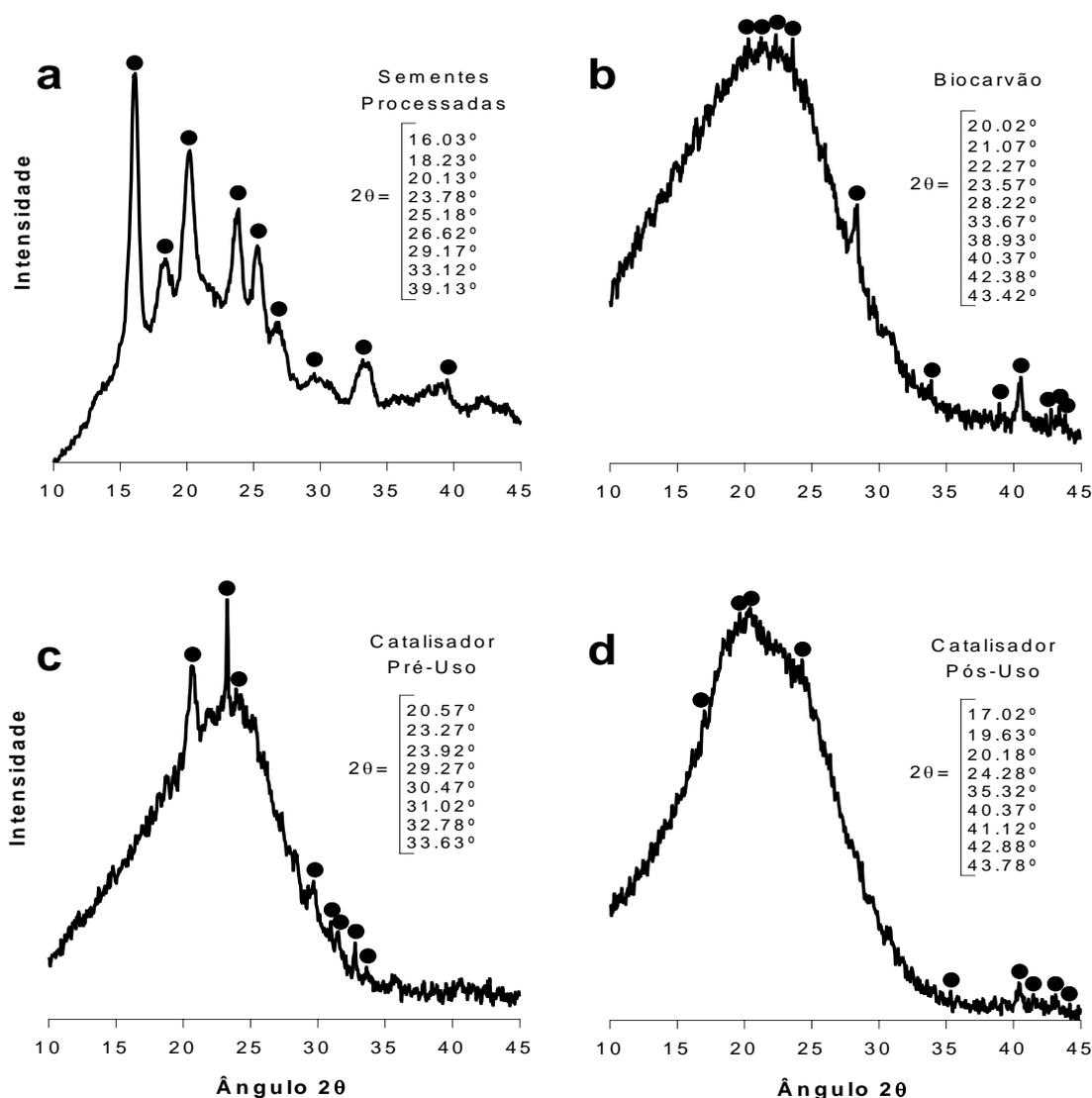
Mopoung et al. (2015) sugerem que a reação entre o material-base (sementes) e o KOH induz à geração de carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) que, em sequência, é reduzido à forma elementar metálica do potássio (K), na presença de carbono. Quando o processo de carbonização se concluiu, a composição química passou a ser  $\text{K}^+$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , CO e  $\text{CO}_2$ . A ocorrência de dióxido de carbono foi de fato observada nos experimentos de carbonização por conta da quantidade de fumaça esbranquiçada gerada.

Na Figura 9(a), correspondente à amostra de sementes processadas, identificou-se que a maioria dos picos mais proeminentes estavam relacionados aos elementos químicos Ca ( $2\theta = 16.03^\circ$ ,  $20.13^\circ$  e  $23.78^\circ$ ), Mg ( $2\theta = 18.23^\circ$  e  $25.18^\circ$ ) e Fe ( $2\theta = 26.62^\circ$ ), e os demais relacionados aos elementos P, Na e K.

Quanto à Figura 9(b), que representa a amostra de biocarvão, nota-se difrações mais amenas e com surgimento de leves ruídos, que estão relacionados às características amorfas do carvão (MANOJ e KUNJOMANA, 2012). Picos entre  $20.02^\circ$  e  $33.67^\circ$  estão relacionados ao aparecimento compostos à base de potássio e cálcio como  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{CaCO}_3$ , bem como aos resíduos de KOH. Íons de potássio na forma metálica e compostos a base de sódio e fósforo se manifestaram por meio dos picos observados entre  $38.93^\circ$  e  $42.38^\circ$ , e treliça  $\text{sp}^3$  da estrutura carbonosa do material foi identificada no ângulo  $43.42^\circ$ .

Em relação as Figuras 9(c) e 9(d), que ilustram a difração das amostras de catalisador pré e pós uso, respectivamente, observa-se que, na primeira, há picos intensos oriundos do efeito corrosivo do ácido sulfúrico ( $2\theta = 20.57^\circ$  a  $29.27^\circ$ ), visto que a conversão em catalisador tornou a superfície do material ainda mais amorfa e carregada com compostos a base de enxofre, principalmente  $-\text{SO}_3\text{H}$ , situação também observada também pelos autores Kang et al. (2013) e Lathiya et al. (2018).

Após o uso, o material eventualmente agregou uma série de outros elementos e compostos químicos, dada a exposição aos componentes da reação de transesterificação, e a atenuação da intensidade dos picos na Figura 9(d) está relacionada, principalmente, à perda de grupos sulfônicos, enxofre na forma metálica e outros compostos à base desse elemento.



**Figura 9.** Difração Raio-X dos elementos e compostos químicos presentes nas amostras (O Autor, 2019)

### 5.3.6. Análise da Morfometria

A morfologia de superfície das amostras foi obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em 1000x e 5000x, e está ilustrada na Figura 10. Para a amostra de catalisador pós uso, foi obtido melhor detalhamento em ampliações à 500x e 1000x. As Figuras 10-A e 10-B são referentes a amostra de sementes processadas.

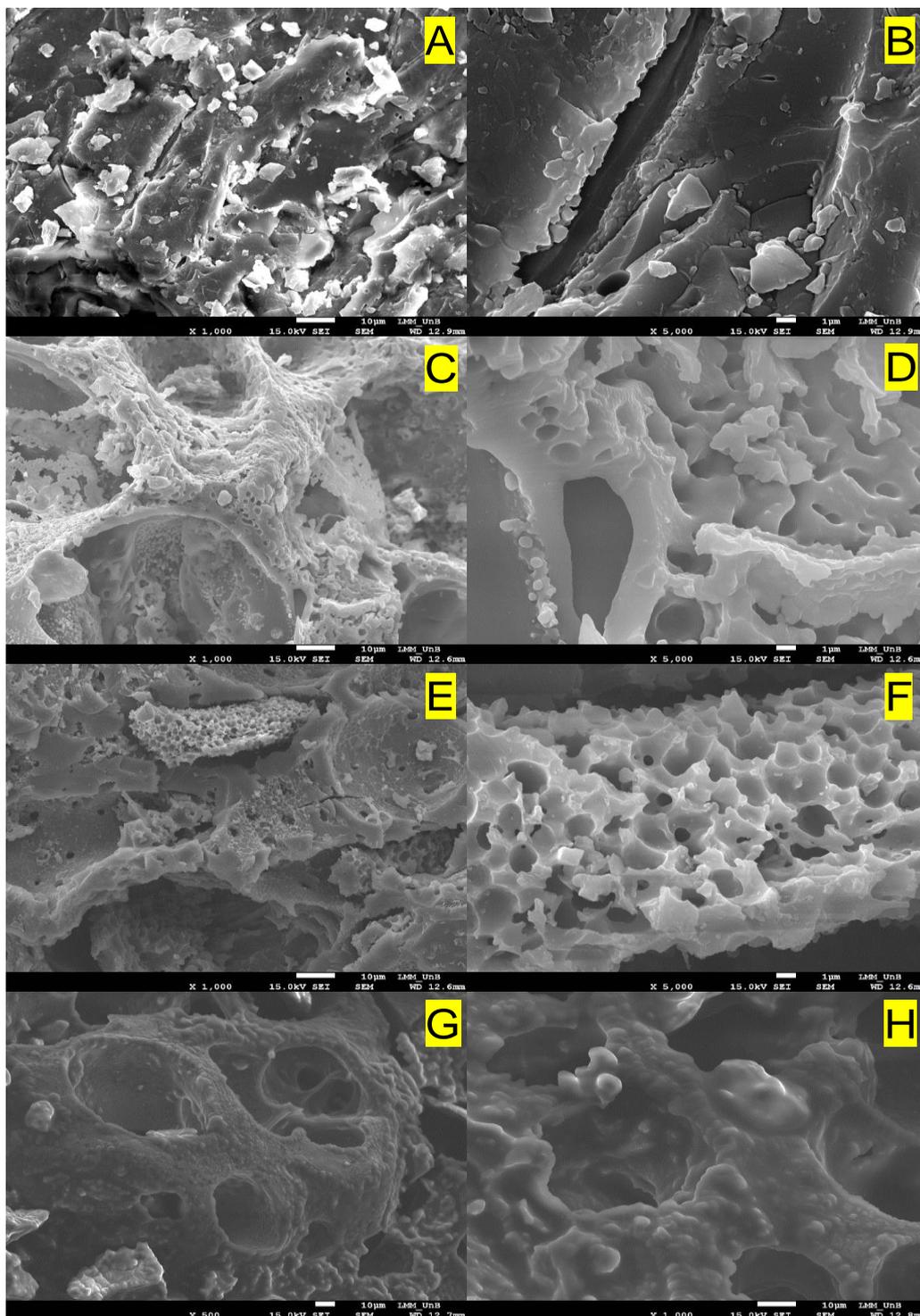
Observa-se que o material, de maneira geral, apresentou superfície lisa composta por rachaduras dispostas aleatoriamente, com mínima quantidade de poros e muitas micropartículas agregadas. Em seu estudo, Islam et al. (2015) analisaram sementes de tamareira por MEV e reportaram impressões semelhantes às percebidas para semente de açaí, e ainda relevam que, por serem materiais de consistência muito dura, o processo de moagem pode conferir aparência semelhante entre os grânulos quando observados a olho nu.

A respeito das Figuras 10-C e 10-D, obtidas das amostras de biocarvão, nota-se expressiva mudança quanto as características morfológicas superficiais em relação as sementes processadas. Como visto, a carbonização e o efeito degradante do KOH abriram e expandiram os poros na superfície do biocarvão, característica favorável à agregação de grupos sulfônicos durante a síntese do catalisador (SHU et al., 2010). O estudo de Okman et al. (2014) descreve essa ideia ao pontuar que à medida em que se cresce a dosagem de KOH e eleva-se a temperatura de carbonização, o poder degradante é favorecido e amplia-se a transformação de microporos em mesoporos, conforme o observado no presente estudo.

Nas Figuras 10-E e 10-F, que ilustram a amostra de catalisador pré uso, percebe-se que o efeito do ácido sulfúrico promoveu uma morfologia de superfície com aspecto mais quebradiço, além de ter aumentado ainda mais a quantidade mesoporos. Durante o processo de sulfonação de biocarvões ativados por KOH, podem ocorrer, também, segundo Ngaosuwan et al. (2016), reações de oxidação que aceleram esse processo de modificação e que tornam a superfície do carvão ainda mais amorfa, situação observada no presente estudo. Essa ampliação na quantidade de mesoporos e as características quebradiças também foram reportadas por Yadav et al. (2014), que aplicaram procedimentos de sulfonação em biocarvões oriundos de sementes de mamão papaia.

Quanto as Figuras 10-G e 10-H, que exibem a morfologia do catalisador pós uso em menor ampliação, porém mais detalhadas do que as obtidas a 1000x e 5000x, é notório que a superfície agregou componentes da reação de transesterificação e ganhou um aspecto mais suave, com preenchimento praticamente completo dos microporos e delineamento dos mesoporos. Nos estudos de Dawodu et al. (2014) e Mardhiah et al. (2017b) foram reportadas

informações semelhantes, e esses autores ainda sugerem que a agregação de substâncias na superfície do catalisador, principalmente camadas de óleo, podem inibir o potencial ácido e induzir a desaceleração da reação de transesterificação. No presente estudo, entretanto, a agregação dessas camadas não causou inibição do funcionamento do catalisador.



**Figura 10.** Microscopia eletrônica de varredura das amostras (O autor, 2019)

### 5.3.7. Perfil Termogravimétrico das Amostras

Na Figura 11 estão apresentados os perfis termogravimétricos das amostras de sementes processadas (A), biocarvão (B), catalisador pré-uso (C) e catalisador pós-uso (D).

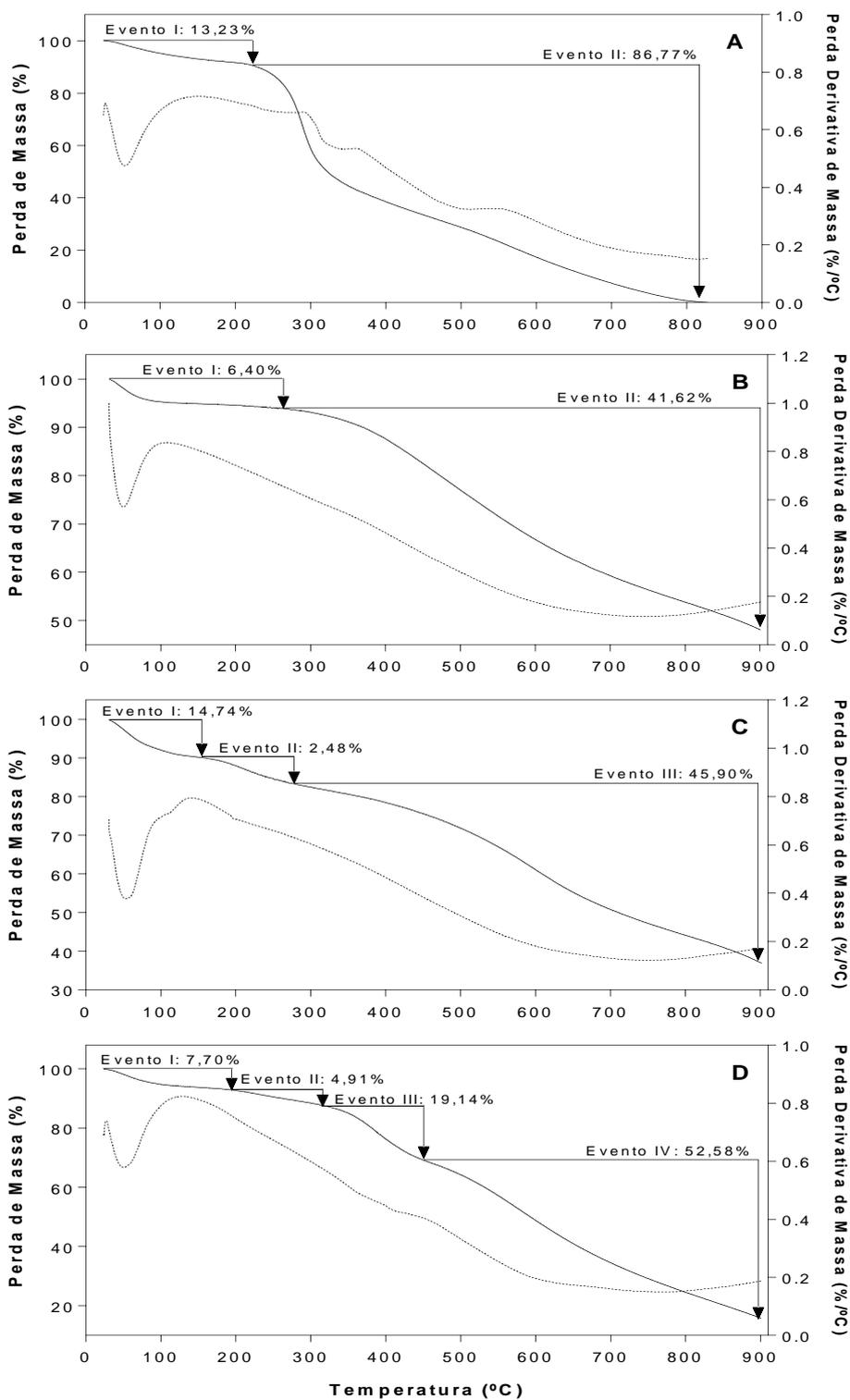
Como observado na Figura 11(A), o comportamento térmico da amostra de sementes processadas foi composto por dois eventos principais e atingiu completa degradação em torno dos 830 °C. Segundo Rayón et al. (2015), a faixa de temperatura entre 25 e 250 °C no perfil termogravimétrico de biomassas está relacionada, principalmente, a evaporação da umidade e início da degradação de componentes lignocelulósicos, que representou cerca de 13,23% da perda de massa na amostra de sementes de açaí. A partir dos 250 °C até os 900 °C, conforme Carrier et al. (2011), degrada-se tanto a matéria orgânica residual como parte do biocarvão em formação, além de fibras e alguns elementos químicos.

Em relação à Figura 11(B), observa-se que o perfil termogravimétrico do biocarvão também foi composto por dois eventos principais, responsáveis por perdas de massa na ordem de 6,40 e 41,62%, respectivamente, sem atingir completa degradação. Segundo Okman et al. (2014), entre 25 e 250 °C, o material carbonizado e ativado por KOH continua a perder umidade e a matéria orgânica volátil residual ainda presente, ao mesmo tempo em que funde-se ao potássio e dá início a formação de cinzas até em torno de 750 °C, que são degradadas parcialmente até os 900 °C, por estar acima do ponto de ebulição desse elemento químico.

Para a amostra de catalisador pré uso, com perfil termogravimétrico representado na Figura 11(C), são verificados três eventos principais. Nos dois primeiros eventos, assim como para o biocarvão, perde-se umidade e a matéria orgânica volátil residual até a temperatura de 300 °C. Segundo Mopoung et al. (2015) e Lathiya et al. (2018), a presença de potássio e enxofre, em elevada quantidade, proporciona a formação de cinzas a partir dos 190 °C e passam a ser degradadas após 750 °C, ponto de ebulição do potássio. Ao caracterizar as cinzas das amostras de catalisador ácido heterogêneo produzido com torta de semente de palma, Akinfalabi et al. (2017) reportaram que os teores de potássio e enxofre representaram mais de 40% da massa residual.

Na Figura 11(D), em que está ilustrado o termograma da amostra de catalisador pós uso, observa-se quatro eventos principais. O aumento do número de eventos, comparado as amostras anteriores, está relacionado ao contato do catalisador com o meio de reação para formação de biodiesel e aos compostos orgânicos, metanol, óleo e água que se agregam na superfície e poros (WANG et al., 2014). Nota-se que a soma dos percentuais de perda dos

três primeiros eventos foi 20,83% menor que o último evento e a causa desse retardo, segundo Shu et al. (2010), pode estar relacionada aos líquidos absorvidos e impurezas da reação de transesterificação.



**Figura 11.** Perfil termogravimétrico das amostras (O autor, 2019)

### 5.3.8. Análise da Espectroscopia por Infravermelho

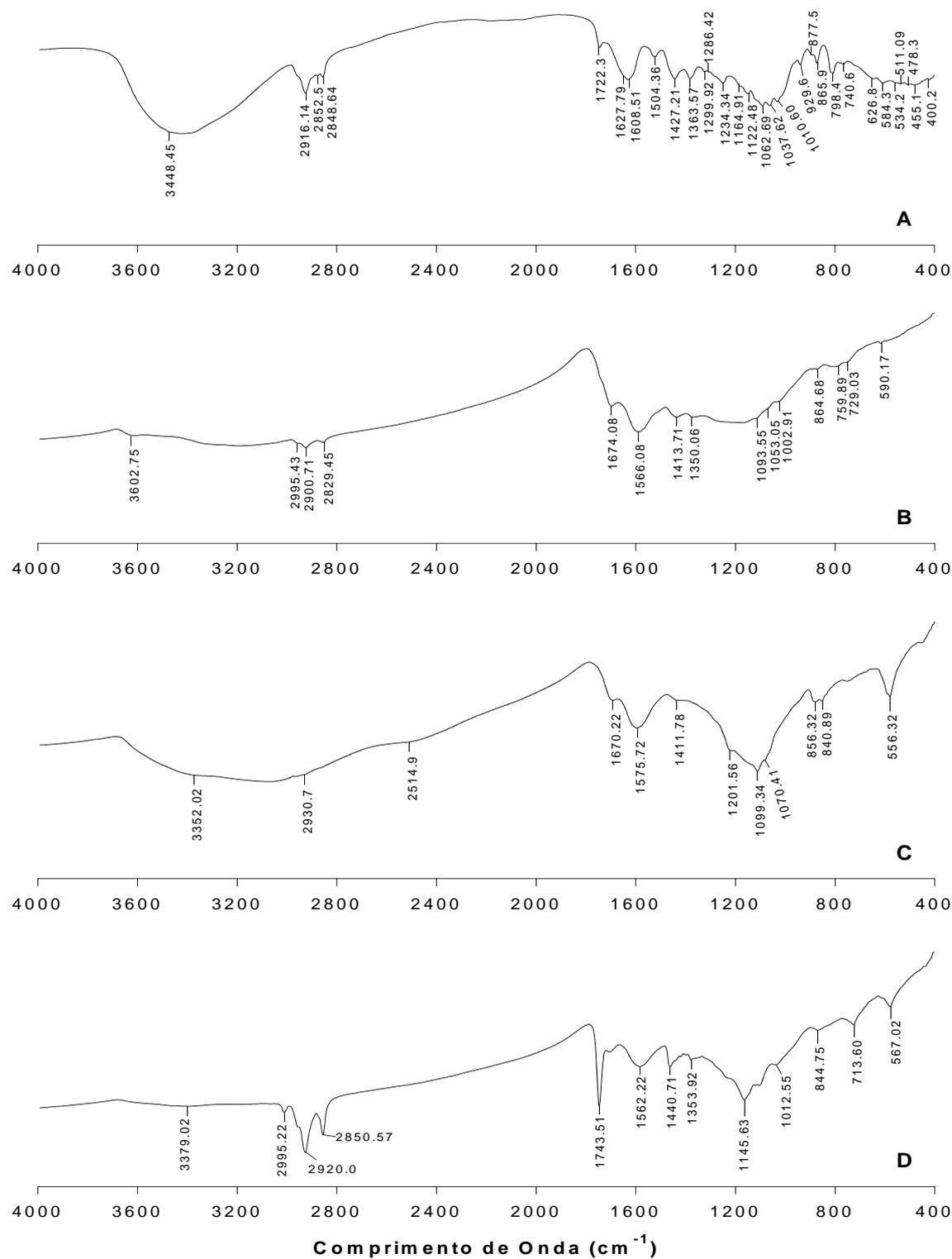
No espectro da amostra de semente de açaí (Figura 12 A), a banda em  $3448,45\text{ cm}^{-1}$  condiz com grupos -OH e -CO. As bandas entre  $2916,14\text{ cm}^{-1}$  e  $2848,64\text{ cm}^{-1}$  são estiramentos de C-H de alquilas, C=O de ácidos carboxílicos e C-H de metilenos (-CH<sub>2</sub>-). Entre  $1722,3$  e  $1363,57\text{ cm}^{-1}$  detectou-se estiramentos C=O em grupos carboxílicos, C-H e C=C em alquenos e N-H em amidas. Nas bandas entre  $1299,92$  e  $1010,60\text{ cm}^{-1}$  obteve-se, majoritariamente, grupos acetil. Entre  $929,6$  e  $400,2\text{ cm}^{-1}$  identificou-se principalmente vibrações de deformação C-N em aminas alifáticas, vibração de flexões C-H e vibrações de anéis aromáticos.

Para amostra de biocarvão, observa-se que muitas bandas foram perdidas em relação as sementes processadas, devido a degradação térmica na presença de KOH (Figura 12 B). Em  $3602,75\text{ cm}^{-1}$  houve vibrações do estiramento de -OH. Entre  $2995,43$  e  $2829,45\text{ cm}^{-1}$  foram identificados grupos nitrila e estiramentos C=O de ácidos carboxílicos. Entre  $1674,08$  e  $1350,06\text{ cm}^{-1}$  obteve-se vibrações estruturais de ligações aromáticas C=C e também vibrações de estiramentos C=O em ácidos carboxílicos. Entre  $1093,55$  e  $1002,91\text{ cm}^{-1}$  identificou-se vibrações de deformações C-N e, para as bandas entre  $864,68$  e  $729,03\text{ cm}^{-1}$  e também na banda  $590,17\text{ cm}^{-1}$  obteve-se vibrações de ligações entre grupos -CO e -OH de ácidos carboxílicos ao potássio.

Grupos sulfônicos da etapa de síntese do catalisador agregaram-se com sucesso à superfície do biocarvão (Figura 12 C). A banda proeminente em  $3355,02\text{ cm}^{-1}$  também se refere a vibrações de estiramento de grupos hidroxila. As bandas em  $2930,7$  e  $2514,9\text{ cm}^{-1}$  foram identificadas como grupos -OH de -COOH. Vibrações de esqueletos C=C poli-aromáticos puderam ser identificadas nas bandas entre  $1670,22$  e  $1411,78\text{ cm}^{-1}$ . A região entre  $1201,56$  e  $1070,41\text{ cm}^{-1}$  está relacionada a presença de grupos -SO<sub>2</sub> em grupos funcionais -SO<sub>3</sub>H. As bandas entre  $856,32$  e  $840,39\text{ cm}^{-1}$  e também em  $556,32\text{ cm}^{-1}$ , assim como no biocarvão, estão relacionadas a vibrações de ligações de grupos -CO e -OH em ácidos carboxílicos ao potássio.

No espectro da amostra de catalisador pós uso (Figura 12 D), leve vibração de estiramento de -OH foi percebido em  $3379,02\text{ cm}^{-1}$ . As bandas  $2995,22$ ,  $2920,0$  e  $2850,57\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas a vibrações de estiramento C-N e C-H. As bandas proeminentes em  $1743,51\text{ cm}^{-1}$  e na região entre  $1562,22$  e  $1353,92\text{ cm}^{-1}$  referem-se a resíduos de -SO<sub>3</sub>H e também de -SO<sub>2</sub>. Vibrações de ligações C-S e H-S foram identificadas, respectivamente, nas

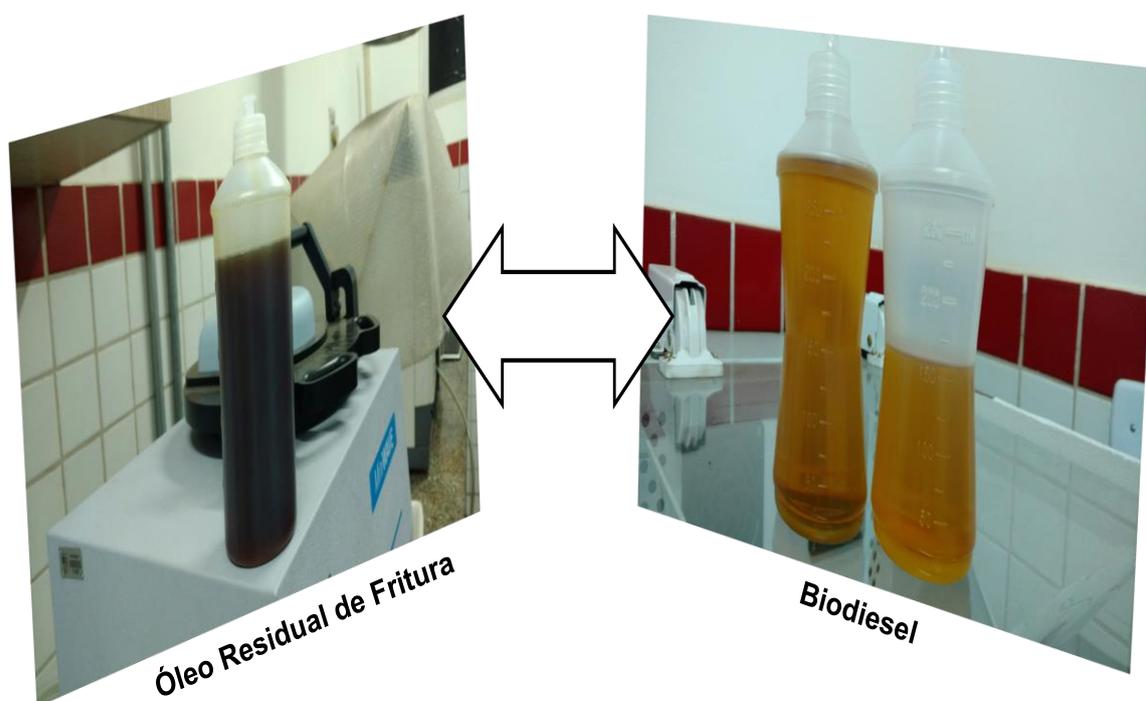
bandas 1145,63 e 1012,55  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 844,75  $\text{cm}^{-1}$ , 713,60  $\text{cm}^{-1}$  e 567,02  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas a grupos C-O, C-H e N-O, respectivamente.



**Figura 12.** Curvas espectrais das amostras de sementes processadas (A), biocarbvão (B), catalisador pré-uso (C) e catalisador pós uso (D) (O autor, 2019)

#### 5.4. Análise dos Ensaios de Produção de Biodiesel

Foram escolhidas as seguintes variáveis:  $X_1$  - relação óleo/metanol (m/v),  $X_2$  - dosagem de catalisador (% massa de óleo),  $X_3$  - tempo de reação (min),  $X_4$  - temperatura de reação ( $^{\circ}\text{C}$ ), e  $X_5$  - velocidade de mistura (rpm). Cada variável possuiu três níveis, representados por (-1) para nível inferior, (0) para ponto central e (+1) para nível superior, combinados entre si e assim geraram 46 observações determinadas pela Equação 7 e organizadas na Tabela 7. A partir dos 550 ml de óleo residual de fritura coletados foi possível produzir em torno de 417 mL de biodiesel bruto, ou seja, um rendimento total de 75,45% (Figura 13).



**Figura 13.** Rendimento de biodiesel produzido a partir da amostra de óleo (O autor, 2019)

Observa-se que os valores experimentais de rendimento variaram de 45,90 a 97,14%, com taxa de variação média de 2,12% entre os ensaios (Tabela 7). A predição do rendimento de biodiesel está indicada na Equação 14, obtida após a regressão polinomial quadrática dos dados da Tabela 7. De acordo com Tan et al. (2010), o sinal positivo à frente dos coeficientes dos termos indica efeito sinérgico da variável no processo, ao passo que o sinal negativo sugere efeito antagônico.

**Tabela 7.** Desenho experimental e rendimentos do processo de produção de biodiesel

N.º	Ordem	Bloco	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	Rendimento (%)		Erro
								Experimental	Predito	Percentual
1	16	1	45	8	150	65	600	91,18	91,10	0,08
2	13	1	45	8	150	55	400	88,30	87,61	0,69
3	21	1	45	8	150	60	500	94,89	93,82	1,07
4	1	1	30	6	150	60	500	46,21	44,50	1,70
5	9	1	45	8	90	55	500	83,24	82,95	0,29
6	7	1	30	8	210	60	500	68,54	68,78	-0,25
7	14	1	45	8	150	65	400	92,87	92,36	0,51
8	2	1	60	6	150	60	500	47,01	46,95	0,06
9	4	1	60	10	150	60	500	45,90	46,48	-0,58
10	6	1	60	8	90	60	500	59,16	58,09	1,07
11	23	1	45	8	150	60	500	94,95	93,82	1,14
12	15	1	45	8	150	55	600	89,51	89,25	0,27
13	11	1	45	8	90	65	500	86,90	87,65	-0,75
14	12	1	45	8	210	65	500	96,11	96,39	-0,28
15	10	1	45	8	210	55	500	95,25	94,48	0,76
16	18	1	45	10	150	60	400	82,13	81,96	0,17
17	5	1	30	8	90	60	500	47,06	47,68	-0,61
18	3	1	30	10	150	60	500	51,11	50,05	1,06
19	19	1	45	6	150	60	600	79,19	79,61	-0,42
20	20	1	45	10	150	60	600	80,06	80,26	-0,20
21	17	1	45	6	150	60	400	77,48	77,53	-0,05
22	8	1	60	8	210	60	500	58,69	57,25	1,44
23	22	1	45	8	150	60	500	93,21	93,82	-0,60
24	15	2	45	6	150	65	500	81,78	81,79	-0,02
25	14	2	45	10	150	55	500	81,35	81,03	0,32
26	20	2	45	8	210	60	600	97,14	97,36	-0,22
27	5	2	30	8	150	60	400	56,82	57,46	-0,64
28	2	2	60	8	150	55	500	53,19	54,03	-0,84
29	18	2	45	8	210	60	400	93,80	94,37	-0,57
30	3	2	30	8	150	65	500	57,64	57,89	-0,25
31	13	2	45	6	150	55	500	73,81	74,49	-0,68
32	6	2	60	8	150	60	400	57,02	57,68	-0,66
33	1	2	30	8	150	55	500	56,33	57,14	-0,81
34	23	2	45	8	150	60	500	93,28	93,82	-0,53
35	9	2	45	6	90	60	500	73,84	74,28	-0,44
36	19	2	45	8	90	60	600	85,33	84,43	0,91
37	22	2	45	8	150	60	500	93,28	93,82	-0,54
38	21	2	45	8	150	60	500	93,28	93,82	-0,54
39	16	2	45	10	150	65	500	81,31	80,33	0,98
40	8	2	60	8	150	60	600	56,88	57,09	-0,21
41	11	2	45	6	210	60	500	83,28	83,44	-0,16
42	7	2	30	8	150	60	600	58,23	58,43	-0,20
43	12	2	45	10	210	60	500	86,23	86,95	-0,72
44	17	2	45	8	90	60	400	87,59	87,04	0,56
45	4	2	60	8	150	65	500	59,61	59,88	-0,27
46	10	2	45	10	90	60	500	74,82	75,84	-1,01

Nota: X<sub>1</sub> - relação óleo/metanol (m/v), X<sub>2</sub> - dosagem de catalisador (% massa de óleo), X<sub>3</sub> - tempo de reação (min), X<sub>4</sub> - temperatura de reação (°C), e X<sub>5</sub> - velocidade de mistura (rpm).

$$\begin{aligned}
 R (\%) = & -976,94 + 14,20 * X_1 + 65,95 * X_2 + 0,46 * X_3 + \\
 & 12,24 * X_4 + 0,27 * X_5 - 0,05 * X_1 * X_2 - 0,006 * X_1 * X_3 + \\
 & 0,017 * X_1 * X_4 - 0,0003 * X_1 * X_5 + 0,004 * X_2 * X_3 - 0,2 * X_2 * \\
 & X_4 - 0,0047 * X_2 * X_5 - 0,0023 * X_3 * X_4 + 0,0002 * X_3 * X_5 - \\
 & 0,0014 * X_4 * X_5 - 0,153 * X_1^2 - 3,08 * X_2^2 - 0,0004 * X_3^2 - \\
 & 0,083 * X_4^2 - 0,0002 * X_5^2 \text{ (Equação 14)}
 \end{aligned}$$

Foi encontrado para o modelo apresentado na Equação 14 um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,9983, isto é, o desvio total entre os dados experimentais e os preditos foi de 0,0017 ou 0,17%, ao passo que o coeficiente  $R^2$ -ajustado foi de 0,9975 e o  $R^2$ -predito foi 0,9945.

A precisão de adequação do modelo aos dados, que segundo Anderson e Whitcomb (2004) é um parâmetro que mensura a proporção do intervalo de variação na resposta prevista para uma estimativa do erro padrão das previsões, foi na ordem de 88,4, ou seja, significativamente maior que o mínimo valor desejado (4,0). Isso indica que a variação em questão é grande em relação à incerteza subjacente do modelo ajustado e que o mesmo pode ser utilizado para navegação nos dados (ANDERSON e WHITCOMB, 2004).

O estudo do modelo de regressão, por meio de análise de variância (ANOVA), está apresentado na Tabela 8, na qual pontua a avaliação de cada termo do modelo em relação a sua significância estatística no processo. O p-valor e valor F para o modelo foram na ordem de <0,0001 e 864,13, respectivamente, e indicam que o ajuste é estatisticamente significativo por existir uma chance de apenas 0,1% de que esse valor F seja em decorrência a anormalidades/ruídos dos dados.

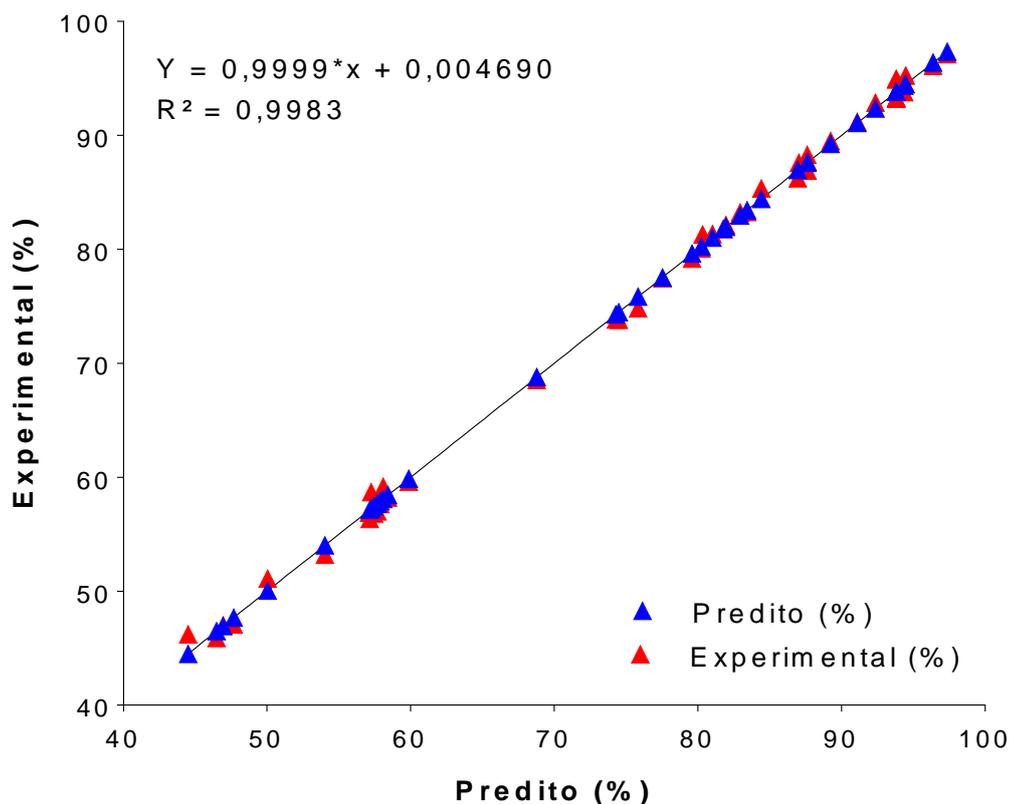
Para o parâmetro de falta de ajuste, os valores de p-valor e valor F de 0,3486 e 1,60, respectivamente, implicam que o mesmo não é estatisticamente significativo em relação ao erro puro e, segundo Aerts et al. (2000) e Akritas e Papadatos (2011), é o esperado em processos de modelagem de dados, pois deseja-se que o modelo esteja bem ajustado e não seja influenciado por anormalidades oriundas de problemas como erros na condução do experimento, bem como, segundo Tan et al. (2010) e Lathiya et al. (2018), a erros instrumentais como a velocidade do agitador.

**Tabela 8.** Análise dos efeitos das variáveis experimentais no rendimento de biodiesel

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	Valor-F	p-valor
Modelo	20	12641,8	632,1	864,13	<0,0001
X <sub>1</sub> : Rel. Molar Óleo/Metanol	1	1,25	1,25	1,71	0,2039
X <sub>2</sub> : Dosagem Catalisador	1	25,74	25,74	35,19	<0,0001
X <sub>3</sub> : Tempo de Reação	1	410,82	410,82	561,64	<0,0001
X <sub>4</sub> : Temperatura de Reação	1	43,58	43,58	59,59	<0,0001
X <sub>5</sub> : Velocidade de Mistura	1	0,15	0,15	0,20	0,6596
X <sub>1</sub> : X <sub>2</sub>	1	9,05	9,05	12,37	0,0018
X <sub>1</sub> : X <sub>3</sub>	1	120,4	120,4	164,56	<0,0001
X <sub>1</sub> : X <sub>4</sub>	1	6,54	6,54	8,94	0,0063
X <sub>1</sub> : X <sub>5</sub>	1	0,61	0,61	0,83	0,3703
X <sub>2</sub> : X <sub>3</sub>	1	0,96	0,96	1,32	0,2626
X <sub>2</sub> : X <sub>4</sub>	1	16,04	16,04	21,93	<0,0001
X <sub>2</sub> : X <sub>5</sub>	1	3,58	3,58	4,89	0,0368
X <sub>3</sub> : X <sub>4</sub>	1	1,96	1,96	2,68	0,1149
X <sub>3</sub> : X <sub>5</sub>	1	7,85	7,85	10,73	0,0032
X <sub>4</sub> : X <sub>5</sub>	1	2,10	2,10	2,87	0,1034
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1	10386,6	10386,6	14199,6	<0,0001
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	1	1325,2	1325,2	1811,7	<0,0001
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	1	16,27	16,27	22,24	<0,0001
X <sub>4</sub> <sup>2</sup>	1	37,89	37,89	51,79	<0,0001
X <sub>5</sub> <sup>2</sup>	1	23,84	23,84	32,59	<0,0001
Resíduos	24	17,56	0,73		
Falta de Ajuste	20	15,61	0,78	1,60	0,3486 (ns)
Erro Puro	4	1,95	0,49		
Total	45	12663,1			

Nota: GL – graus de liberdade, SQ – soma dos quadrados e MQ – quadrado médio.

Na Figura 14 observa-se a plotagem dos rendimentos obtidos experimentalmente e aqueles preditos pelo modelo. Houve correlação altamente significativa entre os valores preditos e experimentais.

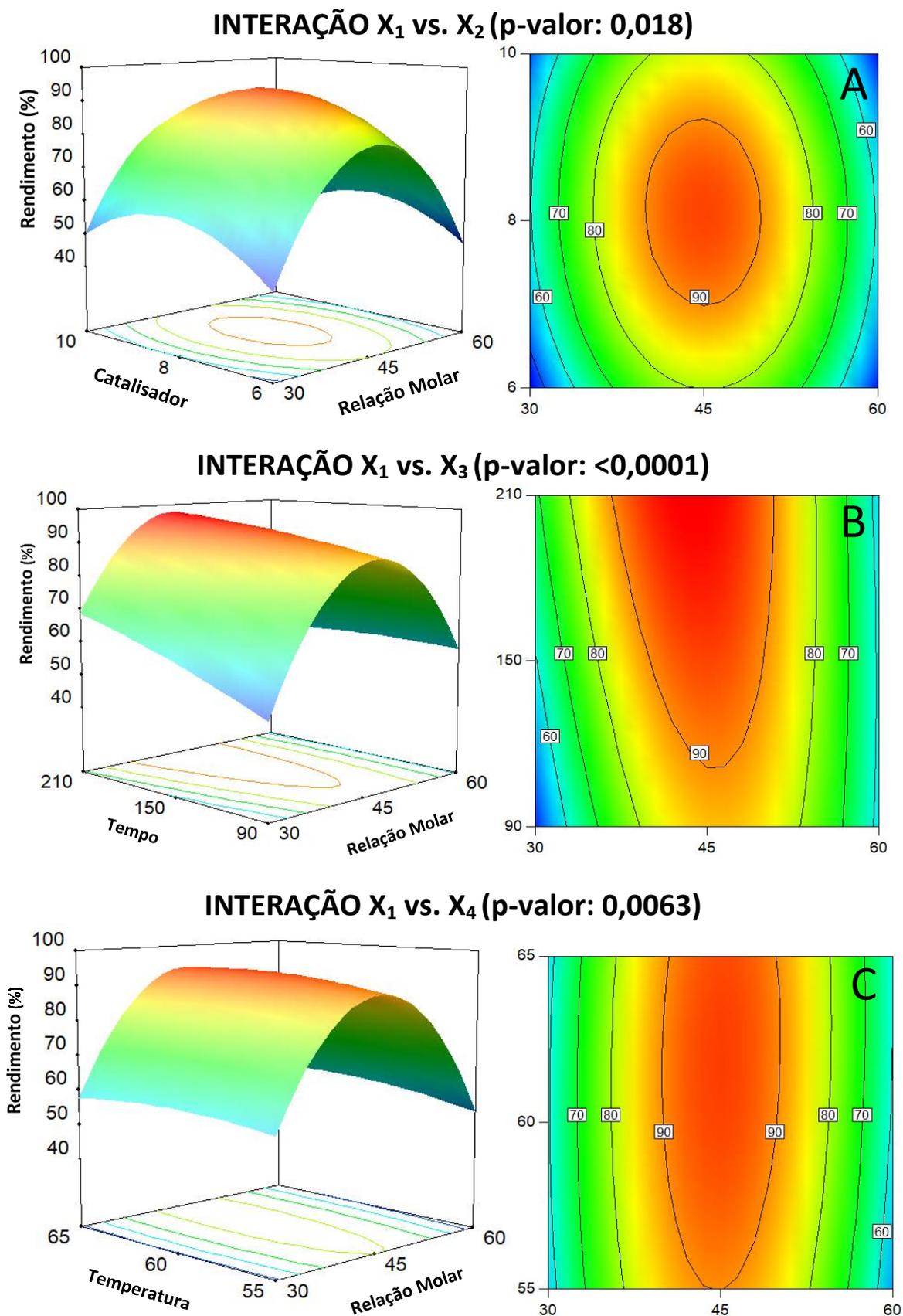


**Figura 14.** Correlação linear entre os dados experimentais e preditos para o rendimento de biodiesel (O autor, 2019)

Nas Figuras 15 e 16 estão ilustrados os gráficos de superfície resposta 3D e respectivos gráficos de contorno para as interações entre as variáveis experimentais que apresentaram significância estatística, de acordo com a análise de variância (ANOVA) na vista anteriormente na Tabela 8.

Segundo Myers et al. (2004), gráficos de superfície 3D e de contorno descrevem a relação de interação entre duas variáveis independentes X e Y numa resposta Z, e diferenciam-se apenas quanto a forma de exibição, dado que superfícies 3D dão ao leitor a sensação de imersão nos dados em relação a resposta Z, ao passo que os gráficos de contorno transcrevem esses efeitos por meio de linhas de contorno, gradiente de cores ou a associação de ambos.

Essas ferramentas são úteis, segundo Shanock et al. (2010), quando deseja-se navegar nos dados com auxílio do modelo de regressão gerado e, assim, testar as diferentes combinações possíveis entre as variáveis X e Y e como elas influenciam a resposta Z em questão, sob a condição de significância estatística ou não dessas combinações entre variáveis independentes.

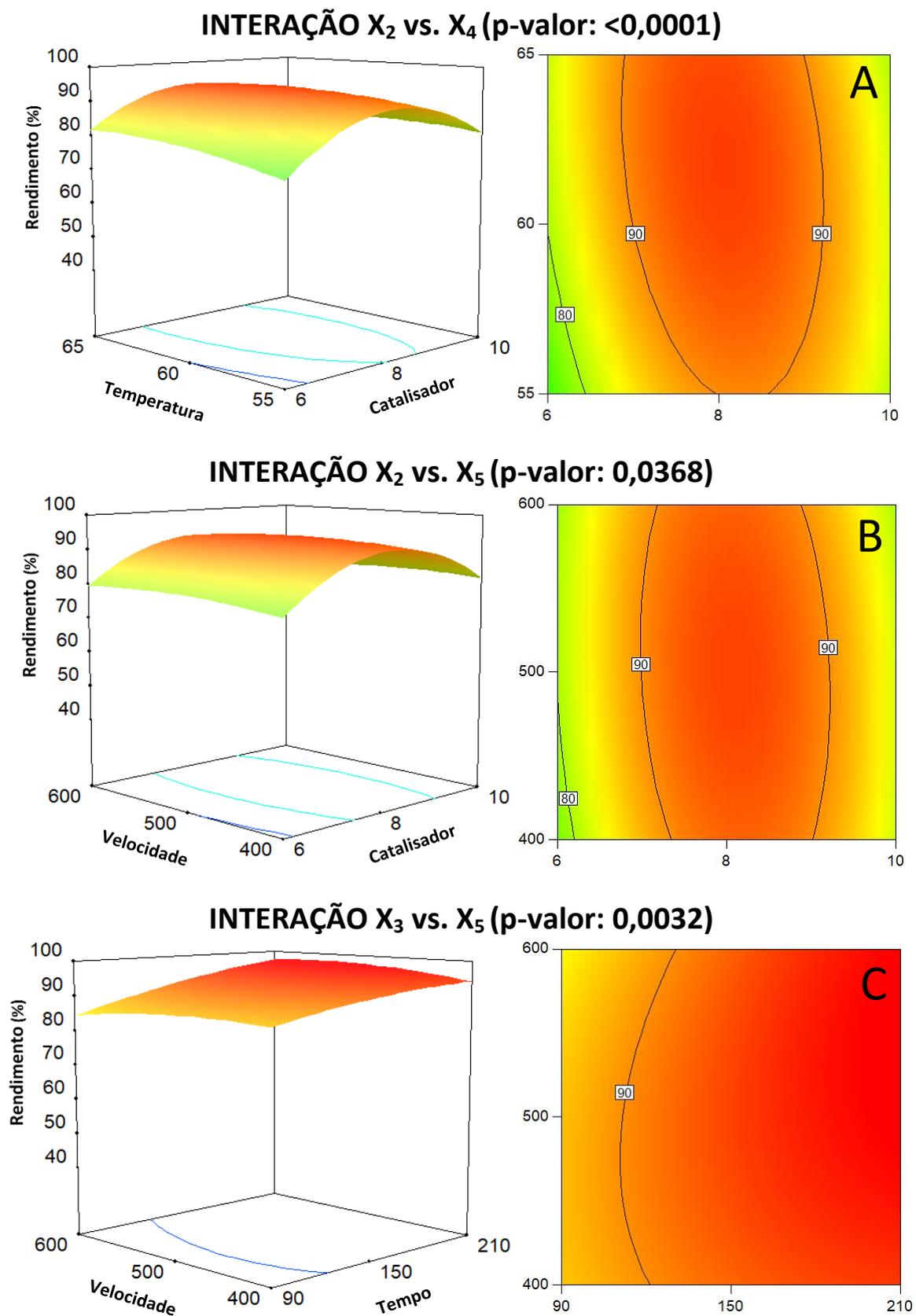


**Figura 15.** Interações estatisticamente significativas entre as variáveis experimentais com efeito no rendimento de biodiesel (parte I) (O autor, 2019)

Como observado na Figura 15(A), o rendimento de biodiesel bruto foi crescente à medida em que se aumentava tanto a relação molar de óleo/metanol quanto a dosagem de catalisador, até o ponto médio dos intervalos (relação 10:45 m/v e catalisador à 8 % peso de óleo), com valores máximos superiores a 90%, e assim passou a decrescer na mesma proporção em que subia-se o nível (intervalo experimental) dessas variáveis. Segundo Leung e Guo (2006), esse comportamento do excesso de álcool no sistema como garantia da completa conversão do óleo, combinado com quantidades elevadas de catalisador pode, eventualmente, causar efeito contrário ao processo de conversão e comprometer a eficiência de rendimento. Ao revisar condições experimentais ideais disponíveis na literatura para produção de biodiesel via catálise ácida heterogênea, Konwar et al. (2014) sugerem que relações molares entre 10:35 e 10:50 (m/v) e dosagem de catalisador entre de 4% e 7% são capazes de proporcionar rendimentos de até 95%, situação observada no presente estudo.

Em relação a Figura 15(B), nota-se comportamento semelhante ao observado na Figura 15(A) se analisado apenas o efeito da relação molar. No entanto, a variável tempo de reação, quando combinada ao efeito da relação molar, proporcionou rendimento crescente de biodiesel bruto à medida em que se aumentava o tempo de reação. Essa diferença, segundo Shu et al. (2010), condiz com a maior quantidade de tempo necessária para completar reações de transesterificação por via ácida, em comparação a via básica. Ao converter óleo de fritura em biodiesel com auxílio de catalisador ácido sintetizado em bases carbonizadas preparadas com casca de arroz, Li et al. (2014) revelam que para uma quantidade de 20 mL de metanol foi possível obter rendimento de 98.17% após 3 h de reação, assim como o observado no presente estudo, contudo, com volumes ligeiramente maiores de metanol.

A respeito da Figura 15(C), percebe-se que a combinação entre relação molar e temperatura também surtiu efeito semelhante àquele observado na combinação entre relação molar e tempo. Na literatura, tem-se por ideal conduzir reações de transesterificação à uma temperatura de 60 °C (KONWAR et al., 2014). No entanto, percebe-se que, no presente estudo, o acréscimo de 5 °C teve efeito favorável na conversão, que aumentou em cerca de 16% o rendimento de biodiesel bruto. Temperaturas acima do ideal também foram testadas nos estudos de Wang et al. (2014) e Zhou et al. (2016), que obtiveram rendimento de biodiesel acima de 95% com auxílio de catalisadores ácidos preparados com casca de mandioca e resíduos de bambu, respectivamente, em temperaturas de 80 °C e 90 °C, consideravelmente maiores que as adotadas no presente estudo.



**Figura 16.** Interações estatisticamente significativas entre as variáveis experimentais com efeito no rendimento de biodiesel (parte II) (O autor, 2019)

Como observado na Figura 16(A), percebe-se a forte influência da combinação entre as variáveis de dosagem de catalisador e temperatura de reação, que proporcionou rendimento de biodiesel acima de 80%. Assim como na Figura 15(A), variações na dosagem de catalisador vistas na Figura 16(A) só foram benéficas quando se atingiu o ponto médio do intervalo (8 % da massa de óleo) e, para qualquer valor abaixo ou acima, notou-se um decréscimo gradual de rendimento, contudo, menos acentuado do que aquele observado na Figura 15(A).

No caso da interação vista na Figura 16(A), segundo Mo et al. (2008) e Rao et al. (2011), o alto rendimento observado pode estar atrelado a performance da reação de transesterificação em temperaturas acima do ideal, que beneficia a atividade catalítica ácida em termos de liberação dos grupos sulfônicos da superfície para o meio de reação.

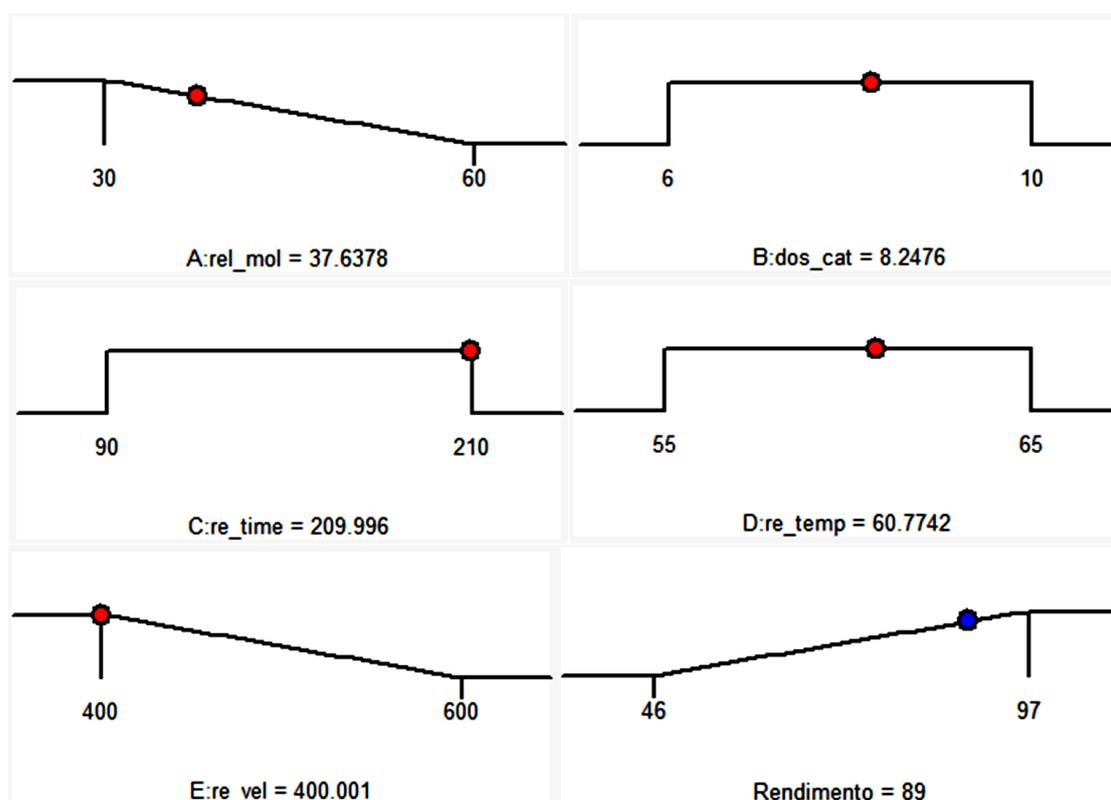
Em relação a Figura 16(B), que ilustra a combinação das variáveis de dosagem de catalisador e velocidade de mistura, percebe-se que essa interação também proporcionou altos rendimentos de biodiesel, com comportamento similar àquele mostrado na Figura 16(A). Nota-se que o rendimento permaneceu elevado e praticamente constante com o aumento da velocidade, no entanto, apenas para dosagens de catalisador referentes a 8% de massa de óleo. Ou seja, para quaisquer dosagens acima ou abaixo do ponto mencionado, observou-se leve diminuição do rendimento de biodiesel bruto. A velocidade de mistura em reações transesterificação já foi provada como fator essencial para a eficiência do processo (CARDOSO et al., 2019) e, na literatura, elas variam de 400 a 800 rpm (KONWAR et al., 2014). Para alguns autores, o valor ideal é de 600 rpm (MOFIJUR et al., 2014; ULLAH et al., 2015; GANGADHARA e PRASAD, 2016). Tal informação pode ser validada no presente estudo, visto que o intervalo experimental adotado (400 – 600 rpm) proporcionou rendimentos acima de 80%.

A interação entre as variáveis tempo de reação e velocidade de mistura, ilustradas na Figura 16(C), foram também responsáveis por valores elevados de rendimento de biodiesel bruto. Observa-se que a variação do tempo, nesse caso, foi mais influente do que a variação da velocidade. Enquanto o salto de 90 para 210 minutos proporcionou um aumento de quase 20% no rendimento, o aumento da velocidade de 400 para 600 rpm causou redução na ordem de 8%. No estudo conduzido por Lou et al. (2012), foi observado que a associação de 500 rpm com 6 h de tempo de reação proporcionou rendimento de biodiesel em torno de 95%, cerca de 3 h a mais que o presente estudo, com rendimento similar. Valores semelhantes também foram reportados por Ullah et al. (2015) e Cardoso et al. (2019).

## 5.5. Análise da Otimização do Processo

Qualquer processo experimental baseado em modelagem matemática pode ser otimizado em função das variáveis independentes escolhidas, para maximizar ou minimizar a resposta desejada (JABEEN et al., 2015). Nesse estudo, teve-se como um dos objetivos maximizar o rendimento de biodiesel em função das variáveis analisadas e discutidas anteriormente. Para tanto, o software Design-Expert resolveu o modelo matemático a qual foram ajustados os dados de rendimento (Equação 14), com base no intervalo das variáveis, e aplicou a função desejabilidade previamente discutida no item 3.6 desse trabalho.

Como mencionado anteriormente, para as variáveis que não apresentaram efeito estatisticamente significativo no processo, optou-se por deixar o software decidir qual o melhor objetivo e, para aquelas que foram significativas, optou-se por minimiza-las. Como observado na Figura 17, o software indicou que, para obter um rendimento otimizado máximo de 89,0% ( $Di = 0,8490$ ), as condições experimentais ótimas seriam 37,64 ml de metanol, 8,25% de catalisador, tempo de reação de 209,9 min, temperatura de reação de 60,7 °C e velocidade de mistura de 400 rpm.



**Figura 17.** Condições experimentais para o rendimento otimizado máximo de biodiesel (O autor, 2019 – recortes do software Design-Expert versão 10.0.1)

No estudo desenvolvido por Lathiya et al. (2018), bases carbonizadas preparadas com cascas de laranja foram utilizadas para síntese de catalisadores e aplicação na conversão de óleo de fritura em biodiesel. Lathiya e colaboradores delinearam os experimentos com base na metodologia de Box-Behnken e avaliaram o efeito da dosagem de catalisador (1, 3 e 5 % massa de óleo), relação molar óleo/metanol (5, 15 e 25 ml) e tempo de reação (60, 180 e 300 min), num total de 15 observações. Após análise do modelo quadrático gerado, os autores reportaram que as condições experimentais para o máximo rendimento de biodiesel (91,68%) seriam de 5% de catalisador, 19,94 ml de metanol e 274 min de tempo de reação, similares aos do presente estudo, dados os intervalos experimentais propostos.

Em posse dos valores otimizados para as variáveis analisadas, conduziu-se experimentos em triplicata sob essas condições para verificar a consistência das informações fornecidas pelo software. Como observado na Tabela 9, a análise de variância (ANOVA) forneceu valor-p não-significativo de 0,3980, que indica não ter havido diferenças nos ensaios de consistência e, de fato, conforme indicado também pelo Teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade, as condições experimentais otimizadas fornecem, de fato, rendimento de biodiesel similar ao sugerido pelo software.

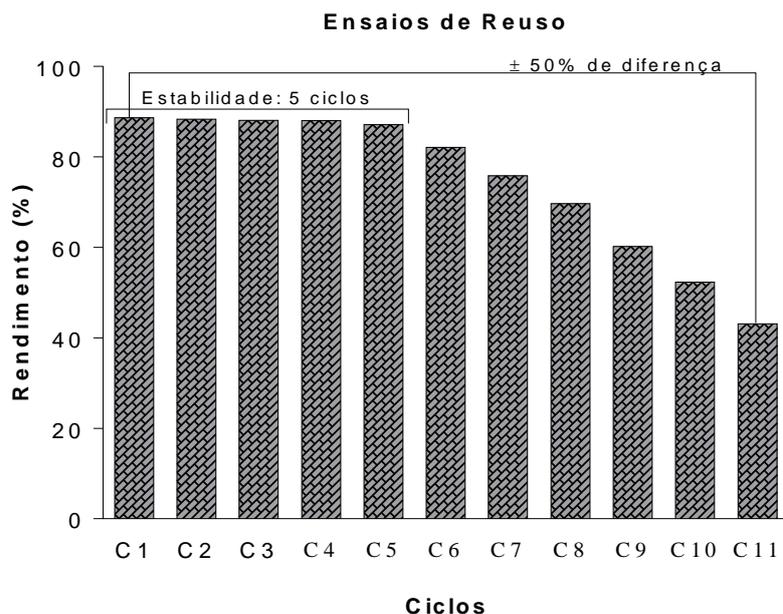
**Tabela 9** – Análise dos ensaios de consistência da otimização experimental

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	Valor-F	p-valor
Ensaio de Consistência	1	0,0574	0,0574	1,136	0,3980 (ns)
Resíduos	2	0,1010	0,1010		
<b>Teste Tukey</b>	Software (%): 89,00 <sup>a</sup>				
	<sup>1</sup> Consistência (%): 88,73 <sup>a</sup>				

Nota: (ns) não-significativo a 5%. <sup>1</sup> Média de triplicata (desvio-padrão: ± 0,23).

## 5.6. Análise dos Ciclos de Reuso

A reuso do catalisador foi analisado sob condições experimentais otimizadas e os ciclos finalizados quando o rendimento de biodiesel se apresentou 50% menor em relação a primeiro ciclo. Como observado na Figura 18, o catalisador sintetizado em bases carbonizadas preparadas com resíduos de semente de açaí foi eficiente por 11 ciclos, com rendimento estável nos 5 primeiros (diferença de rendimento entre C1 e C5 de 1,52%). Uma das principais vantagens sobre o uso de catalisadores na forma heterogênea, e produzidos a partir de materiais de baixo ou nenhum custo, é a capacidade de reuso e, conseqüentemente, barateamento do processo de obtenção de biodiesel (KONWAR et al., 2014).



**Figura 18.** Ensaio de reuso do catalisador (O autor, 2019)

Após o fim dos 11 ciclos de reuso que o catalisador foi capaz de prover, analisou-se a densidade dos grupos sulfônicos residuais e a acidez total do material. O catalisador passou de  $1,74 \text{ mmol g}^{-1}$  para  $0,30 \text{ mmol g}^{-1}$  de densidade de grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ , o que representa uma perda de 82,76%. Em relação a acidez total, houve uma redução de 83,26%, a qual passou de 6,39 para  $1,07 \text{ mEq g}^{-1}$ .

No estudo desenvolvido por Ngaosuwan et al. (2016), no qual foram sintetizados catalisadores ácidos em bases carbonizadas obtidas de resíduos de grão de café, é reportado um número de ciclos igual a 5 (redução de rendimento de 91,68% a 16,34%). Quanto ao número de sítios ácidos ativos, isto é, a acidez total, os autores relatam que houve redução na ordem de 89,5%. Similarmente, no estudo de Lathiya et al. (2018), que reaproveitou cascas de laranja para carbonização e síntese do catalisador, obtiveram 5 ciclos de reuso (redução de rendimento de 60,6% a 18,5%) e a densidade de  $-\text{SO}_3\text{H}$  passou de  $1,5 \text{ mmol g}^{-1}$  para  $0,27 \text{ mmol g}^{-1}$ , cerca de 82% de redução. Conforme reportado por Cardoso et al. (2019), que reaproveitou cascas de pequi para esse fim, o catalisador por eles produzido foi eficiente por 10 ciclos (redução de rendimento de 93,2% a 34,9%). Não foi reportado por esses autores a caracterização da acidez total e/ou densidade de  $-\text{SO}_3\text{H}$  após os ciclos de reuso.

Observa-se que, dentre os estudos mencionados, as sementes de açaí figuram como matéria-prima viável para produção de catalisadores dada a excelente fixação dos grupos sulfônicos e resistência ao longo do grande número de ciclos de uso consecutivos, em que todos apresentaram reduções no potencial catalítico na ordem de 80%.

### 5.7. Comparação das Performances entre Catalisadores

Assim como procedido nos ensaios de consistência da otimização, comparou-se a performance do catalisador ácido heterogêneo desse estudo com aqueles comumente utilizados na indústria de biocombustíveis (ácido sulfúrico e hidróxido de potássio), na forma homogênea, para produção de biodiesel. Para tanto, utilizou-se as mesmas condições experimentais otimizadas para cada tipo de catalisador, com ensaios também em triplicata. As médias foram comparadas por meio de análise de variância (ANOVA) e teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade, conforme apresentado na Tabela 10.

**Tabela 10** – Análise dos ensaios de comparação entre catalisadores

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	Valor-F	p-valor
Tipo de Catalisador	2	2321,8	1160,9	2006,0	<0,001
Resíduos	6	3,5	0,6		
<b>Teste Tukey</b>	<sup>1</sup> Rendimento com Catalisador Heterogêneo: 88,72 <sup>a</sup>				
	<sup>1</sup> Rendimento com Ácido Sulfúrico: 84,95 <sup>b</sup>				
	<sup>1</sup> Rendimento com Hidróxido de Potássio: 52,93 <sup>c</sup>				

Nota: <sup>1</sup> Média de triplicata (desvio-padrão:  $\pm 0,23$ ,  $\pm 0,52$  e  $\pm 1,19$ , respectivamente).

Como observado na Tabela 10, a análise de variância (ANOVA) forneceu valor-p significativo (<0,001), o que indica ter havido diferenças nos ensaios de comparação de performance, conforme o esperado. O teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade indicou que o rendimento de biodiesel bruto variou consideravelmente entre os catalisadores, principalmente relação ao uso hidróxido de potássio. Quanto ao uso do ácido na forma líquida, observa-se que o rendimento foi próximo daquele obtido com o catalisador heterogêneo, no entanto, estatisticamente diferente, circunstância essa que valida o uso do catalisador preparado nesse estudo.

Como discutido anteriormente, o uso do ácido sulfúrico na forma líquida pode apresentar sérias desvantagens como corrosão de equipamentos, formação de subprodutos tóxicos e dificuldade de recuperação para reuso (SHU et al., 2010; SHAH et al., 2014), fatores esses que, se reunidos, aumentam severamente o custo de produção e encarecem o produto final para o consumidor.

Não diferente, o uso de hidróxido de potássio, nesse caso, é inviável por conta das características do óleo de fritura que, em contato com esse composto químico, induz principalmente à saponificação (formação de sabão), produção de água, e liberação de elementos alcalinos em excesso, todos fortes comprometedores da eficiência de conversão e da qualidade final do produto (LIU et al., 2013; YAAKOB et al., 2013).

## 5.8. Análise da Viabilidade Financeira

Na Tabela 11 está apresentada análise de custo para a preparação de catalisador ácido heterogêneo em bases carbônicas obtidas de resíduos de semente de açaí. O custo total estimado para o preparo de 43,12 g (rendimento de catalisador nesse estudo, utilizado como valor de referência para a análise) foi de R\$ 133,18. Esse valor é considerado baixo se comparado a catalisadores heterogêneos convencionais como Amberlyst-15 (OGBU et al., 2018), que, para a produzir a mesma quantidade de referência e em cotação da moeda brasileira, pode custar até R\$ 336,46 sem incluir valores de frete ou variações da taxa de câmbio.

**Tabela 11.** Análise de custo para produção de catalisador ácido heterogêneo

Material	Quantidade	Unidade	Preço Unitário (R\$)	Preço Equivalente <sup>1</sup> (R\$)
<b>Sementes de açaí</b>	675	g	0,00	0,00
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	500	mL	115,00	57,50
<b>KOH</b>	1,25	g	81,40	0,11
<b>Metanol</b>	100	mL	33,00	3,30
<b>Secagem<sup>2</sup></b>	21	h	0,63	13,23
<b>Carbonização<sup>2</sup></b>	6	h	0,63	3,78
<b>Síntese<sup>2</sup></b>	2	h	0,63	1,26
<b>Água destilada<sup>3</sup></b>	600	mL	90,00	54,00
<b>Custo Material</b>				R\$ 114,91
<b>Custo Energético</b>				R\$ 18,27
<b>CUSTO TOTAL</b>				R\$ 133,18

Nota: <sup>1</sup> valor correspondente a quantidade utilizada; <sup>2</sup> condizente com o custo energético por kWh em Imperatriz - MA; <sup>3</sup> preço médio de mercado.

É importante frisar que essa estimativa foi feita para realidade laboratorial e, no caso da realidade industrial, segundo Nasir et al. (2013), esse valor pode ser ainda menor dado toda a logística e a quantidade de preparo. Se considerado o valor do catalisador sozinho, o uso do ácido na forma líquida e homogênea ao meio de reação, como visto na Tabela 11, aparenta mais vantajoso financeiramente (R\$ 114,91 // R\$ 57,50).

No entanto, dificuldades como a separação e recuperação do catalisador após a reação, associada a poluição ambiental do mesmo, acarretam em elevados custos de produção e, conseqüentemente, elevam o preço final do produto (SHU et al., 2010). Neste sentido, como previamente discutido, catalisadores ácidos sintetizados em bases carbônicas são recicláveis e reutilizáveis, bem como são separados do meio de reação por filtragem simples, o que reduz o tempo e custo de produção de biodiesel (ATADASHI et al., 2013).

## 6. CONCLUSÃO

O uso de resíduos de sementes de açaí como matéria-prima para carbonização e síntese ácida mostrou-se um processo tecnicamente e financeiramente viável, ao fornecer rendimentos de biocarvão e catalisador acima de 80% e 40%, respectivamente. As características físicas, químicas e físico-químicas do catalisador foram equivalentes e, por vezes, até superiores, às aquelas reportadas em estudos que exploraram outros tipos de resíduos agroindustriais como borra de café, casca de laranja, torta de sementes de palma, sementes de uva, e outros.

Foi possível obter rendimentos de biodiesel entre 45,90 e 97,14% e a capacidade de catálise do material manteve-se eficiente por 11 ciclos de reuso consecutivos (redução de 82,76% na densidade de  $-SO_3H$ ), sem variações significativas de rendimento ao longo dos cinco primeiros (~1,50%), o que sugere ótimas características superficiais para aderência de grupos sulfônicos. O catalisador preparado nesse estudo também apresentou performance ligeiramente superior àquela do ácido sulfúrico na forma líquida e homogênea ao meio de reação (88,72% // 84,95%), e significativamente maior àquela provida por hidróxido de potássio (88,72% // 52,93%).

Os ganhos ambientais pelo uso de resíduos de semente de açaí para produção de catalisadores ácidos são notáveis e amplia as formas de reaproveitamento dessa matéria-prima. Assim, pode-se diminuir o volume de sementes inapropriadamente lançado ao meio ambiente e, com isso, minimizar eventuais cenários de poluição e impactos ecológicos na flora local.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, S. H. Y. S.; HANAPI, N. H. M.; AZID, A.; UMAR, R.; JUAHIR, H.; KHATOON, H.; ENDUT, A. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 1040–1051, 2017.

AERTS, M.; CLAESKENS, G.; HART, J. D. Testing lack of fit in multiple regression. **Biometrika**, v. 87, n. 2, p. 405–424, 2000.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Resolução n.º 4 de 2010**. Disponível em: <http://shorturl.at/gwAN7>. Acesso em maio de 2019.

AKINFALABI, S.-I.; RASHID, U.; YUNUS, R.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Synthesis of biodiesel from palm fatty acid distillate using sulfonated palm seed cake catalyst. **Renewable Energy**, v. 111, p. 611–619, 2017.

AKRITAS, M. G.; PAPADATOS, N. Heteroscedastic one-way ANOVA and lack-of-fit tests. **Journal of the American Statistical Association**, v. 99, n. 466, p. 368–382, 2000.

AL-HAMAMRE, Z.; YAMIN, J. Parametric study of the alkali catalyzed transesterification of waste frying oil for Biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 246–254, 2014.

ANDERSON, M. J.; WHITCOMB, P. J. **RSM Simplified: Optimizing Processes Using Response Surface Methods for Design of Experiments**. 2<sup>nd</sup> Edition. London: CRC Press, 2004.

ARZAMENDI, G.; CAMPO, I.; ARGUIÑARENA, E.; SÁNCHEZ, M.; MONTES, M.; GANDÍA, L. M. Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH. **Chemical Engineering Journal**, v. 134, n. 1-3, p. 123–130, 2007.

ASHRAFUL, A. M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; RIZWANUL FATTAH, I. M.; IMTENAN, S., SHAHIR, S. A.; MOBARAK, H. M. Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 80, p. 202–228, 2014.

ASTM D664-18e2. **Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, [www.astm.org](http://www.astm.org).

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDIN, I. A.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 2070–2093, 2012.

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

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. P., HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BASKAR, G.; AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 496–504, 2016.

BATISTA, A. C. F.; SILVA, T. A.; VIEIRA, A. T. A brief discussion of general aspects of biodiesel production. **Brazilian Geographical Journal: Geosciences and Humanities research medium**, v. 3, n. 1, p. 80 – 89, 2012.

BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D. W. Simplex-sum designs: a class of second order rotatable designs derivable from those of first order. **The Annals of Mathematical Statistics**, v. 31, n. 4, p. 838–864, 1960.

BRASIL. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). Ano: 2004. Disponível em: <http://shorturl.at/DFQXY>. Acesso em: 24 de maio de 2019.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CARDOSO, C. M. M.; ZAVARIZE, D. G.; VIEIRA, G. E. G. Transesterification of Pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) bio-oil via heterogeneous acid catalysis: Catalyst preparation, process optimization and kinetics. **Industrial Crops and Products**, v. 139, p. 111485 – 111492, 2019.

CARRIER, M.; LOPPINET-SERANI, A.; DENUX, D.; LASNIER, J.-M.; HAM-PICHAVANT, F.; CANSELL, F.; AYMONIER, C. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 298–307, 2011.

CHAROENCHAITRAKOOL, M.; THIENMETHANGKOON, J. Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 1, p. 112–118, 2011.

CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R. J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. **Carbon**, v. 43, n. 15, p. 3132–3143, 2005.

DATTA, A.; MANDAL, B. K. A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 799–821, 2016.

DAWODU, F. A.; AYODELE, O.; XIN, J.; ZHANG, S.; YAN, D. Effective conversion of non-edible oil with high free fatty acid into biodiesel by sulphonated carbon catalyst. **Applied Energy**, v. 114, p. 819–826, 2014.

DE LIMA, A. L.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. Heterogeneous basic catalysts for biodiesel production. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 9, p. 2877–2891, 2016.

DE OLIVEIRA, M. do S. P.; DE CARVALHO, J. E. U.; DO NASCIMENTO, W. M. O.; MÜLLER, C. H. **Cultivo do açaizeiro para produção de frutos**. Circular Técnica n.º 26, EMBRAPA, Belém – PA, 2002.

DEGEN, T.; SADKI, M.; BRON, E.; KÖNIG, U.; NÉNERT, G. The HighScore suite. **Powder Diffraction**, v. 29, n. S2, p. S13–S18, 2014.

DEHKHODA, A. M.; WEST, A. H.; ELLIS, N. Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, n. 2, p. 197–204, 2010.

DEMIRBAŞ, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. **Energy Conversion and Management**, v. 43, n. 17, p. 2349–2356, 2002.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980.

DEVARAJAN, Y.; MUNUSWAMY, D. B.; NAGAPPAN, B.; PANDIAN, A. K. Performance, combustion and emission analysis of mustard oil biodiesel and octanol blends in diesel engine. **Heat and Mass Transfer**, v. 54, n. 6, p. 1803–1811, 2018.

DWIVEDI, G.; SHARMA, M. P. Application of Box–Behnken design in optimization of biodiesel yield from Pongamia oil and its stability analysis. **Fuel**, v. 145, p. 256–262, 2015.

EGUCHI, S.; KAGAWA, S.; OKAMOTO, S. Environmental and economic performance of a biodiesel plant using waste cooking oil. **Journal of Cleaner Production**, v. 101, p. 245–250, 2015.

FARINAS, C. S.; DOS SANTOS, R. R. M.; NETO, V. B.; PESSOA, J. D. C. **Aproveitamento do caroço do açaí como substrato para a produção de enzimas por fermentação em estado sólido**. Ano: 2009. São Carlos: Embrapa Instrumentação

Agropecuária. 15 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 30).

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 2, p. 1314–1324, 2011.

FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, H. S.; MATOS, G. D.; DAVID, J. M.; BRANDÃO, G. C.; DA SILVA, E. G. P.; PORTUGAL, L. A.; DOS REIS, P. S.; SOUZA, A. S.; DOS SANTOS, W. N. L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, n. 2, p. 179–186, 2007.

FRAILE, J. M.; GARCÍA-BORDEJÉ, E.; PIRES, E.; ROLDÁN, L. Catalytic performance and deactivation of sulfonated hydrothermal carbon in the esterification of fatty acids: Comparison with sulfonic solids of different nature. **Journal of Catalysis**, v. 324, p. 107–118, 2015.

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

GANGADHARA, R.; PRASAD, N. B. L. Studies on optimization of transesterification of certain oils to produce biodiesel. **Chemistry International**, v. 2, n. 2, p. 59-69, 2016.

GENOVESE, A.; ACQUAYE, A. A.; FIGUEROA, A.; KOH, S. C. L. Sustainable supply chain management and the transition towards a circular economy: Evidence and some applications. **Omega**, v. 66, p. 344–357, 2017.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C. dos; AMARAL, B. A.; MAIA, I. de S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1369-1373, 2007.

GOMES, D. I.; VÉRAS, R. M. L.; ALVES, K. S.; DETMANN, E.; OLIVEIRA, L. R. S.; MEZZOMO, R.; DOS SANTOS, R. P.; DE SOUSA BARCELOS, S. Performance and digestibility of growing sheep fed with açai seed meal-based diets. **Tropical Animal Health and Production**, v. 44, n. 7, p. 1751–1757, 2012.

GOPINATH, A.; PUHAN, S.; NAGARAJAN, G. Relating the cetane number of biodiesel fuels to their fatty acid composition: A critical study. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering**, v. 223, n. 4, p. 565–583, 2009.

HARA, M.; YOSHIDA, T.; TAKAGAKI, A.; TAKATA, T.; KONDO, J. N.; HAYASHI, S.; DOMEN, K. A Carbon Material as a Strong Protonic Acid. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 22, p. 2955–2958, 2004.

IEA, **World Energy Outlook Special Report 2016: Energy and Air Pollution**, in: IEA 2016, Paris, France, 2016.

ISLAM, M. A.; TAN, I. A. W.; BENHOURIA, A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Mesoporous and adsorptive properties of palm date seed activated carbon prepared via sequential hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 187–195, 2015.

JABEEN, H.; IQBAL, S.; ANWAR, S.; PARALES, R. E. Optimization of profenofos degradation by a novel bacterial consortium PBAC using response surface methodology. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 100, p. 89–97, 2015.

KANG, S.; YE, J.; ZHANG, Y.; CHANG, J. Preparation of biomass hydrochar derived sulfonated catalysts and their catalytic effects for 5-hydroxymethylfurfural production. **RSC Advances**, v. 3, n. 20, p. 7360-7366, 2013.

KENG, J. C. W. & UEHARA, G. Chemistry, mineralogy and taxonomy of Oxisols and Ultisols. **The Soil and Crop Science Society**, v. 33, p.119-126, 1974.

KONWAR, L. J.; BORO, J.; DEKA, D. Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalysts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 546–564, 2014.

LATHIYA, D. R.; BHATT, D. V.; MAHERIA, K. C. Synthesis of sulfonated carbon catalyst from waste orange peel for cost effective biodiesel production. **Bioresource Technology Reports**, v. 2, p. 69–76, 2018.

LEE, D. Preparation of a sulfonated carbonaceous material from lignosulfonate and its usefulness as an esterification catalyst. **Molecules**, v. 18, p. 8168-8180, 2013.

LEE, J. C.; LEE, B. H.; KIM, B. G.; PARK, M. J.; LEE, D. Y.; KUK, I. H.; CHUNG, H.; KANG, H. S.; LEE, H. S.; AHN, D. H. The effect of carbonization temperature of PAN fiber on the properties of activated carbon fiber composites. **Carbon**, v. 35, n. 10-11, p. 1479–1484, 1997.

LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 10, p. 883–890, 2006.

LI, C.; CHAMPAGNE, P.; ANDERSON, B. C. Evaluating and modeling biogas production from municipal fat, oil, and grease and synthetic kitchen waste in anaerobic co-digestions. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 20, p. 9471–9480, 2011.

LI, M.; ZHENG, Y.; CHEN, Y.; ZHU, X. Biodiesel production from waste cooking oil using a heterogeneous catalyst from pyrolyzed rice husk. **Bioresource Technology**, v. 154, p. 345–348, 2014.

LI, P.; LI, T.; ZHOU, J.-H.; SUI, Z.-J.; DAI, Y.-C.; YUAN, W.-K.; CHEN, D. Synthesis of carbon nanofiber/graphite-felt composite as a catalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 95, n. 1-3, p. 1–7, 2006.

LIU, T.; LI, Z.; LI, W.; SHI, C.; WANG, Y. Preparation and characterization of biomass carbon-based solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 618–621, 2013.

LOU, W.-Y.; GUO, Q.; CHEN, W.-J.; ZONG, M.-H.; WU, H.; SMITH, T. J. A highly active bagasse-derived solid acid catalyst with properties suitable for production of biodiesel. **ChemSusChem**, v. 5, n. 8, p. 1533–1541, 2012.

MANOJ, B.; KUNJOMANA, A. G. Study of stacking structure of amorphous carbon by x-ray diffraction technique. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 3127 – 3134, 2012.

MARDHIAH, H. H.; ONG, H. C.; MASJUKI, H. H.; LIM, S.; LEE, H. V. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 1225–1236, 2017(a).

MARDHIAH, H. H.; ONG, H. C.; MASJUKI, H. H.; LIM, S.; PANG, Y. L. Investigation of carbon-based solid acid catalyst from *Jatropha curcas* biomass in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 144, p. 10–17, 2017(b).

MELO, P. S.; ARRIVETTI, L. de O. R.; ALENCAR, S. M. de; SKIBSTED, L. H. Antioxidative and prooxidative effects in food lipids and synergism with  $\alpha$ -tocopherol of açai seed extracts and grape rachis extracts. **Food Chemistry**, v. 213, p. 440–449, 2016.

MISHRA, V. K.; GOSWAMI, R. A review of production, properties and advantages of biodiesel. **Biofuels**, v. 9, n. 2, p. 273–289, 2017.

MO, X.; LOPEZ, D.; SUWANNAKARN, K.; LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWINJR, J.; LU, C. Activation and deactivation characteristics of sulfonated carbon catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 254, n. 2, p. 332–338, 2008.

MOFIJUR, M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; ATABANI, A. E.; ARBAB, M. I.; CHENG, S. F.; GOUK, S. W. Properties and use of *Moringa oleifera* biodiesel and diesel

fuel blends in a multi-cylinder diesel engine. **Energy Conversion and Management**, v. 82, p. 169–176, 2014.

MOPOUNG, S.; MOONSRI, P.; PALAS, W.; KHUMPAL, S. Characterization and properties of activated carbon prepared from tamarind seeds by KOH activation for Fe(III) adsorption from aqueous solution. **The Scientific World Journal**, v. 2015, p. 1–9, 2015.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; VINING, G. G.; BORROR, C. M.; KOWALSKI, S. M. Response surface methodology: a retrospective and literature survey. **Journal of Quality Technology**, v. 36, n. 1, p. 53–77, 2004.

NASIR, N. F.; DAUD, W. R. W.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKOB, Z. Process system engineering in biodiesel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 22, p. 631–639, 2013.

NGAOSUWAN, K.; GOODWIN, J. G.; PRASERTDHAM, P. A green sulfonated carbon-based catalyst derived from coffee residue for esterification. **Renewable Energy**, v. 86, p. 262–269, 2016.

NOH, J. S.; SCHWARZ, J. A. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 130, n. 1, p. 157–164, 1989.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 11, p. 1457–1463, 1997.

NYE, M. J.; WILLIAMSON, T. W.; DESHPANDE, J. H.; SCHRADER, W. H.; SNIVELY, W. H.; YURKEWICH, T. P., FRENCH, C. L. Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary tests. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 60, n. 8, p. 1598–1601, 1983.

OGBU, I. M.; AJIWE, V. I. E.; OKOLI, C. P. Performance evaluation of carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from *Hura crepitans* seed pod for esterification of high FFA vegetable oil. **BioEnergy Research**, v. 11, n. 4, p. 772–783, 2018.

OKMAN, I.; KARAGÖZ, S.; TAY, T.; ERDEM, M. Activated carbons from grape seeds by chemical activation with potassium carbonate and potassium hydroxide. **Applied Surface Science**, v. 293, p. 138–142, 2014.

OTERA, J. Transesterification. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 4, p. 1449–1470, 1993.

PADULA, A. D.; SANTOS, M. S.; FERREIRA, L.; BORENSTEIN, D. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. **Energy Policy**, v. 44, p. 395–405, 2012.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. de. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6b, p. 1313–1330, 2005.

RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, J. E.; JARAMILLO-JACOB, A. del R. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. **Fuel**, v. 91, n. 1, p. 102–111, 2012.

RAO, B. V. S. K.; CHANDRA MOULI, K.; RAMBABU, N., DALAI, A. K.; PRASAD, R. B. N. Carbon-based solid acid catalyst from de-oiled canola meal for biodiesel production. **Catalysis Communications**, v. 14, n. 1, p. 20–26, 2011.

RATHMANN, R.; SZKLO, A.; SCHAEFFER, R. Targets and results of the Brazilian Biodiesel Incentive Program – Has it reached the Promised Land? **Applied Energy**, v. 97, p. 91–100, 2012.

RAYÓN, E.; FERRANDIZ, S.; RICO, M. I.; LÓPEZ, J.; ARRIETA, M. P. Microstructure, Mechanical, and Thermogravimetric Characterization of Cellulosic By-Products Obtained from Biomass Seeds. **International Journal of Food Properties**, v. 18, n. 6, p. 1211–1222, 2014.

REZAEI, R.; MOHADESI, M.; MORADI, G. R. Optimization of biodiesel production using waste mussel shell catalyst. **Fuel**, v. 109, p. 534–541, 2013.

RCORE TEAM (2019) **R: A Language and Environment for Statistical Computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>.

REIS, B. de O.; DA SILVA, I. T.; DA SILVA, I. M. O.; DA ROCHA, B. R. P. (2002). Produção de briquetes energéticos a partir de caroços de açaí. Em: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 4., Campinas. **Proceedings online...** Disponível em: <http://shorturl.at/jwEIU>. Acesso em: 11 de junho 2019.

REN, **Renewables 2016 Global Status Report**. In: R. Secretariat (Ed.) REN 2016, Ren 21, France, 2016.

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

SAJJADI, B.; RAMAN, A. A. A.; ARANDIYAN, H. A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 63, p. 62–92, 2016.

SANDOUQA, A.; AL-HAMAMRE, Z.; ASFAR, J. Preparation and performance investigation of a lignin-based solid acid catalyst manufactured from olive cake for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 132, p. 667–682, 2019.

SANI, Y. M.; RAJI, A. O.; ALABA, P. A.; ABDUL AZIZ, A. R.; WAN DAUN, W. M. A. Palm frond and spikelet as environmentally benign alternative solid acid catalysts for biodiesel production. **BioResources**, v. 10, n. 2, p. 3393-3408, 2015.

SANTOS, N. A. V.; VIEIRA, S. S.; MENDONÇA, F. G.; NAPOLITANO, M. N.; NUNES, D. M.; FERREIRA, R. A. R.; SOARES, R. R.; MAGRIOTIS, Z. M.; ARAUJO, M. H.; LAGO, R. M. Rejeitos de biomassas oriundas da cadeia de biocombustíveis no brasil: produção de bio-óleo e subprodutos. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 52-72, 2017.

SEARS, G. Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide. **Analytic Chemistry**, v. 28, n. 12, p. 1981–1983, 1956.

SHAH, K. A.; PARIKH, J. K.; MAHERIA, K. C. Optimization studies and chemical kinetics of silica sulfuric acid-catalyzed biodiesel synthesis from waste cooking oil. **BioEnergy Research**, v. 7, v. 1, p. 206–216, 2013.

SHAKOURI G., H.; ALIAKBARISANI, S. At what valuation of sustainability can we abandon fossil fuels? A comprehensive multistage decision support model for electricity planning. **Energy**, v. 107, p. 60–77, 2016.

SHANOCK, L. R.; BARAN, B. E.; GENTRY, W. A.; PATTISON, S. C.; HEGGESTAD, E. D. Polynomial regression with response surface analysis: a powerful approach for examining moderation and overcoming limitations of difference scores. **Journal of Business and Psychology**, v. 25, n. 4, p. 543–554, 2010.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; KORSTAD, J. Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and ecofriendly synthesis of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 90, n. 4, p. 1309–1324, 2011.

SHU, Q.; GAO, J.; NAWAZ, Z.; LIAO, Y.; WANG, D.; WANG, J. Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst. **Applied Energy**, v. 87, n. 8, p. 2589–2596, 2010.

SHUI, X.; CHUNG, D. D. L. High-strength high-surface-area porous carbon made from submicron-diameter carbon filaments. **Carbon**, v. 34, n. 6, p. 811–814, 1996.

SINHA, P.; DATAR, A.; JEONG, C.; DENG, X.; CHUNG, Y. G.; LIN, L.-C. Surface Area Determination of Porous Materials Using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) Method:

Limitations and Improvements. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, p. 20195–20209, 2019.

STATE-EASE, Inc. Design Expert Software Version 10.0.1, Minneapolis, USA. 2017.

SUZUKI, R. M.; ANDRADE, A. D.; SOUSA, J. C.; ROLLEMBERG, M. C. Preparation and characterization of activated carbon from rice bran. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 10, p. 1985–1991, 2007.

TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: An optimization study via Response Surface Methodology. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 3, p. 965–969, 2010.

UÇAR, S.; ERDEM, M.; TAY, T.; KARAGÖZ, S. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by  $ZnCl_2$  activation. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 21, p. 8890–8896, 2009.

ULLAH, Z.; BUSTAM, M. A.; MAN, Z. Biodiesel production from waste cooking oil by acidic ionic liquid as a catalyst. **Renewable Energy**, v. 77, p. 521–526, 2015.

VALÊNCIA, P. de M. A.; DA FROTA, C. A. Misturas areia-asfalto com fibra do açaí e resíduo da construção civil para a cidade de Manaus. **T&C Amazônia**, v. 21, p. 50 – 54, 2011.

WANG, J.; KASKEL, S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 45, p. 23710–23725, 2012.

WANG, L.; DONG, X.; JIANG, H.; LI, G.; ZHANG, M. Preparation of a novel carbon-based solid acid from cassava stillage residue and its use for the esterification of free fatty acids in waste cooking oil. **Bioresource Technology**, v. 158, p. 392–395, 2014.

YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 184–193, 2013.

YADAV, S. K.; SINGH, D. K.; SINHA, S. Chemical carbonization of papaya seed originated charcoals for sorption of Pb(II) from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 9–19, 2014.

YAMAGUCHI, K. K. de L.; PEREIRA, L. F. R.; LAMARÃO, C. V.; LIMA, E. S.; DA VEIGA-JUNIOR, V. F. Amazon acai: Chemistry and biological activities: A review. **Food Chemistry**, v. 179, p. 137–151, 2015.

YATISH, K. V.; LALITHAMBA, H. S.; SURESH, R.; ARUN, S. B.; KUMAR, P. V. Optimization of scum oil biodiesel production by using response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 667–672, 2016.

YOON, S.-H.; LIM, S.; SONG, Y.; OTA, Y.; QIAO, W.; TANAKA, A.; MOCHIDA, I. KOH activation of carbon nanofibers. **Carbon**, v. 42, n. 8-9, 1723–1729, 2004.

ZHOU, Y.; NIU, S., LI, J. Activity of the carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from bamboo in esterification of oleic acid with ethanol. **Energy Conversion and Management**, v. 114, p. 188–196, 2016.