

## **Avaliação das propriedades físico-químicas e do desempenho das três gerações de biodiesel através do processo de transesterificação: uma revisão**

**Evaluation of the physicochemical properties and the performance of the three generations of biodiesel through the transesterification process: a review**

**Evaluación de las propiedades fisicoquímicas y desempeño de las tres generaciones de biodiesel mediante el proceso de transesterificación: una revisión**

Recebido: 21/02/2022 | Revisado: 01/03/2022 | Aceito: 09/03/2022 | Publicado: 17/03/2022

### **Délis Cristina Palheta Cruz**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3961-3299>  
Universidade Federal do Pará, Brasil  
E-mail: [delispalhetac@gmail.com](mailto:delispalhetac@gmail.com)

### **Ian Felipe Guedes Castro**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9883-908X>  
Universidade Federal do Pará, Brasil  
E-mail: [ianfelipe003@gmail.com](mailto:ianfelipe003@gmail.com)

### **Rodrigo Luiz da Cruz Schwartz**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0197-7393>  
Universidade Federal do Pará, Brasil  
E-mail: [rshwartz93@gmail.com](mailto:rshwartz93@gmail.com)

### **Ana Luiza de Barros Souza Campos**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9330-4617>  
Universidade Federal do Pará, Brasil  
E-mail: [analu0751@gmail.com](mailto:analu0751@gmail.com)

### **Isabelle Cristina Cruz Pereira**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2537-8961>  
Universidade Federal do Pará, Brasil  
E-mail: [isabellecruz345@gmail.com](mailto:isabellecruz345@gmail.com)

### **Adria Evellin Godinho de Vilhena**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9372-4993>  
Universidade Federal do Pará, Brasil  
E-mail: [adriavilhena@gmail.com](mailto:adriavilhena@gmail.com)

### **Marlice Cruz Martelli**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8512-2706>  
Universidade Federal do Pará, Brasil  
E-mail: [martelli@ufpa.br](mailto:martelli@ufpa.br)

### **Resumo**

Com a busca de fontes alternativas para a produção de biocombustíveis, surge o biodiesel como substituto favorito para reduzir o uso de combustíveis fósseis. A produção do biodiesel é tão diversificada que foi categorizada em três gerações. A primeira engloba culturas alimentícias e não comestíveis, a segunda geração são os biodieseis originados de resíduos orgânicos e substratos residuais alimentares e a terceira geração é composta por microrganismos, como fungos leveduras, entre outros. O presente trabalho tem como objetivo apresentar uma revisão de literatura referente às propriedades físico-químicas dos biodieseis das três gerações, produzidos pelo processo de transesterificação. Com as informações coletadas constatou-se que as matérias-primas de cada geração apresentam características e composições diferentes. De forma geral, o processo de transesterificação apresentou eficiência de acordo com as porcentagens de conversão e por adequar os óleos em biocombustíveis de acordo com as especificações. Entre as três gerações, os óleos vegetais apresentaram melhor desempenho, exceto pelo biodiesel de mamona. Analisando a possível substituição do diesel, as melhores biomassas foram Portulaca (erva daninha), chapéu napoleão e Pinhão manso, pelas características de apresentarem baixa massa específica, viscosidade adequada para a aplicação, maior número de cetano, alto ponto de fulgor, baixa temperatura para o ponto de nuvem e elevada conversão. Ainda se caracterizam por serem não comestíveis, evitando a competitividade com setor alimentício. Os biodieseis de terceira geração não obtiveram bons desempenhos e algumas pesquisas de óleos de gordura residuais se mostraram muito promissoras.

**Palavras-chave:** Geração; Biodiesel; Propriedades físico-químicas.

### Abstract

With the search for alternative sources for the production of biofuels, biodiesel emerges as a favorite substitute to reduce the use of fossil fuels. Biodiesel production is so diverse that it has been categorized into three generations. The first includes food and non-edible crops, the second generation is biodiesel originated from organic residues and residual food substrates and the third generation is composed of microorganisms, such as yeast fungi, among others. The present work aims to present a literature review concerning the physicochemical properties of the three generations of biodiesel produced by the transesterification process. With the information collected, it was found that the raw materials of each generation have different characteristics and compositions. In general, the transesterification process showed efficiency according to the conversion percentages and by adapting the oils into biofuels according to the specifications. Among the three generations, vegetable oils showed better performance, except for castor oil biodiesel. Analyzing the possible replacement of diesel, the best biomasses were *Portulaca* (weed), *hat napoleão* and *Jatropha*, due to the characteristics of having low specific mass, adequate viscosity for the application, higher cetane number, high flash point, low temperature for the cloud point and high conversion. They are still characterized by being inedible, avoiding competitiveness with the food sector. Third-generation biodiesel did not perform well and some residual fat oil research has shown great promise.

**Keywords:** Generation; Biodiesel; Physicochemical properties.

### Resumen

Con la búsqueda de fuentes alternativas para la producción de biocombustibles, el biodiesel surge como un sustituto predilecto para reducir el uso de combustibles fósiles. La producción de biodiesel es tan diversa que se ha categorizado en tres generaciones. La primera incluye cultivos alimentarios y no comestibles, la segunda generación es biodiésel procedente de residuos orgánicos y sustratos alimentarios residuales y la tercera generación está compuesta por microorganismos, como levaduras, entre otros. El presente trabajo tiene como objetivo presentar una revisión bibliográfica acerca de las propiedades fisicoquímicas de las tres generaciones de biodiesel producido por el proceso de transesterificación. Con la información recopilada se encontró que las materias primas de cada generación tienen características y composiciones diferentes. En general, el proceso de transesterificación mostró eficiencia de acuerdo a los porcentajes de conversión y al adaptar los aceites a biocombustibles de acuerdo a las especificaciones. Entre las tres generaciones, los aceites vegetales mostraron mejor desempeño, excepto el biodiesel de aceite de ricino. Analizando la posible sustitución del diesel, las mejores biomásas fueron *Portulaca* (hierba), *hat napoleão* y *Jatropha*, debido a las características de tener baja masa específica, viscosidad adecuada para la aplicación, mayor número de cetano, alto punto de inflamación, baja temperatura para la nube punto y alta conversión. Se siguen caracterizando por no ser comestibles, evitando competir con el sector alimentario. El biodiésel de tercera generación no funcionó bien y algunas investigaciones sobre el aceite de grasa residual se han mostrado muy prometedoras.

**Palabras clave:** Generación; Biodiésel; Propiedades fisicoquímicas.

## 1. Introdução

As emissões de poluentes que afetam a vida humana, de animais e plantas no geral, depósitos limitados de combustíveis fósseis e a demanda crescente conforme o aumento populacional são fatores para a busca e pesquisa de fontes alternativas de combustíveis. O interesse da humanidade em criar uma cadeia produtiva baseada em fontes alternativas de combustíveis incentiva pesquisas com materiais com potencial energético, visando a complementação ou substituição do petróleo e seus derivados (Elfasakhany, 2020; Voloshin, *et al.*, 2016).

Segundo Liu *et al.* (2017) a geração de energia a partir de recursos renováveis corresponderia 80% do fornecimento global até 2040. Três áreas envolvem a biomassa no uso de energia, como combustão direta para fornecimento de calor e eletricidade, gaseificação voltado para a geração de gases combustíveis e, a conversão de resíduos para combustíveis líquidos sintéticos, como o biodiesel e o etanol (Yang, *et al.*, 2021). Entre os tipos de biocombustíveis, o biodiesel é um dos favoritos para substituição de combustíveis fósseis devido apresentar eficiência de combustão, efeitos lubrificantes, alto número de cetano, elevado ponto de fulgor e baixo teor de enxofre (Hajjari, *et al.*, 2017). Segundo Badawy, *et al.* (2021), o principal parâmetro para determinar o preço do biodiesel é o custo envolvido com a produção e, principalmente, o cultivo da matéria-prima que é cerca de 70-95% do custo total do produto.

De acordo com ponto de vista econômico, a diversificação de biomássas com potencial para produzir biodiesel torna-se uma vantagem. Se alguma matéria-prima apresenta um processo de produção mais oneroso, pode ser substituída por outra que apresente o mesmo potencial. Mas, há também a questão de melhorias relacionadas às propriedades físico-químicas e

como eles afetam a performance quando utilizadas em motores (Singh, *et al.*, 2019).

Diante desse cenário, o presente trabalho é baseado na revisão sistemática da literatura na plataforma *Science Direct* entre os anos de 2018 a 2021 comparando as propriedades físico-químicas após o processo de transesterificação das matérias-primas oleaginosas, como óleos vegetais, como as biomassas comestíveis e não comestíveis, de óleos de gorduras residuais (OGR) e de origem animal e de microrganismos, entre elas algas, fungos e bactérias. No total de 49 pesquisas foram selecionadas, comparadas, discutidas e avaliadas conforme a Sociedade Americana para Testes de Materiais (ASTM D6751-2) e os procedimentos e técnicas padrão da União Europeia (EN 14214), ademais analisado o desempenho na possível substituição em motores a diesel.

## 2. Metodologia

O presente estudo trata-se de uma revisão sistemática da literatura (RSL) baseada na abordagem de Galvão e Ricarte (2019), configurando uma modalidade de pesquisa construída em etapas. O desenvolvimento da revisão inicia-se com a delimitação da questão norteadora do trabalho, seguindo para a escolha da base de dados para a coleta do material e logo a estratégia de busca é elaborada com a definição de terminologias do assunto e seus respectivos operadores booleanos. Em ambas definições se observa a necessidade de buscar sinônimos e traduções para a língua inglesa. Por fim, a fase de seleção e sistematização do levantamento, em que incluirá critérios de seleção e exclusão e que podem englobar várias etapas, como a leitura de títulos, em um segundo momento, a leitura dos resumos e, posteriormente, a análise crítica geral do trabalho. Os autores ainda ressaltam a importância de representar em forma de fluxograma todo o processo da revisão.

Desse modo, o procedimento de levantamento realizou-se através da procura de informações sobre os biodieseis de primeira, segunda e terceira geração e a realização da comparação das propriedades físico-químicas entre os produtos. A busca foi realizada na plataforma de dados do ScienceDirect, adotando as terminologias para cada origem do biodiesel. Para estreitar os resultados foram adotados vários filtros envolvendo o período de publicação, *strings* de busca, como palavras-chaves e/ou expressões combinadas, que foram inseridas no campo de pesquisa avançada, como visto na Tabela 1.

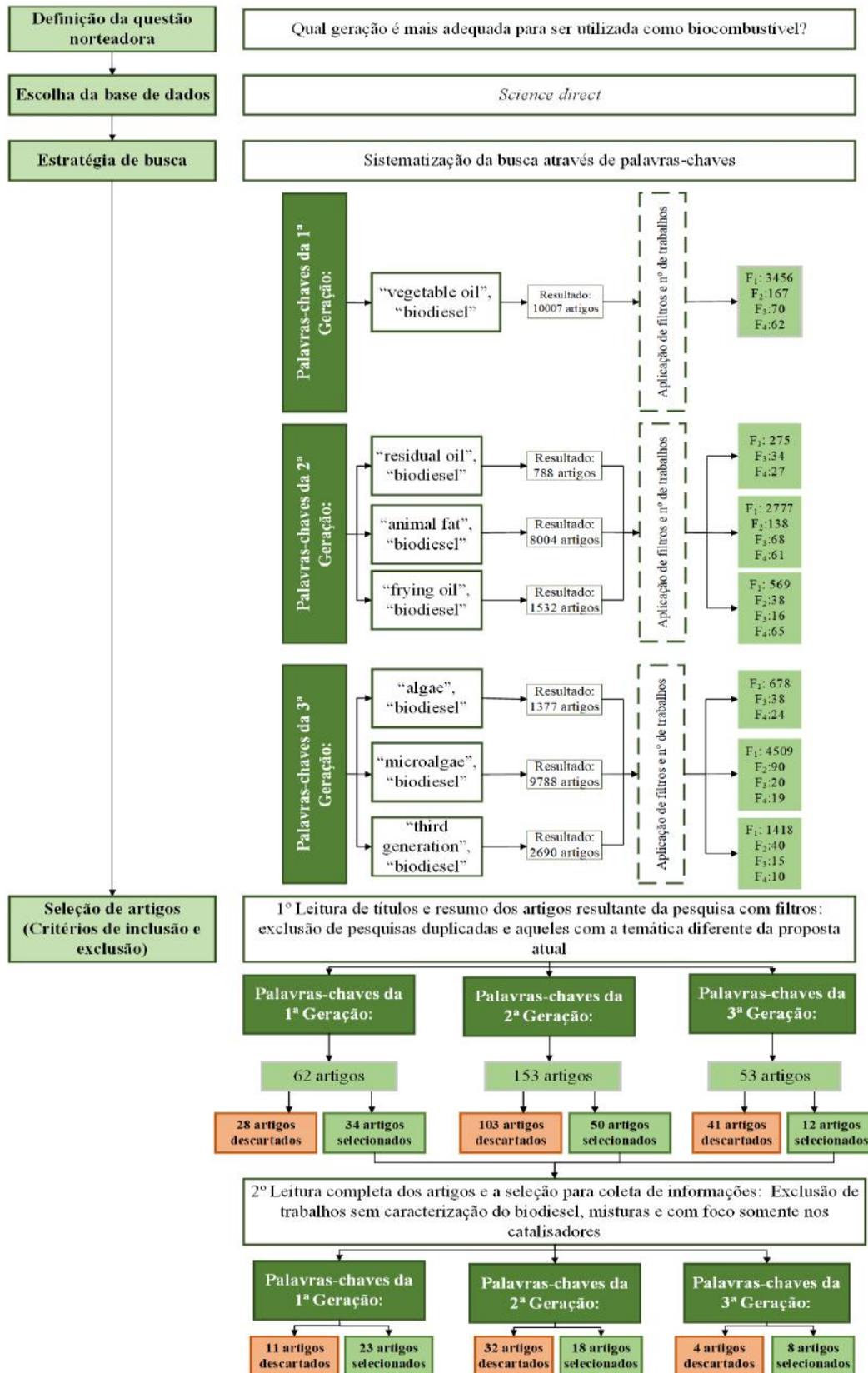
**Tabela 1** – Denominação dos filtros utilizados na pesquisa para a seleção de artigos

Filtros	Palavras-chaves na busca avançada
F <sub>1</sub>	Publicação entre 2018 a 2021
F <sub>2</sub>	“physicochemical properties”
F <sub>3</sub>	“transesterification”
F <sub>4</sub>	Seleção somente de artigos de pesquisa

Fonte: Autores (2022).

Com as expressões para a geração definida e a sistematização da pesquisa, nos artigos resultantes foram aplicados os critérios de inclusão e exclusão. A inclusão foi baseada em artigos internacionais com caracterização do biodiesel e a exclusão foi feita em artigos duplicados, não foram incluídos teses, dissertações ou revisões, trabalhos com as propriedades físico-químicas indisponíveis e com abordagem somente na avaliação de catalisadores. Após esta fase de triagem foi realizada a primeira leitura com os títulos do trabalho para descartar aqueles sem relevância para a revisão e depois a segunda leitura dos resumos, excluindo aqueles com propostas distintas desta busca e, finalmente, a efetivação da análise completa da pesquisa. A Figura 1 mostra o fluxograma da metodologia com as etapas da pesquisa

**Figura 1** – Fluxograma da metodologia em RSL.



Fonte: Autores (2022).

Ao final do levantamento e análise crítica, foram coletados 49 artigos com dados relevantes para a revisão. As informações foram dispostas na Tabela 2 para realização da comparação das propriedades do biodiesel e avaliação conforme as

especificações da norma para substituição de combustíveis fósseis.

### 3. Biodiesel

Combustíveis de biomassa líquida possuem mais vantagens como menor índice de poluição na sua queima e processamento, com matéria-prima renovável e diminuição da dependência de combustíveis fósseis, logo, atraem mais atenção. Nos últimos 15 anos, a produção do biodiesel elevou de 7,2 bilhões de litros para 41 bilhões de litros e estima-se que a emissão de CO<sub>2</sub> reduza acima de mil toneladas ao substituir 10% do óleo diesel pelo biodiesel (Barua, *et al.*, 2020; Menegazzo & Fonseca, 2019).

O biodiesel é composto por ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, bem como hidrocarbonetos e sua estrutura química é formada por diferentes moléculas. A maior participação de ésteres em sua composição são os metílicos, etílicos e propílicos, dependendo da natureza do álcool reagente (Wang, *et al.*, 2021).

A composição do biodiesel não apresenta derivados do petróleo, contudo, pode ser utilizado puro ou combinado com diesel mineral. Por apresentar características físico-químicas semelhantes ao diesel, biodegradável, seu manuseio e armazenamento é mais seguro e é menos poluente. Outras características favoráveis são: a alta composição de oxigênio na sua estrutura, maior número de cetano (CN), livre de enxofre e aromáticos, maior viscosidade, maior densidade e baixo calor latente de vaporização (Atmanli & Yilmaz, 2020).

Sua produção pode ser a partir de matérias-primas de origem animal ou vegetal, porém, após o seu tratamento é fundamental que o produto final apresente características padrões, tais como, a reação de conversão deve ser completa, com ausência total de ácidos graxos residuais, alta pureza e não conter traços de glicerina, de catalisador ou álcool excedente (Saengsawang, *et al.*, 2020).

### 4. Conversão da Biomassa em Biocombustível

O uso da biomassa como fonte de matéria-prima para a produção de biocombustível pode ocorrer por várias técnicas de conversão, como a queima direta, queima com cogeração, fermentação, hidrólise, gaseificação, biodigestão, liquefação, pirólise, transesterificação, entre outras, em que a reação química engloba a: transesterificação ou esterificação e, o craqueamento, que pode ser um processo termoquímico e que ambas as técnicas produzem o biodiesel, um combustível com relevante potencial energético difundido no mundo inteiro (Garcia, *et al.*, 2017; McNutt & Yang, 2017).

#### 4.1 Esterificação e transesterificação

A esterificação consiste na reação reversível entre ácidos carboxílicos e um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador e tendo como resultado éster e água. As aplicações da esterificação são voltadas para as indústrias alimentícias como flavorizantes e aromatizantes que conferem sabor e aroma aos produtos industrializados, como bolos, sorvetes, refrigerantes, doces, entre outros. É também aplicada na produção de biodiesel, na indústria farmacêutica, como a síntese de anti-inflamatórios e de emulsificantes (Dantas, *et al.*, 2016).

Com matérias graxas, gorduras vegetais e residuais possuem em sua composição ácidos graxos livres apresentando alta acidez. Nesta técnica há a reação entre triacilgliceróis (TAGs) com álcool de cadeias moleculares curtas, geralmente metanol, sob aquecimento em presença de catalisador básico ou ácido formando monoésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol como subproduto (Mathew, *et al.*, 2021), como mostrado na Figura 2.

**Figura 2** – Reação geral de transesterificação.



Fonte: Adaptado de Bendi, *et al.* (2021).

A reação de transesterificação ocorre em três etapas seguidas reversíveis, onde a primeira é a conversão do triglicerídeos em diglicerídeos, estes são transformados em monoglicerídeos e então em éster e glicerol. Nas etapas intermediárias apresentam maior velocidade comparadas com a formação do éster e glicerol, logo, recomenda-se a utilização de excesso de álcool para deslocar o equilíbrio da reação dos produtos para a formação dos produtos principais ((Dantas, *et al.*, 2016).

As reações de transesterificação e esterificação para a produção de biodiesel são influenciadas por diversos parâmetros, tais como, a temperatura, pH, razão óleo/álcool, tempo de reação, qualidade da matéria-prima, quantidade e tipo de catalisador e o tipo de álcool usado no processo. Compreender todos estes fatores são essenciais para a avaliação do custo final do biocombustível (Knowar, *et al.*, 2016).

Os catalisadores homogêneos são os mais utilizados na indústria do biodiesel, isso se deve ao fato de que possuem uma alta taxa de reação do processo catalisado por eles e podem ser ácidos ou básicos (Quintana-Gómez *et al.*, 2021). Segundo Mathew, *et al.* (2021) os catalisadores básicos são em média até 4000 vezes mais rápidos que os catalisadores ácidos na transesterificação, entretanto, a sua tendência a formar sabão na presença de ácidos graxos e água acaba sendo uma propriedade negativa para o processo. Além disso, diversas propriedades diferem os catalisadores homogêneos ácidos dos básicos e fazem com que o último seja majoritariamente mais usado na indústria. Shobana, *et al.* (2021) descreve que os catalisadores ácidos são relativamente sem custo e muito reativos quando comparados aos básicos, mas, a sua taxa de conversão baixa e riscos envolvidos no manuseamento do ácido é o que normalmente descarta esse tipo de catalisador em processos industriais (Qadeer, *et al.*, 2021).

As principais qualidades que beneficiam a produção de biodiesel do catalisador homogêneo básico, segundo Mohiddin, *et al.* (2021), envolvem baixo custo, menos corrosão em equipamentos no processo, maior velocidade na taxa de reação e menos energia necessária para a produção. Por outro lado, as limitações que esse tipo de catalisador incluem a geração de resíduos alcalinos, alta saponificação, dificuldade na recuperação do glicerol, entre outras (Costa, *et al.*, 2020).

Os principais benefícios para os catalisadores homogêneos ácidos, segundo Singh, *et al.* (2021), abrangem menos energia necessária no processo, esterificação e transesterificação ocorrem ao mesmo tempo, além de melhor ação em óleos com alta taxa de ácidos graxos. Todavia, o procedimento em altas temperaturas, altas taxas de corrosão em equipamentos e quantidade de glicerol no biodiesel são fatores limitantes para a utilização deste catalisador.

A utilização dos catalisadores heterogêneos atrai bastante atenção devido ao potencial de economia de produtos químicos e tempo. A separação entre o catalisador e o produto, graças a sua alta seletividade, é o que dá a esse procedimento facilidade na execução (Mohiddin, *et al.*, 2021). Os catalisadores heterogêneos utilizados na transesterificação podem ser tanto ácidos quanto básicos, dependendo principalmente da quantidade de ácidos graxos presente na matéria-prima utilizada (Shobana, *et al.*, 2021).

Segundo Fonseca, *et al.* (2019) os catalisadores heterogêneos podem ser reutilizados e isso faz com que possam ser usados tanto em sistemas contínuos quanto em batelada. Quando comparados com os catalisadores homogêneos geralmente os parâmetros de reação são maiores para o heterogêneo, entretanto, possuem menos sítios ativos, o que faz com que o rendimento de biodiesel seja menor (Osorio-González, *et al.*, 2020).

Dentre as vantagens de utilização dos catalisadores heterogêneos ácidos, destacam-se: a esterificação e a transesterificação acontecem ao mesmo tempo; podem ser utilizados quando o óleo possui alto teor de ácidos graxos; menor geração residual e reciclagem do catalisador sólido. Por outro lado, as principais desvantagens dos catalisadores ácidos são: necessidade de alta energia; custo alto do catalisador devido à dificuldade de síntese; tempo alto de reação e velocidade de reação mais lenta (Wang, *et al.*, 2021).

Se tratando dos catalisadores heterogêneo básicos, destacam-se diversas vantagens no processo, visto que necessitam de menos energia, são de fácil separação e assim como os catalisadores ácidos supracitados, possuem baixa produção de resíduo e fácil reciclagem (Singh, *et al.*, 2021). As principais limitações na utilização do catalisador básico estão na formação de sabão nos óleos com bastante ácidos graxos e quando em contato com o ar possui uma natureza tóxica (Gebremariam & Marchetti, 2018).

## 5. Parâmetros de Controle do Biodiesel

Devido às características físico-químicas do biodiesel ou dos ésteres etílicos/metílicos refletirem diretamente na qualidade biocombustível, em 2007 e a partir de um esforço coletivo conhecido como “A Força Tarefa Tripartite”, o qual contou com representantes do Brasil, dos Estados Unidos e da União Europeia, foi criado o documento “White Paper on Internationally Compatible Biofuel Standards”. A partir desta iniciativa, foi então possível aperfeiçoar e padronizar as técnicas de análise de qualidade dos biocombustíveis, o que também vêm facilitando o comércio deste produto (Ulberth-Buchgrabe, *et al.*, 2015; Souza, *et al.*, 2016).

No Brasil, o controle de qualidade do biodiesel é regulamentado pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), através da Resolução nº 45 de 25 de agosto de 2014, e segue os padrões nacionais da Organização Nacional de Normalização do Brasil (ABNT), assim como padrões internacionais da American Society for Testing and Materials (ASTM), International Organization for Standardization (ISO) e do Comité Europeu de Normalização (CEN). Nos Estados Unidos, a regulamentação ocorre com base nas normas ASTM D 6751-02 e ASTM PS 121-99, enquanto que a União Europeia adota a norma EN 14214, com exceção da Alemanha que segue a resolução DIN V 51606 (Martins, *et al.*, 2015; Souza *et al.*, 2016; Bawane, *et al.*, 2021).

## 6. Gerações de Biodiesel

O biodiesel pode ser produzido por diferentes matérias-primas, em geral as práticas agrícolas, como no Brasil, fazem parte da maior porcentagem e produção de biocombustível. Porém, dependendo do aspecto geográfico e social torna-se inviável a conversão de fontes vegetais, logo abre espaço para pesquisas interessantes sobre os óleos residuais de cozinha e restos de animais. Estudos recentes abordam microrganismos oleaginosos, incluindo fungos, bactérias, microalgas e leveduras, onde apresentam um potencial energético significativo (Mohiddin, *et al.*, 2021).

### 6.1 Culturas comestíveis e não comestíveis

As fontes vegetais são representantes desta categoria e sendo subdivididas em comestíveis e não comestíveis, tais matérias-primas dão origem ao Biodiesel de 1ª geração. O principal produto extraído é o óleo vegetal, também denominado de óleo bruto, em que é retirado através dos processos de extração e formado por lipídios. Estes são ésteres constituídos pela associação de três cadeias carbônicas longas de ácidos graxo e um glicerol originando triacilgliceróis. Estima-se que 96 a 98% de triacilgliceróis (TAGs) compõem esses óleos, com 2-4% de gorduras solúveis, como monoacilgliceróis (MAGs), diacilgliceróis (DAGs), ácidos graxos (AG), fosfolipídeos, esteróis, tocoferóis, compostos residuais da decomposição dos TAGs e pigmentos (Vieira, *et al.*, 2018).

Os óleos vegetais são principais produtos extraídos de sementes oleaginosas, polpa de alguns frutos e gérmen de cereais. As principais fontes comestíveis utilizadas são óleo de soja e de palma, mas há também os de girassol, milho, oliva, gergelim, cártamo, canola, coco e amendoim. Apesar das propriedades adequadas para a fabricação de biodiesel, a cultura necessita de grandes porções de terra causando desmatamento de florestas que são destinadas à plantação (Verma, *et al.*, 2016).

As matérias-primas não comestíveis são a mamona, jojoba, semente de quiabo, caroço de algodão, semente de borracha, tabaco, etc. Tais óleos possuem agentes nocivos ao consumo humano, logo, diminuem a competição com os alimentos e reduzem a dependência da utilização de sementes comestíveis, tornando-se uma excelente alternativa para produção de biodiesel, pois exigem menos terras agrícolas. Contudo, há um receio que suas plantações não sejam necessárias para atender a demanda de biocombustível (Jayakumar, *et al.*, 2017).

## 6.2 Óleos residuais e gordura animal

Diante do crescente aumento populacional, cada vez mais a competição por áreas cultiváveis e a produção agrícola para a alimentação limita o desenvolvimento dos biocombustíveis (Bastos, *et al.*, 2015). O biodiesel de primeira geração vai de encontro com os entraves supracitados, isso torna necessária a busca por diferentes maneiras de produção para o mesmo produto (Azad, *et al.*, 2015). Sendo assim, os biodieseis de 2ª geração surgem como uma alternativa sendo produzidos de matérias-primas não comestíveis, como óleo e gorduras residuais de origem animal ou vegetal (Bhuiya, *et al.*, 2016).

Nesse cenário, os segmentos industriais de alimentos e *fast food* surgem como uma alternativa pela produção de volumes de óleos de cozinha residual elevados. Durante o processo de cozimento, o óleo contém alto teor de ácido graxos livres derivado da mistura do óleo vegetal ou gordura animal do alimento, entre eles, hambúrguer, bacon ou carne cozida. Há também os miúdos de animais oriundos do processamento, como carcaças, pele, osso, tecido, sangue etc. A área pesqueira vem se destacando pela grande quantidade de subprodutos do processo de filetagem. Tais resíduos quando recuperados, transformam-se em gorduras ricas em ácidos graxos livres (AGL) saturados e apresentam alto poder calorífico, alto índice de cetano e alta estabilidade à oxidação (Jamil *et al.*, 2018; Adewale *et al.*, 2015).

## 6.3 Microrganismos oleaginosos

O biodiesel de terceira geração resolve ambos os problemas: terreno e comida, advindos da primeira e da segunda geração, isso é devido à utilização de algas, mais especificamente as microalgas, como matéria-prima para a produção (Chia, *et al.*, 2018). O uso da microalga para o biodiesel de 3ª geração possui enorme potencial e sua produção chega a ser 15-300 vezes maior que uma plantação tradicional em relação a área de cultivo (Hossain, *et al.*, 2019).

Os biocombustíveis derivados de microalgas ganharam destaque nos últimos anos devido ao seu crescimento rápido, elevada porcentagem de lipídios, resistência diante de condições adversas, não competição com alimentos e capacidade de absorver CO<sub>2</sub> atmosférico, além do maior rendimento sob a energia solar e resultando num produto com maior nível de saturação, tornando-o favorável à fabricação de biodiesel (López-Ferández *et al.*, 2021).

Vale ressaltar que as algas podem se desenvolver em terra e água, serem cultivadas em diversas condições, como em áreas não aráveis, oceanos, lagos, mares, com alta salinidade e regiões contaminadas, ou seja, apresenta alta adaptabilidade, como também, dispensa o uso de herbicidas e pesticidas, minimiza os problemas com terras e de recursos hídricos, particularmente fontes de água doce (Ryskamp, *et al.*, 2017).

Mas, a terceira geração de biodieseis engloba os microrganismos oleaginosos, como leveduras, bactérias e fungos com alta capacidade de acumular lipídios, rápido poder de crescimento, ausência de competição de matérias-primas utilizadas nos produtos alimentícios e pouco requisito para mão de obra. Entre os microrganismos mais conhecidos estão *Chorella vulgaris*, *Aspergillus awamori*, *Rhodospiridium toruloides*, *Saccharomyces cerevisiae*.

## 7. Resultados

Na Tabela 2 estão os biodieseis das três gerações, com as propriedades físico-químicas e os valores de referência da American Society for Testing and Materials (ASTM D6751-02) e da União Europeia (EN 14214).

**Tabela 2** – Propriedades físico-químicas dos biodieseis de 3 gerações e os padrões americanos e europeus.

Biodiesel	Massa específica (kg.m <sup>-3</sup> )	Viscosidade Cinemática (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Número de Cetano	Índice de Acidez (mgKOH.g <sup>-1</sup> )	Ponto de Fulgor (°C)	Ponto Nuvem (°C)	Conversão (%)	Referência
ASTM D6751	860-900	1,9-6 <sup>c</sup>	≥ 47	<0,5	>130	-3 a 15	-	
EN-14214	860-900 <sup>a</sup>	3,5-5,0 <sup>c</sup>	≥ 51	<0,5	>120	-3 a 12	-	
<b>iodieseis de 1º geração</b>								
Algodão	880 <sup>b</sup>	3,923 <sup>c</sup>	58	-	-	-	-	Li & Wang (2018)
Soja	880 <sup>b</sup>	4,24 <sup>c</sup>	50,6	-	-	-	-	Soto <i>et al.</i> (2018)
	886 <sup>a</sup>	4,54 <sup>c</sup>		0,28	130	-	98,08	Dai, <i>et al.</i> (2021)
Palma	874 <sup>b</sup>	4,38 <sup>c</sup>	58,3	-	-			Li & Wang (2018)
	870 <sup>b</sup>	3,16 <sup>c</sup>		0,42			99,15	Ning, <i>et al.</i> (2021)
Canola	880 <sup>b</sup>	4,29 <sup>c</sup>	53,9	0,48	146			Ismail, <i>et al.</i> , (2019)
Pinhão manso (Jatropha)	865 <sup>a</sup>	4,52 <sup>c</sup>			171	-4		Kumar, <i>et al.</i> (2021)
	882 <sup>a</sup>	4,42 <sup>c</sup>	58	0,37	178,5			Ismail, <i>et al.</i> (2019)
	883 <sup>a</sup>	4,84 <sup>c</sup>		0,49	162,33			Dugala, Goindi & Sharma (2020)
Girassol	888 <sup>a</sup>	8,88 <sup>c</sup>			178	-3	93	Abdelhady, <i>et al.</i> (2020)
Cânhamo	870 <sup>a</sup>	3,12		0,23	153		97	Gupta, Jalan & Rathody (2018)
Amendoim	893 <sup>a</sup>	4,38 <sup>c</sup>	51	0,18	159		95,49	Kumar & Purayil (2019)
Cártamo	872 <sup>a</sup>	4,58 <sup>c</sup>		0,27	186		92,90	Nogales-Delgado, Encinar and Cortés (2021)
Chapéu de napoleão	866,6 <sup>a</sup>	4,98 <sup>c</sup>		0,49	168	3	95	Sánchez-Arreola, <i>et al.</i> (2019)
Cereja azeda	881 <sup>a</sup>	5,02 <sup>c</sup>		0,48	158	5	91,9	Almasi, <i>et al.</i> (2021)
Linhaça	876 <sup>a</sup>	2,97 <sup>c</sup>	43	2,24	171	-4	98	Ahmad, <i>et al.</i> (2019)
Oliva	886 <sup>a</sup>	5,385 <sup>c</sup>			180	3	93,5	Dehghan, Golmakani & Hosseini (2019)
Portulaca (erva daninha)	878 <sup>a</sup>	4,91	62,3	0,41	163	3	97,8	Hoseini, Najafiy & Sadeghi (2019)
Maçã estrela africana	860 <sup>a</sup>	3,5 <sup>c</sup>	60	0,1	158		99,2	Kasirajan (2021)
Rícino	919 <sup>b</sup>	17,22 <sup>c</sup>			194,15	-12		Kumar, <i>et al.</i> (2021)
	878 <sup>a</sup>	10,59 <sup>c</sup>		0,52	202			Paul, <i>et al.</i> (2021)
	915 <sup>a</sup>	11,2 <sup>c</sup>	58	0,312	168		96,5	Du, <i>et al.</i> (2019)
Macaúba	867,1 <sup>a</sup>	3,5 <sup>c</sup>		15,8			98	Dos Santos, <i>et al.</i> (2020)
Pequi	882,9 <sup>a</sup>	4,1 <sup>c</sup>		0,28			95	Dos Santos, <i>et al.</i> (2020)
Semente de borracha	883 <sup>a</sup>	3,81 <sup>c</sup>	49,9	0,4	131	2,5		Paul, <i>et al.</i> (2021)

Mahua	870 <sup>a</sup>	4,20 <sup>c</sup>		0,54	195,33	5,33	89	Dugala, Goindi & Sharma (2020)
Laranjeira	900 <sup>a</sup>	3,79 <sup>c</sup>		0,11	190	-2	76,93	Veronica, <i>et al.</i> (2019)
Damasco	855 <sup>b</sup>	4,26 <sup>c</sup>	50,45	0,25	105	-4	95,8	Anwar, Rasul & Ashwath (2019)
<b>Biodieséis de 2º geração</b>								
Óleo de cozinha residual	754	4,51 <sup>c</sup>		0,3	180			Paul, <i>et al.</i> (2021)
	860	5,03 <sup>c</sup>	46,6	0,14	183		82	Tayari, Abedi & Rahi (2020)
	880 <sup>a</sup>	4,8 <sup>b</sup>	59	0,35	140	0	98	Asl, Tahvildari & Bigdeli (2020)
	830 <sup>a</sup>	3,92 <sup>c</sup>	49,34	0,39	133	-1,57	89,19	Nazir, <i>et al.</i> (2021)
	857 <sup>a</sup>	2,94 <sup>c</sup>	49	0,56	130		90,7	Olubunmi, <i>et al.</i> (2020)
	890 <sup>a</sup>	4,15 <sup>c</sup>		0,46			93,10	Gupta & Rathod (2018)
Óleo residual de fritura	860 <sup>a</sup>	4,68 <sup>c</sup>		0,42	169	-4	93,27	Rahmann, <i>et al.</i> (2021)
	887 <sup>a</sup>	4,92 <sup>c</sup>		0,52	164	11	93,17	Yusuff, <i>et al.</i> (2021)
Óleos de resíduos de residência	876 <sup>a</sup>	4,0 <sup>c</sup>		0,380	50,7		90,10	Filho, <i>et al.</i> (2018)
Óleos de resíduos de restaurante	875,67 <sup>a</sup>	3,91 <sup>c</sup>	57,76		81,67		86,89	Carmona-Cabello, <i>et al.</i> (2018)
	887 <sup>a</sup>	4,84 <sup>c</sup>	58,44		164,33		83,99	Carmona-Cabello, <i>et al.</i> (2018)
	874 <sup>a</sup>	4,44 <sup>c</sup>	53,97		91,31		87,92	Carmona-Cabello, <i>et al.</i> (2018)
Óleo residual de palma	860 <sup>a</sup>	4,82	58,60				92	Zulqarnain, <i>et al.</i> (2021)
Óleo residual de algodão	880 <sup>a</sup>	4,3 <sup>c</sup>			152	8	97,76	Sharma, Kodgire & Kachhwah (2020)
Óleo de resíduo de sebo	900 <sup>a</sup>	22 <sup>c</sup>	35	0,053	190	-120	65	Hariprasath, <i>et al.</i> (2019)
Óleo puro de ovelha	875 <sup>a</sup>	4,5 <sup>c</sup>	61		192		90	Gad, <i>et al.</i> (2021)
Óleo de galinha	907	4,7	62	0,6	172		94,7	Kirukaran & Selvan (2021)
Óleo de peixe sardinha	859,6 <sup>a</sup>	4,59 <sup>c</sup>		0,05	145	7	96,57	Kumara, <i>et al.</i> (2019)
Óleo de bicho de seda	860 <sup>a</sup>	4,4 <sup>c</sup>	57		162		98,3	Vinayagam, <i>et al.</i> (2021)
Óleo de bicho de farinha	840 <sup>a</sup>	2,03 <sup>c</sup>		0,03	140	16,8	96,68	Siow, <i>et al.</i> (2021)
<i>Macrotermes nigeriensis</i> (inseto)	841 <sup>a</sup>	2,32 <sup>c</sup>	41,8		125	0	96,58	Kalu-Uka, <i>et al.</i> (2021)
<b>Biodieséis de 3º geração</b>								
<i>Chlorella vulgaris</i> (microalga)	860 <sup>b</sup>	3,7	51,4	0,4	124		86,1	Tayari, Abedi & Rahi (2020)
		3,90 <sup>c</sup>	53,9				98	Malekghasemi, <i>et al.</i> (2021)
<i>Chlorella pyrenoidosa</i> (microalga)	890 <sup>a</sup>	3,98 <sup>c</sup>	47	0,37				Jesus, <i>et al.</i> (2019)
	850 <sup>a</sup>	1,33 <sup>c</sup>	32,39	0,83	92		93,44	Ahmad, <i>et al.</i> (2020)
<i>Stoechospermum marginatum</i> (alga)	830 <sup>a</sup>	4,84 <sup>c</sup>	63		128		72,16	Karthikeyan, <i>et al.</i> (2020)
<i>Mucor circinelloides</i> (fungo)	889 <sup>a</sup>	6,9 <sup>c</sup>	56			13,48	95	Reis, <i>et al.</i> (2020)
	878 <sup>a</sup>	4,45 <sup>c</sup>	48			8,4		Carvalho, <i>et al.</i> (2018)
<i>Mucor circinelloides</i> ZSKP (fungo)	879 <sup>a</sup>	4,3 <sup>c</sup>	56	0,02	130		94	Ziniga, <i>et al.</i> (2018)
<i>Chlorella minutissima</i> (microalga)		4,5 <sup>c</sup>	65,5			25,1	98	Loures, <i>et al.</i> (2018)
<i>Bacillus amyloliquefaciens</i> (bactéria)	890 <sup>a</sup>	2,16					70	Kanakdande, Khobragade & Mane (2021)

<sup>a</sup> Conduzido a 15 °C. <sup>b</sup> Conduzido a 20 °C. <sup>c</sup> Conduzido a 40 °C. Fonte: Autores (2022).

## 8. Discussão

Ao observar os resultados da caracterização de biodiesel é possível reconhecer a variação de valores nas propriedades em diferentes matérias-primas. Dessa forma, cada geração será avaliada e posteriormente uma análise comparativa entre os biodieseis para utilização em motores à diesel.

### 8.1 Análise das características físico-químicas dos biodieseis

Nesta etapa, avalia-se os valores discordantes da norma e a influência da composição química nas propriedades-físicas dos biodieseis de cada matéria-prima.

#### 8.1.1 Massa específica

Observa-se que o levantamento dos biocombustíveis oriundo de óleos de matérias-primas comestíveis e não comestíveis se adequaram ao indicado pela norma americana e europeia para a massa específica apresentando um padrão variando de 850 a 900 kg.m<sup>-3</sup>. Enquanto os biodieseis de segunda geração, algumas biomassas revelaram valores inferiores e superiores ao de referência, enquanto que aos produtos obtidos por microrganismos, apenas um se revelou fora do valor indicado.

As referências encontradas da primeira geração que apresentaram valores discordantes da norma referente a massa específica foram a dos autores Anwar et al. (2019), no qual utilizou o damasco e apresentou o menor valor correspondente a 855 kg.m<sup>-3</sup> e por outro lado o biodiesel de óleo de rícino indica os resultados mais elevados com 919 e 915 kg.m<sup>-3</sup>. De acordo com Folayan, et al. (2019) a densidade do produto aumenta conforme a diminuição do comprimento da cadeia e o aumento de ligações duplas presentes. Diante da informação, os resultados são coerentes com o perfil de ácidos graxos do biodiesel de damasco que apresenta predominância de ácido oleico (18:1), enquanto que o de biodiesel de óleo de rícino é composto por ácido ricinoleico (C18:1-OH) (Keera et al., 2018).

Entre os biodieseis de segunda geração, as massas específicas que não se adequaram ao padrão foram as pesquisas de Paul, et al. (2021) com 754 kg.m<sup>-3</sup> para óleo de cozinha residual, em Kirukaran e Selvan (2021) com 907 kg.m<sup>-3</sup> para óleo de galinha, Kumara, et al. (2019) resultando em 859,6 kg.m<sup>-3</sup> para óleo de sardinha, em Siow, et al. (2021) utilizando óleo de bicho de farinha medindo 840 kg.m<sup>-3</sup> e para Kalu-Uka, et al. (2021) empregando o inseto em sua produção e atingindo valor de 841 kg.m<sup>-3</sup>.

Analisando o perfil de ácidos graxos de cada biodiesel produzido com resíduos, observamos um aumento da massa específica conforme a presença de ligações duplas. Na pesquisa de Paul, et al. (2021) com óleo residual observa-se a presença de ácido linoleico (C18:2) e ácido oleico (C18:1), juntos somam 63%. Com relação ao do bicho de farinha (besouro) em sua composição há 46,90% de éster metílico de ácido graxo (FAME) insaturado. Em Kalu-Uka, et al. (2021) há 51,97% de ácidos monoinsaturados. Já para óleo de sardinha há 47% de compostos insaturados, com predominância de ácido eicosapentaenóico (C20:5). Os autores Kirukaran e Selvan (2021) não apresentaram um perfil de ácidos graxos para óleo de galinha, porém, em da Silva Oliveira et al. (2021) e dos Silva Castro e Baranão (2019) apontam para maior porcentagem de ácido oleico e insaturações.

Entre as referências encontradas nos biodieseis de terceira geração, os trabalhos com a microalga *C. pyrenoidosa* e *S. marginatum*, com 850 e 830 kg.m<sup>-3</sup>. Onde em Ahmad, et al. (2020) o valor inferior é devido a maior porcentagem de FAME insaturados correspondente a 87,5%, porém, não atingiu a densidade determinada. Tal fato pode ser resultante do tamanho da cadeia. Em Karthikeyan, et al. (2020) não há uma caracterização quanto a sua composição, porém segundo Venkatesalu, et al. (2012) há predominância de compostos monoinsaturados.

### 8.1.2 Viscosidade

Ao analisar a viscosidade é necessário observar que as referências adotadas apresentam valores distintos, onde o padrão americano varia de 1,9 a 6 mm<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup> e o europeu estabelece um intervalo de 3,5 a 5 mm<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup>. Essa propriedade é diretamente proporcional ao tamanho da cadeia e saturação, onde a presença de ligações duplas pode ter influência devido a *trans* apresentar maior viscosidade (da Silva Castro & Barañano, 2019)

O levantamento de dados referente aos óleos vegetais apontou alguns valores fora do padrão, uns com pouca diferença e outros apresentando um resultado bem destoante da norma, entre eles, o óleo de mamona, que na tabela apresentou o maior valor entre os biodieseis de óleos vegetais correspondente a 17,22 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, assim como outros autores Paul, *et al.*, (2021) e Du, *et al.*, (2019) obtiveram viscosidades de 10,59 e 11,2 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, respectivamente. Segundo Constantino, *et al.* (2019) o óleo de ricino é constituído por 90% de ácido ricinoleico que apresenta em sua estrutura ligação dupla no carbono 1 e uma hidroxila localizada no carbono 12, sendo uma conformação incomum com elevada ligações de hidrogênio e conseqüentemente o aumento da viscosidade do óleo. Este biodiesel encontra-se fora de ambos padrões adotados. Em contrapartida, a linhaça como matéria-prima do biodiesel resultou a menor viscosidade com 2,97 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. O resultado obtido está em concordância apenas com a norma americana. Contudo, estudos apontam que o óleo de linhaça é rico em ácido graxo linolênico (C18:3) que lhe proporciona na uma viscosidade maior, logo, podemos supor que a transesterificação reduziu consideravelmente a viscosidade do óleo puro (Veinblat, *et al.*, 2018).

O biodiesel de girassol revelou uma viscosidade elevada com 8,88 mm<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup>, um valor fora do intervalo proposto pela norma. Outros autores obtiveram viscosidades menores como em Saydut, *et al.* (2016) com 4,04 mm<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup> e Naureen, *et al.* (2015) com 5,321 mm<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup>. Coradi *et al* (2018) ressalta que os grãos de girassol são colhidos com alto teor de água e são armazenados podendo causar alguns efeitos negativos, que por sua vez influencia na qualidade do óleo extraído.

Com relação aos biodieseis originados de resíduos, a maioria apresentou viscosidades que atenderam as especificações americanas e européias, com exceção de biodiesel de sebo (22 mm<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup>). Segundo Vargas-Ibáñez, *et al.* (2020) o biodiesel de gordura animal apresenta uma elevada concentração de ésteres graxos saturados, influenciando na viscosidade.

Analisando conforme a norma de ASTM, os produtos de bicho de farinha, *Macrotermes nigeriensis* um gênero de cupim, e *Bacillus amyloliquefaciens* resultaram em uma viscosidade baixa de 2,03, 2,32 e 2,16 mm<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup>. Isso ocorre pela porcentagem de insaturações, cerca de 46,90% presente no óleo do Mealworm (*Tenebrio molitor*), assim como para o cupim e o autor que utiliza a bactéria relata a maior proporção de ácidos alfa linoleico no biodiesel.

Avaliando a viscosidade dos biodieseis de terceira geração os valores de *Mucor circinelloides* URM 4182 com 6,9 mm<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup> e microalga *Chlorella pyrenoidosa* obteve o resultado de 1,33 mm<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup>, não se adequam em ambas normas citadas. Em Reis, *et al.* (2020) o fungo utilizado apresenta em seu perfil uma cadeia mais longa, enquanto que a microalga apresenta apenas 13% de compostos saturados.

### 8.1.3 Número de cetano

Observa-se que as duas normas, apresentam valores próximos. Para norma ASTM ( $\geq 47$ ) a maioria encontra-se na faixa aceitável, com exceção dos FAME da linhaça, óleo de cozinha residual, sebo, *M. nigeriensis* e *C. pyrenoidosa*, com número de cetano de 43, 46,6, 35, 41,8 e 32,39, respectivamente. Tal propriedade é inversamente proporcional ao número de insaturações presentes no produto, logo, como o sebo apresenta 60% de ácidos saturados e 40% de insaturados, resulta em um valor mais elevado quando comparado em (Silva, *et al.*, 2015). Já em Ahmad, *et al.*, (2020) o perfil de ácidos graxos do biodiesel da *C. pyrenoidosa* mostra predominância de ácidos insaturados e a presença de metil nervonato (C24) e ácido docosahexanóico (C22).

Enquanto para norma europeia ( $\geq 51$ ), as diferenças com padrão são tênues, na qual a soja indica o valor de 50,6, o damasco com 50,45, e semente de borracha com 49,9, para *C. pyrenoidosa* obtendo 47 e *M. circinelloides* URM 4182 alcançando número de cetano igual a 48.

#### 8.1.4 Índice de acidez

Segundo Reis, *et al.* (2015), o índice de acidez se reduz com o aumento da massa molar média dos ácidos graxos. Quando o biodiesel apresenta um índice elevado, significa a ocorrência de quebras das cadeias lipídicas, nas quais origina os ácidos graxos, além das características físico-químicas se relacionarem com insaturações e comprimento das cadeias.

Os biodieseis a partir de óleos vegetais com elevado índice de acidez (IA) foram de linhaça, indicando o valor de 2,24 mgKOH.g<sup>-1</sup>. Em Ahmad, *et al.* (2019) o teor de ácidos graxos livres (FFA) corresponde a 1,45%, em que este teor pode afetar o índice de acidez. O FAME de macaúba obteve IA de 15,8 mg. KOH.g<sup>-1</sup>. Nos estudos de Souza, *et al.* (2016) com macaúba alcançou o índice de 6,58 mg. KOH.g<sup>-1</sup> após a transesterificação e estes pesquisadores explicam que o óleo *in natura* já apresenta alto teor de FFA resultante do seu armazenamento por um longo período. Os autores Rovere *et al.* (2020) observaram que a neutralização de óleos sem qualquer tratamento e com má qualidade de conservação podem elevar o índice de acidez no produto final.

Para os óleos e gorduras residuais (OGRs) os valores de IA apresentaram pequenas diferenças com os índices da norma. Entre eles, a pesquisa de Olubunmi, *et al.* (2020) e Yusuff, *et al.* (2021) com 0,56 e 0,52 mg. KOH<sup>-1</sup>, ambos para óleos residuais. Segundo Cavalcanti e Cavalcanti (2019), os resíduos de atividades gastronômicas apresentam alto teor de FFA e recomenda-se a análise preliminar dos óleos, um pré-tratamento e, caso necessário, uma mistura com outros OGRs.

Outros biodieseis que não atenderam a especificações por ligeiras diferenças está o de rícino, mahua, óleo de galinha e *C. pyrenoidosa*.

#### 8.1.5 Ponto de inflamação e ponto nuvem

Analisando de modo geral, os biodieseis produzidos por diferentes biomassas atenderam a norma especificada tanto para o ponto de inflamação e quanto para o ponto nuvem, nos quais tem grande importância na substituição ou complementação do diesel. Poucos valores se mostraram discordantes aos padrões, apenas na pesquisa de Anwar, Rasul & Ashwath (2019) com damasco indicando ponto de fulgor de 50,7 °C, como esta propriedade se relaciona com compostos voláteis, pode-se pressupor a presença de substâncias com alta volatilidade. O mesmo comportamento é visto na biomassa de terceira geração, *C. pyrenoidosa* (microalga) com 92° C e em *S. marginatum* (alga) com 128 °C, discordante apenas do padrão ASTM.

Ainda sobre o ponto de inflamação é válido ressaltar o maior valor de todas as matérias-primas, o biodiesel derivado do óleo de rícino, com 202 °C. Segundo Kumar, *et al.* (2021) o ponto de fulgor do óleo de mamona puro corresponde a 227 °C, ou seja, o processo de transesterificação o reduziu ligeiramente. Os autores ainda ressaltam que também é consequência do teor de enxofre insignificante no biodiesel, que resulta em maiores temperaturas de inflamação.

Quanto ao ponto nuvem, os valores discordantes foram para pinhão manso, linhaça, damasco e óleo de cozinha residual com a temperatura de -4 °C para todos. Porém, os resultados que se mostraram mais distintos de ambas as normas são os biodieseis de *Mucor circinelloides* URM 4182, bicho de farinha e *C. minutissima* apresentando valores de 13,48 °C, 16,8 °C e 25,1 °C.

Segundo Folayan, *et al.* (2019) o ponto nuvem (CP - *Cloud Point*) apresentará uma temperatura mais alta em FAME saturados e em maiores cadeias, em que a presença de ramificações diminuirá o seu valor. Ao analisar os resultados do perfil de ácido graxos das três matérias-primas, observa-se que o bicho de farinha apresenta 19,54%, 30,37% e 25,07% de ácido

palmítico (C16:0), oleico (C18:1n-9) e linoleico (C18:2), respectivamente. Ou seja, a presença de insaturações reduziu o CP. Já para o fungo estudado por Reis, *et al.* (2020) há predominância de ácido graxos saturados, cerca de 53% e com cadeia mais longa, logo, é coerente o maior ponto nuvem. A *C. minutissima* é constituída por 57% de ácido palmítico (C16:0).

### 8.1.6 Conversão

O processo de conversão é influenciado pelo tipo de transesterificação utilizada, assim como as condições operacionais como temperatura, razão molar de álcool e óleo, tempo de reação e concentração do catalisador. A maioria dos rendimentos obtidos pelo levantamento das pesquisas variaram de 80 a 99%, em que a menor porcentagem corresponde a 65% utilizando o sebo de origem animal. Em Hariprasath, *et al.* (2019) utilizaram dois tipos de catalisadores, no qual, um não alcança um rendimento satisfatório e apresentou um biodiesel com maior teor de ácidos graxos livres, e isto para catalisadores alcalinos podem favorecer a saponificação com conseqüente redução na eficiência da produção. A maior conversão foi de 99,2% com a maçã estrela africana. Outras conversões alcançaram apenas 72% e 76% para biodiesel de laranja e *S. marginatum*.

## 8.2 Análise das características físico-químicas dos biodieseis em motor a diesel

Nesta etapa, avalia-se os como as propriedades físico-químicas podem afetar o desempenho quando substituídas em motores a diesel.

### 8.2.1 Massa específica

A massa específica é um parâmetro que merece atenção ao se analisar biodieseis. O conhecimento da densidade do biocombustível auxilia na compreensão do comportamento do fluido em sistemas de injeção e combustão. A propriedade também permite estimar a quantidade de combustível no sistema de injeção para garantir a combustão exata. A variação dos valores afeta diretamente a potência de saída do motor e consumo de biocombustível (Singh, *et al.*, 2019; Prieto, *et al.*, 2015).

Em sistemas de combustão interna, quanto mais alta a densidade do combustível, melhor e mais seguro e, ainda servirá para compensar menores valores calóricos, como o calor de combustão (Samuel, *et al.*, 2016). Mas em Rezende, *et al.* (2021) relatam que este comportamento somente é válido para misturas de diesel e biodiesel em 20%.

Cavalcante, *et al.* (2015) relatam que valores altos de densidade geram uma grande quantidade de material particulado e monóxido de carbono. Entre os biodieseis que se caracterizam pela elevada massa específica foram os derivados de óleos de rícino e de galinha. Por outro lado, densidades baixas influenciam o menor consumo de combustível e menor emissão de particulados e CO<sub>2</sub>, sendo melhores na questão de gerar menos poluentes (Kalu-Uka, *et al.*, 2021). No geral, os biodieseis de segunda geração apresentaram valores abaixo da norma, entre eles os óleos residuais de cozinha, óleo de bicho de farinha e de cupim. Somente os biocombustíveis de *C. pyrenoidosa* e *S. Marginatum*.

### 8.2.2 Viscosidade cinemática

De acordo com Elias, *et al.* (2019), a viscosidade cinemática está diretamente ligada ao processo de atomização, na qual apresenta um subproduto chamado tamanho da gota. Em valores mais altos que o parâmetro de referência, criam-se gotas maiores na injeção do combustível. Logo, o processo terá má atomização durante a pulverizando, aumentando a probabilidade de depósitos de fuligem na câmara de combustão do motor e em suas partes, podendo causar desgaste de energia e contaminação do óleo. Desse modo, os biodieseis de óleo de rícino e sebo são inviáveis para utilização de 100% em motores a diesel, sendo necessário o uso de *blends* com outras matérias-primas, assim como os biocombustíveis originados de *Mucor circinelloides* URM 4182.

Já em viscosidade baixa, a atomização gera o tamanho da gota menor, que resulta na facilidade de atomização do biodiesel quando inserido em motor a diesel, inviabilizando o uso de biodiesel originado de *C. Pyrenoidosa* (Folayan, *et al.*, 2019).

### 8.2.3 Número de cetano (NC)

O número de cetano é tido como uma das principais propriedades de um biodiesel, pois é um indicador de qualidade do combustível e impacta diretamente no desempenho de motores. Quando um combustível apresenta um número baixo de cetano, dar a ignição no motor, em temperatura baixas, provoca uma combustão irregular e barulhenta, além de aumentar a emissão de hidrocarbonetos. Sendo o caso dos biodieseis de linhaça, óleo de cozinha residual, sebo, *M. nigeriensis* e *C. pyrenoidosa*.

De modo geral, os biodieseis de primeira geração apresentaram maiores índices de cetano, com destaque para erva daninha obtendo 62,3. Para um alto valor de NC ocasiona uma ignição mais rápida, porém, também resultando em uma combustão incompleta e maior fluxo de fumaça no escape do motor (Yatish, *et al.*, 2016; Bemani, *et al.*, 2020).

### 8.2.4 Índice de acidez (IA)

De acordo com Yatish, *et al.* (2016), a determinação do índice de acidez de um determinado biodiesel é de extrema importância, pois é possível inferir se o biocombustível pode sofrer oxidações após armazenamentos a longo prazo. O número de acidez implica na corrosão de canal que leva o biodiesel ao motor. Os biodieseis de linhaça e macaúba não atenderam as especificações, deste modo sua aplicação direta em motores a diesel não é aconselhável.

### 8.2.5 Ponto de inflamação ou de fulgor (PF)

Segundo Ranucci, *et al.* (2018), o ponto de fulgor (ou flash point) é a menor temperatura a que o combustível deve ser submetido de modo que seja o suficiente para produzir vapor e formar uma mistura com o ar, que quando inflamado irá causar combustão. Além disso, a partir da análise desta especificação é possível indicar as precauções a serem tomadas durante o manuseio, transporte, armazenamento e utilização do produto.

As pesquisas utilizando damasco indicam PF de 50,7 °C, com a microalga *C. pyrenoidosa* atinge 92° C e em *S. marginatum* (alga) com 128 °C. Nessa ordem, apresenta-se o risco de utilização dos biodieseis que não se enquadram no padrão, portanto, o transporte e armazenamento é inviável. Vale ressaltar que os biocombustíveis de 3ª geração apresentam menor ponto de fulgor em comparação aos demais.

### 8.2.6 Ponto nuvem (CP)

Caracteriza-se por ser uma propriedade de fluxo frio, na qual consiste na temperatura de formação de estruturas cerosas e torna-se possível a visualização dos cristais. Tal aglomeração causa o entupimento de filtros e linhas de combustíveis, conseqüentemente causando problemas nos motores (Folayan, *et al.*, 2019).

Os biodieseis de *Mucor circinelloides* URM 4182, bicho de farinha e *C. minutissima* apresentam valores de 13,48 °C, 16,8 °C e 25,1 °C. Ou seja, ao atingir as temperaturas correspondentes causarão a formação dos cristais. Portanto, não é viável a utilização de tais biocombustíveis em regiões com clima frios.

## 9. Considerações Finais

Com o levantamento de informações sobre as matérias-primas dos biodieseis, revelam-se diversas alternativas renováveis e sustentáveis. Apesar de categorizar as biomassas é necessário compreender que algumas oleaginosas

apresentaram particularidades, na qual atribuiu-se alguma mudança em sua propriedade física. Mas, observou-se que a composição de ácidos graxos também determina as características do FAME.

De modo geral, observou-se a vasta aplicabilidade da transesterificação e com boas porcentagens de conversão. Sabendo aplicar cada tipo para diferentes gerações, é possível obter um biodiesel com qualidade. A maioria das pesquisas apresentaram valores de acordo com as normas americanas e européias. Os biodieseis que se destacaram foram aqueles com maiores teores de ácidos graxos monoinsaturados, presença reduzida de poli-insaturados e de saturações. Analisando as influências da densidade, o mais indicado seria aqueles com valores um pouco abaixo do parâmetro, para menor emissão de poluentes. De forma geral, a maioria das matérias-primas dos óleos vegetais mostraram valores próximos aos dos parâmetros das normas, com exceção do FAME de mamona que obteve resultados desfavoráveis. As biomassas mais indicadas são a Portulaca (erva daninha), chapéu napoleão e pinhão manso, em que apresentaram baixa massa específica, viscosidade adequada, maior número de cetano, alto ponto de fulgor e baixa temperatura para o ponto de nuvem, além da alta conversão. Ainda se caracterizaram por serem não comestíveis, evitando a competitividade com setor alimentício.

Por outro lado, os biodieseis de terceira geração, apresentados na revisão, não obtiveram um bom desempenho. Tais biodieseis necessitariam de misturas ou aditivos para sua aplicação, além de redução de preço, portanto, não sendo economicamente viável. Vale ressaltar que algumas pesquisas sobre OGRs se mostraram promissoras, como de Zulqarnain, *et al.* (2020), Tayari *et al.* (2020) e Asl *et al.* (2020).

A investigação sobre a viabilidade econômica de cada geração através de diferentes tipos de transesterificação, principalmente nas técnicas mais recente como a supercrítica e a enzimática representaria uma alternativa para trabalhos futuros.

## Referências

- Abdelhady, H. H., Elazab, H. A., Ewais, E. M., Saber, M., & El-Deab, M. S. (2020). Efficient catalytic production of biodiesel using nano-sized sugar beet agro-industrial waste. *Fuel*, *261*, 116481. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116481>
- Adewale, P., Dumont, M. J., & Ngadi, M. (2015). Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *45*, 574-588. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.039>.
- Ahmad, S., Chaudhary, S., Pathak, V. V., Kothari, R., & Tyagi, V. V. (2020). Optimization of direct transesterification of *Chlorella pyrenoidosa* catalyzed by waste egg shell based heterogenous nano-CaO catalyst. *Renewable Energy*, *160*, 86-97. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.06.010>.
- Ahmad, T., Danish, M., Kale, P., Geremew, B., Adeboju, S. B., Nizami, M., & Ayoub, M. (2019). Optimization of process variables for biodiesel production by transesterification of flaxseed oil and produced biodiesel characterizations. *Renewable Energy*, *139*, 1272-1280. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.036>.
- Almasi, S., Najafi, G., Ghobadian, B., & Jalili, S. (2021). Biodiesel production from sour cherry kernel oil as novel feedstock using potassium hydroxide catalyst: Optimization using response surface methodology. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, *35*, 102089. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2021.102089>.
- Anwar, M., Rasul, M., & Ashwath, N. (2019). Optimization of biodiesel production from stone fruit kernel oil. *Energy Procedia*, *160*, 268-276. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.02.146>.
- Asl, M. A., Tahvildari, K., & Bigdeli, T. (2020). Eco-friendly synthesis of biodiesel from WCO by using electrolysis technique with graphite electrodes. *Fuel*, *270*, 117582. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2021.102089>.
- Atmanli, A., & Yilmaz, N. (2020). An experimental assessment on semi-low temperature combustion using waste oil biodiesel/C3-C5 alcohol blends in a diesel engine. *Fuel*, *260*, 116357. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116357>.
- Azad, A. K., Rasul, M. G., Khan, M. M. K., Sharma, S. C., & Hazrat, M. A. (2015). Prospect of biofuels as an alternative transport fuel in Australia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *43*, 331-351. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.047>
- Badawy, T., Mansour, M. S., Daabo, A. M., Aziz, M. M. A., Othman, A. A., Barsoum, F., ... & Fadhil, A. B. (2021). Selection of second-generation crop for biodiesel extraction and testing its impact with nano additives on diesel engine performance and emissions. *Energy*, *237*, 121605. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121605>
- Barua, P., Hossain, N., Chowdhury, T., & Chowdhury, H. (2020). Commercial diesel application scenario and potential of alternative biodiesel from waste chicken skin in Bangladesh. *Environmental Technology & Innovation*, *20*, 101139. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101139>.
- Bastos, R. K., Frigo, E. P., Dos Santos, R. F., & Gotardo, D. (2015). Biodiesel de Segunda Geração. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, *4*(1).

- Bemani, A., Xiong, Q., Baghban, A., Habibzadeh, S., Mohammadi, A. H., & Doranehgard, M. H. (2020). Modeling of cetane number of biodiesel from fatty acid methyl ester (FAME) information using GA-, PSO-, and HGAPSO-LSSVM models. *Renewable Energy*, *150*, 924-934. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.086>.
- Bendi, A., Rao, G. D., Sharma, N., & Singh, M. P. (2021). CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Cu (OH)<sub>2</sub> Nanocomposite: Expedient and magnetically recoverable heterogeneous catalyst for the four component Biginelli/transesterification reaction and their DFT studies. *Results in Chemistry*, *3*, 100202. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100202>
- Bhuiya, M. M. K., Rasul, M. G., Khan, M. M. K., Ashwath, N., & Azad, A. K. (2016). Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel—Part: 1 selection of feedstocks, oil extraction techniques and conversion technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *55*, 1109-1128. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.163>
- Cavalcante, R., de Magalhães, S. P., Stein, R., Figueiredo, E., da Silva, S. M. C., & Pessoa, F. (2015). Estimação de parâmetros da equação peng-robinson para o biodiesel através de valores de massa específica em função da temperatura. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, *1*(3), 714-719.
- Cavalcanti, M. G. D. S., & Cavalcanti, L. A. P. (2019). Uso de materiais lignocelulósicos na redução do índice de acidez do óleo residual para produção de biodiesel. *Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*, *6*(14), 767-772. <https://doi.org/10.21438/rbgas.061410>
- Carmona-Cabello, M., Leiva-Candia, D., Castro-Cantarero, J. L., Pinzi, S., & Dorado, M. P. (2018). Valorization of food waste from restaurants by transesterification of the lipid fraction. *Fuel*, *215*, 492-498. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.096>
- Carvalho, A. K. F., Bento, H. B., Rivaldi, J. D., & de Castro, H. F. (2018). Direct transesterification of *Mucor circinelloides* biomass for biodiesel production: effect of carbon sources on the accumulation of fungal lipids and biofuel properties. *Fuel*, *234*, 789-796. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.029>
- Chen, G. Q., Johnson, K., Morales, E., Mackey, B., & Lin, J. T. (2016). Rapid development of a castor cultivar with increased oil content. *Industrial Crops and Products*, *94*, 586-588. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.020>
- Chia, S. R., Ong, H. C., Chew, K. W., Show, P. L., Phang, S. M., Ling, T. C., & Chang, J. S. (2018). Sustainable approaches for algae utilisation in bioenergy production. *Renewable energy*, *129*, 838-852. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.001>.
- Constantino, A. F., Cubides-Román, D. C., dos Santos, R. B., Queiroz Jr, L. H., Colnago, L. A., Neto, A. C., & Lacerda Jr, V. (2019). Determinação das propriedades físico-químicas de biodiesel e blendas utilizando RMN de baixo campo e calibração multivariada. *Combustível*, *237*, 745-752. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.045>.
- Coradi, P. C., Dubal, Í. T. P., Bilhalva, N. D. S., Fontoura, C. N., & Teodoro, P. E. (2020). Correlação por meio de análise multivariada e controle das condições de secagem e armazenamento de grãos de girassol sobre a qualidade do óleo vegetal extraído. *Journal of Food Processing and Preservation*, *44* (12), e14961. <https://doi.org/10.1111/jfpp.14961>.
- Costa, M. J., Silva, M. R., Ferreira, E. E., Carvalho, A. K. F., Basso, R. C., Pereira, E. B., ... & Hirata, D. B. (2020). Enzymatic biodiesel production by hydroesterification using waste cooking oil as feedstock. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, *157*, 108131. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108131>
- Dai, Y. M., Li, Y. Y., Chen, B. Y., & Chen, C. C. (2021). One-pot synthesis of acid-base bifunctional catalysts for biodiesel production. *Journal of Environmental Management*, *299*, 113592. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113592>
- Dantas, J., Leal, E., Mapossa, A. B., Silva, A. S. A., & Costa, A. C. F. D. M. (2016). Síntese, caracterização e performance catalítica de nanoferritas mistas submetidas a reação de transesterificação e esterificação via rota metílica e etílica para biodiesel. *Matéria (Rio de Janeiro)*, *21*, 1080-1093. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620160004.0099>.
- Dehghan, L., Golmakani, M. T., & Hosseini, S. M. H. (2019). Optimization of microwave-assisted accelerated transesterification of inedible olive oil for biodiesel production. *Renewable Energy*, *138*, 915-922. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.02.017>
- Du, L., Li, Z., Ding, S., Chen, C., Qu, S., Yi, W., ... & Ding, J. (2019). Synthesis and characterization of carbon-based MgO catalysts for biodiesel production from castor oil. *Fuel*, *258*, 116122. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116122>
- Dugala, N. S., Goindi, G. S., & Sharma, A. (2021). Evaluation of physicochemical characteristics of Mahua (*Madhuca indica*) and Jatropha (*Jatropha curcas*) dual biodiesel blends with diesel. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, *33*(6), 424-436. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2020.05.006>
- Elfasakhany, A. (2020). Gasoline engine fueled with bioethanol-bio-acetone-gasoline blends: Performance and emissions exploration. *Fuel*, *274*, 117825. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117825>.
- Eliasz, J., Osipowicz, T., Abramk, K. F., & Mozga, Ł. (2019). Model issues regarding modification of fuel injector components to improve the injection parameters of a modern compression ignition engine powered by biofuel. *Applied Sciences*, *9*(24), 5479. <https://doi.org/10.3390/app9245479>.
- Ezekoye, V., Adinde, R., Ezekoye, D., & Ofomatah, A. (2019). Syntheses and characterization of biodiesel from citrus sinensis seed oil. *Scientific African*, *6*, e00217. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00217>
- Folayan, A. J., Anawe, P. A. L., Aladejare, A. E., & Ayeni, A. O. (2019). Experimental investigation of the effect of fatty acids configuration, chain length, branching and degree of unsaturation on biodiesel fuel properties obtained from lauric oils, high-oleic and high-linoleic vegetable oil biomass. *Energy Reports*, *5*, 793-806. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.06.013>.
- Fonseca, J. M., Teleken, J. G., de Cinque Almeida, V., & da Silva, C. (2019). Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. *Energy Conversion and Management*, *184*, 205-218. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.061>
- Gad, M. S., EL-Seesy, A. I., Hashish, H. M. A., He, Z., & Alshaer, W. G. (2021). Combustion and emissions aspects of a diesel engine working with sheep fat oil biodiesel-diesel blends. *Case Studies in Thermal Engineering*, *26*, 101162. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2021.101162>

- Galvão, M. C. B., & Ricarte, I. L. M. (2019). Revisão sistemática da literatura: conceituação, produção e publicação. *Logeion: Filosofia da informação*, 6(1), 57-73. <https://doi.org/10.21728/logeion.2019v6n1.p57-73>
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., & Bueno, J. L. (2017). Biomass sources for thermal conversion. Techno-economical overview. *Fuel*, 195, 182-189. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.063>
- Gebremariam, S. N., & Marchetti, J. M. (2017). Biodiesel production technologies. *Aims Energy*, 5(3), 425-457. <https://doi.org/10.3934/energy.2017.3.425>
- Ghasemi, A., & Moosavi-Nasab, M. (2020). Production of second-generation biodiesel using low-quality date fruits. *Biotechnology Reports*, 27, e00480. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00480>
- Gupta, A. R., Jalan, A. P., & Rathod, V. K. (2018). Solar energy as a process intensification tool for the biodiesel production from hempseed oil. *Energy Conversion and Management*, 171, 126-132. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.050>
- Gupta, A. R., & Rathod, V. K. (2018). Waste cooking oil and waste chicken eggshells derived solid base catalyst for the biodiesel production: Optimization and kinetics. *Waste management*, 79, 169-178. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.07.022>
- Hajjari, M., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., & Ghanavati, H. (2017). A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72, 445-464. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.034>
- Hariprasath, P., Vijayakumar, V., Selvamani, S. T., Vigneshwar, M., & Palanikumar, K. (2019). Some studies on waste animal tallow biodiesel produced by modified transesterification method using heterogeneous catalyst. *Materials Today: Proceedings*, 16, 1271-1278. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.224>
- Hoseini, S. S., Najafi, G., & Sadeghi, A. J. I. C. (2019). Chemical characterization of oil and biodiesel from Common Purslane (Portulaca) seed as novel weed plant feedstock. *Industrial Crops and Products*, 140, 111582. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111582>
- Hossain, N., Zaini, J., Mahlia, T. M. I., & Azad, A. K. (2019). Elemental, morphological and thermal analysis of mixed microalgae species from drain water. *Renewable Energy*, 131, 617-624. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.082>
- Ismail, T. M., Lu, D., Ramzy, K., Abd El-Salam, M., Yu, G., & Elkady, M. A. (2019). Experimental and theoretical investigation on the performance of a biodiesel-powered engine from plant seeds in Egypt. *Energy*, 189, 116197. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116197>
- Jamil, F., Myint, M. T. Z., Al-Hinai, M., Al-Haj, L., Baawain, M., Al-Abri, M., & Atabani, A. E. (2018). Biodiesel production by valorizing waste Phoenix dactylifera L. Kernel oil in the presence of synthesized heterogeneous metallic oxide catalyst (Mn@ MgO-ZrO<sub>2</sub>). *Energy Conversion and Management*, 155, 128-137. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.10.064>
- Jayakumar, S., Yusoff, M. M., Rahim, M. H. A., Maniam, G. P., & Govindan, N. (2017). The prospect of microalgal biodiesel using agro-industrial and industrial wastes in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72, 33-47. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.002>
- De Jesus, S. S., Ferreira, G. F., Maciel, M. R. W., & Maciel Filho, R. (2019). Biodiesel purification by column chromatography and liquid-liquid extraction using green solvents. *Fuel*, 235, 1123-1130. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.107>
- Kalu-Uka, G. M., Kumar, S., Kalu-Uka, A. C., Vikram, S., Okorafor, O. O., Kigozi, M., ... & Onwualu, A. P. (2021). Prospects for biodiesel production from *Macrotermes nigeriensis*: Process optimization and characterization of biodiesel properties. *Biomass and Bioenergy*, 146, 105980. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.105980>
- Kanakdande, A. P., Khobragade, C. N., & Mane, R. S. (2021). Ultraviolet induced random mutagenesis in *Bacillus amyloliquefaciens* (MF 510169) for improving biodiesel production. *Fuel*, 304, 121380. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121380>
- Karthikeyan, S., Prathima, A., Periyasamy, M., & Mahendran, G. (2020). Emission analysis of the diesel engine using *Stoechospermum marginatum*, brown marine algae with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano fluid. *Materials Today: Proceedings*, 33, 4047-4053. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.480>
- Kasirajan, R. (2021). Biodiesel production by two step process from an energy source of *Chrysophyllum albidum* oil using homogeneous catalyst. *South African Journal of Chemical Engineering*, 37, 161-166. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.05.011>
- Keera, S. T., El Sabagh, S. M., & Taman, A. R. (2018). Castor oil biodiesel production and optimization. *Egyptian journal of petroleum*, 27(4), 979-984. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.02.007>
- Kirubakaran, M., & Selvan, V. A. M. (2021). Experimental investigation on the effects of micro eggshell and nano-eggshell catalysts on biodiesel optimization from waste chicken fat. *Bioresource Technology Reports*, 14, 100658. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100658>
- Konwar, L. J., Wärnä, J., Mäki-Arvela, P., Kumar, N., & Mikkola, J. P. (2016). Reaction kinetics with catalyst deactivation in simultaneous esterification and transesterification of acid oils to biodiesel (FAME) over a mesoporous sulphonated carbon catalyst. *Fuel*, 166, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.102>
- Kumar, D., Kumar, A., Singla, A., & Dewan, R. (2021). Production and tribological characterization of castor based biodiesel. *Materials Today: Proceedings*, 46, 10942-10949. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.009>
- Kumar, R. S., & Purayil, S. T. P. (2019). Optimization of ethyl ester production from arachis hypogaea oil. *Energy Reports*, 5, 658-665. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.06.001>
- Kumar, S. A., Sakthnathan, G., Vignesh, R., Banu, J. R., & Ala'a, H. (2019). Optimized transesterification reaction for efficient biodiesel production using Indian oil sardine fish as feedstock. *Fuel*, 253, 921-929.
- Li, R., & Wang, Z. (2018). Study on status characteristics and oxidation reactivity of biodiesel particulate matter. *Fuel*, 218, 218-226. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.041>

- Liu, L., Li, J., & Xie, J. (2017). The role of biomass in deeply decarbonizing China's power generation: implications for policy design and implementation. *Carbon Management*, 8(2), 191-205. <https://doi.org/10.1080/17583004.2017.1309203>
- López-Fernández, J., Benaiges, M. D., & Valero, F. (2021). Second-and third-generation biodiesel production with immobilised recombinant *Rhizopus oryzae* lipase: Influence of the support, substrate acidity and bioprocess scale-up. *Bioresource Technology*, 334, 125233. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125233>
- Loures, C. C., Amaral, M. S., Da Rós, P. C., Zorn, S. M., de Castro, H. F., & Silva, M. B. (2018). Simultaneous esterification and transesterification of microbial oil from *Chlorella minutissima* by acid catalysis route: A comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts. *Fuel*, 211, 261-268. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.073>
- Malekghasemi, S., Kariminia, H. R., Plechkova, N. K., & Ward, V. C. (2021). Direct transesterification of wet microalgae to biodiesel using phosphonium carboxylate ionic liquid catalysts. *Biomass and Bioenergy*, 150, 106126. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106126>
- Mardhiah, H. H., Ong, H. C., Masjuki, H. H., Lim, S., & Lee, H. V. (2017). A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 1225-1236. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.036>
- Martins, G. I., Secco, D., Rosa, H. A., Bariccatti, R. A., Dolci, B. D., de Souza, S. N. M., & Gurgacz, F. (2015). Physical and chemical properties of fish oil biodiesel produced in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 154-157. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.024>
- Mathew, G. M., Raina, D., Narisetty, V., Kumar, V., Saran, S., Pugazhendhi, A., & Binod, P. (2021). Recent advances in biodiesel production: challenges and solutions. *Science of The Total Environment*, 794, 148751. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148751>
- McNutt, J., & Yang, J. (2017). Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 63-76. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.110>
- Menegazzo, M. L., & Fonseca, G. G. (2019). Biomass recovery and lipid extraction processes for microalgae biofuels production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107, 87-107. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.064>
- Mohiddin, M. N. B., Tan, Y. H., Seow, Y. X., Kansedo, J., Mubarak, N. M., Abdullah, M. O., & Khalid, M. (2021). Evaluation on feedstock, technologies, catalyst and reactor for sustainable biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 98, 60-81. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.03.036>
- Naureen, R., Tariq, M., Yusoff, I., Chowdhury, A. J. K., & Ashraf, M. A. (2015). Synthesis, spectroscopic and chromatographic studies of sunflower oil biodiesel using optimized base catalyzed methanolysis. *Saudi journal of biological sciences*, 22(3), 332-339. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2014.11.017>
- Nazir, M. H., Ayoub, M., Zahid, I., Shamsuddin, R. B., Yusup, S., Ameen, M., & Qadeer, M. U. (2021). Development of lignin based heterogeneous solid acid catalyst derived from sugarcane bagasse for microwave assisted-transesterification of waste cooking oil. *Biomass and Bioenergy*, 146, 105978. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.105978>
- Ning, Y., Niu, S., Wang, Y., Zhao, J., & Lu, C. (2021). Sono-modified halloysite nanotube with NaAlO<sub>2</sub> as novel heterogeneous catalyst for biodiesel production: Optimization via GA\_BP neural network. *Renewable Energy*, 175, 391-404. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.04.135>
- Nogales-Delgado, S., Encinar, J. M., & Cortés, Á. G. (2021). High oleic safflower oil as a feedstock for stable biodiesel and biolubricant production. *Industrial Crops and Products*, 170, 113701. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113701>
- Olubunmi, B. E., Karmakar, B., Aderemi, O. M., Auta, M., & Halder, G. (2020). Parametric optimization by Taguchi L9 approach towards biodiesel production from restaurant waste oil using Fe-supported anthill catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104288. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104288>
- Orosio-González, C. S., Gómez-Falcon, N., Sandoval-Salas, F., Saini, R., Brar, S. K., & Ramírez, A. A. (2020). Production of biodiesel from castor oil: A review. *Energies*, 13(10), 2467. <https://doi.org/10.3390/en13102467>
- Paul, A. K., Borugadda, V. B., Reshad, A. S., Bhalerao, M. S., Tiwari, P., & Goud, V. V. (2021). Comparative Study of physicochemical and rheological property of waste cooking oil, castor oil, rubber seed oil, their methyl esters and blends with mineral diesel fuel. *Materials Science for Energy Technologies*, 4, 148-155. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2021.03.004>
- Prieto, N. M., Ferreira, A. G., Portugal, A. T., Moreira, R. J., & Santos, J. B. (2015). Correlation and prediction of biodiesel density for extended ranges of temperature and pressure. *Fuel*, 141, 23-38. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.113>
- Qadeer, M. U., Ayoub, M., Komiya, M., Daulatzai, M. U. K., Mukhtar, A., Saqib, S., ... & Bokhari, A. (2021). Review of biodiesel synthesis technologies, current trends, yield influencing factors and economic analysis of supercritical process. *Journal of Cleaner Production*, 309, 127388. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127388>
- Quintana-Gómez, L., Ladero, M., & Calvo, L. (2021). Enzymatic production of biodiesel from alperujo oil in supercritical CO<sub>2</sub>. *The Journal of Supercritical Fluids*, 171, 105184. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105184>
- Rahman, W. U., Yahya, S. M., Khan, Z. A., Khan, N. A., Halder, G., & Dhawane, S. H. (2021). Valorization of waste chicken egg shells towards synthesis of heterogeneous catalyst for biodiesel production: Optimization and statistical analysis. *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101460. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101460>
- Ranucci, C. R., Alves, H. J., Monteiro, M. R., Kugelmeier, C. L., Bariccatti, R. A., de Oliveira, C. R., & da Silva, E. A. (2018). Potential alternative aviation fuel from jatropha (*Jatropha curcas* L.), babassu (*Orbignya phalerata*) and palm kernel (*Elaeis guineensis*) as blends with Jet-A1 kerosene. *Journal of Cleaner Production*, 185, 860-869. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.084>
- Reis, C. E. R., Valle, G. F., Bento, H. B., Carvalho, A. K., Alves, T. M., & de Castro, H. F. (2020). Sugarcane by-products within the biodiesel production chain: Vinasse and molasses as feedstock for oleaginous fungi and conversion to ethyl esters. *Fuel*, 277, 118064. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150163>

- Reis, M. C., Freitas, F. A., Lachter, E. R., San Gil, R. A., Nascimento, R. S., Poubel, R. L., & Borré, L. B. (2015). Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogênea e micro-ondas. *Química Nova*, 38, 1307-1312. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150163>
- Rezende, G. B., Fernandes, D. M., Ferreira, D. C., & Gonçalves, J. C. D. S. I. (2021). Venturi: dispositivo de cavitação hidrodinâmica para acelerar a síntese de biodiesel. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 26, 105-112. <https://doi.org/10.1590/S1413-415220190177>.
- Rovere, B. O., Rodrigues, J. H., & Teleken, J. G. (2020). Redução do índice de acidez através da neutralização e esterificação para produção de biodiesel. *Brazilian Journal of Development*, 6(5), 24678-24686. <https://doi.org/10.34117/bjdv6n5-064>.
- Ryskamp, R., Thompson, G., Carder, D., & Nuzskowski, J. (2017). *The influence of high reactivity fuel properties on reactivity controlled compression ignition combustion* (No. 2017-24-0080). SAE Technical Paper. <https://doi.org/10.4271/2017-24-0080>.
- Sánchez-Arreola, E., Bach, H., & Hernández, L. R. (2019). Biodiesel production from Cascabela ovata seed oil. *Bioresource Technology Reports*, 7, 100220. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100220>
- Dos Santos, R. C. M., Gurgel, P. C., Pereira, N. S., Breves, R. A., de Matos, P. R. R., Silva, L. P., & Lopes, R. D. V. V. (2020). Ethyl esters obtained from pequi and macaúba oils by transesterification with homogeneous acid catalysis. *Fuel*, 259, 116206. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116206>
- Saengsawang, B., Bhuyar, P., Manmai, N., Ponnusamy, V. K., Ramaraj, R., & Unpaprom, Y. (2020). The optimization of oil extraction from macroalgae, *Rhizoclonium* sp. by chemical methods for efficient conversion into biodiesel. *Fuel*, 274, 117841. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117841>.
- Samuel, O. D., Giwa, S. O., & El-Suleiman, A. (2016). Optimization of coconut oil ethyl esters reaction variables and prediction model of its blends with diesel fuel for density and kinematic viscosity. *Biofuels*, 7(6), 723-733. <https://doi.org/10.1080/17597269.2016.1192445>.
- Saydut, A., Erdogan, S., Kafadar, A. B., Kaya, C., Aydin, F., & Hamamci, C. (2016). Process optimization for production of biodiesel from hazelnut oil, sunflower oil and their hybrid feedstock. *Fuel*, 183, 512-517. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.114>.
- Sharma, A., Kodgire, P., & Kachhwaha, S. S. (2020). Investigation of ultrasound-assisted KOH and CaO catalyzed transesterification for biodiesel production from waste cotton-seed cooking oil: Process optimization and conversion rate evaluation. *Journal of Cleaner Production*, 259, 120982. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120982>
- Shobana, R., Vijayalakshmi, S., Deepanraj, B., & Ranjitha, J. (2021). Biodiesel production from Capparis spinosa L seed oil using calcium oxide as a heterogeneous catalyst derived from oyster shell. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.215>.
- Silva, A. A. L., Dias Santos, A. G., Di Souza, L., da Silva Caldeira, V. P., Luz Júnior, G. E., & Araújo, A. S. (2015). Síntese e Caracterização de Biodiesel de Sebo Bovino e de sua Mistura B10. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, 7(1), 21-27. <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v7i1.680>.
- da Silva Castro, L., & Barañano, A. G. (2019). Produção de biodiesel, métodos, perspectivas para o Brasil—uma revisão. *Revista Liberato*, 20(33), 41-56. <https://doi.org/10.31514/rliberato.2019v20n33.p41>
- da Silva Filho, S. C., Miranda, A. C., Silva, T. A. F., Calarge, F. A., de Souza, R. R., Santana, J. C. C., & Tambourgi, E. B. (2018). Environmental and techno-economic considerations on biodiesel production from waste frying oil in São Paulo city. *Journal of cleaner production*, 183, 1034-1042. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.199>
- da Silva Oliveira, D. C., Sousa, G. C. M., & Cavalcanti, L. A. P. (2021). Estudo da melhoria de propriedades de escoamento a frio e estabilidade oxidativa do biodiesel a partir da mistura de óleo vegetal e gordura animal. *Brazilian Journal of Development*, 7(6), 63226-63240. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n6-616>
- Singh, D., Sharma, D., Soni, S. L., Inda, C. S., Sharma, S., Sharma, P. K., & Jhalani, A. (2021). A comprehensive review of biodiesel production from waste cooking oil and its use as fuel in compression ignition engines: 3rd generation cleaner feedstock. *Journal of Cleaner Production*, 307, 127299. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127299>.
- Singh, D., Sharma, D., Soni, S. L., Sharma, S., & Kumari, D. (2019). Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. *Fuel*, 253, 60-71. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.174>.
- Siow, H. S., Sudesh, K., Murugan, P., & Ganesan, S. (2021). Mealworm (*Tenebrio molitor*) oil characterization and optimization of the free fatty acid pretreatment via acid-catalyzed esterification. *Fuel*, 299, 120905. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120905>
- Soto, F., Alves, M., Valdés, J. C., Armas, O., Crnkovic, P., Rodrigues, G., ... & Melo, L. (2018). The determination of the activation energy of diesel and biodiesel fuels and the analysis of engine performance and soot emissions. *Fuel Processing Technology*, 174, 69-77. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.02.008>.
- Souza, G. K., Scheufele, F. B., Pasa, T. L. B., Arroyo, P. A., & Pereira, N. C. (2016). Synthesis of ethyl esters from crude macaúba oil (*Acrocomia aculeata*) for biodiesel production. *Fuel*, 165, 360-366. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.068>
- Tayari, S., Abedi, R., & Rahi, A. (2020). Comparative assessment of engine performance and emissions fueled with three different biodiesel generations. *Renewable Energy*, 147, 1058-1069. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.068>
- Ulberth-Buchgraber, M., Morales, V., Ruano Miguel, L., Charoud-Got, J., & Held, A. (2015). New certified rapeseed-based biodiesel reference material for effective biodiesel testing. *Energy & Fuels*, 29(6), 3732-3738. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00476>.
- Vargas-Ibáñez, LT, Cano-Gómez, JJ, Zwolinski, P., & Evrard, D. (2020). Avaliação ambiental de um biodiesel à base de gordura animal: Definindo objetivo, escopo e inventário de ciclo de vida. *Procedia CIRP*, 90, 215-219. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.02.053>
- Veinblat, M., Baibikov, V., Katoshevski, D., Wiesman, Z., & Tartakovsky, L. (2018). Impact of various blends of linseed oil-derived biodiesel on combustion and particle emissions of a compression ignition engine—A comparison with diesel and soybean fuels. *Energy conversion and management*, 178, 178-189.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.10.028>.

Venkatesalu, V., Sundaramoorthy, P., Anantharaj, M., Chandrasekaran, M., & Senthilkumar, A. (2012). Seasonal variation on fatty acid composition of some marine macro algae from Gulf of Mannar Marine Biosphere Reserve, southeast cost of India.

Verma, P., Sharma, M. P., & Dwivedi, G. (2016). Evaluation and enhancement of cold flow properties of palm oil and its biodiesel. *Energy Reports*, 2, 8-13. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2015.12.001>.

Vieira, J. S. C., Sousa, T. L., Rosas, L. S., Lima, A. L., Ronconi, C. M., & Mota, C. J. (2018). Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. *Química Nova*, 41, 10-16. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170148>.

Vinayagam, N. K., Hoang, A. T., Solomon, J. M., Subramaniam, M., Balasubramanian, D., EL-Seesy, A. I., & Nguyen, X. P. (2021). Smart control strategy for effective hydrocarbon and carbon monoxide emission reduction on a conventional diesel engine using the pooled impact of pre-and post-combustion techniques. *Journal of Cleaner Production*, 306, 127310. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127310>

Voloshin, R. A., Rodionova, M. V., Zharmukhamedov, S. K., Veziroglu, T. N., & Allakhverdiev, S. I. (2016). Biofuel production from plant and algal biomass. *International journal of hydrogen energy*, 41(39), 17257-17273. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.084>

Wang, H., Peng, X., Zhang, H., Yang, S., & Li, H. (2021). Microorganisms-promoted biodiesel production from biomass: A review. *Energy Conversion and Management: X*, 12, 100137. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100137>.

Yang, Y., Tian, Z., Lan, Y., Wang, S., & Chen, H. (2021). An overview of biofuel power generation on policies and finance environment, applied biofuels, device and performance. *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*, 8(4), 534-553. <https://doi.org/10.1016/j.jtte.2021.07.002>

Yatish, K. V., Lalithamba, H. S., Suresh, R., & Omkaresh, B. R. (2018). Synthesis of biodiesel from *Garcinia gummi-gutta*, *Terminalia bellerica* and *Aegle marmelos* seed oil and investigation of fuel properties. *Biofuels*, 9(1), 121-128. <https://doi.org/10.1080/17597269.2016.1259524>

Yusuff, A. S., Bhonsle, A. K., Bangwal, D. P., & Atray, N. (2021). Development of a barium-modified zeolite catalyst for biodiesel production from waste frying oil: Process optimization by design of experiment. *Renewable Energy*, 177, 1253-1264. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.06.039>

Yusoff, M. H. M., Ayoub, M., Nazir, M. H., Sher, F., Zahid, I., & Ameen, M. (2021). Solvent extraction and performance analysis of residual palm oil for biodiesel production: Experimental and simulation study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105519. <https://doi.org/10.1080/17597269.2016.1259524>

Zininga, J. T., Puri, A. K., Govender, A., Singh, S., & Permaul, K. (2019). Concomitant production of chitosan and lipids from a newly isolated *Mucor circinelloides* ZSKP for biodiesel production. *Bioresource technology*, 272, 545-551. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.035>