



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Aproveitamento de resíduos graxos e paralelos por processos químicos e catalíticos verdes

Romulo Coriolano Dutra

Orientador: Paulo Anselmo Ziani Suarez

Coorientadora: Grace Ferreira Ghesti

Brasília - DF

Abril de 2024

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA

Aproveitamento de resíduos graxos e paralelos por processos químicos e catalíticos verdes

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito à obtenção do título de Doutor.

Romulo Coriolano Dutra

Orientador: Paulo Anselmo Ziani Suarez

Coorientadora: Grace Ferreira Ghesti

Brasília - DF

Abril de 2024

Folha de aprovação

Comunicamos a aprovação da Tese de Doutorado do aluno Romulo Coriolano Dutra, matrícula nº 19/0078618, intitulada “**Aproveitamento de resíduos graxos e paralelos por processos químicos e catalíticos verdes**”, apresentada no (a) Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB) em 12 de abril de 2024.

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. José Joaquin Linares León
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.^a Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti
Membro Titular (UFAL/UnB)

Prof.^a Dra. Mara Rúbia da Silva Miranda
Membro Titular (UFU/UnB)

Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva
Membro Suplente (IQ/UnB)

Brasília, 12 de abril de 2024.

A todos que possibilitaram o
desenvolvimento desse trabalho.

Agradecimentos

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez e Profa. Dra. Grace Ferreira Ghesti, pela orientação, auxílio e amizade. Agradeço aos meus amigos e colegas de laboratório por toda a ajuda e pelos cafés com fofoca. Agradeço aos meus amigos e familiares pela compreensão e auxílio nos momentos mais difíceis. Agradeço a todo o pessoal do instituto, professores e técnicos, pelo apoio no desenvolvimento da pesquisa. Agradeço aos membros da banca por aceitarem participar e por todas as contribuições providas. Agradeço aos órgãos de fomento (CNPq e FAPDF) pelo financiamento da pesquisa desenvolvida. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

No presente trabalho, foi proposta uma biorrefinaria para o aproveitamento de pupas de bicho da seda, consideradas um resíduo agroindustrial a fim de agregar valor e explorar novas possibilidades de aplicação. Para tanto, as pupas foram trituradas, bromatologicamente analisadas e a fase etérea extraída utilizando um sistema *soxhlet*. O extrato etéreo (26 % m m⁻¹) foi caracterizado para determinar a acidez e o teor de insaturações (indicativas de materiais graxos secativos) e em seguida, completamente funcionalizado por reações de epoxidação e hidrólise, resultando em um polioliol graxo. O material hidrolisado (polioliol) e óleo de fritura residual foram testados na composição de graxas lubrificantes utilizando dois diferentes métodos com duas diferentes bases. As graxas preparadas tiveram seus parâmetros reológicos e tixotrópicos determinados, permitindo compreender dentre outros, os efeitos da adição do polioliol (aumento do ponto de fluidez, de 259,2 para 810,95 Pa, com aumento da área de histerese tixotrópica, passando de 2,70 10⁴ para 9,16 10⁴ Pa s⁻¹). As composições preparadas apresentaram comportamento próximo ao esperado de graxas comerciais, o que justifica a aplicação destas em propostas de economia circular. A torta residual pós-extração do óleo e as próprias pupas (com óleo) foram utilizadas no preparo de biocarvão por torrefação, utilizando planejamento fatorial (RSM-CCD) a temperaturas de entre 180 e 300 °C, com tempos de residência entre 20 e 60 min. Os biocarvões preparados por torrefação tiveram seus parâmetros de combustibilidade estudados (análises imediatas, termogravimetria e poder calorífico), dando destaque à qualidade do biocarvão (S1) e propriedades energéticas do produto (S2). Para o parâmetro S1, as condições ótimas foram encontradas utilizando o bagaço pós-extração a 300 °C com tempo de residência de 60 min, resultando em um material com 88,26 % de rendimento energético e poder calorífico superior de 20,80 MJ kg⁻¹. Para o parâmetro S2, as condições ótimas foram encontradas utilizando as pupas não extraídas, em 275 °C com 20 min. de tempo de residência, resultando em um material com rendimento energético de 95,10 % e poder calorífico superior de 23,01 MJ kg⁻¹. Os dados obtidos são considerados bons para a aplicação como biocombustível e em conjunto aos dados das graxas nos permite concluir a eficiência da biorrefinaria proposta. Paralelamente, foram estudados catalisadores de rutênio puro e em mistura com cobalto, cobre, níquel e zinco, heterogenizados na superfície de poliéster hipertraçado. Os catalisadores tiveram suas propriedades determinadas e tiveram suas atividades avaliadas

em reações de funcionalização de biodiesel de canola por hidrogenação, hidroformilação, oxidação e desoxigenação. As atividades mais interessantes foram observadas para a hidrogenação, como 99 % de conversão de insaturações, oxidação, com 85 % de conversão de insaturações e desoxigenação, com 99 % de conversão de insaturações e de carbonilas., indicando um novo horizonte para tais catalisadores até então pouco estudados em funcionalizações de cadeias graxas.

Palavras-chave: Biorrefinaria; Graxa; Biocarvão; Catalisador; Rutênio.

Abstract

In this work, we proposed a biorefinery for value upgrade of silkworm pupae, considered an agro-industrial residue, and evaluation of possible applications. The pupae were triturated, bromatologically analyzed and extracted on sohxlet apparatus. The ethereal extract (26 % w w⁻¹) was characterized for acidity index and unsaturation content (indicative of polyunsaturated materials). Subsequently, the ethereal extract was functionalized through epoxidation and hydrolysis, yielding a fatty polyol. The obtained polyol and waste cooking oil were tested on lubricating grease compositions, using two distinct methodologies and two distinct hydroxides. The prepared lubricating greases were rheologically and thixotropically characterized, allowing to understand, among others, the polyol addition effect (increase in flow point from 259.2 to 810.95 Pa, with increase in thixotropic hysteresis area, from 2.70 10⁴ to 9.16 10⁴ Pa s⁻¹). The post-extraction residual mass and the non-extracted pupae were used for biochar preparations through RSM-CCD torrefactions between 180 and 300 °C for 20 to 60 min. The prepared biochar were studied for combustibility parameters (proximate analysis, termogravimetry and calorific value), with emphasis on biochar quality (S1) and product energetic properties (S2). For the S1 parameter, optimum conditions were found for extracted pupae at 300 °C with 60 min, resulting in a material with 88.26 % energetic yield and high heating value of 20.80 MJ kg⁻¹. For the S2 parameter, optimum conditions were found for non-extracted pupae at 275 °C with 20 min residency, resulting in a material with 95.10 % energetic yield and high heating value of 23.01 MJ kg⁻¹. The obtained data, good for biofuel applications combined with the prepared greases allow to conclude the efficacy of the proposed biorefinery. Concurrently, catalysts of neat ruthenium and bimetallic ruthenium/cobalt, ruthenium/cooper, ruthenium/nickel and ruthenium/zinc combinations were heterogenized over hyper-crossed polystyrene and tested for fatty acid methyl ester hydrogenation, hydroformylation, oxidation and deoxidation. The most interesting activities were found for hydrogenation, with 99 % conversion of unsaturations, oxidation, with 85 % conversion of unsaturations and deoxidation, with 99 % conversion of carbonyl and unsaturations, indicating new possibilities for such catalysts on fatty chains functionalization.

Keywords: Biorefinery; Grease; Biochar; Catalyst; Ruthenium.

Sumário

INTRODUÇÃO GERAL.....	22
OBJETIVOS.....	25
CAPÍTULO I – BIORREFINARIA DE PUPAS DE BICHOS DA SEDA.....	27
1 REVISÃO DA LITERATURA	28
1.1 Biorrefinaria e economia circular	29
1.1.1 Resíduos agroindustriais	29
1.2 Bicho da seda.....	30
1.3 Aproveitamento de materiais graxos	32
1.3.1 Epoxidação e hidrólise.....	34
1.4 Graxas	35
1.4.1 Reologia de materiais viscoelásticos	36
1.4.2 Funções viscoelásticas oscilatórias.....	39
1.4.3 Comparação entre materiais por ensaios reológicos e tixotrópicos.....	43
1.5 Biocarvão	46
1.5.1 Torrefação de materiais não lignocelulosicos	47
1.5.2 Planejamento fatorial e superfície de resposta	49
2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	54
2.1 Materiais.....	55
2.2 Caracterização química das pupas de bicho da seda.....	55
2.3 Óleo de pupa de bicho da seda e óleo de fritura.....	57
2.3.1 Extração do óleo de bicho da seda.....	57
2.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	58
2.3.3 Infravermelho (IV).....	58
2.3.4 Densidade e viscosidade	58
2.3.5 Índice de acidez	59
2.3.6 Índice de saponificação.....	59
2.4 Epoxidação e hidrólise do óleo de bicho da seda	59
2.5 Preparo de graxas por saponificação parcial	60
2.5.1 Reologia das graxas	62

2.5.2	Tixotropia das graxas.....	63
2.6	Biocarvão de pupas de bicho da seda	63
2.6.1	Planejamento fatorial e ANOVA.....	67
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
3.1	Biorrefinaria baseada em pupas de bicho da seda	70
3.1.1	Caracterização bromatológica das pupas de bicho da seda.....	70
3.2	Graxas de óleos residuais	71
3.2.1	Caracterização dos óleos residuais	71
3.2.2	Preparo das graxas	77
3.2.3	Caracterização reológica e tixotrópica das graxas preparadas	80
3.3	Preparo de biocarvão por torrefação das pupas de bicho da seda	93
3.3.1	Propriedades físico-químicas das pupas não extraídas	93
3.3.2	Modelagem de desempenho do processo.....	94
3.3.3	Rendimento do produto torrefado.....	98
3.3.4	Propriedades imediatas dos produtos torrefados	99
3.3.5	Propriedades elementares dos produtos torrefados	101
3.3.6	Propriedades energéticas dos produtos torrefados.....	104
3.3.7	Otimização das torrefações	107
3.3.8	Limitações e perspectivas	108
4	CONCLUSÕES	110
CAPÍTULO II – CATALISADORES DE RUTÊNIO HETEROGENEIZADO SOBRE HPS		113
5	REVISÃO DA LITERATURA	114
5.1	Óleo de canola.....	115
5.2	Ésteres metílicos de ácido graxo	116
5.3	Funcionalização de ésteres metílicos de ácido graxo	116
5.3.1	Reações de hidrogenação, hidroformilação, desoxigenação e oxidação	117
5.4	Catalisadores de rutênio suportados em poliestireno hipertrançado.....	119
6	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	120
6.1	Materiais.....	121
6.2	Catalisadores de rutênio suportados em poliestireno hipertrançado (PEH)...	121
6.2.1	Preparo dos catalisadores	121
6.2.2	Caracterização dos catalisadores	122

6.2.2.1	Termogravimetria diferencial (DTG)	122
6.2.2.2	Infravermelho (IV).....	122
6.2.2.3	Difração de Raios-X (DRX).....	123
6.2.2.4	Isotermas de adsorção (BET)	123
6.2.2.5	Microscopia eletônica de varredura (MEV).....	123
6.3	Atividade catalítica em biodiesel de canola	124
6.3.1.1	Transesterificação do óleo de canola.....	124
6.3.1.2	Ensaio de Hidrogenação	125
6.3.1.3	Ensaio de Hidroformilação	126
6.3.1.4	Ensaio de Oxidação.....	127
6.3.1.5	Ensaio de Desoxigenação	127
6.4	Caracterização e quantificação dos produtos obtidos	127
6.4.1	IV p/produtos.....	128
6.4.2	RMN p/produtos	128
6.4.3	Método de quantificação	128
6.4.4	Cromatografia gasosa com detector de massas (CG-MS)	130
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	131
7.1	Caracterização dos catalisadores de rutênio.....	132
7.1.1	Termogravimetria	132
7.1.2	Infravermelho	133
7.1.3	Difração de Raios-X	135
7.1.4	Fisissorção	136
7.1.5	Microscopia	137
7.2	Preparo do biodiesel de canola e testes de atividade	139
7.2.1	Transesterificação do óleo de canola.....	139
7.2.2	Ensaio de Hidrogenação.....	142
7.2.3	Ensaio de Hidroformilação	145
7.2.4	Ensaio de Oxidação	148
7.2.5	Ensaio de Desoxigenação.....	150
8	CONCLUSÕES	154
	REFERÊNCIAS	156
	APÊNDICE	173

Lista de Tabelas

Tabela 1. Composição simplificada de pupas de bicho da seda.	31
Tabela 2. Composição lipídica simplificada para pupas de bicho da seda após a extração da seda crua	32
Tabela 3. Comportamento dos materiais em função das componentes G' , G'' e $\tan \delta$... 41	
Tabela 4. Compilado de dados de conversão termoquímica de biomassa não lignocelulósica em biocarvão.	48
Tabela 5. Representação matricial codificada de um planejamento fatorial 2^2	50
Tabela 6. Representação matricial codificada de um planejamento composto central de duas variáveis.	51
Tabela 7. Exemplo típico de ANOVA para regressão múltipla.	53
Tabela 8. Tabela de designações para as graxas preparadas.	61
Tabela 9. Planejamento experimental (DOE) para os ensaios de torrefação, considerando um planejamento composto central, com $\alpha = 1.41421$	68
Tabela 10. Dados de análise bromatológica para pupas de bicho da seda desidratadas. 71	
Tabela 11. Parâmetros obtidos para óleo de pupa de bicho da seda, óleo de soja e óleos residuais.....	72
Tabela 12. Valores de índice de saponificação, índice de acidez e viscosidade cinemática dos óleos base e do poliálcool estudado.	79
Tabela 13. Parâmetros obtidos dos ensaios de tixotropia.....	88
Tabela 14. Valores reológicos e tixotrópicos obtidos para as composições de graxa estudadas.	90
Tabela 15. O aspecto físico, análise imediata, análise elementar e calorífica para as pupas de bicho-da-seda - Pupas Integrais de Bicho-da-Seda (ISP) e a Pupas de Bicho-da-Seda Extraídas (ESP).....	94
Tabela 16. Planejamento experimental descrevendo as variáveis independentes e respostas. Temperatura de torrefação (A , 180–300 °C), tempo de tratamento (B , 20–60 min) e remoção de lipídios (C , onde 0 representa o ISP e 1 designa o ESP).	95
Tabela 17. Equações de previsão em termos de fatores codificados (temperatura de torrefação em °C (A), tempo (B) e extração de lipídios categórica (C)).....	97
Tabela 18. Composição do óleo de canola em ácidos graxos.	115
Tabela 19. Sítios de ácido de Lewis a diferentes temperaturas, obtidos por espectroscopia de infravermelho com adsorção de piridina.	135
Tabela 20. Valores de área superficial (S_{BET}), volume de poro (V) e diâmetro médio de poro (D_{BJH}) para catalisadores de rutênio suportado em PEH.....	137

Lista de Figuras

Figura 1. Curvas de fluxo para fluidos newtonianos.	37
Figura 2. Curvas de fluxo para: 1) Fluidos newtonianos; 2) Fluidos pseudoplásticos e 3) Fluidos dilatantes.	37
Figura 3. Curvas de fluxo, com rampas ascendentes e descendentes, para materiais: 1) Tixotrópicos e 2) Reopéticos.	38
Figura 4. Perfil de análise subdividido em três regiões. 1) Baixa taxa de cisalhamento; 2) Elevada taxa de cisalhamento; 3) Baixa taxa de cisalhamento.	39
Figura 5. Modelo de placas para exemplificar os testes de cisalhamento por oscilação.	40
Figura 6. Diagrama vetorial decompondo o vetor módulo complexo de cisalhamento (G^*) em módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'').	41
Figura 7. Diagrama vetorial decompondo o vetor viscosidade complexa (η^*) em suas componentes η' (viscosidade dinâmica) e η''	42
Figura 8. Curva de varredura de amplitude para uma amostra de graxa genérica.	43
Figura 9. Experimento de varredura de frequências dentro da região LVE.	44
Figura 10. Perfil de análise tixotópica oscilatória subdividido em três regiões com dados de resposta $\lg G'$, $\lg G''$, η' e η'' . 1) Baixa taxa de cisalhamento; 2) Elevada taxa de cisalhamento; 3) Baixa taxa de cisalhamento.	45
Figura 11. Representação gráfica de um planejamento fatorial 2^2	50
Figura 12. Planejamento composto central com $K = 2$ e $\alpha = 1,414$	51
Figura 13. Pupas de bicho da seda desidratadas.	55
Figura 14. Pupas de bicho da seda trituradas para extração e análise bromatológica. ...	56
Figura 15. Representação esquemática de um sistema soxhlet para a extração de extração de óleo de pupa de bicho da seda, com os insetos triturados e contidos em um cartucho A.	57
Figura 16. Viscodensímetro Anton Paar SVM-3000.	58
Figura 17. Montagem do sistema de epoxidação de óleo de bicho da seda.	60
Figura 18. Reômetro Anton Parr MCR 72, com acessório de discos utilizado nos ensaios de reologia e tixotropia.	62
Figura 19. Diagrama das rotas de valorização de resíduos de sericicultura. Pupa de Bicho-da-seda Integral (ISP) e a pupa de bicho-da-seda após extração lipídica - Pupa de Bicho-da-seda Extraída (ESP).	64
Figura 20. Forno tubular com tubo de aço utilizado nos ensaios de torrefação e pirólise.	65
Figura 21. Biorrefinaria de bicho da seda proposta no presente trabalho.	70

Figura 22. Óleo de pupa de bicho da seda.....	72
Figura 23. Espectros de infravermelho para as amostras de óleo base SO (óleo de soja refinado), WCO (óleo de fritura), RO (óleo de ricino) e SPO (óleo de pupa de bicho da seda).	73
Figura 24. Representação de: A – pupas de bicho da seda (SP), B – óleo de pupa de bicho da seda (SPO) e C – poliol de pupa de bicho da seda (SPP).....	75
Figura 25. Espectros de infravermelho para SPO (óleo de pupa de bicho da seda), em preto, e SPP (poliol de pupa de bicho da seda), em vermelho.	76
Figura 26. Espectro de RMN de ^1H para SPO (óleo de pupa de bicho da seda), em preto, e SPP (poliol de pupa de bicho da seda), em vermelho, adquiridos em CDCl_3	76
Figura 27. Representação esquemática de uma biorrefinaria para o aproveitamento de óleos residuais, utilizando óleo de fritura (WCO) e pupas de bicho da seda (SP).	78
Figura 28. Curvas de varredura de amplitude para os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') para as graxas preparadas, utilizando frequência angular constante de 10 rad s^{-1} , em escala $\log \times \log$	81
Figura 29. Experimentos de varredura de frequência representando o módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G'') e a perda de tangente para as composições de graxa estudadas. Experimentos conduzidos dentro da região LVE de 0,01 % de deformação de cisalhamento, em escala $\log \times \log$	84
Figura 30. Ensaio de viscosidade dinâmica e complexa para amostra de graxa SPP/ROG(Na)-Mb sob movimento oscilatório, rotacional e novamente oscilatório.	86
Figura 31. Ensaio de módulo de armazenamento, módulo de perda e viscosidade dinâmica para amostra de graxa SPP/ROG(Na)-Mb sob movimento oscilatório, rotacional e novamente oscilatório.....	86
Figura 32. Ensaio de viscosidade dinâmica e complexa para amostra de graxa SPP/ROG(Li)-Mb sob movimento oscilatório, rotacional e novamente oscilatório.	87
Figura 33. Ensaio de módulo de armazenamento, módulo de perda e viscosidade dinâmica para amostra de graxa SPP/ROG(Li)-Mb sob movimento oscilatório, rotacional e novamente oscilatório.....	87
Figura 34. Experimento tixotrópico para as composições de graxa preparadas. Símbolos cheios para rampas ascendentes de taxa de cisalhamento ($0\text{-}100 \text{ s}^{-1}$) e símbolos vazados para rampas descendentes de taxa de cisalhamento ($100\text{-}0 \text{ s}^{-1}$), em escala $\log \times \text{linear}$	89
Figura 35. Compilado dos principais resultados em alinhamento com as ODS das Nações Unidas e a perspectiva central de atrelar dois diferentes resíduos em uma única aplicação.	92
Figura 36. (a) Superfície de resposta para ISP e (b) Superfície de resposta para ESP para a resposta SY (%), considerando os parâmetros: A (temperatura em $^{\circ}\text{C}$) e B (tempo em minutos).....	98
Figura 37. Superfície de resposta para ISP ((a) e (c)) e ESP ((b) e (d)) para as respostas VM (% em massa) e FC (% em massa), considerando os parâmetros: A (temperatura em	

°C) e <i>B</i> (tempo em minutos). (e) Diagrama ternário para as execuções de ISP e ESP. Comparação com a literatura: Borra de café gasta (SCG e TSCG) (CHEN et al., 2023), <i>Pinus elliottii</i> (P) e <i>Eucalyptus</i> sp. (E) de (ARIAS et al., 2008)).	100
Figura 38. Superfície de resposta ISP ((a) e (c)) e ESP ((b) e (d)) para as respostas H/C e O/C, considerando os parâmetros: <i>A</i> (temperatura em °C) e <i>B</i> (tempo em minutos). (e) Diagrama de Van Krevelen para os experimentos de ISP e ESP. Comparação com a literatura: Palha de arroz (RS), Esterco de porco (PM), Madeira de pinho (PW) e Lodo de esgoto (SS) de (WEI et al., 2019).	103
Figura 39. (a–h) Superfície de resposta de ISP e ESP para as respostas HHV (MJ kg ⁻¹), <i>I_{torr}</i> , EY (% em massa) e EMCI considerando os parâmetros: <i>A</i> (temperatura em °C) e <i>B</i> (tempo em minutos).	105
Figura 40. Etapa de lavagem do biodiesel de canola.	125
Figura 41. Reator Parr modelo 4590 HP utilizado nos testes catalíticos.	125
Figura 42. Reator do tipo autoclave com copo de vidro utilizado nos testes de atividade catalítica.	126
Figura 43. TGs para as amostras de catalisador de Ru suportadas em poliestireno hipertraçado.	133
Figura 44. Espectros na região do infravermelho médio para os catalisadores utilizados.	134
Figura 45. Difrátogramas de raios-X para catalisadores: 3% Ru, 3% Ru@0,1% Co, 3% Ru@0,1% Cu e 3% Ru@0,1% Ni.	135
Figura 46. Isotermas de adsorção/dessorção para amostras de catalisadores de rutênio suportados em poliestireno hipertraçado.	136
Figura 47. Distribuição de volume de poro para amostras de catalisadores de rutênio suportados em poliestireno hipertraçado.	137
Figura 48. MEVs das superfícies dos catalisadores testados. A) 3%Ru/PEH; B) 3%Ru@0.1%Co/PEH; C) 3%Ru@0.1%Cu/PEH e; D) 3%Ru@0.1%Ni/PEH.	138
Figura 49. Estrutura do metóxioléato, componente majoritário do biodiesel de canola.	139
Figura 50. Biodiesel de canola preparado para o estudo dos catalisadores de rutênio heterogeneizado sobre PEH.	140
Figura 51. Espectro de infravermelho para óleo de canola e biodiesel de óleo de canola.	141
Figura 52. Espectro de RMN de H ¹ para biodiesel de canola em CDCl ₃ .	142
Figura 53. Aspecto do biodiesel hidrogenado por catalisador 3%Ru@0.1%Ni/PEH.	143
Figura 54. Espectro de infravermelho para biodiesel de canola hidroformilado com catalisador misto de rutênio e níquel.	144
Figura 55. Espectro de RMN de H ¹ para biodiesel de canola hidrogenado com catalisador misto de rutênio e níquel.	144

Figura 56. Espectro de RMN de H^1 para biodiesel de canola hidroformilado com catalisador de rutênio em tolueno.	146
Figura 57. Espectro de infravermelho para biodiesel de canola hidroformilado com catalisador misto de rutênio e cobalto.	147
Figura 58. Espectro de RMN de H^1 para biodiesel de canola hidroformilado com catalisador misto de rutênio e cobalto.	147
Figura 59. Espectro de infravermelho para biodiesel de canola oxidado com catalisador misto de rutênio e cobre.	148
Figura 60. Espectro de RMN de H^1 para biodiesel de canola oxidado com catalisador misto de rutênio e cobre.	149
Figura 61. Espectro de RMN de C^{13} para biodiesel de canola oxidado com catalisador misto de rutênio e cobre.	150
Figura 62. Aspecto do biodiesel desoxigenado por catalisador 3%Ru@0.1%Co/PEH.	151
Figura 63. Espectro de infravermelho para biodiesel de canola desoxigenado com catalisador 3%Ru@0.1%Co/PEH.	151
Figura 64. Espectro de RMN de H^1 para biodiesel de canola desoxigenado com catalisador 3%Ru@0.1%Co/PEH.	152
Figura 65. Espectro de RMN de C^{13} para biodiesel de canola desoxigenado com catalisador 3%Ru@0.1%Co/PEH.	153

Lista de esquemas

Esquema 1. Reação de saponificação de materiais graxos com hidróxido de sódio.	33
Esquema 2. Reação de epoxidação de materiais graxos com ácido fórmico e peróxido de hidrogênio. R = glicerol ou cadeia alquílica.....	34
Esquema 3. Reação de hidrólise de epóxido por ácido clorídrico resultando em poliál. R = glicerol ou cadeia alquílica.....	35
Esquema 4. Reação de transesterificação de óleos por catalise homogênea.....	116
Esquema 5. Reação de hidrogenação de metoxioleato.	117
Esquema 6. Reação de hidroformilação de metoxioleato.	118
Esquema 7. Reação de oxidação de metoxioleato.....	118
Esquema 8. Reação de desoxigenação de metoxioleato na presença de hidrogênio..	119

Lista de Equações

Equação 1. Tensão de cisalhamento em função da viscosidade dinâmica e da taxa de cisalhamento.	36
Equação 2. Lei de Hooke para deformações perfeitamente elásticas, com a tensão de cisalhamento em função de um módulo de cisalhamento (constante) e da taxa de cisalhamento.	39
Equação 3. Módulo de cisalhamento complexo (G^*) em função da tensão de cisalhamento e da taxa de cisalhamento (ambas em função do tempo).	40
Equação 4. Módulo complexo em função do módulo de perda e do módulo de armazenamento.	40
Equação 5. Tangente da perda em função do módulo de perda e do módulo de armazenamento.	41
Equação 6. Viscosidade complexa em termos de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento.	42
Equação 7. Viscosidade complexa em termos de suas componentes.	42
Equação 8. Módulo de cisalhamento complexo em função da frequência de oscilação e da viscosidade complexa.	42
Equação 9. Viscosidade dinâmica em função do módulo de perda e da frequência.	43
Equação 10. Viscosidade complexa em função da viscosidade dinâmica, do módulo de armazenamento e da frequência.	43
Equação 11. Cálculo do valor de tixotropia em função do módulo de armazenamento após a regeneração e do módulo de armazenamento após o forte cisalhamento (rotação). Valor dado em Pa.	45
Equação 12. Cálculo do vetor de regressão (b) em função da matriz transposta (X'), do vetor resposta (y) e do número de ensaios (n).	52
Equação 13. Cálculo da média amostral no ponto central.	52
Equação 14. Cálculo da variância amostral no ponto central.	52
Equação 15. Matriz de variância e covariância em função do produto inverso da matriz transposta multiplicada por ela mesma e da variância no ponto central.	52
Equação 16. Cálculo do erro padrão dos coeficientes calculados.	53
Equação 17. Modelo quadrático de regressão para planejamento composto central. ...	53
Equação 18. Poder calorífico superior (HHV) em função dos percentuais de carbono, hidrogênio e oxigênio.	56
Equação 19. Razão do combustível (FR) em função do teor de carbono fixo (FC) e do teor de matéria volátil (VM).	56

Equação 20. Cálculo do rendimento de sólido (SY) em função da massa de biomassa inicial.....	65
Equação 21. Cálculo do índice de severidade da torrefação (TSI) em função do rendimento de sólido (SY) e do rendimento de sólido na condição de torrefação mais severa $SY_{(60)300}$	66
Equação 22. Cálculo da bioexergia química (SCB) em função do poder calorífico superior (HHV).	66
Equação 23. Cálculo do índice de torrefação (I_{torr}) em função dos valores de poder calorífico superior do material tratado (biocarvão) e não tratado (cru).	66
Equação 24. Cálculo do rendimento energético (EY) em função do rendimento de sólido (SY) e do índice de torrefação (I_{torr}).	66
Equação 25. Cálculo do índice de coeficiente massa-energia (EMCI) em função do rendimento energético (EWY) e do rendimento de sólido (SY).	66
Equação 26. Regressão quadrática aplicada aos dados de torrefação das pupas de bicho da seda.	67
Equação 27. Regressão cúbica aplicada aos dados de torrefação das pupas de bicho da seda.	68
Equação 28. Número de sítios ácidos na superfície do catalisador.	123
Equação 29. Equação de Scherrer para determinação do diâmetro médio das partículas.	123
Equação 30. Cálculo do número de duplas ligações no biodiesel.	129
Equação 31. Cálculo da conversão das insaturações.	129
Equação 32. Cálculo da seletividade para aldeídos.	129
Equação 33. Cálculo do rendimento.	129

Lista de Apêndices

Apêndice A. Espectro de RMN de ^1H para a amostra SO (óleo de soja refinado) em CDCl_3 .	174
Apêndice B. Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra SO (óleo de soja refinado) em CDCl_3 .	174
Apêndice C. Espectro de RMN de ^1H para a amostra WCO (óleo de fritura) em CDCl_3 .	175
Apêndice D. Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra WCO (óleo de fritura) em CDCl_3 .	175
Apêndice E. Espectro de RMN de ^1H para a amostra RO (óleo de ricino) em CDCl_3 .	176
Apêndice F. Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra RO (óleo de ricino) em CDCl_3 .	176
Apêndice G. Espectro de RMN de ^1H para a amostra SPO (óleo de pupa de bicho da seda) em CDCl_3 .	177
Apêndice H. Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra SPO (óleo de pupa de bicho da seda) em CDCl_3 .	177
Apêndice I. Espectro de RMN de ^1H para a amostra SPP (poliol de pupa de bicho da seda) em CDCl_3 .	178
Apêndice J. Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra SPP (poliol de pupa de bicho da seda) em CDCl_3 .	179
Apêndice K. Parâmetros da ANOVA: Modelo quadrático reduzido para VM, FC, H/C, O/C e EMCI.	179
Apêndice L. Parâmetros da ANOVA: Modelo cubico reduzido para SY, HHV, Itorr e EY.	181
Apêndice M. Correlação entre os dados preditos e os dados experimentais. Correlation of predicted and experimental data. a) SY, b) FC, c) VM, d) H/C, e) O/C, f) HHV, g) I_{torr} , h) EY e i) EMCI.	184
Apêndice N. Análise elementar para pupas de bicho da seda com óleo (ISP) e pupas de bicho da seda sem óleo (ESP).	184
Apêndice O. Valores experimentais e previstos para as respostas nas condições ótimas de torrefação, considerando os cenários 1 e 2.	185
Apêndice P. MEV para amostra de PEH com 3%Ru (zoom 100x).	187
Apêndice Q. MEV para amostra de PEH com 3%Ru (zoom 3000x).	187
Apêndice R. MEV para amostra de PEH com 3%Ru (zoom 5000x).	188
Apêndice S. MEV para amostra de PEH com 3%Ru (zoom 10000x).	188
Apêndice T. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Co (zoom 100x).	189

Apêndice U. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Co (zoom 3000x).	189
Apêndice V. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Co (zoom 5000x).	190
Apêndice W. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Co (zoom 10000x).	190
Apêndice X. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Cu (zoom 100x).	191
Apêndice Y. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Cu (zoom 3000x).	191
Apêndice Z. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Cu (zoom 5000x).....	192
Apêndice AA. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Cu (zoom 10000x)....	192
Apêndice BB. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Ni (zoom 100x).....	193
Apêndice CC. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Ni (zoom 3000x).	193
Apêndice DD. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Ni (zoom 5000x).	194
Apêndice EE. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Ni (zoom 10000x).....	194
Apêndice FF. Cromatograma de massas (CG-MS) para o biodiesel de canola.	195
Apêndice GG. Lista de compostos identificados no cromatograma de massas do biodiesel de canola.....	195
Apêndice HH. Cromatograma de massas (CG-MS) para o biodiesel de canola hidrogenado.	196
Apêndice II. Lista de compostos identificados no cromatograma de massas do biodiesel de canola hidrogenado.....	196
Apêndice JJ. Cromatograma de massas (CG-MS) para o biodiesel de canola hidroformilado.	197
Apêndice KK. Lista de compostos identificados no cromatograma de massas do biodiesel de canola hidroformilado.	197
Apêndice LL. Cromatograma de massas (CG-MS) para o biodiesel de canola oxidado.	198
Apêndice MM. Lista de compostos identificados no cromatograma de massas do biodiesel de canola oxidado.....	198
Apêndice NN. Cromatograma de massas (CG-MS) para o biodiesel de canola desoxigenado.	199
Apêndice OO. Lista de compostos identificados no cromatograma de massas do biodiesel de canola desoxigenado.....	199

INTRODUÇÃO GERAL

Na economia circular, conceito esse intimamente relacionado à química verde, o final de vida de um produto, ou material, é substituído por sua redução, recuperação, reuso e reciclo. Tais preceitos vão de encontro ao desenvolvimento sustentável e inevitavelmente se relacionam a biorrefinarias, onde materiais (normalmente biomassas) são processados em novos produtos, ou energia. (CHATURVEDI et al., 2020; CHEN et al., 2020; CORONA et al., 2019; GUEDES et al., 2021; SOUZA et al., 2021)

Materiais graxos podem ser extraídos das mais diversas fontes, dentre os quais se encontram, os de origem animal, os de origem vegetal, os de origem microbiana, os sintéticos e os obtidos de resíduos como lixo e lodo de esgoto. Transitando entre as divisões supracitadas, estão os materiais graxos de resíduos agroindustriais, os quais seu aproveitamento vai de encontro aos preceitos de composição para biorrefinarias, assim como atende a parâmetros da economia circular. (CHENG et al., 2021; FERREIRA et al., 2022; GROB, 2018; HÁJEK et al., 2021; LIU et al., 2021; WANG et al., 2021)

As pupas de bicho da seda pós-processamento podem ser caracterizadas como um resíduo agroindustrial com única aplicação na alimentação animal. No entanto, devido ao teor de óleo presente, os preparados contendo tais pupas não são recomendáveis para a alimentação animal. Uma forma de contornar tal questão consiste na extração prévia do óleo do material, que pode ser utilizado na elaboração dos mais diversos materiais, como graxas e plastificantes. (BUHROO et al., 2018; CORTÉS-TRIVIÑO; VALENCIA; FRANCO, 2021; LUCAS, 2021; MANJUNATH; KUMAR; ARUN KUMAR, 2020)

Graxas por sua vez, são misturas de uma fase espessante com um óleo (geralmente sintético) e aditivos, resultando em materiais espessos com propriedades reológicas distintas, as quais ditam suas aplicações. Tais materiais costumam ser caracterizados por meio de parâmetros reológicos, tixotrópicos e tribológicos. Na ocasião da utilização de óleos base ou fase espessante renovável, tais materiais passam a ser chamados biograxas, ou graxas ecologicamente amigáveis, ou ainda graxas verdes (AMIRUDDIN; BIN ABDOLLAH; MOHAMAD NORANI, 2023; LI et al., 2022; MARTÍN-ALFONSO; MARTÍN-ALFONSO; FRANCO, 2020; SAXENA; KUMAR; TANDON, 2021; SOUZA, 2021)

A torta residual, pós-extração do óleo, é um material mais próprio para a alimentação animal, ou pode ser utilizada como substrato na obtenção de biocarvão. Biocarvão é o nome dado a materiais carbonáceos obtidos da pirólise controlada de

biomassa, e caracterizável em termos de composição de carbono, hidrogênio e oxigênio, ou por rendimento energético, índice de combustibilidade etc. Esse pode ser utilizado como combustível, pode ser aplicado em processos de enriquecimento de solo, biorremediação, ou como suporte para espécies catalíticas. (AKHIL et al., 2021; CHEN et al., 2019; ELKHALIFA et al., 2022; SAKHIYA; ANAND; KAUSHAL, 2020)

Por fim, catalisadores heterogêneos possuem vantagens e desvantagens em relação aos homogêneos. Entre as principais vantagens estão a facilidade de operação, já que podem ser facilmente removidos do meio e reutilizados/reciclados. Entre as principais desvantagens, estão a complexidade dado o seu caráter com sítios diversos não tão disponíveis ou questões associadas a adsorção pela superfície. Catalisadores heterogêneos aplicados à funcionalização de materiais graxos resultam em tratamentos mais simplificados (menos operações unitárias envolvidas) dos produtos, como pode ser verificado em reações de transesterificação, hidrogenação, hidroformilação, oxidação e desoxigenação. (AWOGBEMI; VON KALLON; AIGBODION, 2021; BEHR; SEIDENSTICKER, 2020; JAYAKUMAR et al., 2021; LIN et al., 2021)

A forma mais simples de otimização para um sistema com múltiplas variáveis, como na elaboração das graxas, ou nos ensaios de pirólise, se dá pela implementação de metodologias derivadas de planejamento fatorial. As variáveis são estudadas em níveis altos e baixos, o que possibilita a compreensão dos efeitos das variáveis entre si, assim como a identificação de quais variáveis apresentam o maior impacto na resposta. Aplicando metodologias de ponto central é possível obter uma regressão e conseqüentemente um mapa de superfície de contorno, o que torna as interações entre variáveis e resposta ainda mais compreensível. (CHELLADURAI et al., 2021; SINGH; CHAKRABORTY; MONDAL, 2019; ZHUANG et al., 2022)

No presente trabalho, dividido em duas partes, são apresentadas aplicações de biorrefinaria para o material graxo obtido das pupas de bicho da seda após a extração da seda junto a óleo de fritura residual, com aplicação na produção de graxas. Paralelamente, a torta residual pós-extração também foi aproveitada para a elaboração de biocarvão cujas propriedades foram estudadas. E por fim, também foram estudados catalisadores de rutênio suportados em poliestireno hipertraçado (PEH) com a avaliação dos mesmos em reações de hidrogenação, hidroformilação, oxidação e desoxigenação.

OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo apresentar rotas de aproveitamento de materiais graxos (óleo residual e biodiesel) e paralelos (insetos extraídos e não extraídos) visando agregar valor aos mesmos utilizando processos químicos e catalíticos verdes.

Como objetivos específicos foram definidos:

1. Efetuar a caracterização físico-química das pupas de bicho da seda
2. Extrair e caracterizar óleo de pupas de bicho da seda;
3. Funcionalizar o óleo de inseto em produtos epoxidados/hidrolizados (poliol);
4. Aplicar o poliol de inseto e óleo de fritura na composição de graxas;
5. Propor uma refinaria baseada em óleos residuais;
6. Tratar o bagaço residual de inseto (material extraído) e as pupas trituradas (material não extraído) por meio de torrefação para a produção de biocarvões
7. Otimizar a formação de biocarvão utilizando metodologias de superfície de resposta (RSM);
8. Estudar catalisadores de rutênio heterogeneizado sobre poliestireno hipertrancado (preparado e caracterizado em parceria UnB-UFAL-BRICS) na funcionalização de biodiesel de canola, com destaque para reações de hidrogenação, hidroformilação, oxidação e desoxigenação;

**CAPÍTULO I – BIORREFINARIA DE PUPAS DE BICHOS DA
SEDA**

1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Biorrefinaria e economia circular

O conceito de biorrefinaria, ou o processo de elevação do valor agregado em resíduos por meio de modificações, está fortemente ligado ao conceito de economia circular. Na economia circular os resíduos são reintroduzidos no processo agroindustrial, eliminando (ou retardando) o fim da via útil dos mesmos. (CHENG et al., 2021; FERREIRA et al., 2022; GROB, 2018; HÁJEK et al., 2021; LIU et al., 2021; WANG et al., 2021) A aplicação dos preceitos da economia circular é um dos objetivos de destaque dentro dos “17 Objetivos para o Desenvolvimento Sustentável” (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU), voltados ao desenvolvimento sustentável e ao combate às mudanças climáticas. (BELMONTE-UREÑA et al., 2021; MOYER; HEDDEN, 2020)

Resíduos graxos estão entre os materiais elegíveis para a aplicação em biorrefinarias. (GIANNAKIS et al., 2023; PAINI et al., 2022) Para a geração de produtos de maior valor agregado, resíduos graxos podem ser saponificados, craqueados, esterificados, transesterificados, isomerizados, oxidados, desoxigenados, hidrolizados, hidrogenados, hidroformilados e outros. (BEHR; SEIDENSTICKER, 2020; BEHR; VORHOLT, 2017; ESMI; BORUGADDA; DALAI, 2022; KADHUM; SHAMMA, 2017; KAMAIRUDIN et al., 2021; KELLENS; CALLIAUW, 2013; KONKOL; RASMUSSEN, 2015) Tais processos de reuso, modificação e reaplicação estão, portanto, diretamente associados às ODSs 7 (Energia limpa e acessível), 11 (Cidades e comunidades sustentáveis), 12 (Produção e consumo responsável), 13 (Mudanças climáticas) e 15 (Vida e terra). (GYIMAH; APPIAH; APPIAGYEI, 2023; LEAL FILHO et al., 2023)

1.1.1 Resíduos agroindustriais

Resíduos agroindustriais são componentes de sistemas produtivos, distintos das matérias primas e dos produtos, sendo gerados desde a etapa de coleta das matérias primas, até o processamento final. (CLEMENT; FREITAS; ROMÃO, 2015; SOUZA et al., 2021) Resíduos agroindustriais costumam ser descartados sem tratamento, resultando em questões socioambientais. (DA COSTA, 2020) Para contornar os problemas causados pelo descarte inapropriado, surgem as propostas de reutilização destes em sistemas produtivos mais sustentáveis, aumentando o fator econômico para as indústrias. (LANDIM et al., 2016; SOUZA et al., 2021)

Os resíduos agroindustriais podem ser retrabalhados e aplicados na elaboração de produtos de elevado valor agregado, como é o caso de combustíveis, rações, fármacos, biopolímeros, fermentados, substratos, lipases, biocarvão e muitos outros, em concepções associadas às biorrefinarias. (GUEDES et al., 2021; JÚNIOR et al., 2022; NIGAM; PANDEY, 2009; PHILIPPOUSSIS, 2009; SADH; DUHAN; DUHAN, 2018; SOUZA et al., 2021) Biorrefinaria é definida pela Agência Internacional de Energia como o processamento sustentável de biomassa em um espectro de produtos comercializáveis e energia. (BIOENERGY, 2010; CHATURVEDI et al., 2020)

O aproveitamento de resíduos na elaboração de novos produtos e processos está, portanto, intimamente ligada ao desenvolvimento sustentável, biorrefinarias, passando pelos conceitos de química verde e cominando na economia circular. (CHEN et al., 2020; CORONA et al., 2019) O termo economia circular se define como “modelo econômico que substitui o conceito de final de vida pela redução, reuso alternativo, reciclo e a recuperação de materiais nos processos de produção, distribuição e consumo”. (CORONA et al., 2019; KIRCHHERR; REIKE; HEKKERT, 2017)

Dentre as muitas agroindústrias que produzem resíduos, se encontra a sericultura, voltada a produção da seda. Entre os principais resíduos produzidos se encontram restos de plantas utilizadas na alimentação dos animais, restos de larvas, restos de pupas, restos de proteína (sericina e fibrina) e resíduos pós-extração da seda. (MANJUNATH; KUMAR; ARUN KUMAR, 2020) Os resíduos de sericultura podem ser aplicados em outros setores agrícolas diretamente ligados à produção, favorecendo a economia circular, ou aplicados na elaboração de novos produtos como é o caso do aproveitamento em biorrefinarias. (BUHROO et al., 2018; KARTHIKEYAN; SIVAKUMAR, 2007; MANJUNATH; KUMAR; ARUN KUMAR, 2020; WANI et al., 2020)

1.2 *Bicho da seda*

O termo “bicho da seda” é corriqueiramente atribuído aos insetos lepidópteros da espécie *Bombyx mori* em qualquer um de seus estágios de crescimento. É considerado o único inseto verdadeiramente domesticado, dada a sua dependência para a sobrevivência e reprodução, além de serem utilizados para a produção de seda a pelo menos 5000 anos. (CONSORTIUM, 2008; GOLDSMITH; SHIMADA; ABE, 2005) A utilização dos casulos de bicho da seda para a extração de filamentos proteicos contínuos e

subsequentemente processamento destes em seda recebe o nome de sericultura. (MANJUNATH; KUMAR; ARUN KUMAR, 2020) Por conta da facilidade de propagação e do elevado valor agregado da seda na indústria têxtil, a sericultura se apresenta como uma excelente alternativa de cultivo extrativista.(CONSORTIUM, 2008) O Brasil é atualmente o quinto maior produtor de seda, com a maior parte da produção concentrada no estado do Paraná. (SILVA et al., 2021)

Para a produção de 1 kg de seda crua são utilizados entre 6 e 8 kg de casulos, dos quais cerca de 6 kg (compostos majoritariamente por pupas, ou crisálidas) acabam sendo descartados. (JAVALI et al., 2015) Entre 2017 e 2018, período da publicação do último anuário da sericultura no estado do Paraná, no Brasil foram produzidas 600 toneladas de seda, (CIRIO, 2018) o que resulta em 3.600 toneladas de pupa residual.

Como coproduto da produção da seda, as pupas retiradas de seus casulos possuem pouca aplicação industrial. O aproveitamento mais comum das pupas se dá em suplementos proteicos para a composição de ração animal. No entanto, para tal, quanto menor a composição lipídica, maior a qualidade do extrato proteico. (LUCAS, 2021) A Extração da fase lipídica pode ser feita por solventes orgânicos, água ou extrações do tipo sólido-líquido (Naviglio) e os extratos aplicados na indústria alimentícia.(SAVIANE et al., 2021^a) Na indústria indiana, o óleo de pupa de bicho da seda é extraído seguindo metodologia padronizada, com extração por hexano, e o produto final é comercializado como óleo de bicho da seda, ou óleo de crisálida, e aplicável na composição de cosméticos. (JAVALI et al., 2015; KISAN et al., 1980)

Em termos de composição lipídica, o óleo de pupas de bicho da seda pós-remoção da seda, apresenta cerca de 26% de óleo e acidez em termos de ácido oleico de 2,8%, como disposto na Tabela 1. A composição graxa das cadeias é majoritariamente de ácido linolênico, seguido por partes similares de ácido oleico e palmítico, como representado na Tabela 2. (SAVIANE et al., 2021^a)

Tabela 1. Composição simplificada de pupas de bicho da seda.

Parâmetro	Unidade	Pupa BS
Umidade de voláteis*	% m/m	7,84
Teor de óleo	% m/m	25,78
Acidez livre	% ácido oleico	2,8

*Após secagem a 70°C. Fonte: Adaptado de Saviane et al, 2021.

Tabela 2. Composição lipídica simplificada para pupas de bicho da seda após a extração da seda crua

Ácido Graxo	Notação	Percentual
Ácido Linolênico	C18:3	38,18
Ácido Oleico	C18:1	25,80
Ácido Palmítico	C16:0	22,07
Ácido Linoleico	C18:2(n-6)	7,50
Ácido Esteárico	C18:0	4,21
Ácido Palmitoleico	C16:1	1,14

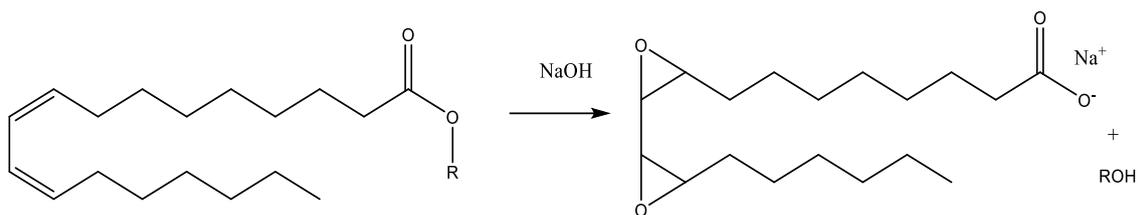
Fonte: Adaptado de Saviane et al, 2021.

Economicamente, insetos e seus produtos derivados apresentam um potencial significativo em países de baixa renda per capita. E nesse contexto, biorrefinarias de insetos estão surgindo como uma ferramenta valiosa na bioeconomia circular. Produtos secundários como biodiesel e biocarvão também podem ser produzidos, servindo como fonte de energia e auxiliando ainda no gerenciamento de resíduos orgânicos. (KEE et al., 2023)

1.3 Aproveitamento de materiais graxos

Materiais graxos residuais, ou extraídos de materiais residuais podem passar por processos de modificação para agregação de valor ao material final. Tal processo é realizado há séculos na produção de sabões por reações de saponificação, como representado no Esquema 1. (KONKOL; RASMUSSEN, 2015) Resíduos graxos, assim como os óleos não residuais, podem ser craqueados, esterificados, transesterificados, fracionados, isomerizados, oxidados, desoxigenados, hidrolisados, hidrogenados, hidroformilados, carbonilados, aminados, dimerizados, polimerizados, epoxidados, além de muitas outras possibilidades de funcionalização ainda mais específicas para a obtenção de materiais com propriedades distintas dos materiais de partida.(BEHR; SEIDENSTICKER, 2020; BEHR; VORHOLT, 2017; ESMI; BORUGADDA; DALAI, 2022; KADHUM; SHAMMA, 2017; KAMAIRUDIN et al., 2021; KELLENS; CALLIAUW, 2013)

Esquema 1. Reação de saponificação de materiais graxos com hidróxido de sódio.
R = glicerol ou cadeia alquílica.



Fonte: Adaptado de Konkol, 2015.

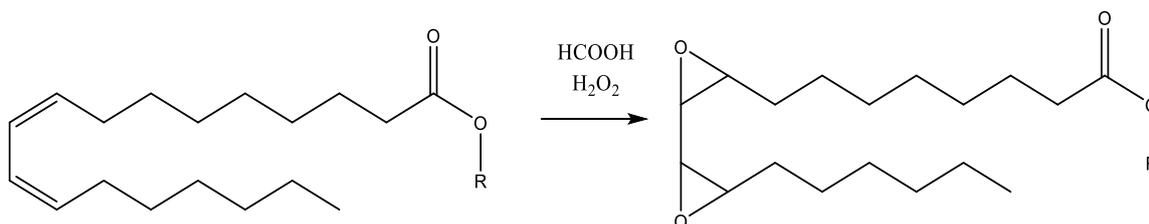
Para além do já comentado óleo extrativo de pupa de bicho da seda, pode ser citado o óleo de fritura (WCO). O óleo de fritura é um material residual da indústria alimentícia, gerado em abundância e extremamente poluente dada a baixa solubilidade em água. (FOO et al., 2022) É estimado que no Brasil, cerca de 9 bilhões de litros sejam descartados anualmente e dos quais apenas uma pequena fração seja reintegrada ao ciclo produtivo, sendo este reintegrado como biocombustíveis. (FOO et al., 2022; GUABIROBA et al., 2017) O óleo de fritura, assim como a maior parte dos triglicerídeos, é composta por cadeias graxas saturadas e insaturadas, ligadas entre si por grupos éster e glicerol, com quantidades variáveis de ácido graxo livre (produzidos pelo processo de fritura). (LIN et al., 2013; SONG; TAYLOR; ZHANG, 2023) Por conta de sua composição, o óleo de fritura pode ser facilmente modificado para a obtenção de lubrificantes, graxas, parafinas, sabões, resinas, biocombustíveis e outros. (FOO et al., 2022; JOSHI; BHANDERI; PATEL, 2023)

Os substratos ricos em insaturação podem ser facilmente funcionalizados por reações clássicas de epoxidação utilizando perácidos gerados *in situ*. O material epoxidado resultante pode ser então hidrolisado com solução aquosa ácida, que resulta na formação de poliois, materiais frequentemente utilizados na composição de poliuretanas, surfactantes, compósitos e outros. (CORTÉS-TRIVIÑO; VALENCIA; FRANCO, 2021; KAIKADE; SABNIS, 2023; KURAŃSKA et al., 2019; MILCHERT; MALARCZYK-MATUSIAK; MUSIK, 2016; PATIL et al., 2021) A aplicação de materiais derivados de poliois na composição de graxas resulta na elevação do índice de viscosidade de tais materiais. (JUMAAH et al., 2024)

1.3.1 Epoxidação e hidrólise

A epoxidação é uma das principais formas de modificação aplicável a óleos. No procedimento mais clássico de epoxidação, uma insaturação reage com perácidos orgânicos (gerados *in situ*) resultando na formação de um anel oxirânico, como representado no Esquema 2. (CORTÉS-TRIVIÑO; VALENCIA; FRANCO, 2021) O grau de epoxidação do material gerado pode ser ajustado para atender a aplicações específicas como em plastificantes, lubrificantes e estabilizante para polímeros. (MILCHERT; MALARCZYK-MATUSIAK; MUSIK, 2016) Por conta da elevada reatividade dos anéis oxirânicos, os epóxidos podem ser utilizados como material de partida para a obtenção de outras espécies, como é o caso de álcoois graxos, polióis, glicóis, alcanolaminas e demais compostos olefinicos. (MILCHERT; MALARCZYK-MATUSIAK; MUSIK, 2016; SAURABH et al., 2011)

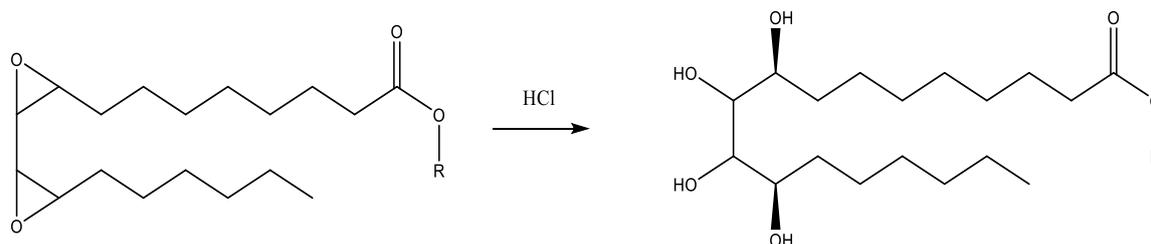
Esquema 2. Reação de epoxidação de materiais graxos com ácido fórmico e peróxido de hidrogênio. R = glicerol ou cadeia alquílica.



Fonte: Adaptado de Cortés-Triviño, 2021.

Os polióis derivados de materiais graxos podem ser preparados por hidrólise ácida simples de materiais epoxidados, como apresentado no Esquema 3. São materiais de elevada importância por suas aplicações na produção de poliuretanas, lubrificantes, surfactantes, compósitos e revestimentos. (JOSEPH; SAXENA; SHARMA, 2007; KAIKADE; SABNIS, 2023; KURAŃSKA et al., 2019; MILCHERT; MALARCZYK-MATUSIAK; MUSIK, 2016; PATIL et al., 2021) Em suas aplicações na composição de graxas, os polióis costumam se apresentar em suas formas esterificadas, o que tende a aumentar o índice de viscosidade dos materiais. (JUMAAH et al., 2024)

Esquema 3. Reação de hidrólise de epóxido por ácido clorídrico resultando em polioli.
R = glicerol ou cadeia alquílica.



Fonte: Adaptado de Joseph, 2007.

1.4 Graxas

Graxas são misturas semissólidas compostas por uma base oleosa, vegetal, mineral ou sintética, agentes espessantes e aditivos. Os espessantes costumam ser preparados de reações de saponificação de óleos com hidróxidos (sabões de lítio, cálcio, sódio, alumínio etc.), mas também podem ser baseados em argilas, sílica, poliureia, dentre outros. As propriedades da graxa estão intrinsecamente ligadas à viscosidade do óleo base, tipo de espessante e concentração do espessante. (RAWAT; HARSHA, 2019; SAXENA; KUMAR; TANDON, 2021)

A maior parte dos óleos utilizados na composição de graxas é de origem mineral, ou derivada de petróleo, em outras palavras, pouco abundantes, pouco recomendáveis ao meio ambiente e dependentes das oscilações de mercado do petróleo. Para contornar tais limitações, óleos de origem vegetal podem ser empregados, atribuindo melhor lubrificidade, altos índices de viscosidade, biodegradabilidade e renovabilidade, porém, apresentam menor estabilidade oxidativa. (SAXENA; KUMAR; TANDON, 2021)

Os termos “graxa verde, biograxas e graxas ecologicamente amigáveis (ecograxas) são utilizados para designar materiais preparados de óleos vegetais, ou residuais, com agentes espessantes clássicos ou alternativos. De modo geral, todos os três termos designam materiais sustentáveis e renováveis. (AMIRUDDIN; BIN ABDOLLAH; MOHAMAD NORANI, 2023; LI et al., 2022; MARTÍN-ALFONSO; MARTÍN-ALFONSO; FRANCO, 2020; NAGENDRAMMA; KUMAR, 2015; RAZAK; AHMAD, 2021; SAXENA; KUMAR; TANDON, 2021; SHETTY; UM; SHI, 2020) Graxas de polioli são normalmente preparadas partindo de substratos graxos, que são modificados em polióis, que por sua vez passam por modificações subsequentes, dando

origem a ésteres, ou éteres, de polioli. (ANTONOV et al., 2021; PANCHAL et al., 2017; ZAINAL et al., 2018) Entre tais materiais, os polióis simples sem modificações subsequentes são raramente citados. (ZAINAL et al., 2018)

Fatores de destaque para a caracterização de desempenho em graxas envolvem o estudo da consistência (habilidade de resistir deformação plástica com a aplicação de força) e o perfil tixotrópico do material. O parâmetro consistência é determinado pelo teste de penetração trabalhada, ou cone de penetração, seguindo a ASTM D 217. Já a tixotropia do material é determinada pelo estudo reológico do módulo de cisalhamento complexo (G^*) do material. (BRYKCYNSKI; WETTTLAUFER; FLÖTER, 2021; GURT; KHONSARI, 2021; KHONSARI et al., 2021)

1.4.1 Reologia de materiais viscoelásticos

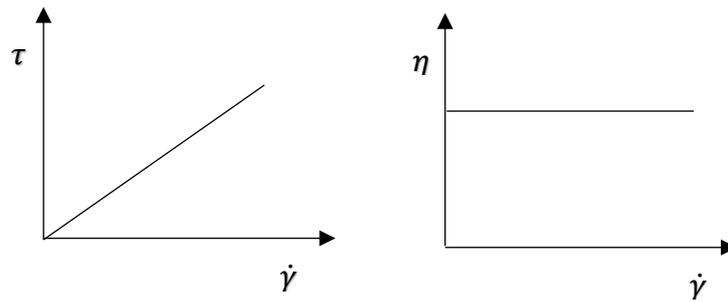
Reologia é a ciência do estudo do fluxo e deformação. O termo reologia deriva do grego, “rhein” fluir e “logos” estudo. Os parâmetros centrais de comportamento de fluidos, em fluidos viscosos ideais, e do perfil de deformação de sólidos, em deformações elásticas ideais, estão integralmente ligados pelas forças de cisalhamento. O comportamento de todos os materiais reais se deriva de uma combinação entre porções elásticas e viscosas, resultando no que se conhece por comportamento viscoelástico. (MEZGER, 2020)

Em fluídos idealmente viscosos, ou newtonianos, a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento, como descrito na Equação 1. Portanto, curvas de fluxo de materiais newtonianos se apresentam como retas partindo da origem, no caso da tensão de cisalhamento no eixo das ordenadas e como retas paralelas à abscissa no caso da viscosidade dinâmica no eixo das ordenadas, como disposto na Figura 1. (BARNES, 2000)

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

Equação 1. Tensão de cisalhamento em função da viscosidade dinâmica e da taxa de cisalhamento.

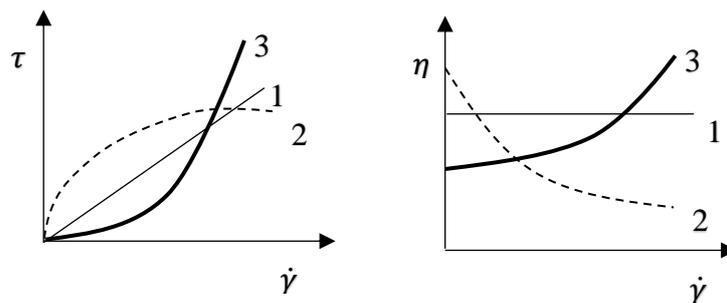
Figura 1. Curvas de fluxo para fluidos newtonianos.



Fonte: Adaptado de Barnes, 2000.

Já no caso de fluidos não newtonianos, a viscosidade tende a diminuir conforme aumenta a tensão de cisalhamento (fluido pseudoplástico), ou a aumentar conforme aumenta a tensão de cisalhamento (fluido dilatante). Paralelamente, curvas de fluxo para fluidos pseudoplásticos, com tensão de cisalhamento no eixo das ordenadas, se apresentam como parábolas com a concavidade para baixo. De modo similar, em curvas de fluxo para fluidos dilatantes a parábola resultante apresenta a concavidade voltada para cima. Ambos os tipos de curva de fluxo podem ser verificados na Figura 2. (MALKIN; ISAYEV, 2022; MEZGER, 2020)

Figura 2. Curvas de fluxo para: 1) Fluidos newtonianos; 2) Fluidos pseudoplásticos e 3) Fluidos dilatantes.

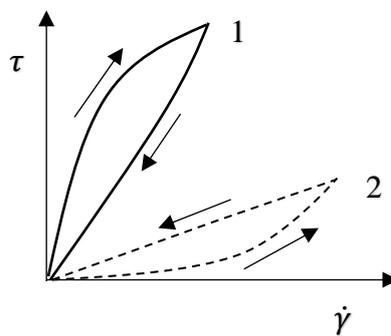


Fonte: Adaptado de Malkin, 2022.

Fluidos com perfil pseudoelástico e dilatante podem ser dependentes, ou independentes, do tempo de cisalhamento. No caso dos materiais com dependência, as curvas de fluxo para tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento, ascendente e descendente, formam histereses como exemplificado na Figura 3. Materiais cujas

viscosidades e tensões de cisalhamento dependam do tempo podem ser tixotrópicos ou reopéticos a derivar dos tipos e graus de modificações estruturais ocorrendo durante o cisalhamento. Em materiais tixotrópicos, sob temperatura e deformação constantes, ocorre o decréscimo da viscosidade conforme aumenta a taxa de cisalhamento. Já em materiais reopéticos, sob temperatura e deformação constantes, ocorre o aumento da viscosidade conforme aumenta a taxa de cisalhamento. (MALKIN; ISAYEV, 2022)

Figura 3. Curvas de fluxo, com rampas ascendentes e descendentes, para materiais: 1) Tixotrópicos e 2) Reopéticos.



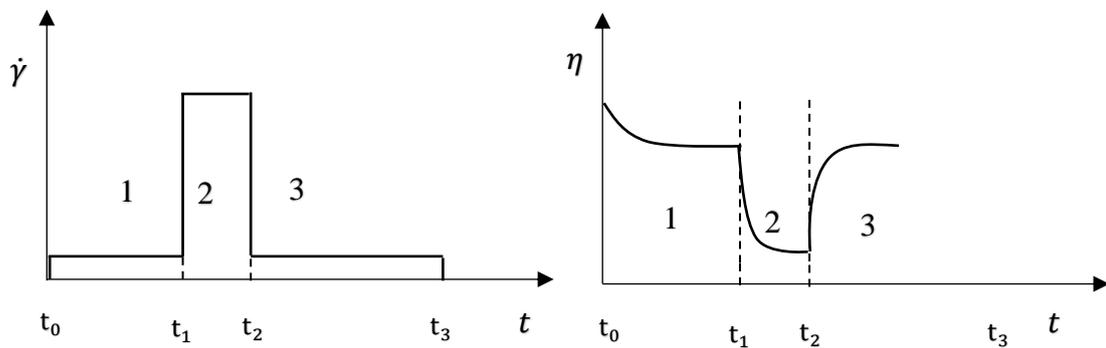
Fonte: Adaptado de Malkin, 2022.

O termo tixotropia provem do grego “thixis” tocar e “trepein” transformar. Em linhas gerais, nada mais é que a capacidade apresentada por coloides solidificadas de passar para o estado líquido quando sob influência de forças mecânicas. O processo de tixotropia se dá por mudanças estruturais na composição da amostra e se apresenta como um processo completamente reversível. Quando o processo não é completamente reversível, ocorre uma tixotropia incompleta ou “falsa”. Quase todas as dispersões (suspensões, emulsões e espumas) apresentam algum tipo de comportamento tixotrópico. Exemplos práticos incluem: molhos, sabões, tintas, cremes, géis, graxas, dentre outros. (MEZGER, 2020)

Ensaio de tixotropia necessitam de ao menos duas etapas de coleta de dados, decomposição e regeneração. A primeira etapa de decomposição consiste no “carregamento de cisalhamento” para a redução das forças estruturais. Já a segunda etapa de regeneração consiste no repouso, na qual o material recupera sua estrutura original. Ambas as etapas necessitam de taxas de cisalhamento constantes, normalmente 0,1 % e

100 %, respectivamente. Experimentos mais complexos, como o exemplificado na Figura 4, contam ainda com uma primeira etapa para homogeneização da amostra, possibilitando a coleta do valor referencial para a viscosidade em repouso. (MALKIN; ISAYEV, 2022; MEZGER, 2020) As curvas de fluxo obtidas de experimentos tixotrópicos podem ser integradas para a obtenção de valores de área de histerese tixotrópica (THA) para a comparação com outros materiais.

Figura 4. Perfil de análise subdividido em três regiões. 1) Baixa taxa de cisalhamento; 2) Elevada taxa de cisalhamento; 3) Baixa taxa de cisalhamento.



Fonte: Adaptado de Mezger, 2020.

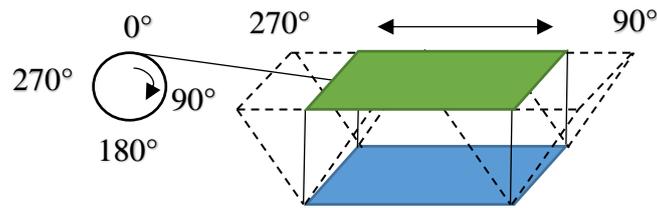
1.4.2 Funções viscoelásticas oscilatórias

A lei de Hooke para deformações perfeitamente elásticas se aplicada ao escoamento de líquidos, pode ser descrita em termos de tensão de cisalhamento, módulo de cisalhamento (G) e taxa de cisalhamento, como descrito na Equação 2. Aplicando o conceito da Lei de Hooke ao movimento oscilatório de uma placa, como exemplificado na Figura 5, em função do tempo e tomando um material perfeitamente elástico, em outras palavras, um sólido rígido, passa a ser possível o estudo do módulo complexo de cisalhamento (G^*), como descrito na Equação 3. (GOODWIN; HUGHES, 2008; MEZGER, 2020)

$$\tau = G \dot{\gamma}$$

Equação 2. Lei de Hooke para deformações perfeitamente elásticas, com a tensão de cisalhamento em função de um módulo de cisalhamento (constante) e da taxa de cisalhamento.

Figura 5. Modelo de placas para exemplificar os testes de cisalhamento por oscilação.



Fonte: Adaptado de Goodwin, 2008.

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)}$$

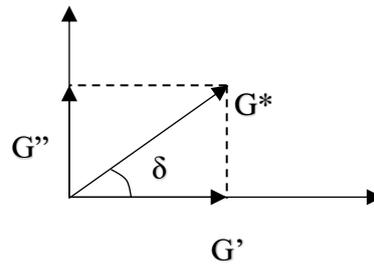
Equação 3. Módulo de cisalhamento complexo (G^*) em função da tensão de cisalhamento e da taxa de cisalhamento (ambas em função do tempo).

O módulo de cisalhamento complexo pode, portanto, ser compreendido como a rigidez do material testado, se apresentando como uma grandeza vetorial. Como toda grandeza vetorial, o módulo de cisalhamento complexo pode ser descrito em termos de suas componentes vetoriais G' e G'' , como graficamente exemplificado na Figura 6 e descrito na Equação 4. A componente G' recebe o nome de módulo de armazenamento, correspondendo à energia de deformação armazenada pelo material, logo o módulo elástico do sistema. Já a componente G'' recebe o nome de módulo de perda e corresponde à energia de deformação perdida devido ao movimento entre as partículas, logo representa o comportamento viscoso do sistema. Ambos os parâmetros variam em função da frequência de oscilação e apresentam como unidade o Pa. (MALKIN; ISAYEV, 2022; MEZGER, 2020)

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

Equação 4. Módulo complexo em função do módulo de perda e do módulo de armazenamento.

Figura 6. Diagrama vetorial decompondo o vetor módulo complexo de cisalhamento (G^*) em módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'').



Fonte: Adaptado de Mezger, 2020.

O fator de perda ($\tan \delta$) corresponde à razão entre a energia perdida no processo de deformação e a energia armazenada no processo, o que é um indicativo da razão entre as componentes viscosas e elásticas do sistema. O cálculo do fator de perda pode ser verificado na Equação 5. Em materiais perfeitamente elásticos, $\tan \delta = 0$, $G' \gg G''$, enquanto em materiais perfeitamente viscosos, $\tan \delta = \infty$, $G'' \gg G'$. Um apanhado geral pode ser verificado na Tabela 3. (MEZGER, 2020)

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

Equação 5. Tangente da perda em função do módulo de perda e do módulo de armazenamento.

Tabela 3. Comportamento dos materiais em função das componentes G' , G'' e $\tan \delta$.

Comportamento perfeitamente viscoso	Comportamento de líquido viscoelástico	Comportamento viscoelástico perfeitamente balanceado	Comportamento de sólido viscoelástico	Comportamento perfeitamente elástico
$\delta = 90^\circ$	$90^\circ > \delta > 45^\circ$	$\delta = 45^\circ$	$45^\circ > \delta > 0^\circ$	$\delta = 0^\circ$
$\tan \delta = \infty$	$\tan \delta > 1$	$\tan \delta = 1$	$\tan \delta < 1$	$\tan \delta = 0$
$G' = 0$	$G'' > G'$	$G' = G''$	$G' > G''$	$G'' = 0$

Fonte: Adaptado de Mezger, 2020.

Aplicando a lei de Newton para materiais perfeitamente viscosos em sistemas oscilatórios dependentes do tempo é possível obter a viscosidade complexa η^* , como descrito na Equação 6, além de poder ser descrita em termos de componentes vetoriais

como descrito na Equação 7 e exemplificado graficamente na Figura 7. (GOODWIN; HUGHES, 2008; MALKIN; ISAYEV, 2022)

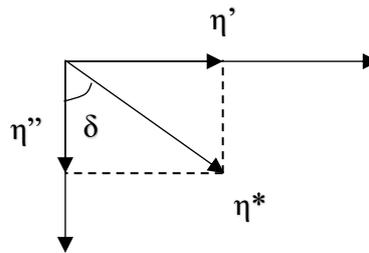
$$\eta^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)}$$

Equação 6. Viscosidade complexa em termos de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento.

$$\eta^* = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2}$$

Equação 7. Viscosidade complexa em termos de suas componentes.

Figura 7. Diagrama vetorial decompondo o vetor viscosidade complexa (η^*) em suas componentes η' (viscosidade dinâmica) e η'' .



Fonte: Adaptado de Mezger, 2020.

Em termos comportamentais, a componente η'' assim como G' descreve o comportamento elástico da amostra, enquanto a componente η' , como G'' , descreve o comportamento viscoso da amostra. A viscosidade complexa e o módulo complexo de cisalhamento são grandezas relacionadas entre si pela frequência de oscilação (ω), como descrito na Equação 8. Isolando e substituindo as componentes é possível chegar ao cálculo da viscosidade dinâmica em função da do módulo de perda e da frequência (Equação 9), assim como ao cálculo da viscosidade complexa em termos da viscosidade dinâmica, módulo de armazenamento e frequência (Equação 10). (MEZGER, 2020)

$$|G^*| = \omega |\eta^*|$$

Equação 8. Módulo de cisalhamento complexo em função da frequência de oscilação e da viscosidade complexa.

$$\eta' = \frac{G''}{\omega}$$

Equação 9. Viscosidade dinâmica em função do módulo de perda e da frequência.

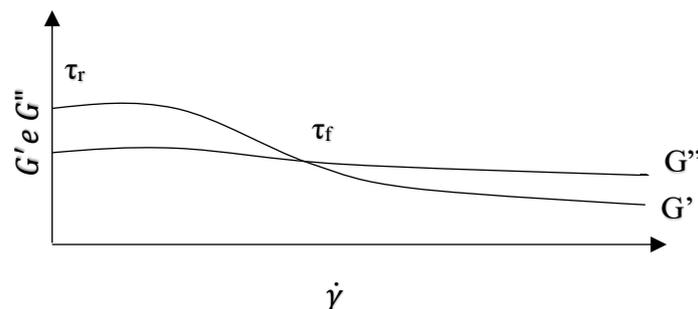
$$|\eta^*| = \left[\eta' + \frac{G'}{\omega^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Equação 10. Viscosidade complexa em função da viscosidade dinâmica, do módulo de armazenamento e da frequência.

1.4.3 Comparação entre materiais por ensaios reológicos e tixotrópicos.

A comparação entre materiais com comportamento viscoelástico e tixotrópico pode se dar por avaliação do valor do módulo complexo de cisalhamento, ou por suas componentes. Avaliações comuns de propriedades reológicas para materiais envolvem o estudo dos mesmos por ensaios complementares de varredura de amplitude e de frequência. (MEZGER, 2020) No ensaio de varredura de amplitude as amostras são submetidas a frequência de oscilação constante enquanto tem os valores de tensão de deformação (γ) são variados dentro de uma janela especificada, dando origem a curvas de módulo de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da deformação de cisalhamento, como está representado na Figura 8.

Figura 8. Curva de varredura de amplitude para uma amostra de graxa genérica.



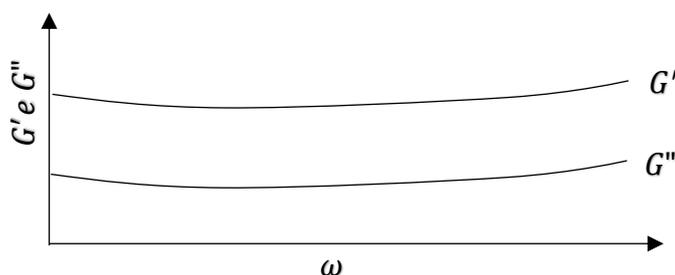
Fonte: Adaptado de Mezger, 2020.

De curvas de varredura da amplitude podem ser extraídos parâmetros de interesse, como: i) o limite da região viscoelástica (LVE), normalmente avaliado como a região a

apartir da qual os valores de G' começam a oscilar além de um intervalo estipulado (1 – 10 % a depender do analisador); ii) o ponto limite do escoamento (τ_r) a partir do qual o material começa a escoar sob tensão e iii) o ponto de fluidez (τ_f), onde ocorre a intersecção entre as curvas de G' e G'' , ou seja, o ponto a partir do qual o material terá mais comportamento viscoso que elástico. (MALKIN; ISAYEV, 2022; MEZGER, 2020)

Nas curvas de varredura de frequência, as amostras são estudadas dentro da região LVE determinada durante o experimento anterior. Portanto, são registrados os valores de G' e G'' em função da variação da frequência angular (ω) dentro da região viscoelástica do material, como representado na Figura 9. Os dados obtidos de estudos de varredura de frequência permitem compreender as propriedades do material quando submetido a esforço alto, ou baixo, assim como a comparação gráfica com outros materiais similares. (MEZGER, 2020; SAXENA; KUMAR; TANDON, 2021)

Figura 9. Experimento de varredura de frequências dentro da região LVE.



Fonte: Adaptado de Saxena, 2021.

De modo análogo aos ensaios de tixotropia por rotação, existe a necessidade de, ao menos duas etapas de coleta de dados, decomposição e regeneração, no entanto, ambas submetidas a uma oscilação constante. Experimentos mais complexos, como o exemplificado na Figura 10, contam ainda com uma primeira etapa para homogeneização da amostra, possibilitando a coleta do valor referencial para o módulo de armazenamento (G') em repouso. (MALKIN; ISAYEV, 2022; MEZGER, 2020)

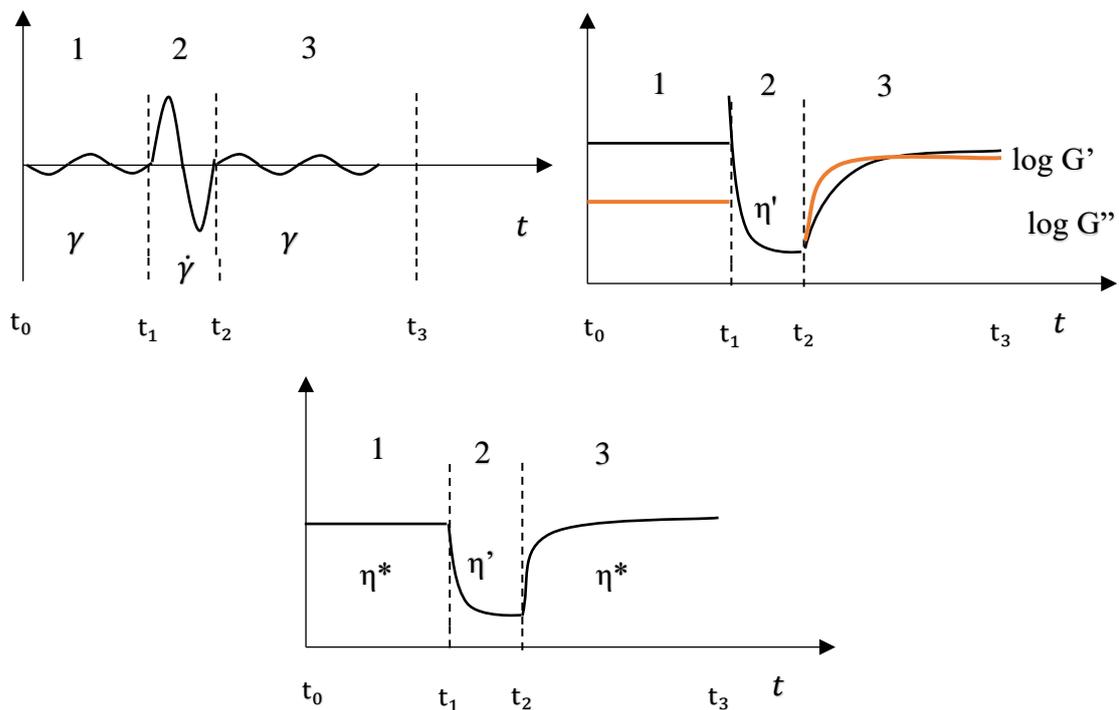
Modos de comparação para perfis tixotrópicos envolvem: a) Valor de tixotropia, definido como a diferença entre o valor máximo de G' após a regeneração e o valor

mínimo de G' após a decomposição (exemplificado na Equação 11); b) Percentual de recuperação; c) Tempo total de tixotropia, o tempo necessário para recuperar 100% do valor de G' em repouso; d) Tempo de tixotropia relativo, o tempo necessário para recuperar 50%, 75% ou 90% do valor de G' sob repouso; e) Tempo de tixotropia, ou ponto de transição sol/gel, até que $G' = G''$; f) Percentual de recuperação em função de um período definido de tempo; g) Área de histerese tixotrópica utilizando o plote das rampas ascendente e descendente. (MALKIN; ISAYEV, 2022; MEZGER, 2020)

$$\Delta G' = G'_{max} - G'_{min}$$

Equação 11. Cálculo do valor de tixotropia em função do módulo de armazenamento após a regeneração e do módulo de armazenamento após o forte cisalhamento (rotação).
Valor dado em Pa.

Figura 10. Perfil de análise tixotópica oscilatória subdividido em três regiões com dados de resposta $\lg G'$, $\lg G''$, η' e η^* . 1) Baixa taxa de cisalhamento; 2) Elevada taxa de cisalhamento; 3) Baixa taxa de cisalhamento.



Fonte: Adaptado de Mezger, 2020.

1.5 Biocarvão

Biocarvão é o termo utilizado para designar materiais sólidos, ricos em carbono, obtidos por processos termoquímicos de torrefação (temperaturas entre 200 e 300 °C), ou pirólise (temperaturas entre 300 e 700 °C). Materiais utilizados para a produção de biocarvão podem ser de origem vegetal, animal, ou resíduos, como esgoto, resíduos agroindustriais e outros. (ADELEKE et al., 2019; ELKHALIFA et al., 2022; NAIR; MONDAL; WEICHHREBE, 2020) O biocarvão pode ser obtido por pirólises lentas, pirólises rápidas, ou por meio de gaseificação. As pirólises lentas são as mais empregadas e resultam em um maior rendimento de material sólido, enquanto pirólises rápidas e gaseificações resultam em maior formação de bio-óleo e gás de síntese. (IGALAVITHANA et al., 2017) Entre as aplicações mais comuns para o biocarvão estão a bioremediação, a produção de energia, a adsorção e o emprego como catalisadores ácidos, ou suportes catalíticos. (CHEN et al., 2019; SAKHIYA; ANAND; KAUSHAL, 2020)

Os modos de caracterização voltados ao biocarvão, que por sua vez determinam seu potencial de aplicação, podem ser subdivididos em cinco categorias, de análise: imediatas, destrutivas (ou finais), físico-químicas, texturais e estruturais. As análises imediatas podem ser efetuadas utilizando dados de termogravimetria e incluem o teor de umidade, o teor de voláteis, o teor de cinzas e o conteúdo de carbono fixo. As análises finais envolvem a total degradação das amostras e incluem as análises elementares de CHN e inorgânicos por espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). As análises físico-químicas incluem medições de pH, condutividade, trocas de íons, medições de área superficial, medições de densidade e de tamanho de partícula.

As análises superficiais incluem avaliação de morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), avaliação de grupos funcionais por espectroscopia de infravermelho (IV) e espectroscopia de Raman, medições de acidez e/ou basicidade e determinação de compostos superficiais por espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS). Por fim, as análises estruturais incluem a determinação da estabilidade térmica por termogravimetria, aromaticidade por Raman e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de H^1 , determinações de arranjo estrutural por microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X (DRX) e composição química por espectroscopia de fluorescência de raios-X (EDX/FRX) e análises com radiação *synchrotron*. (AKHIL et al., 2021; IGALAVITHANA et al., 2017)

Análise imediata e termogravimetria podem ser utilizadas separadamente, ou em conjunto, para a determinação aproximada de diversos parâmetros de interesse, dentre os quais estão o teor de hidrogênio, o teor de oxigênio, o poder calorífico superior (indicativo de potencial energético), o rendimento energético (produto da razão da densidade energética com o rendimento mássico do processo), o índice de combustibilidade (indicativo da qualidade do combustível), dentre outros, que permitem uma comparação entre materiais. (CONAG et al., 2018; MALUCELLI et al., 2020)

1.5.1 Torrefação de materiais não lignocelulósicos

O processo de torrefação vem sendo reconhecido como uma estratégia viável e de elevado grau de maturidade tecnológica para mitigar os desafios inerentes associados à utilização de biomassa (KOTA et al., 2022). Portanto, uma promissora via de valorização para subprodutos (A. SILVEIRA et al., 2023a). A torrefação é um processo tipicamente conduzido entre 200 e 300 °C, sob condições controladas como atmosfera inerte ou com baixo teor de oxigênio (MANATURA et al., 2023). A torrefação resulta em características desejáveis, dentre as quais o adensamento energético se apresenta como o mais proeminente, além de o estrategicamente aplicável no aprimoramento de biomassas (LAMAS et al., 2022).

Diferentes ferramentas são aplicadas na avaliação dos resultados de torrefação e otimização. Na otimização de processos de conversão termoquímica, são empregadas uma variedade de técnicas estatísticas, incluindo o planejamento fatorial, método de Taguchi, a metodologia de superfície de resposta (RSM) e a análise de variância (ANOVA) (MANATURA et al., 2023). Em relação ao RSM, a técnica oferece análise de otimização, possibilitando o entendimento sobre a influência de fatores individuais na resposta e explicando as intrincadas relações entre os mesmos (FELIX et al., 2023). Além disso, o RSM inclui ANOVA, uma ferramenta estatística para avaliar a significância relativa das condições operacionais que impactam no desempenho do sistema e na qualidade do biocarvão (A. SILVEIRA et al., 2023a).

Estudos sobre materiais não lignocelulósicos para biocarvão não são tão abundantes quanto os de biomassa lignocelulósica (NZEDIEGWU et al., 2021). Amostras de biocarvão de fontes não lignocelulósicas são frequentemente preparadas por rotas

pirolíticas e testadas na remediação de solos/adsorção, e não tão frequentemente como biocombustível (JELLALI et al., 2021; MONGA et al., 2022). Materiais específicos de biocarvão preparados a partir de fontes de biomassa não lignocelulósica (principalmente baseadas em quitina/nitrogenadas) estão compilados na Tabela 4, incluindo condições de tratamento, avaliações e uma abordagem de otimização. Como pode ser observado, nenhum trabalho explorou o tratamento de torrefação de pupas de bicho-da-seda, aplicando RSM para analisar, prever e otimizar os resultados da torrefação. Além do que, os trabalhos encontrados contemplam experimentos convencionais, onde um fator é variado enquanto os outros permanecem constantes.

Tabela 4. Compilado de dados de conversão termoquímica de biomassa não lignocelulósica em biocarvão.

Resíduo	Condições de tratamento	Avaliação / otimização	Ref.
Adsorção			
Resíduo de quitina de camarão (<i>Penaeus brasiliensis</i>)	Pirolise / Atmosfera: N ₂ Amostra: 50 g Temperatura: 800 °C Taxa de aquecimento: 10 °C min ⁻¹ Tempo: 60 min	Adsorção de corante (violeta de metila) SY – 27.5 % SSA – 275 m ² g ⁻¹ Vol. poro – 0.178 cm ³ g ⁻¹ q_e^a (700 °C) – 95.74 mg g ⁻¹	(ZAZYCKI et al., 2019)
	Pirolise / Atmosfera: N ₂ Temperatura: 600 °C Taxa de aquecimento: 5 °C min ⁻¹ Tempo: 120 min	Adsorção de soluções de Pb (HNO ₃) ₂ , Cu (NO ₃) ₂ e Cd (NO ₃) ₂ SSA – 68.2 m ² g ⁻¹ Vol. poro – 0.083 cm ³ g ⁻¹ $q_{e(Pb)}$ – 9.33 mg g ⁻¹ $q_{e(Cd)}$ – 30.14 mg g ⁻¹ $q_{e(Cu)}$ – 90.02 mg g ⁻¹	(BIAN et al., 2022)
	Pirolise / Atmosfera: N ₂ Temperatura: 300–700 °C Taxa de aquecimento: 5 °C min ⁻¹ Tempo: 240 min	Adsorção de solução de Pb SY – 25.9% SSA – 36.5 m ² g ⁻¹ Vol. poro – 0.039 cm ³ g ⁻¹ q_{max}^b (700 °C) – 77.52 mg g ⁻¹	(YAN et al., 2020)
	Pirolise / Atmosfera: N ₂	Adsorção de soluções de Pb (HNO ₃) ₂ , Ni (NO ₃) ₂ e Cd (NO ₃) ₂	(BULAK et al., 2023)
Resíduo de pele das larvas de mariposa (<i>Clanis bilineata</i>)			
Resíduos de larva e pupa de moscas			

soldado-negro (<i>Hermetia illucens</i>)	Temperatura: 500–700 °C Tempo: 30 min	SSA – 4.66 m ² g ⁻¹ Vol. poro – 0.021 cm ³ g ⁻¹ $q_{max(Pb)}$ – 10.05 mg g ⁻¹ $q_{max(Ni)}$ – 7.38 mg g ⁻¹ $q_{max(Cd)}$ – 9.19 mg g ⁻¹	
Resíduo de grilo (<i>Acheta domesticus</i>)	Pirolise / Atmosfera: N ₂ Temperatura: 500–700 °C Tempo: 60 min	Alongamento de raízes de <i>Lepidium sativum</i> e inibição da germinação de sementes SY – 22.3% SSA – 0.04 m ² g ⁻¹	(RÓŻYŁO et al., 2022)
Biocombustível			
Lodo de esgoto	Pirolise / Atmosfera: N ₂ Amostra: 10 g Temperatura: 450 °C Taxa de aquecimento: 10 °C min ⁻¹ Tempo: 30–90 min	SY – 51.88 % HHV – 12.44 MJ kg ⁻¹ EY – 39.13%	(MENEZES et al., 2022)
Cabelo humano	Pirolise / Atmosfera: N ₂ Amostra: 250 g Temperatura: 528 °C Taxa de aquecimento: 10 °C min ⁻¹	SY – 18% HHV – 30.64 MJ kg ⁻¹	(KRISHNAKUMAR et al., 2023)

^a q_e – Capacidade de adsorção; ^b q_{max} - Capacidade máxima de adsorção. Fonte: O autor.

1.5.2 Planejamento fatorial e superfície de resposta

O planejamento fatorial consiste no estudo simultâneo de diversos fatores, em níveis codificados e os seus efeitos sobre uma, ou mais, resposta. Em outras palavras, variáveis de um sistema são estudados variando-se seus parâmetros simultaneamente para observar o efeito de tais composições sobre um resultado, rendimento por exemplo. (GALDAMEZ; CARPINETTI, 2004; TRINDADE, 2019) A utilização de planejamento fatorial permite interpretar simultaneamente o efeito de diversas variáveis para um elevado volume de dados, o que por sua vez permite diminuir o número de ensaios em comparação com estudos univariados, além de possibilitar o estudo estatístico da confiabilidade dos dados. (CUNICO et al., 2008)

No planejamento fatorial as variáveis são estudadas de forma simultânea e com alterações deliberadas, com repetições ou com repetições no ponto central. Após uma primeira etapa de triagem (para a seleção dos parâmetros de estudo), a execução dos experimentos se dá de forma aleatorizada e possivelmente em blocos para diminuir efeitos de erros experimentais. (TRINDADE, 2019)

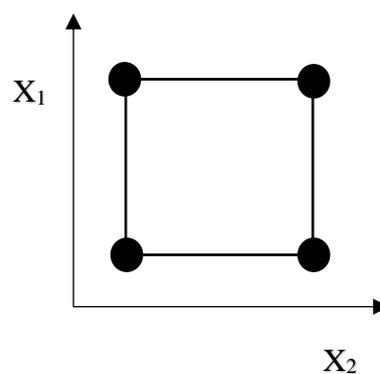
O modelo de planejamento fatorial 2^k é o tipo de planejamento mais simples. No planejamento 2^k , K corresponde ao número de variáveis (quantitativas ou qualitativas), as quais são estudadas em níveis inferior e superior, como representado na Tabela 5 em forma de variáveis codificadas, ou graficamente Figura 11, para um planejamento 2^2 .

Tabela 5. Representação matricial codificada de um planejamento fatorial 2^2 .

Experimento	Variável		Interações			Média
	X_1	X_2	X_{11}	X_{12}	X_{22}	
3	-1	-1	+1	+1	+1	+1
4	+1	-1	+1	-1	+1	+1
1	-1	+1	+1	-1	+1	+1
2	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Fonte: Adaptado de Trindade, 2019.

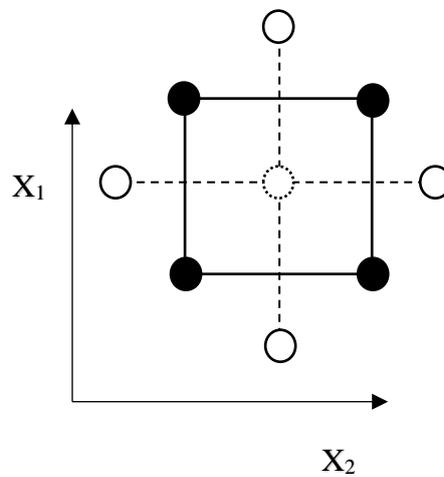
Figura 11. Representação gráfica de um planejamento fatorial 2^2 .



Fonte: Adaptado de Trindade, 2019.

Visando a obtenção de uma regressão para os valores, assim como um gráfico de superfície de contorno, metodologias alternativas precisam ser implementadas, como é o caso do planejamento composto central “Central Composite Design” (CCD). O CCD inclui nos planejamentos comuns replicatas nos pontos centrais ($X_i = 0$) e experimentos nos pontos axiais ($X_i = \pm \alpha$; $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$). No CCD o número de experimentos corresponde a $2^k + 2K + 1$. (TEÓFILO, R F; FERREIRA, 2006) O exemplo mais simples de CCD ($K=2$) está representado no Tabela 6 e na Figura 12.

Figura 12. Planejamento composto central com $K = 2$ e $\alpha = 1,414$.



Fonte: Adaptado de Teófilo, 2006.

Tabela 6. Representação matricial codificada de um planejamento composto central de duas variáveis.

Experimento	Variável		Interações			Média
	X_1	X_2	X_{11}	X_{12}	X_{22}	
6	-1	-1	+1	+1	+1	+1
4	+1	-1	+1	-1	+1	+1
9	-1	+1	+1	-1	+1	+1
2	+1	+1	+1	+1	+1	+1
8	0	0	0	0	0	+1

1	$-\alpha$	0	2	0	0	+1
7	$+\alpha$	0	2	0	0	+1
3	0	$-\alpha$	0	2	0	+1
5	0	$+\alpha$	0	2	0	+1

Fonte: Adaptado de Teófilo, 2006.

Os efeitos de interação entre as variáveis obtidos do CCD são analisados por meio das Equação 12, A média dos valores em replicata é calculada pela Equação 13, a variância amostral nos pontos em replicata é calculada pela Equação 14, enquanto os erros são determinados utilizando os pontos centrais pelas Equações 15 e 16. O vetor regressão como calculado na Equação 12 é utilizado na composição de um polinômio de regressão, representado na Equação quadrática 17. A Equação e os parâmetros têm suas significâncias avaliadas por uma análise de variância (ANOVA), o que permite identificar se existem diferenças significativas entre as respostas experimentais, assim como avaliar o modelo de regressão múltipla obtido.

$$b = \frac{1}{n} X^t y$$

Equação 12. Cálculo do vetor de regressão (b) em função da matriz transposta (X^t), do vetor resposta (y) e do número de ensaios (n).

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^r y_i}{r}$$

Equação 13. Cálculo da média amostral no ponto central.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^r (y_i - \bar{y})^2}{(r - 1)}$$

Equação 14. Cálculo da variância amostral no ponto central.

$$V(b) = (X^t X)^{-1} s^2$$

Equação 15. Matriz de variância e covariância em função do produto inverso da matriz transposta multiplicada por ela mesma e da variância no ponto central.

$$s_{bi} = \pm \sqrt{V(b)_{ii}}, i = 1, 2 \dots n$$

Equação 16. Cálculo do erro padrão dos coeficientes calculados.

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \sum_j b_{ij} x_i x_j + e$$

Equação 17. Modelo quadrático de regressão para planejamento composto central.

Entre os parâmetros da ANOVA (apresentados na Tabela 7), são avaliados a regressão, os resíduos, a falta de ajuste e o erro puro, enquanto os parâmetros p, n, e m correspondem ao número de parâmetros, ou coeficientes, avaliados, número de observações e número de níveis de planejamento, respectivamente. Por fim, o valor de P indica a confiabilidade dos dados a em um intervalo de confiança de 95%, logo, o valor de P ideal fica abaixo de 0,05.

Tabela 7. Exemplo típico de ANOVA para regressão múltipla.

Fonte de variação (FV)	Soma quadrática da regressão (SQ)	Nº de graus de liberdade (NGL)	Média quadrática (MQ)	Teste F calculado	Valor de P
Regressão	SQ(regressão)	p-1	MQ(regressão)	MQ(regressão)/	
Resíduos	SQ(resíduos)	n-p	MQ(resíduos)	MQ(resíduos)	
Falta de ajuste	SQ(falta de ajuste)	m-p	MQ(falta de ajuste)	MQ(falta de ajuste)/	
Erro puro	SQ(erro puro)	n-m	MQ(erro puro)	MQ(erro puro)	
Total	SQ(total)	n-1			

Fonte: Adaptado de Teófilo, 2006.

2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 *Materiais*

As pupas desidratadas de bicho da seda, apresentadas na Figura 13, normalmente destinadas à alimentação de animais exóticos, foram adquiridas de um vendedor de São Paulo-SP. O hexano 95% utilizado nas extrações do óleo de bicho da seda foi adquirido em tambor de 200 L ALLCHEM e destilado antes da utilização.

Figura 13. Pupas de bicho da seda desidratadas.



Fonte: O autor.

O óleo de fritura usado (WCO) foi coletado de restaurantes ao redor das regiões administrativas de Brasília - Brasil e filtrado com papel antes do uso, o óleo de soja refinado (SO) foi adquirido localmente. Hidróxido de sódio e hidróxido de lítio, grau analítico, foram comprados da Synth. Hexano (95 %) foi comprado da Allchem e destilado antes do uso. O peróxido de hidrogênio (50 %), ácido clorídrico (37 %) e ácido fórmico (85 %) foram comprados da Merck, o gás nitrogênio de grau industrial foi comprado da White Martins, o óleo de ricino (RO) foi comprado da Quimisul e o óleo de soja de grau alimentício foi comprado localmente.

2.2 *Caracterização química das pupas de bicho da seda*

O estudo bromatológico, utilizando as pupas de bicho da seda trituradas (representadas na Figura 14), se deu utilizando as normas específicas voltadas à indústria alimentícia (ABNT NBR 14725-1), feita em parceria com o Laboratório de Nutrição Animal da USP, Campus “Luiz de Queiroz”, rendendo dados gerais de teor de inorgânicos no material seco, extrato etéreo.

Figura 14. Pupas de bicho da seda trituradas para extração e análise bromatológica.



Fonte: O autor.

A análise elementar foi realizada utilizando o Analisador Elemental CHN (Perkin Elmer 2400 series II) em biomassa bruta e torrefada para determinar o teor de C, H e N. O conteúdo de oxigênio foi determinado por diferença, ou seja, $O = 100 - C - H - N - \text{cinzas}$. O Poder Calorífico Superior (HHV) das amostras foi calculado de acordo com a Equação 18 (SILVEIRA et al., 2021a).

$$HHV = - 1.3675 + 0.3137 \times C + 0.7009 \times H + 0.0318 \times O$$

Equação 18. Poder calorífico superior (HHV) em função dos percentuais de carbono, hidrogênio e oxigênio.

O Analisador Termogravimétrico Shimadzu DTG-60 determinou o teor de cinzas. O teor de matéria volátil (VM) e carbono fixo (FC) foram determinados seguindo a norma ABNT NBR 8112/86. Os resultados experimentais foram consistentes entre as execuções, e o erro relativo foi mantido abaixo de 3%. Além disso, a relação de combustível (FR) foi determinada considerando a proporção entre FC e VM (Equação 19).

$$FR = \frac{FC}{VM}$$

Equação 19. Razão do combustível (FR) em função do teor de carbono fixo (FC) e do teor de matéria volátil (VM).

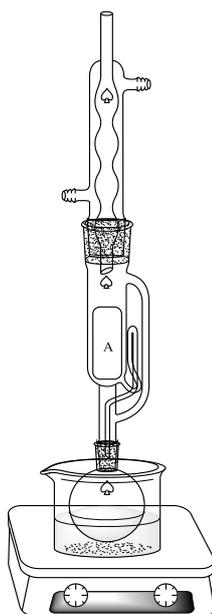
2.3 Óleo de pupa de bicho da seda e óleo de fritura

O extrato etéreo, ou óleo, de pupa de bicho da seda (SPO) foi extraído com solvente orgânico apolar, seguindo metodologias estabelecidas na literatura (KISAN et al., 1980). Antes da extração, as amostras de pupas foram moídas e secas a 100 °C. Após a extração, o hexano no extrato lipídico foi evaporado e o óleo resultante foi caracterizado e armazenado sob atmosfera inerte, abaixo de 0 °C. O óleo extraído, assim como o óleo de fritura coletado tiveram seus parâmetros estruturais (RMN e infravermelho) e físico-químicos (densidade, viscosidade, índice de acidez e índice de saponificação) determinados.

2.3.1 Extração do óleo de bicho da seda

A extração do óleo de pupa de bicho da seda se deu por meio de extração com hexano previamente destilado. Para tanto, foi utilizado um sistema *Soxhlet* acoplado a um balão de 5 L, apresentado esquematicamente na Figura 15. As extrações se deram durante um período de uma semana, utilizando cartuchos de aproximadamente 800 g e rendendo em torno de 180 g de óleo após a secagem do solvente.

Figura 15. Representação esquemática de um sistema soxhlet para a extração de extração de óleo de pupa de bicho da seda, com os insetos triturados e contidos em um cartucho A.



Fonte: O autor.

2.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Para a caracterização dos compostos graxos foi utilizado um Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Bruker 600 MHz equipado com uma sonda Bruker 5 mm. *broad band* (BBFO), nos núcleos de H^1 e C^{13} , utilizando clorofórmio deuterado (CCl_3D) como solvente, com sinais referenciados por TMS, número de *scans* em H^1 igual a 16 e número de *scans* em C^{13} igual a 2000 e tempo de relaxação de 5 s.

2.3.3 Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram adquiridos utilizando um espectrômetro Shimadzu FT-IR Prestige, célula de reflexão total atenuada (ATR) *Miracle*, com janela espectral de 650 a 4000 cm^{-1} , número de *scans* igual a 32, resolução igual a 4 e método de apodização Happ-Genzel.

2.3.4 Densidade e viscosidade

Os dados de densidade e viscosidade cinemática do óleo de bicho da seda foram registrados por meio de um equipamento Anton Paar Stabinger Viscosimeter modelo SVM 3000 (Figura 16), à temperatura de 40 °C.

Figura 16. Viscodensímetro Anton Paar SVM-3000.



Fonte: O autor.

2.3.5 *Índice de acidez*

As medidas de índice de acidez foram executadas por meio de titulação com solução padronizada de KOH e pHmetro de bancada Gehaka modelo PG2000. As amostras de óleo foram dissolvidas em isopropanol em concentrações distintas e analisadas em triplicata.

2.3.6 *Índice de saponificação*

As medidas de índice de saponificação foram executadas utilizando as especificações descritas em AOCS Cd 3c-91. Todas as análises foram executadas em triplicata.

2.4 *Epoxidação e hidrólise do óleo de bicho da seda*

O SPO obtido foi modificado por meio de reações de epoxidação, utilizando ácido fórmico (85 %) e peróxido de hidrogênio (50 vol. %). Para tanto, a metodologia empregada, foi adaptada de estudos anteriores. (OLIVEIRA et al., 2017; WANDERLEY et al., 2019) A proporção em peso foi de 1:1,35:0,79 (SPO:ácido fórmico:peróxido de hidrogênio). O SPO foi aquecido a 60 °C e ao óleo aquecido foi gotejada lentamente uma mistura de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio usando um funil de adição. Após a adição, a temperatura da mistura foi elevada a 80 °C e mantida em refluxo por 5 horas. A montagem do sistema de epoxidação se encontra representada na Figura 17. Após o tempo de reação, a mistura foi lavada com água destilada até que a água descartada atingisse um pH próximo ao neutro. A mistura foi imediatamente seca sob pressão reduzida e o material resultante (epóxido de pupas de bicho-da-seda - SPE) foi armazenado, congelado, sob atmosfera inerte.

O polioliol de pupas de bicho-da-seda (SPP) foi obtido por simples hidrólise de SPE com solução de HCl. Na etapa de hidrólise, 200 g de SPE e 300 mL de HCl 3 mol L⁻¹ foram agitados mecanicamente à temperatura ambiente por 24 horas. O material hidrolisado foi lavado com água destilada até que a água descartada atingisse um pH próximo ao neutro. A mistura foi imediatamente seca sob pressão reduzida e o material resultante (SPP) foi armazenado, congelado, sob atmosfera inerte. A conversão final do óleo em polioliol foi avaliada utilizando IV e RMN H¹ e C¹³.

Figura 17. Montagem do sistema de epoxidação de óleo de bicho da seda.



Fonte: O autor.

2.5 Preparo de graxas por saponificação parcial

O preparo das graxas estudadas se deu por saponificação parcial. Os métodos estudados consistiram em dois procedimentos distintos (método A e método B), utilizando razões molares e massas molares dos óleos base ajustadas pela composição de ácidos graxos, para tanto, foram considerados os valores: óleo de soja refinado - SO ($881,42 \text{ g mol}^{-1}$), óleo de fritura - WCO ($885,45 \text{ g mol}^{-1}$), óleo de rícino - RO ($917,45 \text{ g mol}^{-1}$) e poliálcool de pupas de bicho da seda - SPP ($1001,52 \text{ g mol}^{-1}$).

Método A (Ma): Seguindo uma metodologia adaptada (VODOUNON et al., 2020), um óleo base (SO, WCO, RO ou uma mistura de SPP e RO*) e uma solução de NaOH, ou LiOH, foram adicionadas a um béquer, em proporção molar de 1:0,75 (óleo base:hidróxido), e agitadas magneticamente a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h. Após a saponificação parcial, a graxa obtida foi resfriada à temperatura ambiente e armazenada para caracterização. Método A' (Ma'): Montado de forma similar ao método A, mas com proporção de hidróxido alterada, em proporção molar de 1:1,5 (óleo base:hidróxido). *Para a mistura de SPP e óleo de rícino, foi utilizada uma proporção mássica de 1:3 (SPP/RO).

Método B (Mb): Seguindo uma metodologia adaptada (LIRA; RANGEL; SUAREZ, 2018), um óleo base (SO, WCO, RO ou uma mistura de SPP e RO*) e uma solução de NaOH, ou LiOH, foram adicionadas a um béquer, em proporção molar de 1:1,5 (óleo

base:hidróxido), e agitadas mecanicamente (300 RPM) a 50 °C por 24 h. Após a saponificação parcial, a graxa obtida foi resfriada à temperatura ambiente, colocada em um dessecador à base de NaOH por 24 h e armazenada para caracterização. Método B' (Mb'): Montado de forma similar ao método B, mas com proporção de hidróxido alterada, em proporção molar de 1:0,45 (óleo base:hidróxido). *Para a mistura de SPP e óleo de ricino, foi utilizada uma proporção mássica de 1:3 (SPP/RO).

As graxas obtidas receberam siglas relacionadas ao óleo base, portanto SOG, WCOG, ROG e SPP/ROG para graxa de óleo de soja, óleo de fritura, óleo de ricino e óleo de ricino/SPP, respectivamente. O método de preparação foi especificado como XX(Li ou Na)-Ma, XX(Li ou Na)-Ma', XX(Li ou Na)-Mb e XX(Li ou Na)-Mb' para os métodos A, A', B e B', respectivamente. As designações detalhadas se encontram descritas na Tabela 8.

Tabela 8. Tabela de designações para as graxas preparadas.

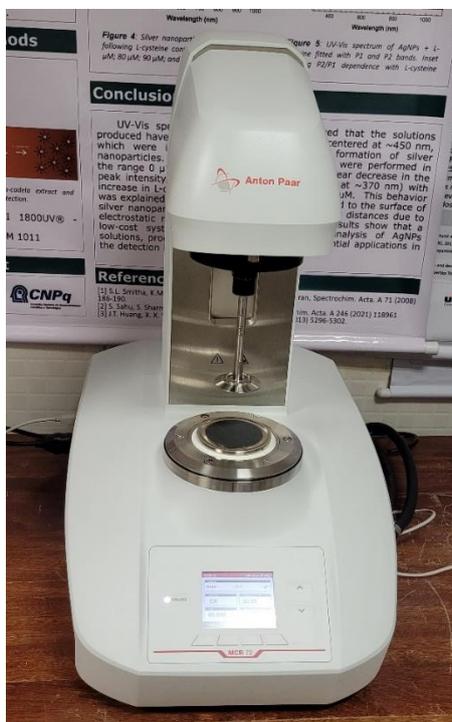
Graxa	Óleo base	Razão molar (óleo base:hidróxido)	Hidróxido	Método de preparo
SPP/ROG(Li)-Ma		1:0.75		Ma
SPP/ROG(Li)-Mb	SPP/RO	1:1.5	LiOH	Mb
SPP/ROG(Na)-Ma	(1:3)	1:0.75	NaOH	Ma
SPP/ROG(Na)-Mb		1:1.5		Mb
WCOG(Li)-Ma		1:0.75	LiOH	Ma
WCOG(Li)-Mb	WCO	1:1.5		Mb
WCOG(Na)-Ma		1:0.75	NaOH	Ma
WCOG(Na)-Mb		1:1.5		Mb
SOG(Na)-Ma		1:0.75	NaOH	Ma
SOG(Na)-Ma'	SO	1:1.5		Ma'
SOG(Li)-Ma'		1:1.5		Ma'
ROG(Li)-Mb		1:1.5	LiOH	Mb
ROG(Li)-Mb'	RO	1:0.45		Mb'
ROG(Na)-Mb'		1:0.45	NaOH	Mb'

Fonte: O autor.

2.5.1 Reologia das graxas

Os dados reológicos, incluindo a viscosidade cinemática do SPP a 40 °C, para as graxas preparadas foram obtidos utilizando um reômetro Anton Paar MCR 72 (Figura 18), com acessório de placas paralelas PP40, com diâmetro de 40 mm e espaçamento de 1 mm. O módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G'') e a tangente de perda ($\tan \delta$) foram adquiridos sob cisalhamento oscilatório em dois experimentos: i) varredura de amplitude (*amplitude sweep*) - em rampa de cisalhamento crescente de 10^{-2} - 10^2 %, sob frequência angular constante de 10 rad s^{-1} , para determinar o limite da região de comportamento viscoelástico (LVE) e o ponto de fluidez; e ii) varredura de frequência (*frequency sweep*) - uma rampa de cisalhamento de frequência angular crescente de 10^{-2} - 10^2 rad s^{-1} , a uma deformação de cisalhamento constante de 0,01 % (LVE obtido no experimento anterior). Os experimentos foram conduzidos em duplicata, a 25 °C, utilizando graxas recém-preparadas e mantidas em equilíbrio térmico por 10 minutos antes de cada experimento.

Figura 18. Reômetro Anton Parr MCR 72, com acessório de discos utilizado nos ensaios de reologia e tixotropia.



Fonte: O autor.

2.5.2 *Tixotropia das graxas*

O estudo da tixotropia dos materiais preparados se deu em dois procedimentos distintos. No primeiro, apenas para as graxas compostas por SSP/ROG no método b, o estudo de tixotropia envolveu a utilização do mesmo equipamento, mas com cilindros concêntricos, modelo CC27 e seguindo a DIN 91143-2 no modo oscilação-rotação-oscilação. No método, as amostras foram dispostas dentro do tubo até a marcação designada e o tubo com amostra, montado na base do reômetro. Em seguida, o cilindro foi posto em contato com a amostra até um *gap* de 15-13 mm, dependendo da amostra, e o sistema permaneceu estático por 60 min a 25 °C para garantir o equilíbrio térmico. Após o equilíbrio, a amostra foi submetida a um experimento de três partes: i) oscilação de 1 Hz a γ constante de 10 s⁻¹ por 2 min, com a coleta de 30 pontos; ii) rotação sob uma taxa de cisalhamento constante de 1000 s⁻¹ por 2 min, com a coleta de mais 30 pontos; iii) oscilação de 1 Hz a γ constante de 10 s⁻¹ por 5 min, com a coleta de 100 pontos.

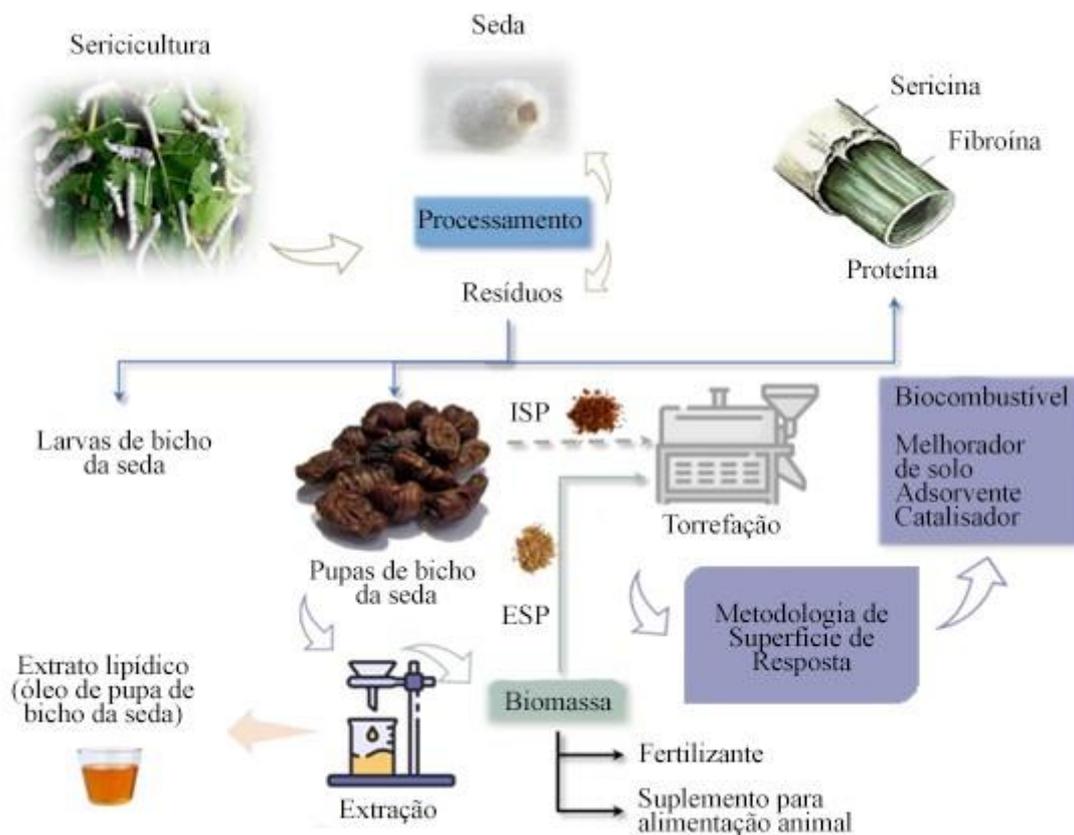
Os dados tixotrópicos gerais para todas as graxas preparadas foram obtidos utilizando, mais uma vez, o reômetro Anton Paar MCR 72, equipado com o acessório de placas paralelas PP40 com diâmetro de 40 mm, no modo rotação-rotação-rotação e espaçamento de 1 mm. A viscosidade e a tensão de cisalhamento foram adquiridas sob um experimento tixotrópico rotacional de três partes: i) uma rampa de cisalhamento crescente de 0 a 100 s⁻¹; ii) uma taxa de cisalhamento constante de 100 s⁻¹; iii) uma rampa de cisalhamento decrescente de 100 a 0 s⁻¹. Os experimentos foram conduzidos a 25 °C, utilizando graxas recém-preparadas mantidas em equilíbrio térmico por 10 minutos. A área de histerese foi obtida a partir da integração das áreas abaixo das curvas de viscosidade utilizando o software OriginPro.

2.6 *Biocarvão de pupas de bicho da seda*

Considerando a aplicação potencial de lipídios extraídos de bichos-da-seda (como produção de biodiesel (HALADA NANDAKRISHNAN et al., 2023) e surfactante (WU; WAN; ZHANG, 2014), foram investigadas duas rotas de valorização para o resíduo sólido: pupa de bicho-da-seda crua – *Integral Silkworm Pupae* (ISP) e pupa de bicho-da-seda após extração lipídica – *Extracted Silkworm Pupae* (ESP), como representado na Figura 19. O conteúdo lipídico das pupas de bicho-da-seda trituradas foi 126 extraído usando hexano destilado (95%, ALLCHEM), de acordo com (KISAN et al., 1980). Os

resíduos passaram por uma pré-tratamento de moagem e peneiramento para homogeneização (*mesh* 60) para ambas as rotas e foram submetidos a condições equivalentes de torrefação.

Figura 19. Diagrama das rotas de valorização de resíduos de sericicultura. Pupa de Bicho-da-seda Integral (ISP) e a pupa de bicho-da-seda após extração lipídica - Pupa de Bicho-da-seda Extraída (ESP).



Fonte: O autor.

Biocarvão da torta de pupa de bicho da seda, pós extração do óleo, foi preparado por torrefação (temperaturas entre 180 e 300 °C e tempo de residência entre 20 e 60 min, sob fluxo de nitrogênio). As amostras ISP e ESP (massas de $3 \pm 0,10$ g) foram tratados em triplicata utilizando um forno tubular EDG modelo EDG10P-S com fluxo de arraste de nitrogênio (Figura 20), composto por um tubo horizontal de alumina recristalizada (diâmetro interno de 4 cm) colocado dentro de um forno elétrico (4 kW). As amostras

foram submetidas a um fluxo constante de N₂ (99,999%, White Martins) de 1 L min⁻¹ enquanto as temperaturas foram controladas por meio de um termopar tipo S.

Figura 20. Forno tubular com tubo de aço utilizado nos ensaios de torrefação e pirólise.



Fonte: O autor.

O percentual de rendimento de sólido ($SY(t)_T$) foi calculado pela Equação 20, considerando a porcentagem da relação entre o peso da biomassa torrefada e o peso inicial da amostra, de acordo com a temperatura de tratamento T (°C) e o tempo t (min).

$$SY(t)_T = \frac{Massa\ biochar\ (t)_T}{Massa\ inicial} \times 100$$

Equação 20. Cálculo do rendimento de sólido (SY) em função da massa de biomassa inicial.

O índice de severidade da torrefação TSI é um índice adimensional que representa a razão entre a redução na SY para uma operação específica de torrefação e a SY da condição mais severa ($SY(60)_{300}$), e pode ser calculado pela Equação 21. (CHEN et al., 2014)

$$TSI = \frac{100 - SY(t)_T}{100 - SY(60)_{300}}$$

Equação 21. Cálculo do índice de severidade da torrefação (TSI) em função do rendimento de sólido (SY) e do rendimento de sólido na condição de torrefação mais severa $SY(60)_{300}$.

O TSI adimensional é mais adequado para estudos comparativos entre diferentes matérias-primas, mitigando a variabilidade da SY (SILVEIRA et al., 2021b). O processamento eficiente de resíduos de bicho-da-seda como biocombustíveis pode estar relacionado a um maior HHV (Equação 18) após a torrefação. Para aprofundar as percepções da investigação, a bioexergia química específica (SCB), um parâmetro essencial para avaliar materiais e sistemas de energia, foi obtida com a Equação 22. (SONG; SHEN; XIAO, 2011)

$$SCB = 1,047 \times HHV$$

Equação 22. Cálculo da bioexergia química (SCB) em função do poder calorífico superior (HHV).

O índice de torrefação (I_{torr}), rendimento energético (EY) e índice de coeficiente de energia-massa (EMCI) do biocarvão foram determinados pelas Equações (23-25) (SINGH; CHAKRABORTY; MONDAL, 2019; THENGANE et al., 2022).

$$I_{torr} = \frac{HHV_{Biocarvão}}{HHV_{cru}}$$

Equação 23. Cálculo do índice de torrefação (I_{torr}) em função dos valores de poder calorífico superior do material tratado (biocarvão) e não tratado (cru).

$$EY = SY \times I_{torr}$$

Equação 24. Cálculo do rendimento energético (EY) em função do rendimento de sólido (SY) e do índice de torrefação (I_{torr}).

$$EMCI = EY \times SY$$

Equação 25. Cálculo do índice de coeficiente massa-energia (EMCI) em função do rendimento energético (EY) e do rendimento de sólido (SY).

2.6.1 Planejamento fatorial e ANOVA

A temperatura e o tempo de espera das torrefações fornecem variabilidade em seus produtos torrefatos e estão relacionados à variabilidade da matéria-prima da biomassa (lignocelulósica e não lignocelulósica), o que requer uma avaliação abrangente. Portanto, esta investigação abrange uma RSM para avaliar e otimizar as condições de torrefação especificamente para a matéria-prima da lagarta de seda, ainda não explorada.

As condições operacionais foram determinadas por um design de experimentos caracterizado por um design central composto categórico (CCD) com $\alpha = 1,41421$. Os 26 experimentos foram conduzidos para avaliar a influência da temperatura de torrefação (A , 180–300 °C), tempo de tratamento (B , 20–60 min) e remoção de lipídios antes do tratamento (C , onde 0 é o ISP e 1 é o ESP). A avaliação do processo de torrefação não considerou a taxa de aquecimento, uma vez que estudos anteriores sugeriram que seu impacto é negligenciável (SINGH; CHAKRABORTY; MONDAL, 2019).

A estrutura da RSM também permitiu otimizar o processo de torrefação para obter produtos torrefados como biocombustíveis (otimização por desejabilidade). Portanto, a modelagem foi estabelecida para minimizar o VM, H/C e O/C, enquanto maximizava SY, FC, HHV, *I_{torr}*, EY, e EMCI. As variáveis experimentais (A , B e C), a atribuição de níveis às variáveis experimentais (-1,414, -1, 0, 1 e 1,414), e as atribuições de respostas do modelo (R_1 – R_9) estão resumidas na Tabela 9.

Os valores experimentais (R_1 – R_9) foram incorporados ao software (*Stat-Ease Design-Expert*, versão-13) para avaliar o RSM-CCD. Os dados coletados dos experimentos foram utilizados para obter um modelo matemático para modelos quadráticos reduzidos (Equação 26) e modelos cúbicos reduzidos (Equação 27) com o maior grau polinomial para prever e otimizar os parâmetros selecionados.

$$R = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_{12} AB + \beta_{13} AC + \beta_{23} BC + \beta_{11} A^2 + \beta_{22} B^2 + \beta_{122} AB^2 + \varepsilon$$

Equação 26. Regressão quadrática aplicada aos dados de torrefação das pupas de bicho da seda.

$$R = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_{12} AB + \beta_{13} AC + \beta_{23} BC + \beta_{11} A^2 + \beta_{22} B^2 + \beta_{123} ABC + \beta_{122} AB^2 + \varepsilon$$

Equação 27. Regressão cúbica aplicada aos dados de torrefação das pupas de bicho da seda.

Aqui, β_i representa o coeficiente de regressão constante, A , B e C representam parâmetros de entrada e ε representa o erro aleatório. Uma ANOVA foi realizada para avaliar a precisão dos modelos de regressão com um nível de confiança de 95%. Além disso, as superfícies 3D de cada modelo de resposta foram examinadas para entender como as variáveis independentes e suas interações influenciaram os resultados da torrefação (R_1 – R_9).

Tabela 9. Planejamento experimental (DOE) para os ensaios de torrefação, considerando um planejamento composto central, com $\alpha = 1.41421$.

Variável	Unid ade	Nível						
		-1.414	-1	0	+1	+1.414		
Temperatura (A) ^a	°C	155.2	180	240	300	324.9		
Tempo (B) ^a	min	11.7	20	40	60	68.3		
Extração de lipídios (C) ^a	Catagórico (0–1)							
Respostas^b								
R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	R_9
SY	VM	FC	H/C	O/C	HHV	I_{torr}	EY	EMCI

^a Variáveis de entrada; ^b Variáveis de saída. Fonte: O autor.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Biorrefinaria baseada em pupas de bicho da seda

A proposta de biorrefinaria desenvolvida para a valorização de pupas de bicho da seda se deu por duas vertentes distintas de valorização, representas na Figura 21. Por um lado, tanto as pupas não extraídas, quanto as pupas já extraídas, foram submetidas a condições de torrefação para a obtenção de biocarvões com aplicabilidade de combustível sólido. Já por outro, o óleo extraído das pupas foi estudado como matéria prima para a composição de polióis e aplicados em paralelo a óleo de fritura na composição de graxas ecologicamente amigáveis (ecograxas). Ambas as rotas podem ser entendidas como biorrefinarias a parte, ou unidas em uma aplicação de biorrefinaria de maior escopo. Ambas as propostas de biorrefinaria partiram de uma etapa inicial de caracterização bromatológica das pupas de bicho da seda, como apresentado a seguir.

Figura 21. Biorrefinaria de bicho da seda proposta no presente trabalho.



Fonte: O autor.

3.1.1 Caracterização bromatológica das pupas de bicho da seda

O estudo bromatológico das pupas de bicho da seda, disposto na Tabela 10, apresentou dados gerais do perfil de inorgânicos (matéria mineral), do teor de proteína e

do extrato lipídico (extrato etéreo) do material em comparação a grãos de soja da variedade *Glycine max* (L.) Merrill – (CAC-1). (MENDES et al., 2007) Para comparação, buscamos materiais ricos em proteína e lipídios que são destinados à alimentação animal, o que nos levou às comparações entre as pupas de bicho da seda e grãos de soja. O extrato lipídico das pupas de bicho da seda se mostrou mais abundante do que o extraído de grãos de soja, geralmente na faixa dos 15-25 % de óleo. (SOUZA et al., 2009) Com base nos dados bromatológicos iniciais, foi possível planejar aplicações para o extrato lipídico e para a torta pós-extração.

Tabela 10. Dados de análise bromatológica para pupas de bicho da seda desidratadas.

Amostra	Matéria Seca* (g)	Matéria Mineral (g)*	Matéria Orgânica (g)*	Proteína Bruta *(g)	Extrato Etéreo (g)*
Pupa de bicho da seda	944,46	47,79	952,21	520,47	285,55
Grãos de soja**	904,4	58,60	845,8	435,6	230,69

* Matéria seca a 105 °C por 24 h, em metodologia milesimal (g 1000 g⁻¹); ** Grãos de soja da variedade geneticamente modificada *Glycine max* (L.) Merrill – (CAC-1). Valores adaptados de composição centesimal para milesimal. Adaptado de Mendes, 2007.

3.2 *Graxas de óleos residuais*

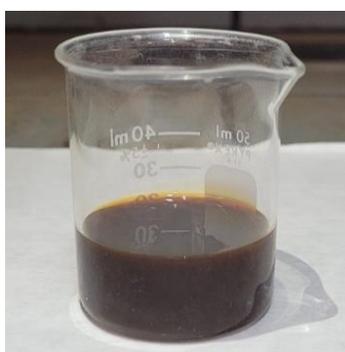
As graxas de óleo residual foram selecionadas como aplicação aos nossos óleos de interesse por dois motivos centrais: i) a composição poli-insaturada de ambos os óleos residuais (óleo de pupas de bicho da seda e óleo de fritura) favorece aplicações mais nobres, como a funcionalização das cadeias e ii) A aplicação em graxas resulta em materiais de maior valor agregado se comparadas a simples biocombustíveis. Para as aplicações, as etapas iniciais envolveram a devida caracterização dos óleos residuais por densidade, viscosidade, acidez, infravermelho e RMN.

3.2.1 *Caracterização dos óleos residuais*

O óleo extraído, representado na Figura 22, se apresentou como material escuro, viscoso, de aroma forte e com textura uniforme. Na caracterização físico-química do

material foram determinadas a densidade, a viscosidade cinemática e o índice de acidez como representados na Tabela 11. Os dados obtidos foram comparados em contraste a outros óleos residuais, assim como a óleo de soja refinado. O óleo de pupa de bicho da seda apresentou valores de densidade e viscosidade cinemática inferiores aos verificados para óleo de soja refinado. (RICE; HAMM, 1988; ZAREH-DESARI; DAVOODI, 2016) Além disso, o óleo de pupas de bicho da seda se mostrou menos viscoso que a gordura residual de esgoto e que óleo de fritura residual, além de menos ácido que a gordura de esgoto. (MENEZES; SUAREZ; GHESTI, 2022) Pelo baixo valor do índice de acidez é possível afirmar que o material apresenta poucos ácidos graxos livres.

Figura 22. Óleo de pupa de bicho da seda.



Fonte: O autor.

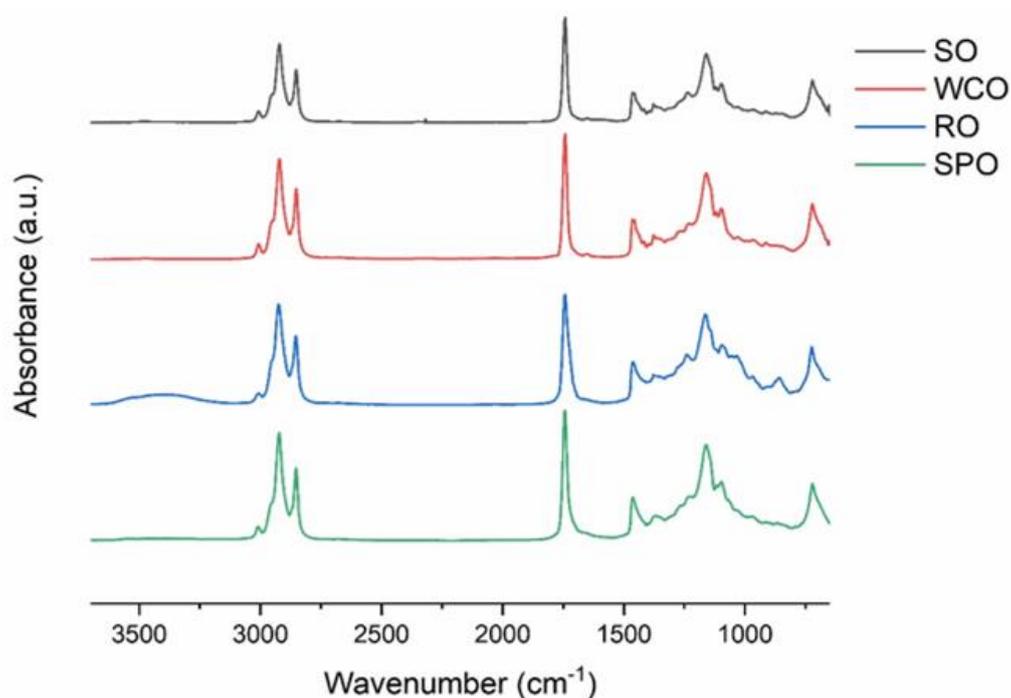
Tabela 11. Parâmetros obtidos para óleo de pupa de bicho da seda, óleo de soja e óleos residuais.

Parâmetro	Óleo de pupa de bicho da seda	Óleo de soja refinado	Resíduo de gordura de esgoto*	Resíduo de óleo de fritura*
Densidade a 40 °C (g cm ⁻³)	0,784	0,908**	-	-
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	25,78	31,4***	27,1	35,3
Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	4,8	-	175,6	1,7

* Valores obtidos de Menezes, 2022; ** Valor obtido de Rice, 1988; *** Valor obtido de Zareh-Desari, 2016.

Antes do uso na composição das graxas, os óleos base (SO, WCO, RO e SPO) foram caracterizados usando técnicas de infravermelho e RMN (^1H e ^{13}C). O infravermelho (Figura 23) exibe um perfil geral semelhante em todas as amostras de óleo. Todas as amostras apresentaram bandas ν C-H sp^2 em 3002 cm^{-1} , ν C-H sp^3 entre 2800 e 3000 cm^{-1} de cadeias insaturadas de ácidos graxos. A banda ν C=O em 1743 cm^{-1} é atribuída a carbonilas de éster com diferentes graus de simetria, maior em SO e menor em RO. Maior simetria para ν C=O em amostras de óleo indica menor sobreposição nos sinais das carbonilas e, portanto, menor acidez ou menor contaminação com diferentes ésteres. Abaixo de 1500 cm^{-1} está a região *fingerprint* com sobreposição de diferentes sinais, ligeiramente diferentes para cada amostra. O espectro de infravermelho para RO exibe uma banda diferente em 3410 cm^{-1} atribuída à ν O-H, enquanto o sinal carbonila foi o menos simétrico, indicando assim a presença esperada de cadeias graxas ricinoléicas e a presença de ácidos graxos livres.

Figura 23. Espectros de infravermelho para as amostras de óleo base SO (óleo de soja refinado), WCO (óleo de fritura), RO (óleo de ricino) e SPO (óleo de pupa de bicho da seda).



Fonte: O autor.

Para corroborar as suposições estruturais feitas usando dados de infravermelho, os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram adquiridos, Apêndices A - H. Os espectros de RMN exibem um perfil geral semelhante em todas as amostras de óleo. Comparando os espectros de RMN de ^1H , todas as amostras apresentaram sinais de insaturação em δ 5,3 ppm, hidrogênios internos de glicerol em δ 5,2 ppm, hidrogênios externos de glicerol entre δ 4,0 e 4,4 ppm, seguidos por um perfil típico de compostos graxos. Todos os espectros foram normalizados usando os picos externos de glicerol, o que permitiu a comparação das integrais dos hidrogênios de insaturação. Foi verificada uma ordem crescente de quantidade de hidrogênio de insaturação, com $\text{SO} < \text{WCO} < \text{RO} < \text{SPO}$, revelando que nosso SO refinado continha menos insaturações do que o óleo de fritura usado. Os espectros de RMN de ^{13}C permitiram identificar uma maior complexidade de insaturação entre 135-125 ppm com a mesma ordem de quantidade de hidrogênio de insaturação, conforme esperado com base em composições graxas conhecidas, acompanhando um perfil típico para compostos graxos.

O SPO extraído é um substrato rico em ácidos graxos insaturados, conforme observado nos espectros de infravermelho e RMN de ^1H e ^{13}C , Apêndices G e H. O SPO é composto principalmente por cadeias de ácido linolênico (C18:3) com 38,18 %, seguido por cadeias de ácido oleico (C18:1) e cadeias de ácido palmítico (C16:0). (SAVIANE et al., 2021b) Esta composição graxa do SPO, poli-insaturada, é muito distinta dos substratos graxos que estudamos anteriormente, como *Caryocar brasiliense* (pequi), *Magonia pubescens* (tingui) e lodo de esgoto, (GHESTI et al., 2022; MENEZES; SUAREZ; GHESTI, 2022; OLIVEIRA et al., 2019) que foram simplesmente utilizados no preparo de biocombustíveis. O SPO, dadas as possibilidades oleoquímicas, foi funcionalizado em polioliol e utilizado na composição de graxas ecológicas de maior valor.

O SPO extraído foi epoxidado usando um perácido preparado *in situ*, resultando na formação de anéis oxirânicos nas posições de insaturação do substrato e, portanto, em material graxo epoxidado. O epóxido gerado foi então hidrolisado por hidrólise ácida simples, seguida de lavagem. O material resultante foi um sólido, rico em hidroxilas e chamado de polioliol de pupa de bicho da seda (SPP), representado na Figura 24.

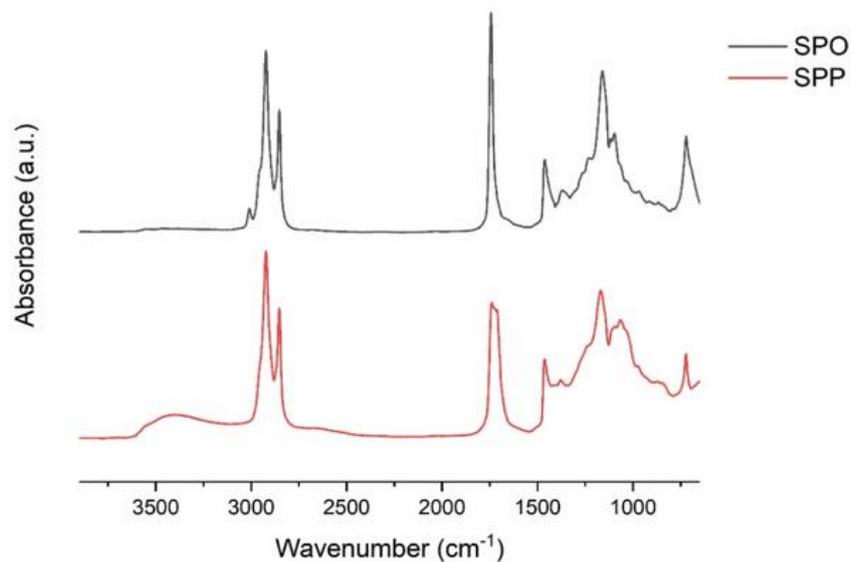
Figura 24. Representação de: A – pupas de bicho da seda (SP), B – óleo de pupa de bicho da seda (SPO) e C – polioliol de pupa de bicho da seda (SPP).



Fonte: O autor.

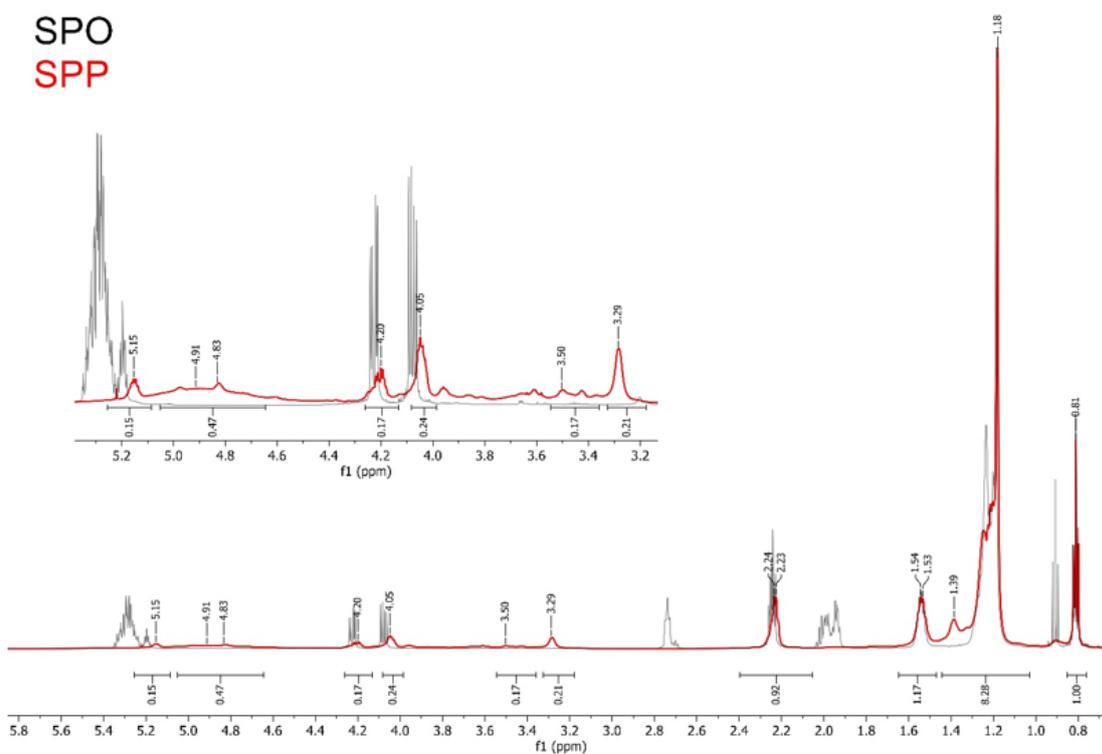
A comparação entre os espectros de infravermelho do SPO e do SPP (Figura 26) permite constatar o consumo das insaturações pelo desaparecimento da banda ν C-H sp^2 em 3002 cm^{-1} , a formação do polioliol pelo aumento na banda ν O-H em 3410 cm^{-1} e a perda de simetria na banda ν C=O devido à sobreposição entre os sinais de éster e carboxílico formado por durante a hidrólise do material epoxidado. A sobreposição dos espectros de RMN de ^1H do SPO e do SPP (Figura 27) mostra o consumo do pico de insaturação do SPO em δ 5,3 ppm, a diminuição na intensidade dos hidrogênios internos (δ 5,2 ppm) e externos (δ 4,0 - 4,4 ppm) de glicerol devido à hidrólise e lavagem, assim como o desaparecimento dos hidrogênios vicinais de insaturação em δ 2,7 e δ 1,9 ppm. No SPP, também é possível identificar a sobreposição de grupos hidroxila lábeis em δ 4,91 ppm e hidrogênios vicinais de hidroxila desacoplados em δ 3,29 ppm.

Figura 25. Espectros de infravermelho para SPO (óleo de pupa de bicho da seda), em preto, e SPP (poliol de pupa de bicho da seda), em vermelho.



Fonte: O autor.

Figura 26. Espectro de RMN de ^1H para SPO (óleo de pupa de bicho da seda), em preto, e SPP (poliol de pupa de bicho da seda), em vermelho, adquiridos em CDCl_3 .



Fonte: O autor.

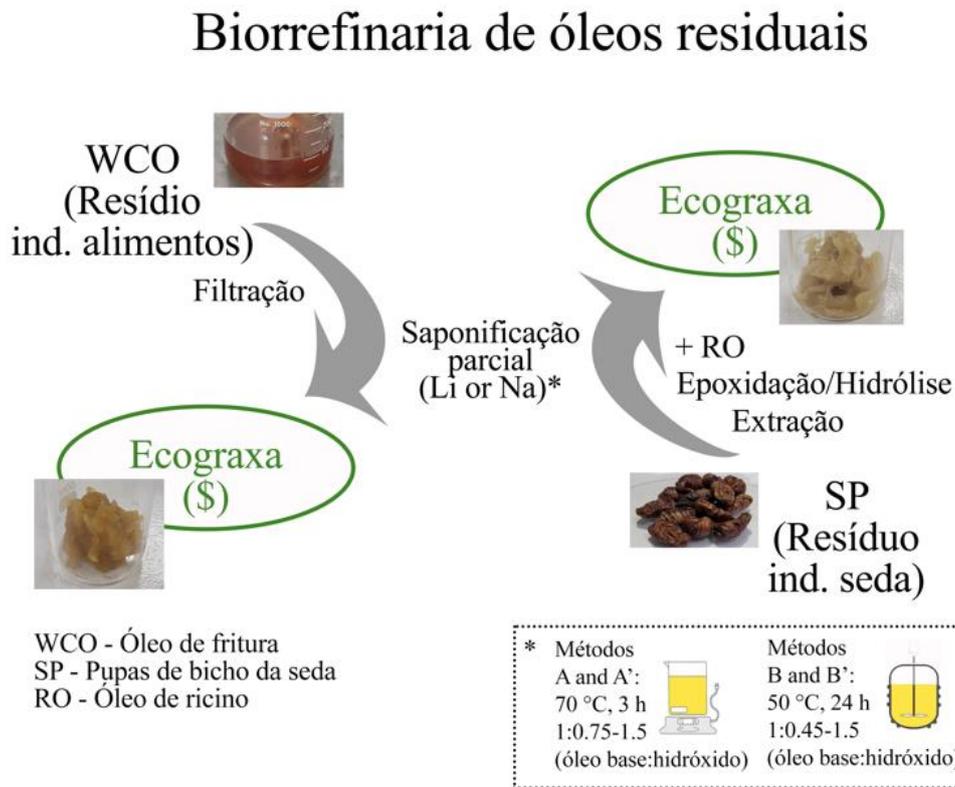
Os espectros de RMN de ^{13}C do SPO e do SPP, Apêndices H e J, corroboram a hidrólise mencionada, dada a presença de picos de ácido carboxílico em δ 177 e 178 ppm nos espectros do SPP. Os espectros de RMN de ^{13}C também corroboram o consumo das insaturações pelo desaparecimento dos sinais entre δ 135-125 ppm e a formação de sinais entre δ 60 - 75 ppm atribuídos principalmente a carbonos ligados a grupos hidroxila.

3.2.2 *Preparo das graxas*

A reutilização e modificação de óleos residuais em produtos de alto valor agregado são partes importantes em modelos de biorrefinaria e se encontram em franca expansão. (KARMEE, 2023; SARANGI et al., 2023) Nossa proposta de biorrefinaria para o aproveitamento de óleos residuais, representada na Figura 27, envolve dois principais óleos residuais que são submetidos a modificações químicas (saponificação parcial em ambos, epoxidação/hidrólise no SPO em duas diferentes metodologias) para a produção de graxas verdes de alto valor. A maioria dos polióis aplicados em composições de lubrificantes é posteriormente modificada em epóxidos, ésteres ou éteres e pode, ou não, serem utilizados como agentes espessantes. (HAMISA et al., 2023; LIU et al., 2023; NEGI et al., 2023; NEGI; SINGH; SINGH, 2023)

Não identificamos estudos sobre a utilização de polióis simples, não modificados, como aditivos, ou agentes espessantes, o que motivou o presente trabalho. Embora o nosso SPP preparado fosse muito sólido para ser aplicado sozinho na composição de graxas (viscosidade cinemática a 40 °C disponível na Tabela 12), o mesmo poderia ser usado como aditivo (com base em interações intermoleculares), permitindo a investigação dos efeitos de interação entre o poliol e as cadeias ricinoléicas de óleo de rícino (RO), assim como seus efeitos nas propriedades das graxas preparadas.

Figura 27. Representação esquemática de uma biorrefinaria para o aproveitamento de óleos residuais, utilizando óleo de fritura (WCO) e pupas de bicho da seda (SP).



Fonte: O autor.

As metodologias empregadas no preparo das graxas se basearam em processos de saponificação parcial dos óleos base. Para tanto, o índice de saponificação, o índice de acidez e a viscosidade cinemática foram investigados (Tabela 12). O índice de saponificação é inversamente proporcional ao comprimento médio da cadeia graxa e, portanto, valores de saponificação mais altos representam o quão facilmente as cadeias graxas podem ser modificadas através da saponificação. (KUMAR et al., 2023) O índice de acidez, por outro lado, representa a quantidade de ácidos graxos livres presentes em uma amostra de óleo, um indicativo direto de hidrólise natural do material. (CORADI; SOUZA; BORGES, 2017) A viscosidade cinemática a 40 °C orientou qual método de agitação seria utilizado. A partir de uma simples comparação entre as amostras SO e WCO, é possível acessar os efeitos do uso no óleo de fritura (WCO). Antes do processo de fritura, o SO tem um comprimento médio de cadeia graxa menor e menor acidez. Após o uso, o WCO apresenta um comprimento médio de cadeia graxa mais longo e maior

acidez, possivelmente através de hidrólise, craqueamento térmico e polimerização térmica. (SINGHABHANDHU; TEZUKA, 2010; SUZIHAQUE et al., 2022)

Tabela 12. Valores de índice de saponificação, índice de acidez e viscosidade cinemática dos óleos base e do polioliol estudado.

Amostra	Índice de saponificação [mg(KOH) g ⁻¹]	Índice de acidez [mg(KOH) g ⁻¹]	Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)
SO	310.61	0.499	31.42*
WCO	132.32	2.51	39.41**
RO	16.78	4.61	226.2***
SPP	15.68	120.72	16315.8

* (ESTEBAN et al., 2012); ** (TOMAZZONI et al., 2014) e *** (AGUADO-DEBLAS et al., 2020).

A comparação entre WCO, RO e SPP mostra que RO tem um comprimento médio de cadeia graxa ainda maior que WCO, assim como maior acidez. O polioliol SPP tem um valor de saponificação semelhante ao verificado para RO, mas um índice de acidez mais alto. Para as amostras RO e SPP, existem dois parâmetros concorrentes para a saponificação, o valor de saponificação mais baixo representa a difícil saponificação dessas amostras, enquanto a maior acidez favorece o processo de saponificação.

A metodologia Ma, com proporção de hidróxido de 1:0,75, sob agitação magnética a 70 °C por 3 horas, foi comparada com a metodologia Mb, com proporção de hidróxido de 1:1,5, agitada mecanicamente a 50 °C por 24 horas, com o intuito de avaliar os efeitos do preparo nas graxas finais. As graxas SPP/ROG e WCOG foram preparadas com hidróxidos de Li e Na, nas metodologias Ma e Mb, e analisadas sem complicações.

As graxas SOG foram preparadas com hidróxidos de Li e Na, no método Ma devido ao maior valor de saponificação e menor acidez, permitindo o uso de agitação magnética suave. As graxas ROG foram preparadas com hidróxidos de Li e Na, no método Mb devido ao menor valor de saponificação e maior acidez, exigindo uma agitação mecânica mais forte. Tanto SOG quanto ROG apresentaram algumas complicações. A amostra SOG(Li)-Ma foi muito líquida para o nosso acessório de placas

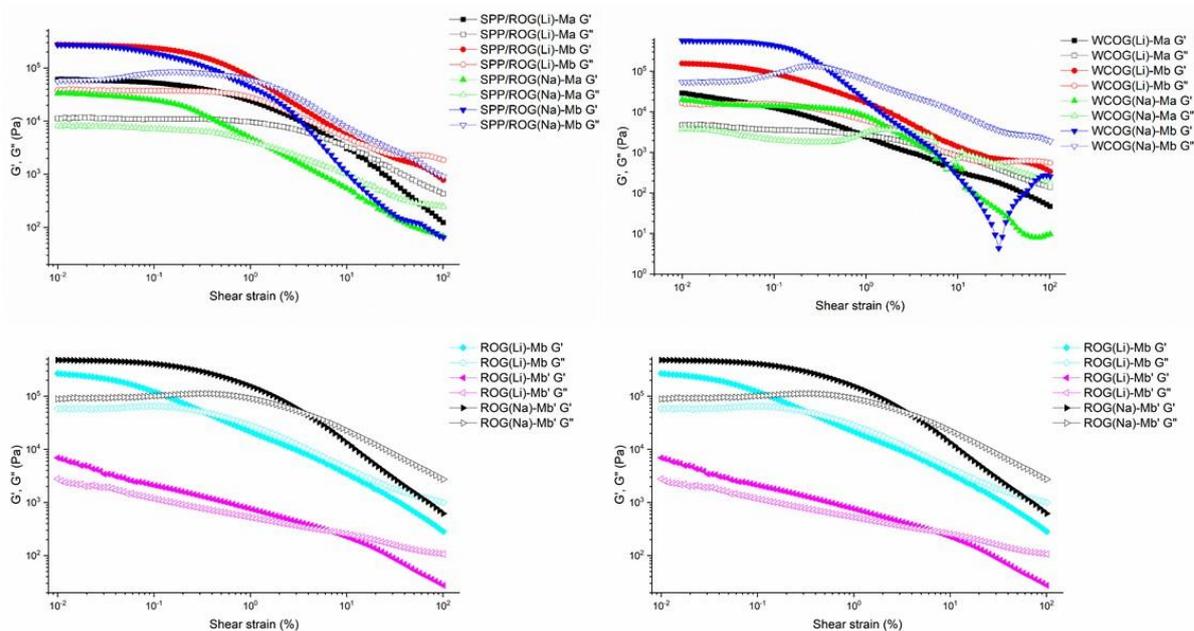
do reômetro, enquanto a amostra ROG(Na)-Mb foi muito sólida, resultando em erros nas aferições. As limitações encontradas levaram à modificação das metodologias Ma em Ma' (proporção de hidróxido de 1:1,5, agitação magnética a 70 °C por 3 horas) e Mb em Mb' (proporção de hidróxido de 1:0,45, agitação mecânica a 50 °C por 24 horas).

3.2.3 Caracterização reológica e tixotrópica das graxas preparadas

A caracterização reológica dos materiais para graxas é baseada em dois experimentos complementares, as varreduras de amplitude e de frequência. No experimento de amplitude, as amostras suportam varreduras de deformação de cisalhamento e têm seus valores de G' e G'' registrados, permitindo a identificação dos comportamentos elásticos ($G' > G''$) e viscosos ($G'' > G'$), ponto limite de escoamento (τ_r), ponto de fluidez (τ_f) e a identificação da região de limite para o comportamento viscoelástico (LVE).

O valor de τ_r representa o ponto após o qual a graxa começa a fluir como um óleo lubrificante. (YEONG; LUCKHAM; TADROS, 2004) O τ_f é o ponto de interseção das curvas de G' e G'' , representando o ponto em que o componente viscoso da graxa é igual ao componente elástico e, portanto, o ponto além do qual a graxa é mais viscosa do que elástica. (SHAH et al., 2016) Os dados obtidos para τ_r e τ_f foram compilados na Tabela 14. O valor de LVE de 0,01 % para todas as graxas preparadas foi obtido graficamente a partir das varreduras de amplitude (Figura 28), considerando uma variação limite de 3 % em relação aos valores iniciais.

Figura 28. Curvas de varredura de amplitude para os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') para as graxas preparadas, utilizando frequência angular constante de 10 rad s^{-1} , em escala log x log.



Fonte: O autor.

As curvas de varredura de amplitude, Figura 28, permitem a identificação do comportamento viscoelástico típico de graxas comerciais, onde $G' > G''$ em baixos valores de deformações de cisalhamento e $G'' > G'$ em elevados valores de deformações de cisalhamento. (SAXENA; KUMAR; TANDON, 2021) Comparando os valores iniciais de G' para SPP/ROG e WCOG, diretamente relacionados à solidez do material em condições de repouso, fica evidente que de modo geral o método Mb resulta em graxas mais rígidas. Entre as amostras SPP/ROG e WCOG, as graxas Mb resultaram em valores mais altos de τ_r e τ_f . A razão para isso é tanto o maior teor de hidróxido nas composições, quanto a agitação mecânica mais forte, resultando em emulsões mais estáveis.

A substituição do hidróxido de Li para Na, usando o método Ma, nas graxas SPP/ROG resultou em valores menores de τ_r (passando de 6,225 para 3,41 Pa) e τ_f (passando de 457,35 para 70,31 Pa), enquanto a substituição de Li por Na em graxas preparadas com Mb resultou em valor quase constante de τ_r (de 27,85 para 27,95 Pa) com diminuição de τ_f (de 810,95 para 565,7 Pa). A comparação entre SPP/ROG(Li)-Mb e ROG(Li)-Mb permitiu investigar o efeito da adição de poliol. A adição de poliol resultou

em um valor quase constante de τ_r (de 27,35 para 27,85 Pa), enquanto aumentou consideravelmente o valor de τ_f (de 259,2 para 810,95 Pa).

A relação entre ROG Mb e Mb' permitiu investigar o efeito da proporção de hidróxido no óleo de rícino comercial. Comparando ROG(Li)-Mb com ROG(Li)-Mb', a diminuição na proporção de hidróxido também diminuiu os valores de τ_r (de 27,35 para 0,75 Pa) e τ_f (de 259,2 para 27,35 Pa). A substituição de Li por Na em ROG, em Mb', resultou em aumento de τ_r (de 0,75 para 49 Pa) e τ_f (de 27,35 para 2489 Pa), indicando um possível efeito do tamanho do íon na estrutura de ROG.

A substituição do hidróxido de Li para Na, usando o método Ma, em WCOG resultou em leve diminuição em τ_r (de 2,95 para 2,02 Pa), com aumento de três vezes em τ_f (de 32,06 para 96,90 Pa). A substituição de íons de Li por Na em WCOG, usando o método Mb, mostrou em um aumento em τ_r (de 15,7 para 56,9 Pa) com aumento de quase 100 % em τ_f (de 395,15 para 645,4 Pa). A comparação entre SOG(Na)-Ma e WCOG(Na)-Ma permite investigar o efeito do reuso do óleo (aumento da acidez e diminuição do valor de saponificação proporcionado pelo processo de fritura). O efeito do reuso do óleo resultou em leve aumento no valor de τ_r (de 1,19 para 2,02 Pa), com aumento de três vezes para τ_f (de 38,44 para 96,90 Pa).

A comparação entre SOG(Na)-Ma e SOG(Na)-Ma' permite investigar o efeito da proporção de hidróxido no óleo de soja refinado. O aumento na proporção de hidróxido, de SOG(Na)-Ma para SOG(Na)-Ma', resulta em τ_r ligeiramente menor (de 1,19 para 0,94 Pa) com aumento de três vezes para τ_f (de 38,44 para 106,25 Pa). A mudança de íon de Na para Li, na comparação entre SOG(Na)-Ma' e SOG(Li)-Ma', resultou em aumento expressivo de τ_r (de 0,94 para 53,4 Pa) e aumento de duas vezes no valor de τ_f (de 106,25 para 233,05 Pa).

Saxena e colaboradores descreveram o preparo de nano-graxas verdes à base de óleo de soja, com argila como espessante e pó de nano-CaCO₃ como aditivo. Os valores obtidos para τ_r variaram entre 497-992 Pa, enquanto τ_f variou entre 118,2-292,7 Pa, a 25 °C, com uma graxa comercial multiuso apresentando τ_r e τ_f de 1100 Pa e 289,1 Pa, respectivamente. (SAXENA; KUMAR; TANDON, 2021) Enquanto Padgurskas et al. descreveu graxas ecologicamente amigáveis à base de óleo de linhaça, com cera de abelha como espessante, resultando em τ_r entre 47 e 301 Pa a 20 °C. (PADGURSKAS et al.,

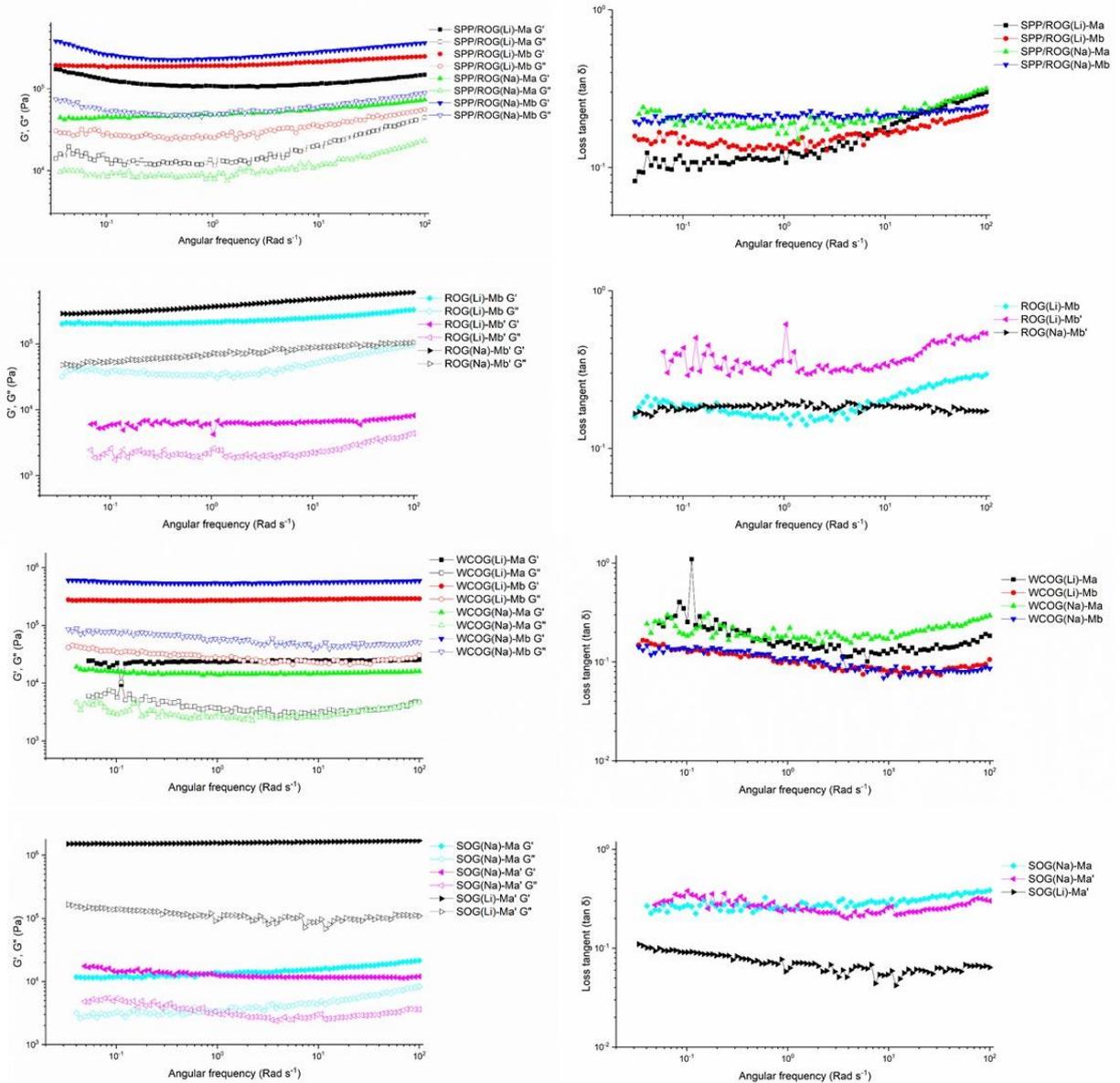
2023) Já Roman et al. descreveram graxas à base de óleo de rícino e nano-fibras de celulose (espessante), com τ_r de 300 Pa a 25 °C. (ROMAN et al., 2024) Enquanto as graxas clássicas espessadas com alumínio, lítio, cálcio e poliureia exibem valores de τ_r entre 500 e 1000 Pa. (DELGADO et al., 2019) Portanto, nossos materiais preparados são comparáveis com outros exemplos de graxas ecológicas verdes, mas com valores de τ_r inferiores se comparados com graxas clássicas.

No experimento de varredura de frequência (Figura 29), as amostras foram submetidas a varreduras de frequência angular dentro da região LVE (deformação de cisalhamento constante de 0,01 %), enquanto seus valores de G' e G'' foram registrados, permitindo compreender o comportamento dependente do tempo da graxa. Graxas comerciais típicas exibem G' maior que G'' , que correm paralelos em frequências mais baixas e um ligeiro aumento em G' e G'' em frequências mais altas, com a taxa de aumento ligeiramente maior para G'' . (RUBIO-VALLE et al., 2022; SAXENA; KUMAR; TANDON, 2021) A maior taxa de aproximação do valor de G'' em relação ao valor de G' é um indicativo de degradação estrutural. (YEONG; LUCKHAM; TADROS, 2004)

Entre as amostras de SPP/ROG, as graxas Mb mostraram valores mais altos de G' e G'' dentro da faixa de varredura (10^{-2} - 10^2 rad s^{-1}). As amostras SPP/ROG(Li)-Mb e SPP/ROG(Na)-Ma exibiram um comportamento semelhante ao de graxas comerciais, enquanto SPP/ROG(Li)-Ma e SPP/ROG(Na)-Mb foram divergentes. As curvas de G' e G'' de SPP/ROG(Li)-Ma e SPP/ROG(Na)-Mb aumentaram em frequências mais altas e mais baixas, criando um perfil de concavidade para os valores de G' e G'' . O gráfico de tangente de perda mostra maior estabilidade para SPP/ROG(Na)-Ma, com linearidade considerável para SPP/ROG(Li)-Mb e SPP/ROG(Na)-Ma. SPP/ROG(Li)-Ma exibiu maior tangente da perda, com instabilidade considerável em frequências mais baixas.

As graxas ROG exibiram comportamento semelhante ao comercial. A comparação entre as curvas de G' e G'' de SPP/ROG(Li)-Mb e ROG(Li)-Mb mostra perfis muito semelhantes. A diminuição do conteúdo de hidróxido (de Mb para Mb') resulta em curvas de G' e G'' mais baixas e instabilidade abaixo de 10 rad s^{-1} , como mostrado pela tangente de perda de ROG(Li)-Mb'. A mudança de íon em ROG, de Li para Na, resulta em maior estabilidade, conforme mostrado por ROG(Na)-Mb'

Figura 29. Experimentos de varredura de frequência representando o módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G'') e a perda de tangente para as composições de graxa estudadas. Experimentos conduzidos dentro da região LVE de 0,01 % de deformação de cisalhamento, em escala log x log.



Fonte: O autor.

Entre as amostras de WCOG, as graxas Mb (WCOG(Li)-Mb e WCOG(Na)-Mb) mostraram valores mais altos para G' e G'' , dentro da faixa de 10^{-2} - 10^2 rad s^{-1} , e maior estabilidade, conforme mostrado pela tangente de perda. As graxas Ma (WCOG(Li)-Ma e WCOG(Na)-Ma) exibiram menor estabilidade em frequências mais baixas. As graxas SOG exibiram comportamento semelhante ao comercial. A comparação entre as curvas

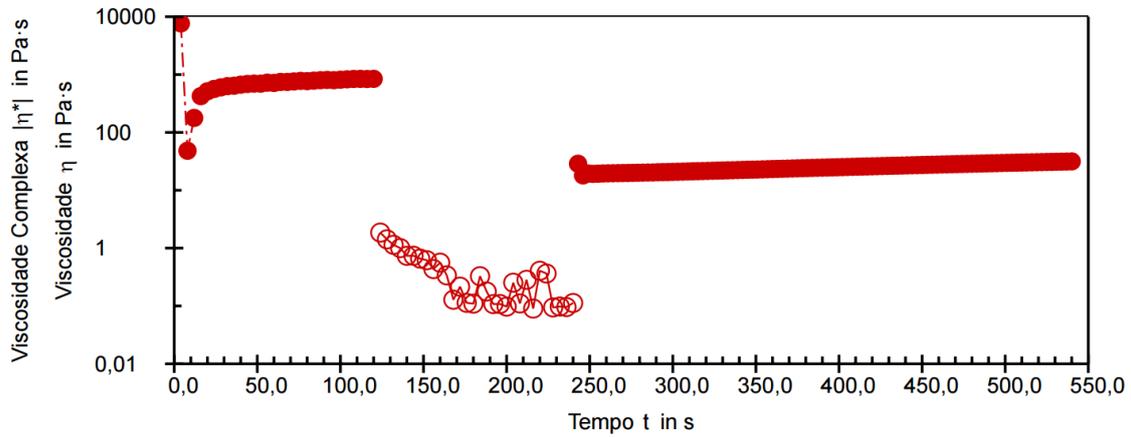
de G' e G'' de WCOG(Na)-Ma e SOG(Na)-Ma mostra perfis muito semelhantes, com valores ligeiramente mais altos para o WCOG, explicáveis pela sua maior acidez e, portanto, maior eficácia de saponificação. O aumento no teor de hidróxido (Ma para Ma') resulta em perfis de curva G' e G'' semelhantes. A mudança de íon em SOG, de Na para Li, resulta em maior estabilidade, conforme mostrado pela curva de tangente de perda de SOG(Li)-Ma' apesar de instabilidades em frequências intermediárias.

Nos ensaios de tixotropia inicialmente fora selecionado um teste composto por porções oscilatórias e porções rotacionais por conta dos benefícios de testes oscilatórios em detrimento de testes rotacionais, como a maior quantidade de dados a serem obtidos. Em testes rotacionais as únicas respostas obtíveis são dadas em termos de viscosidade dinâmica. Já no caso dos ensaios oscilatórios, as respostas são dadas em função do módulo de cisalhamento complexo (G^*), das componentes módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e das viscosidades complexas, além da possibilidade de interpretar os dados de viscosidade dinâmica na porção rotacional do teste. (MEZGER, 2020)

Os ensaios tixotrópicos, executados utilizando o acessório de cilindros concêntricos a 25 °C, para as graxas estão representados nas Figuras 30-33. Nos ensaios, a primeira etapa consistiu em deixar a amostra em repouso dentro do cilindro para promover o equilíbrio térmico. Consecutivamente, as amostras sofreram uma oscilação de 10 Hz para a obtenção dos parâmetros viscosidade complexa em repouso (η^*_{rep}) e módulo de armazenamento em repouso (G'_{rep}). Subsequentemente, as amostras foram submetidas a rotação (taxa de cisalhamento) de 1000 s^{-1} e logo em seguida sofreram oscilação de 10 Hz para verificar o comportamento tixotrópico de fato.

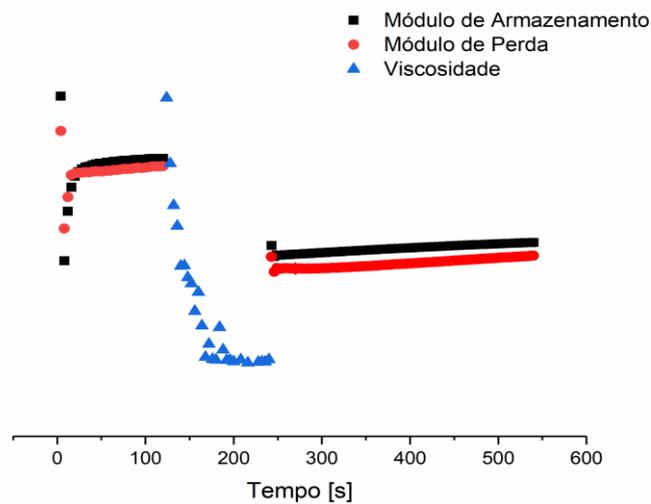
No ensaio de tixotropia para a graxa SPP/ROG(Na)-Mb, representado nas Figuras 30 e 31, não foi possível verificar a recuperação total da viscosidade complexa, assim como do módulo de armazenamento em repouso, e não foi possível verificar o ponto sol-gel do material. No ensaio de tixotropia para a graxa SPP/ROG(Li)-Mb, representado nas Figuras 32 e 33, foi verificado movimento oscilatório nos dados tanto de viscosidade quanto do módulo de perda. Das três graxas avaliadas, a graxa de lítio foi a que apresentou maior comportamento tixotrópico, que também não foi completo.

Figura 30. Ensaio de viscosidade dinâmica e complexa para amostra de graxa SPP/ROG(Na)-Mb sob movimento oscilatório, rotacional e novamente oscilatório.



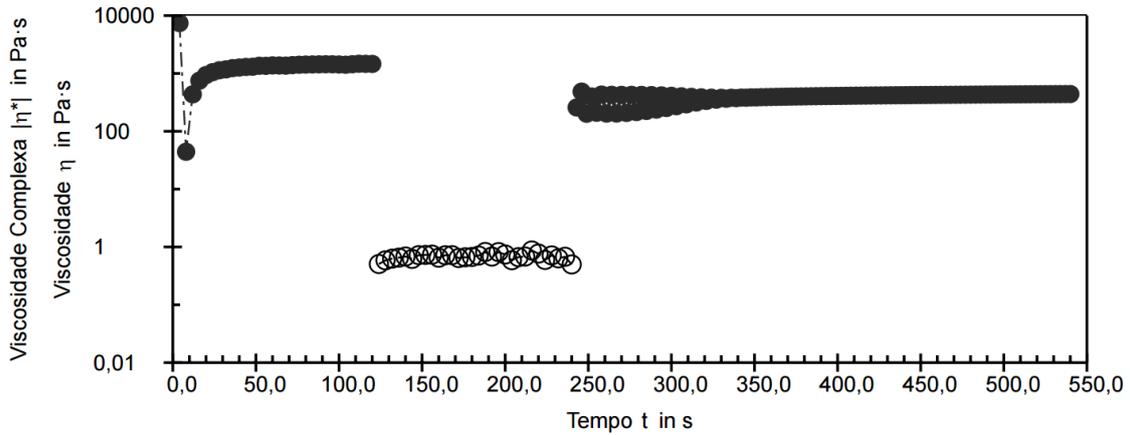
Fonte: O autor.

Figura 31. Ensaio de módulo de armazenamento, módulo de perda e viscosidade dinâmica para amostra de graxa SPP/ROG(Na)-Mb sob movimento oscilatório, rotacional e novamente oscilatório.



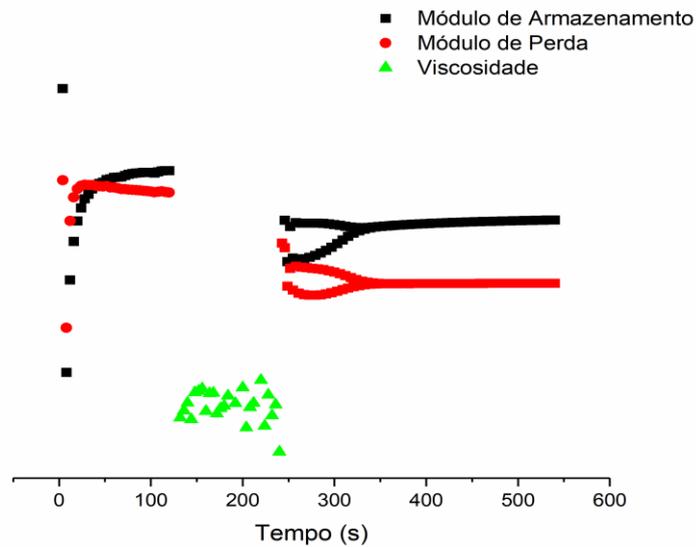
Fonte: O autor.

Figura 32. Ensaio de viscosidade dinâmica e complexa para amostra de graxa SPP/ROG(Li)-Mb sob movimento oscilatório, rotacional e novamente oscilatório.



Fonte: O autor.

Figura 33. Ensaio de módulo de armazenamento, módulo de perda e viscosidade dinâmica para amostra de graxa SPP/ROG(Li)-Mb sob movimento oscilatório, rotacional e novamente oscilatório.



Fonte: O autor.

Os parâmetros de comparação entre as graxas, obtidos dos ensaios de tixotropia estão compilados na Tabela 13. Como em nenhuma das graxas foi possível observar o comportamento tixotrópico completo, é possível então afirmar que as amostras apresentam comportamento de falsa tixotropia, com a recuperação apenas parcial da estrutura original do material. Em comparação entre os materiais, a graxa preparada com LiOH foi a que apresentou o maior valor de módulo de cisalhamento complexo, o que

significa que é o material com a maior dureza. O módulo de armazenamento se mostrou maior a amostra preparada com LiOH, assim como o valor de tixotropia, viscosidade dinâmica, viscosidade complexa e ponto de transição sol-gel.

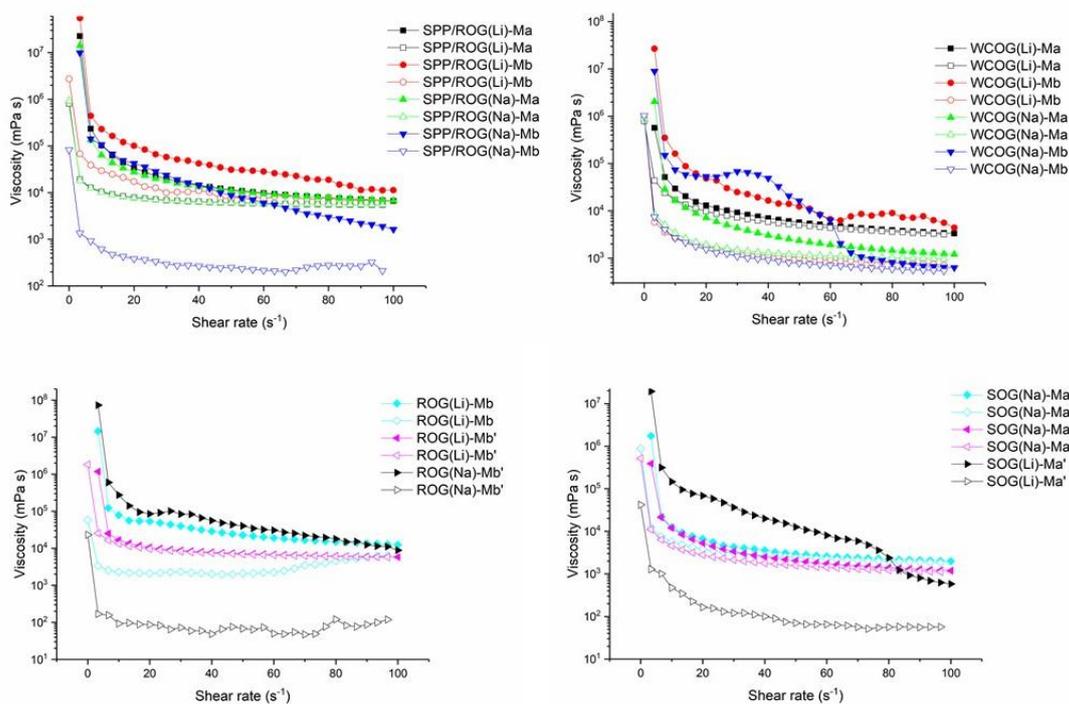
Tabela 13. Parâmetros obtidos dos ensaios de tixotropia.

Parâmetro	SPP/ROG(Na)- Mb	SPP/ROG(Li)- Mb
G* (Pa)*	5303	9181
G' (repouso) (Pa)*	4262	7789
Viscosidade complexa (Pa.s)*	844	1460
Viscosidade dinâmica (Pa.s)**	113	499
Valor de tixotropia (Pa)	71	1592
Percentual de recuperação (%)	4	34
Tempo para recuperar 50% (s)	-	-
Tempo para recuperar 75% (s)	-	-
Tempo para recuperar 90% (s)	-	-
Ponto de transição sol/gel (s)	-	246

* Valor determinado após a mostra, a 25 °C, ser submetida a oscilação de 1 Hz a uma taxa de cisalhamento de 10 s⁻¹ por 2 min e; ** Valor de viscosidade dinâmica determinado após a amostra, a 25 °C, ser submetida a oscilação de 1 Hz a uma taxa de cisalhamento de 1000 s⁻¹ por 2 min. Fonte: O autor.

Apesar da grande quantidade de dados obtidos a partir dos ensaios oscilatórios-rotacionais-oscilatórios, os mesmos foram descartados em função da demora no ensaio, grande volume de amostra para cada ensaio e pela escassez de dados na literatura. Foi então selecionado um experimento rotacional-rotacional-rotacional que resolveu todas as questões citadas. Os experimentos tixotrópicos para todas as amostras exibiram perfis consistentes com o de graxas comerciais (Figura 34). As curvas de viscosidade nos experimentos tixotrópicos foram integradas e subtraídas (integral da curva em rampa ascendente menos a integral da curva em rampa descendente), resultando na área de histerese tixotrópica (THA), cujos dados foram compilados na Tabela 14.

Figura 34. Experimento tixotrópico para as composições de graxa preparadas. Símbolos cheios para rampas ascendentes de taxa de cisalhamento (0-100 s⁻¹) e símbolos vazados para rampas descendentes de taxa de cisalhamento (100-0 s⁻¹), em escala log x linear.



Fonte: O autor.

O comportamento tixotrópico representa a recuperação estrutural durante o aumento e diminuição das taxas de cisalhamento e do tempo. (MORTAZAVI-MANESH; SHAW, 2014) Para identificar o comportamento tixotrópico, uma técnica simples de loop de histerese pode ser usada, resultando no valor quantificável da área de histerese tixotrópica (THA). (ZAKANI; ANSARI; GRECOV, 2020) Valores altos de THA representam maior dependência temporal para a recuperação da estrutura original, enquanto valores baixos de THA representam o quão facilmente um material recupera sua estrutura pós-cisalhamento. (ZHANG et al., 2021) Os valores de THA são, portanto, a diferença cinética entre a quebra das cadeias que compõem a graxa (etapa mais rápida) e a reconstrução das cadeias (etapa mais lenta). (MORTAZAVI-MANESH; SHAW, 2014)

As amostras de SSP/ROG à base de Li exibiram valores de THA mais altos, indicando uma maior dependência temporal. A comparação entre ROG(Li)-Mb e SSP/ROG(Li)-Mb revela uma dependência temporal elevada em ocasião da adição de

poliol (de $2,70 \times 10^4$ para $9,16 \times 10^4 \text{ Pa s}^{-1}$). A correlação entre ROG(Li)-Mb e ROG(Li)-Mb' mostra o efeito do conteúdo de hidróxido no THA, diminuindo o conteúdo de hidróxido resulta em uma menor dependência temporal (de $2,70 \times 10^4$ para $-1,05 \times 10^4 \text{ Pa s}^{-1}$). O sinal negativo no THA para ROG(LI)-Mb indica que não apenas o material apresentou uma recuperação estrutural rápida, mas também alcançou uma maior organização pós-cisalhamento. A mudança de íon de Li para Na em ROG resulta em uma elevada dependência temporal (de $-1,05 \times 10^4$ para $1,29 \times 10^5 \text{ Pa s}^{-1}$), outro indicativo de possível efeito do tamanho do íon na estrutura de ROG.

Tabela 14. Valores reológicos e tixotrópicos obtidos para as composições de graxa estudadas.

Amostra	Limite de escoamento, τ_r (Pa)*	Área de histerese tixotrópica (Pa s^{-1})	Ponto de fluidez, $\tau_{f@G'=G''}$ (Pa)
SPP/ROG(Li)-Ma	6.225	$3.83 \cdot 10^4$	457.35
SPP/ROG(Li)-Mb	27.85	$9.16 \cdot 10^4$	810.95
SPP/ROG(Na)-Ma	3.41	$2.32 \cdot 10^4$	70.31
SPP/ROG(Na)-Mb	27.95	$1.85 \cdot 10^4$	565.7
WCOG(Li)-Ma	2.95	$-1.89 \cdot 10^4$	32.06
WCOG(Li)-Mb	15.7	$4.61 \cdot 10^4$	395.15
WCOG(Na)-Ma	2.02	$2.18 \cdot 10^3$	96.90
WCOG(Na)-Mb	56.9	$1.59 \cdot 10^4$	645.4
SOG(Na)-Ma	1.19	$1.55 \cdot 10^3$	38.44
SOG(Na)-Ma'	0.94	$-9.44 \cdot 10^1$	106.25
SOG(Li)-Ma'	53.4	$3.55 \cdot 10^4$	233.05
ROG(Li)-Mb	27.35	$2.70 \cdot 10^4$	259.2
ROG(Li)-Mb'	0.75	$-1.05 \cdot 10^3$	27.35
ROG(Na)-Mb'	49	$1.29 \cdot 10^5$	2489

*Parâmetros obtidos diretamente do *software* do reômetro Anton Paar MCR 72. Fonte:

O autor.

As amostras de WCOG preparadas no método Mb apresentaram maiores valores de THA em comparação às preparadas no método Ma. Nas graxas WCOG, a mudança de Li para Na, no método Ma, resultou em grande dependência temporal (de $-1,89 \times 10^4$ para $2,18 \times 10^3 \text{ Pa s}^{-1}$), enquanto o método Mb resultou em uma diminuição da dependência temporal (de $4,61 \times 10^4$ para $1,59 \times 10^4 \text{ Pa s}^{-1}$). A comparação entre SOG(Na)-Ma e WCOG(Na)-Ma revela um ligeiro aumento na dependência temporal com o efeito do reuso do óleo (de $1,55 \times 10^3$ para $2,18 \times 10^3 \text{ Pa s}^{-1}$). A relação SOG(Na)-Ma e SOG(Na)-Ma' explicita a relação entre o teor de hidróxido na graxa e THA, aumentando o teor de hidróxido resulta em menor dependência temporal (de $1,55 \times 10^3$ para $-9,44 \times 10^1 \text{ Pa s}^{-1}$). A mudança de íon de Na para Li para SOG resulta em um maior valor de THA (de $-9,44 \times 10^1$ para $3,55 \times 10^4 \text{ Pa s}^{-1}$).

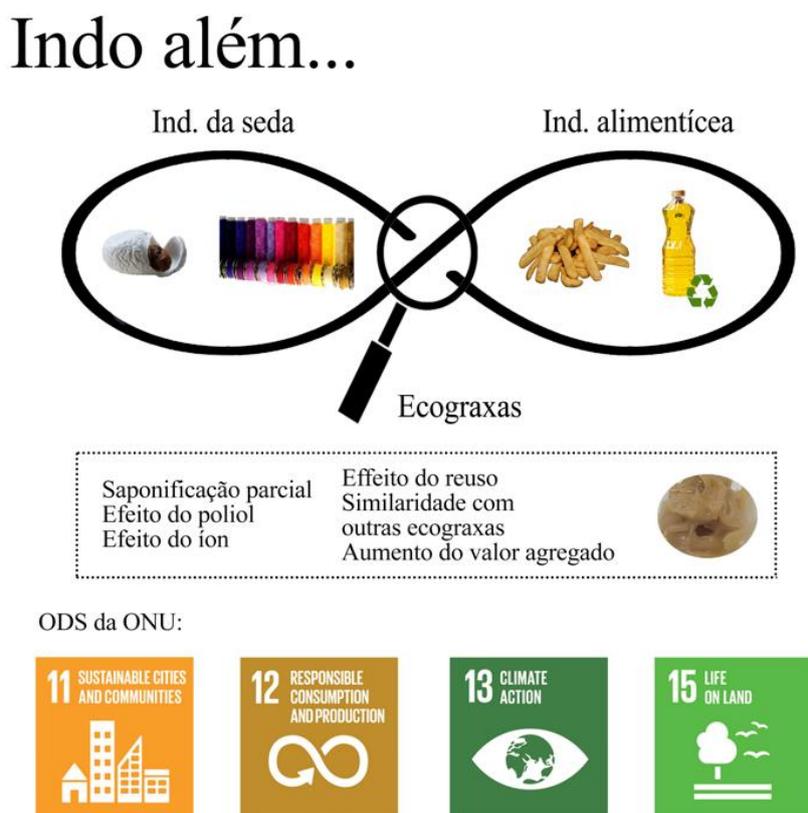
Saxena et al. descreveram valores de THA variando entre $9,91 - 24 \times 10^3 \text{ Pa s}^{-1}$ para graxas de argila e óleo de soja (SAXENA et al., 2021). Ren et al. descreveram a preparo de graxas de óleo sintético (polialfaolefina - PAO 40) com complexo de lítio como espessante, resultando em valores de THA variando entre $2 - 6 \times 10^4 \text{ Pa s}^{-1}$. (REN et al., 2022) Nossas graxas preparadas por saponificação parcial estão, portanto, dentro da faixa de THA, tanto de graxas verdes quanto de graxas clássicas.

Uma aplicação direta para nossas graxas preparadas com óleo residual depende das propriedades de lubrificação desejadas, que são intrínsecas a cada sistema. Por exemplo, no caso de SSP/ROG, as graxas exibiram valores baixos e altos para τ_r e τ_f , algumas apresentaram perfis de varredura de frequência semelhantes aos de graxas comerciais, mas apenas recuperação pós-cisalhamento lenta (valores altos de THA). Com base nos altos valores de τ_r e τ_f , as graxas Mb seriam melhores para aplicações mais intensivas, a serem confirmadas por testes tribológicos. Com base nos dados de ponto de fluidez, SSP/ROG(Na)-Ma parece estar dentro da faixa de microcristanile e parafinas. (AL-SAMMERRAI; AL-NAJJAR; SELIM, 1984) Por outro lado, o WCOG também exibiu valores baixos e altos de τ_r e τ_f , apresentou perfis de varredura de frequência quase comerciais e também valores variáveis de THA, além de apresentarem aplicações já bem discutidas na literatura. (JOSHI; BHANDERI; PATEL, 2023)

No presente estudo, o WCOG, apesar de ser um material já bem estudado, foi preparado e analisado de forma semelhante ao SSP/ROG, com o objetivo de verificar possíveis compatibilidades entre o WCO e o SPP. Nosso foco agora é estudar o efeito do

poliol nas composições de WCO, ligando dois resíduos diferentes em uma aplicação comum de biorrefinaria em escala industrial. A aplicação em escala industrial alinha efetivamente o presente trabalho com os ODS da ONU, resultando também no avanço do grau de maturidade tecnológica (TRL) para tal aplicação, conforme resumido na Figura 35. Na Figura 35 estão representadas os resultados em alinhamento direto com as ODS da ONU, junto à principal perspectiva do trabalho que consiste na aplicação conjunta dos óleos residuais em uma única aplicação por meio do preparo de blendas.

Figura 35. Compilado dos principais resultados em alinhamento com as ODS das Nações Unidas e a perspectiva central de atrelar dois diferentes resíduos em uma única aplicação.



Fonte: O autor.

Entretanto, apesar de usar cada óleo residual separadamente, a biorrefinaria de óleos residuais proposta aqui aumenta o valor geral dos óleos residuais aplicados. As composições de graxa foram preparadas por saponificação parcial, removendo uma operação unitária e simplificando o processo de preparo (em relação às graxas clássicas).

Nossas graxas não usam poliol modificado em éter, ou éster, são consideravelmente ecológicas com base nos principais componentes renováveis, enquanto também descrevem o efeito de reuso do óleo de fritura e o efeito da mudança do hidróxido na composição. As propriedades da graxa preparada também estão em linha com outras graxas ecológicas e, portanto, apresentam aplicação comercial viável.

3.3 *Preparo de biocarvão por torrefação das pupas de bicho da seda*

O estudo da combustibilidade dos materiais torrefados se deu por análise termogravimétrica utilizando duas análises por amostra, umas com fluxo de arraste de nitrogênio e outra sob atmosfera estática de ar. No presente trabalho nos propusemos e avaliamos a viabilidade na produção de biocarvão por meio de torrefação utilizando pupas de bicho da seda. Para tanto, foram avaliadas as propriedades físico-químicas das pupas com óleo (ISP) e sem óleo (ESP). As torrefações foram otimizadas por meio de metodologias de superfície de resposta (RSM) que resultaram em dois cenários distintos: Cenário 1 (S1) para qualidade do biocarvão e Cenário 2 (S2) para reduzido consumo energético com melhoria das propriedades energéticas do biocarvão.

3.3.1 *Propriedades físico-químicas das pupas não extraídas*

As propriedades físico-químicas para ISP e ESP, descritas na Tabela 15, foram adquiridas usando métodos analíticos padrão. Em relação à análise imediata, o percentual de voláteis (VM) foi consideravelmente elevada (85,09 % em massa) para o ISP, sugerindo que as pupas de bicho da seda são adequadas para vários processos de conversão termoquímica, uma vez que se espera que tal material exiba forte reatividade em temperaturas elevadas. Por outro lado, observou-se que o teor de cinzas no ISP é relativamente alto (5,17 % em massa) se comparado a variedades de biomassas lignocelulósicas (FELIX et al., 2022).

Por fim, o teor de carbono fixo foi calculado em 5,17 % em massa, o que contribui para seu HHV relativamente baixo de 20,97 MJ kg⁻¹. Por análise elementar, o ISP apresentou teores de C, H e N em 51,36, 7,91 e 7,82 % respectivamente. O teor de O, adquirido por diferença, foi de 21,68 %. Os resultados estão alinhados com as propriedades físico-químicas do pó de grilo (*Acheta domestica*), que relatou 52,7, 7,9, 10,6 e 24,9 % para C, H, N e O (RÓŻYŁO et al., 2022).

Tabela 15. O aspecto físico, análise imediata, análise elementar e calorífica para as pupas de bicho-da-seda - Pupas Integrais de Bicho-da-Seda (ISP) e a Pupas de Bicho-da-Seda Extraídas (ESP).

Biomassa	ISP	ESP
Aspecto físico		
Análise imediata (%)		
Cinzas	9.74	13.21
Carbono Fixo	5.17	12.59
Voláteis	85.09	72.35
Umidade	1.17	1.86
Análise elementar (%)		
C	51.36	40.96
H	7.91	6.41
N	7.82	11.65
O ^b	21.68	27.78
Fórmula	CH _{1.85} O _{0.34} N _{0.13}	CH _{1.88} O _{0.51} N _{0.24}
Análise calorífica (MJ kg⁻¹)^c		
HHV	20.97	16.86
SCB ^c	21.96	17.65

^a por diferença; ^b calculado; ^c bioexergia química específica. Fonte: O autor.

3.3.2 Modelagem de desempenho do processo

As variáveis estudadas (temperatura de torrefação (*A*), tempo de residência (*B*) e extração de lipídios categórica (*C*)) e as respostas experimentais obtidas para os ensaios de CCD estão compiladas na Tabela 16, com dados adquiridos em duplicata e erro controlado, abaixo de 3 %.

Tabela 16. Planejamento experimental descrevendo as variáveis independentes e respostas. Temperatura de torrefação (*A*, 180–300 °C), tempo de tratamento (*B*, 20–60 min) e remoção de lipídios (*C*, onde 0 representa o ISP e 1 designa o ESP).

Exp.	A	B	C	SY (%)	TSI	VM (%)	FC (%)	FR	H/C	O/C	HHV (MJ kg ⁻¹)	<i>I_{torr}</i>	SCB (MJ kg ⁻¹)	EY (%)	EMCI
1	240	12	0	94.06	0.20	75.8	12.2	0.16	1.62	0.18	22.7	1.08	23.72	101.6	7.56
2	180	20	0	94.97	0.16	73.8	13.6	0.18	1.69	0.20	22.3	1.07	23.39	101.1	6.21
3	300	20	0	81.96	0.60	71.2	16.3	0.23	1.51	0.10	23.7	1.13	24.79	92.53	10.57
4	156	40	0	94.95	0.16	74.3	14.3	0.19	1.73	0.26	21.6	1.03	22.59	97.67	2.72
5	240	40	0	89.69	0.33	74.1	13.9	0.19	1.59	0.21	21.8	1.04	22.82	93.19	3.50
6	240	40	0	90.76	0.31	76.4	10.3	0.13	1.76	0.24	21.5	1.03	22.52	93.10	2.34
7	240	40	0	93.31	0.22	74.5	12.3	0.17	1.66	0.19	22.3	1.06	23.31	99.05	5.74
8	240	40	0	90.36	0.34	73.3	12.2	0.02	1.71	0.19	22.3	1.06	23.37	96.16	5.80
9	240	40	0	90.83	0.30	75.2	12.7	0.17	1.74	0.24	21.8	1.04	22.85	94.50	3.67
10	325	40	0	70.13	1.00	67.6	13.7	0.20	1.42	0.04	23.5	1.12	24.59	78.53	8.40
11	180	60	0	93.88	0.21	79.9	7.5	0.06	1.78	0.20	22.0	1.05	23.01	98.36	4.48
12	300	60	0	78.10	0.74	70.2	14.9	0.01	1.45	0.10	23.2	1.11	24.26	86.30	8.20
13	240	69	0	95.95	0.15	78.8	10.1	0.13	1.79	0.29	21.5	1.02	22.50	98.33	2.38
1	240	12	1	91.85	0.22	69.1	17.8	0.26	1.76	0.41	17.9	1.06	18.79	97.76	5.92
2	180	20	1	91.68	0.23	68.3	20.2	0.30	1.78	0.44	18.0	1.07	18.82	97.74	6.06
3	300	20	1	81.00	0.53	64.6	21.2	0.33	1.62	0.36	18.5	1.10	19.35	88.82	7.81
4	156	40	1	92.37	0.21	68.6	20.7	0.30	1.73	0.46	17.9	1.06	18.76	98.21	5.84
5	240	40	1	87.45	0.35	68.5	21.8	0.32	1.62	0.45	18.3	1.09	19.19	95.10	7.65
6	240	40	1	85.60	0.38	68.3	19.2	0.28	1.57	0.34	18.7	1.11	19.57	94.93	9.33

7	240	40	1	83.71	0.43	69.4	18.6	0.27	1.62	0.39	18.6	1.10	19.42	92.12	8.42
8	240	40	1	86.81	0.35	66.7	22.0	0.33	1.67	0.38	18.6	1.11	19.52	96.03	9.22
9	240	40	1	86.95	0.35	67.6	19.2	0.28	1.66	0.37	18.6	1.10	19.42	95.69	8.74
10	325	40	1	64.17	1.00	58.6	27.5	0.47	1.20	0.20	20.1	1.19	21.03	76.45	12.28
11	180	60	1	90.39	0.25	68.5	18.1	0.26	1.68	0.35	18.6	1.11	19.50	99.89	9.51
12	300	60	1	71.37	0.79	63.5	21.7	0.34	1.33	0.15	21.0	1.25	22.00	88.96	17.59
13	240	69	1	85.67	0.38	67.6	16.6	0.25	1.54	0.22	19.5	1.16	20.43	99.16	13.48

Fonte: O autor.

Na Tabela 17 estão compilados os parâmetros das equações de regressão quadrática e cúbica (considerando apenas os coeficientes das variáveis de entrada estatisticamente significativas nos resultados da ANOVA disponíveis nos Apêndices K e L) para as nove respostas em termos de fatores codificados (temperatura em °C (*A*), tempo (*B*) e remoção de lipídios (*C*)). No Apêndice M, estão representados os plots das correlações entre os valores experimentais e os valores preditos.

Tabela 17. Equações de previsão em termos de fatores codificados (temperatura de torrefação em °C (*A*), tempo (*B*) e extração de lipídios categórica (*C*))

Coef	Modelo quadrático reduzido ^a			Modelo cúbico reduzido ^b						Fatores codificados ^c
	SY	HHV	<i>I_{torr}</i>	EY	FC	VM	H/C	O/C	EMCI	
β_0	88.55	20.36	1.07	94.99	16.23	71.4	1.67	0.30	6.44	
β_1	-9.37	0.70	0.04	-7.23	1.46	-2.78	-0.14	-0.07	2.19	× <i>A</i>
β_2	-1.37	0.18	0.01	-0.59	-0.87	0.40	-0.03	-0.03	0.78	× <i>B</i>
β_3	2.30	1.76	-0.03	0.37	-3.87	3.68	0.03	-0.08	-1.93	× <i>C</i>
β_{12}	-1.39	0.22	0.01	-0.68	-	-1.05	-0.04	-	-	× <i>AB</i>
β_{13}	-	-0.04	-0.01	-	-	-	-	-	-	× <i>AC</i>
β_{23}	1.09	-0.50	-0.03	-1.12	-	0.78	0.06	0.04	-2.21	× <i>BC</i>
β_{11}	-4.25	0.32	0.02	-3.45	1.43	-2.08	-0.07	-0.03	0.80	× <i>A</i> ²
β_{22}	1.49	-	0.01	2.30	-1.01	0.69	-	-	0.82	× <i>B</i> ²
β_{123}	-	-0.25	-0.01	-	-	-	-	-	-	× <i>ABC</i>
β_{122}	2.06	-	-	2.16	-	-	-	-	-	× <i>AB</i> ²

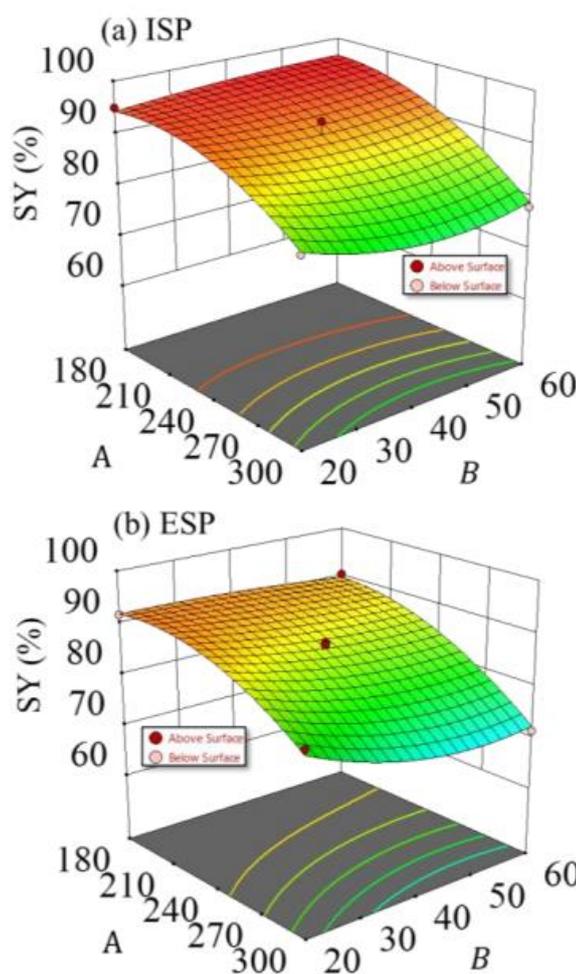
^a modelo quadrático reduzido seguindo a Equação 26; ^b modelo cúbico reduzido a Equação 27; ^c representados na Tabela 9. Fonte: O autor.

Todos os modelos reduzidos (quadrático e cúbico) demonstram significância estatística ($p < 0,0001$). Altos valores de ajuste de regressão foram observados, apesar da heterogeneidade das amostras, com $R^2 > 0,89$. Os resultados estão condizentes com a literatura, onde fora aplicada RSM para investigar a SY de pirocarbonização de biocarvão de bambu (R^2 de 0,95) (CHEN et al., 2022), SY e EY a partir de biocarvão de borra de café (R^2 de 0,87 e 0,79) (LEE et al., 2021) e SY, HHV e EY da torrefação oxidativa de microalga (R^2 de 0,96, 0,90 e 0,91, respectivamente) (FELIX et al., 2023).

3.3.3 Rendimento do produto torrefado.

Os gráficos tridimensionais e de contorno de cada modelo de resposta podem ser obtidos com correlações obtidas na Tabela 17. As Figuras 36 (a) e (b) representam o gráfico de superfície de resposta da SY para ISP e ESP. Os valores de TSI, diretamente atrelados ao rendimento do sólido (SY) estão disponíveis na Tabela 16.

Figura 36. (a) Superfície de resposta para ISP e (b) Superfície de resposta para ESP para a resposta SY (%), considerando os parâmetros: *A* (temperatura em °C) e *B* (tempo em minutos).



Fonte: O autor.

A Tabela 17 apresenta valores negativos para β_1 (-9,37) e β_2 (-1,37), afetando negativamente a resposta SY e sugerindo uma dependência maior da temperatura do que do tempo de residência, como também ilustrado pela Figura 36. Os valores de SY

variaram entre 71,4 – 92,4 % para os experimentos ESP e entre 78,1 – 96,0 % para os experimentos ISP. Os maiores valores de SY dos ISP em comparação com os ESP podem ser atribuídos à presença de em ISP. A SY apresentou uma tendência esperada, diminuindo proporcionalmente à medida que a temperatura de torrefação aumenta (comparação dos experimentos 2/3 e 11/12 na Tabela 17) para ISP e ESP. Em paralelo, a dependência temporal da SY mostrou um efeito leve para a torrefação branda (comparação dos experimentos 2/11) e evidente para torrefação severa (comparação dos experimentos 3/12), com ESP apresentando maior dependência temporal do que ISP. A significância da variável C é evidente na Figura 36, na qual as execuções ESP mostraram menor estabilidade térmica e, portanto, menor SY devido à remoção dos lipídios.

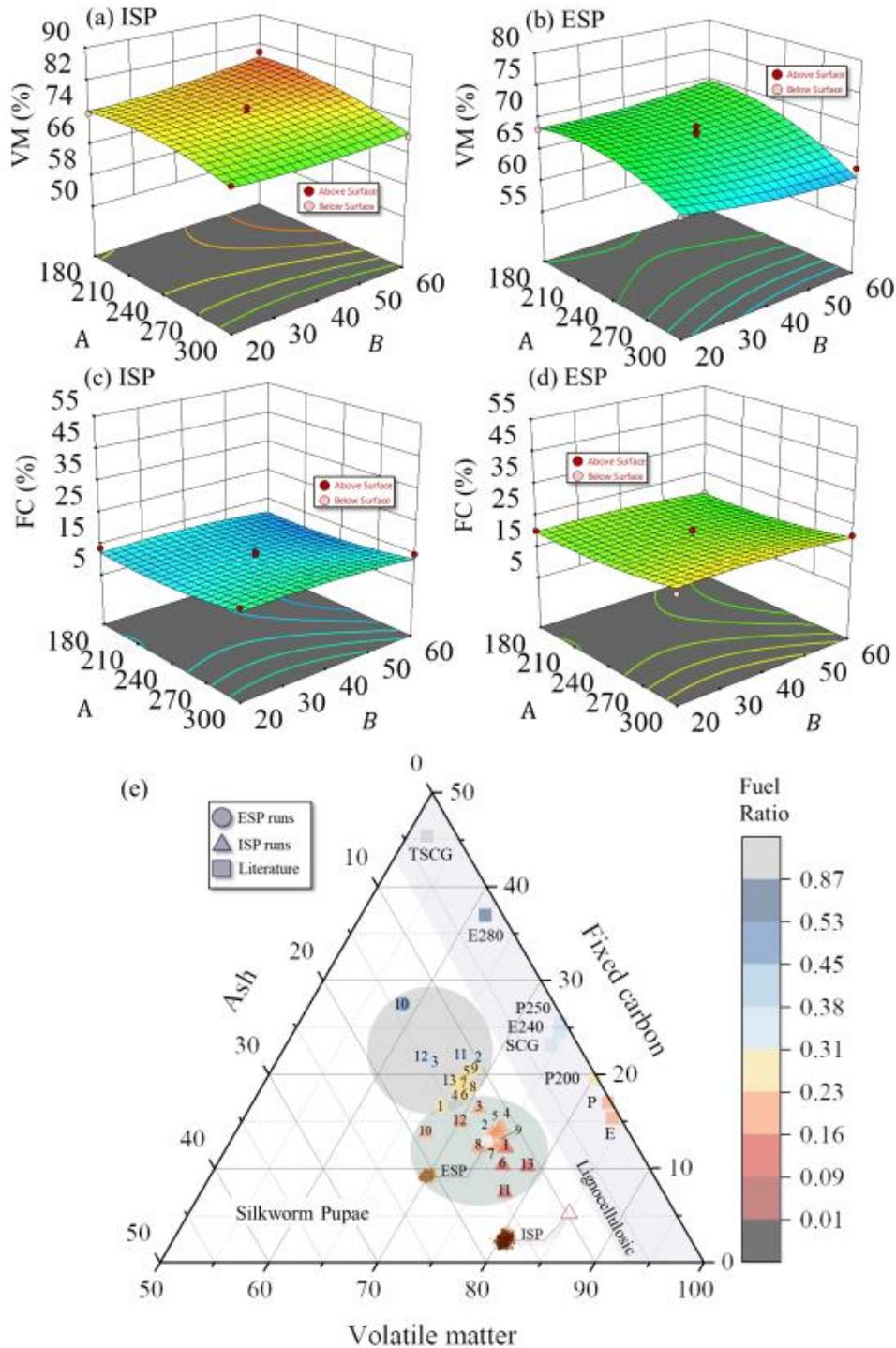
O valor positivo do coeficiente de tempo ao quadrado (B^2 com β_{22} de 1,49) sugere que uma estabilização na redução da SY pode estar ocorrendo (FELIX et al., 2023). A Figura 36 mostra um perfil de estabilização em torno de 40 e 45 minutos de torrefação para ISP e ESP, sem redução significativa adicional em SY para tempos de residência mais longos, especialmente para torrefação branda (235–275 °C).

Os resultados obtidos mostram valores de SY mais elevados em comparação com biomassa lignocelulósica torrefada (300 °C) (SY de 44 e 46 % para palha de arroz e pinheiro) (WEI et al., 2019). Biomassas contendo lipídios são frequentemente estudadas como biocarvão pirolítico (preparo acima dos 300 °C). Por exemplo, um SY de 63 % para pirolisado (300 °C) foi obtida para esterco de porco (WEI et al., 2019). Lodo de esgoto pirolisado a 300 °C apresentou SY de 66 % (CHEN et al., 2021). Já quanto a biocarvões de quitina de inseto, Różyło et al. relataram SY de 22,9 e 22,3 % para a pirólise de resíduos de grilo (*Acheta domesticus*) a 500 e 700 °C (RÓŻYŁO et al., 2022).

3.3.4 Propriedades imediatas dos produtos torrefados

As Figuras 37 (a–d) mostram as superfícies de resposta de VM e FC para ISP e ESP. Já na Figura 37 (e) é apresentado o diagrama ternário das propriedades imediata, evidenciando, pela primeira vez, duas regiões que caracterizam o produto torrefado de pupas de bicho da seda, o que é distinto em comparação a biomassas lignocelulósicas (borra de café, palha de arroz e madeira de pinho) e biomassas não lignocelulósicas (lodo de esgoto e esterco de porco). As Figuras 37 (a) e (b) apresentam curvaturas diferentes para ISP e ESP (como esperado, uma vez que C se mostrou significativo (Tabela 17)).

Figura 37. Superfície de resposta para ISP ((a) e (c)) e ESP ((b) e (d)) para as respostas VM (% em massa) e FC (% em massa), considerando os parâmetros: *A* (temperatura em °C) e *B* (tempo em minutos). (e) Diagrama ternário para as execuções de ISP e ESP. Comparação com a literatura: Borra de café gasta (SCG e TSCG) (CHEN et al., 2023), *Pinus elliottii* (P) e *Eucalyptus sp.* (E) de (ARIAS et al., 2008)).



Fonte: O autor.

Os elevados valores de VM observados em ISP podem estar relacionados à volatilidade geral dos extrativos lipídicos, que foram removidos das amostras de ESP, condizente com dados da literatura (ORISALEYE et al., 2022). Temperaturas mais altas de torrefação (*A*) promoveram a liberação de VM (variável significativa, com $p < 0,0001$ e com um β_1 negativo de -2,78), mostrando uma maior dependência de *A* (experimentos 2/3 e 11/12) do que de *B* (experimentos 2/11), o que foi mais perceptível para torrefações severas (experimentos 3/12). Ambas ISP e ESP apresentaram curvatura praticamente plana ao considerar a variável *B* (que não mostrou significância estatística para o modelo de VM com um valor p de 0,1757). Considerando o tempo de residência (*B*) em ISP, menores tempos de residência (principalmente para torrefação branda (180 °C)) resultaram em maiores valores de VM (representado por um coeficiente positivo β_2 de 0,4), em condizente com a literatura (ORISALEYE et al., 2022).

A resposta FC variou entre 16,6 – 27,5 % para ESP e 7,5 – 16,3 % para ISP, com significância estatística para *C* ($p < 0,0001$), evidenciada pelas curvaturas nas Figuras 37 (c) e (b). Os maiores valores de FC observados para ESP podem ser atribuídos às cadeias de quitina torrefadas e à ausência de extratos lipídicos, que não fornecem as cadeias de carbono organizadas para a determinação do FC (WAHEED; NAQVI; ALI, 2022). O FC aumentou para temperaturas mais altas (β_1 de 1,46), com uma particularidade para a torrefação leve do ISP (180 °C), que apresentou menor FC com tempos de residência mais longos (β_2 de -0,87), em linha com o VM. A resposta FC indica que o ESP torrefado é um biocombustível superior ao ISP torrefado. Ambos ISP e ESP apresentam semelhança com outras biomassas torrefadas (Figura 37 (e)), especialmente VM e FC de produtos torrefados em torrefação branda (~235 °C). Já as distinções sob torrefação mais agressiva se devem aos elevados teores de cinzas (9,69 – 15,83 % e 11,06 – 18,66 % para ESP e ISP respectivamente).

3.3.5 Propriedades elementares dos produtos torrefados

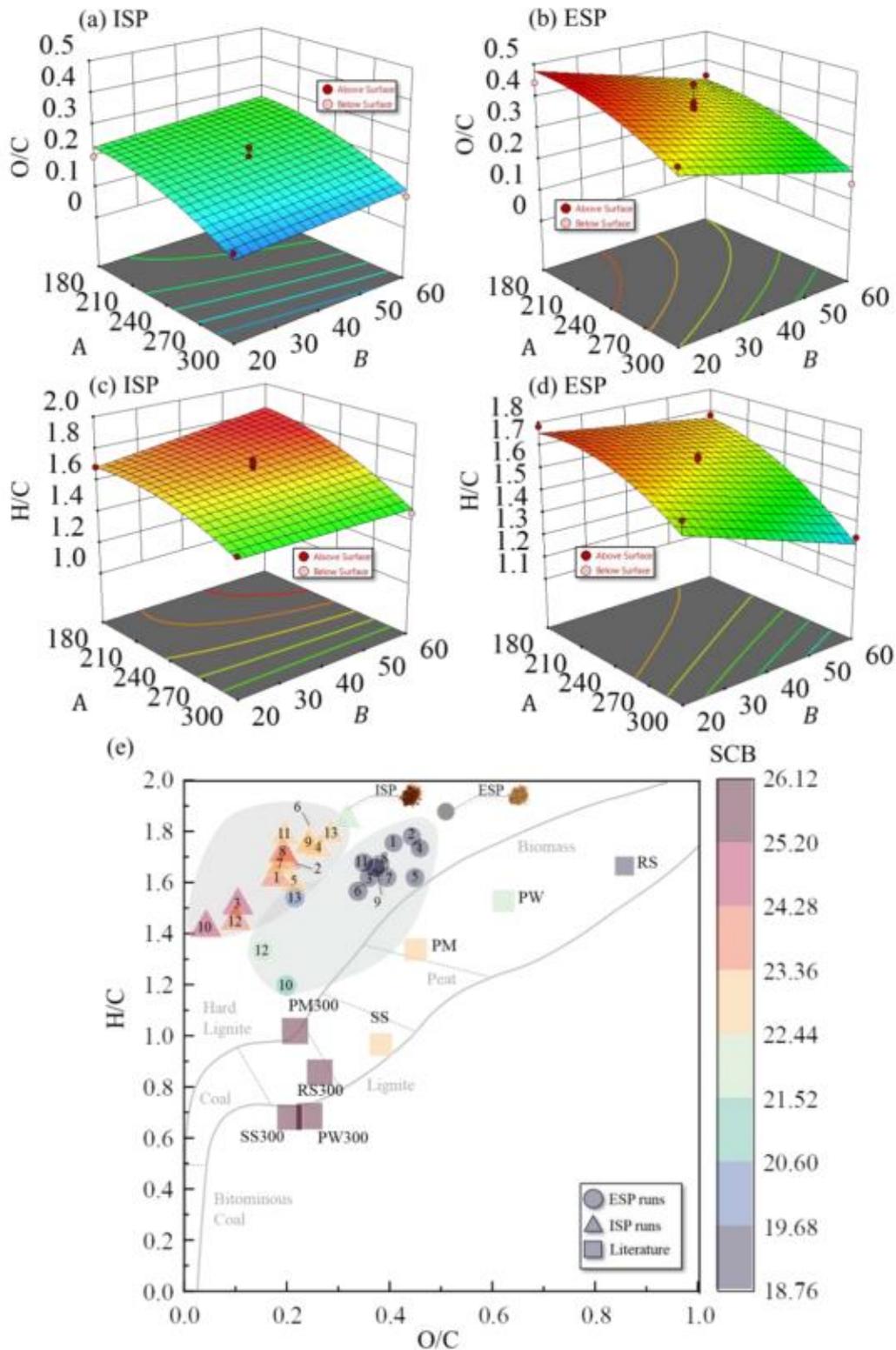
As Figuras 38 (a–d) mostram as superfícies de resposta tridimensionais de O/C e H/C para ISP e ESP, acompanhadas de um diagrama de Van Krevelen dos dados obtidos em comparação à literatura Figuras 38 (e). Os dados das análises elementares (C, H, N e O) estão disponíveis no Apêndice N. O diagrama de Van Krevelen (Figura 38 (e)) permite uma discussão abrangente da conversão dos produtos torrefados em comparação com a literatura. As razões atômicas H/C e O/C das amostras torrefadas de ISP e ESP mostram

uma tendência decrescente com o aumento da severidade da torrefação, como descrito na literatura (HO et al., 2018), evidenciando uma dependência de temperatura mais alta (β_1 de -0,14 e -0,07) do que do tempo de residência (β_2 de -0,03), condizente com o verificado para as respostas SY e VM.

Como esperado, a torrefação branda de ESP (experimento ESP-4 (156 °C e 40 min) e o experimento ESP-2 (180 °C e 20 min)) mostraram maior proximidade com a matéria-prima. Em comparação, o experimento ESP-10 (325 °C e 40 min) e o experimento ESP-12 (300 °C e 60 min) apresentaram maiores graus de desoxigenação e desidratação, apresentando valores semelhantes aos do esterco de porco torrefeito a 300 °C (WEI et al., 2019) e próximos à faixa do lignito. Em contrapartida, os experimentos com ISP mostraram baixa proximidade com materiais da literatura (EVARISTO et al., 2021; ZHANG et al., 2020) ou faixas estabelecidas para amostras de carvão (LASZAKOVITS; MACKAY, 2022). A falta de ajuste nas faixas esperadas para amostras de carvão nos experimentos ISP pode ser explicada pela composição lipídica, principalmente ácido linolênico e oleico, e o processo de oligomerização das cadeias graxas por meio da torrefação, diminuindo a similaridade do material com o carvão (BIERMANN et al., 2021; SAVIANE et al., 2021b).

As razões O/C para ESP torrefado (experimentos 10 e 12) apresentaram valores semelhantes (~0,25) a outras biomassas lignocelulósicas torrefadas (palha de arroz e madeira de pinho) (WEI et al., 2019). Enquanto uma diferença perceptível foi evidenciada para a razão H/C, que variou entre (1,42 – 1,45 para o ISP) e (1,19 – 1,33 para o ESP) nas condições mais severas do experimento 10 (325 °C, 40 min) e do experimento 12 (300 °C, 60 min), em comparação com um H/C de 0,7 para a madeira de pinho (WEI et al., 2019). Comparado ao ESP, a torrefação severa do ISP promoveu um maior grau de desoxigenação, apresentando baixos valores de O/C, como 0,04 no experimento 10 (325 °C, 40 min) e 0,1 no experimento 12 (300 °C, 60 min).

Figura 38. Superfície de resposta ISP ((a) e (c)) e ESP ((b) e (d)) para as respostas H/C e O/C, considerando os parâmetros: *A* (temperatura em °C) e *B* (tempo em minutos). (e) Diagrama de Van Krevelen para os experimentos de ISP e ESP. Comparação com a literatura: Palha de arroz (RS), Esterco de porco (PM), Madeira de pinho (PW) e Lodo de esgoto (SS) de (WEI et al., 2019).



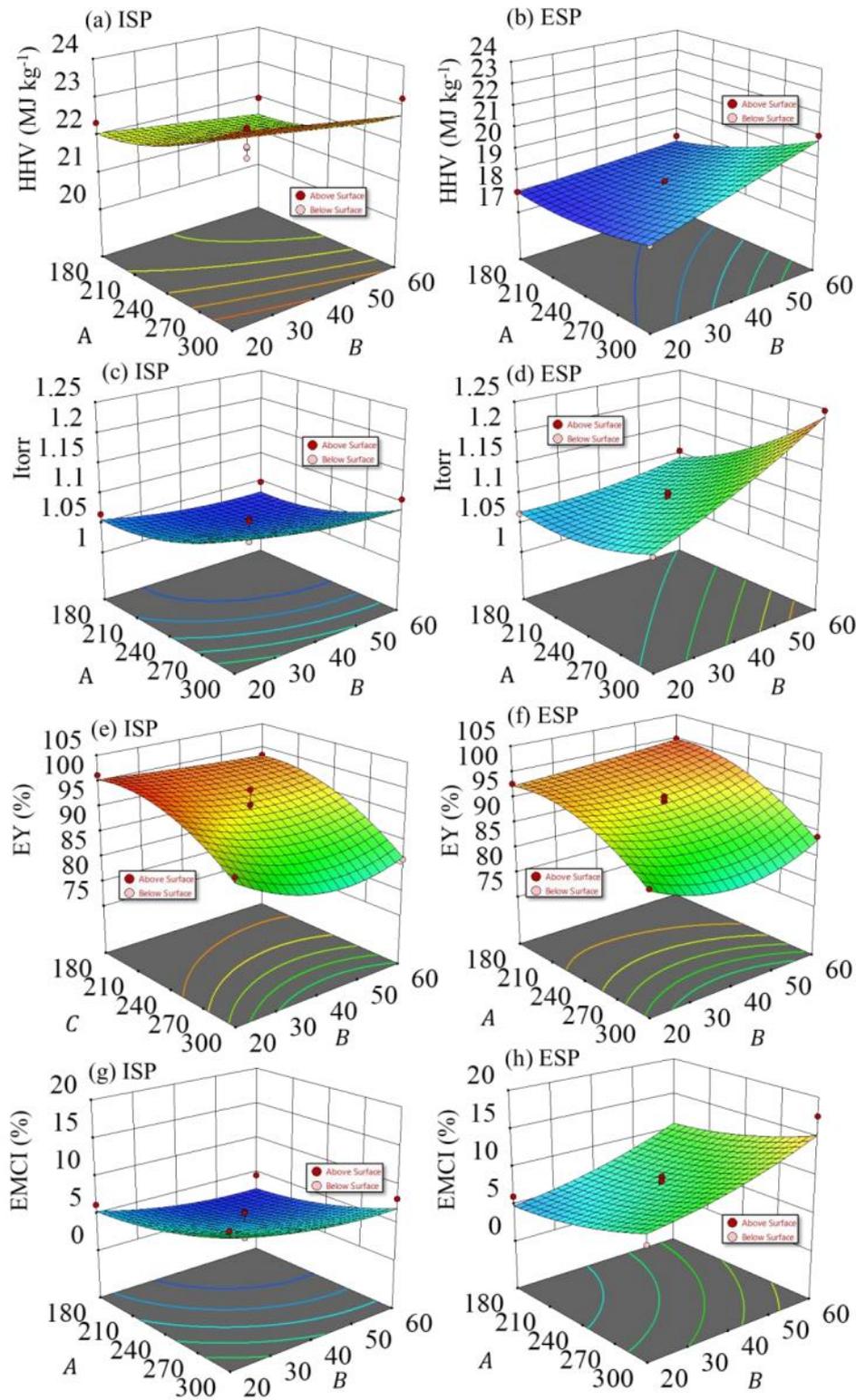
Fonte: O autor.

3.3.6 Propriedades energéticas dos produtos torrefados

A Figura 39 exibe as superfícies de resposta para HHV (Figura 39 (a) e (b)), *Ito* (Figura 39 (c) e (d)), EY (Figura 39 (e) e (f)) e EMCI (Figura 39 (g) e (h)) da interação AB para ISP e ESP, respectivamente. Considerando as condições de torrefação avaliadas, o HHV variou entre 21,49 – 23,68 e 17,92 – 21,01 MJ kg⁻¹ para ISP (Figura 39 (a)) e ESP (Figura 39 (b)), respectivamente. A resposta HHV, e consequentemente SCB, aumentou com a temperatura de tratamento (β_1 de 0,7) em um processo esperado de densificação energética, enquanto o tempo de residência aumentou ligeiramente essa propriedade (β_2 de 0,18). Este comportamento corrobora a redução previamente discutida da SY devido à liberação de voláteis e fixação de carbono (resultando em menores H/C e O/C). Intrinsecamente relacionado à sua composição final, os experimentos ESP, que apresentaram uma maior razão O/C, mostraram menor SCB (variando entre 18,76 – 22 MJ kg⁻¹) em comparação com os experimentos ISP (22 – 24,79 MJ kg⁻¹), com SCB máximo em temperaturas severas (experimentos 12 e 10). Os resultados se alinham com SCB de biomassas torrefadas (Figura 37 (e)).

Em comparação com outras biomassas e processos termoquímicos, um estudo anterior investigou o hidrocarvão de esterco de galinha, relatando um HHV de 23,9 MJ kg⁻¹ (300 °C, 180 min) (HEJNA et al., 2022). Já Krutof et al. estudaram a copirólise de madeira e conchas de mexilhões, obtendo um HHV de 28,7 MJ kg⁻¹ para o biocarvão puro de madeira (400 °C) com uma redução de 70 – 80 % do HHV (5,9 – 9,0 MJ kg⁻¹) para amostras de biocarvão com 50 % de conchas de mexilhões (KRUTOF et al., 2020). Enquanto Peng et al. estudaram pirólise de resíduos de alimentos (700 °C) relatando um biocarvão com HHV de 13,51 MJ kg⁻¹ (PENG et al., 2022).

Figura 39. (a–h) Superfície de resposta de ISP e ESP para as respostas HHV (MJ kg^{-1}), I_{torr} , EY (% em massa) e EMCI considerando os parâmetros: A (temperatura em $^{\circ}\text{C}$) e B (tempo em minutos).



Fonte: O autor.

A comparação com a literatura entre os resultados obtidos e amostras de biocarvão lignocelulósico (resíduo de eucalipto 17,4 – 23,9 MJ kg⁻¹, lantana e agulha de pinheiro 23 – 28 MJ kg⁻¹) (CHATURVEDI et al., 2023) revela valores semelhantes, mostrando portanto o potencial dos biocarvões de pupas de bicho da seda como combustível sólido.

O índice de torrefação (*I_{torr}*), também conhecido como fator de aprimoramento da resposta HHV, é um índice de severidade relacionado o HHV antes e depois do tratamento térmico, onde um *I_{torr}* > 1 representa a densificação energética pós-torrefação (KUNG; THENGANE; GHONIEM, 2020). Os valores de *I_{torr}* foram menores para ISP (1,02 – 1,13) em comparação com os experimentos de ESP, que variaram entre 1,06 e 1,25, mostrando a significância da variável *C* ($p < 0,0001$), e destacando uma melhoria de até 25 % para ESP obtida com torrefação severa (300 °C). Portanto, fica evidente uma dependência de tempo maior para torrefação severa (300 °C) do que para torrefação branda (180 °C).

Kung e colaboradores estudaram a torrefação de lascas de pinheiro, feno e casca de arroz a 300 °C por 30 minutos, obtendo valores de *I_{torr}* de 1,16, 1,21 e 1,10, respectivamente (KUNG; THENGANE; GHONIEM, 2020). Enquanto Silveira et al. avaliaram a torrefação de *eucalyptus grandis* a 210–290 °C por 10–70 min, obtendo valores de *I_{torr}* entre 1,002 e 1,101 (SILVEIRA et al., 2021b). Portanto, os valores de *I_{torr}* para ESP e ISP são coerentes com a literatura sobre biomassa lignocelulósica.

A resposta EY representa quanto do conteúdo energético permanece no produto torrefado. Valores altos de EY indicam baixas perdas de massa, ou em outras palavras, um alto *I_{torr}* pensado para torrefação. O EY variou entre 99,89 – 76,46 % e 101,62 – 78,53 % para ESP e ISP, respectivamente. Mesmo que ESP tenha apresentado valores de *I_{torr}* mais altos, o ISP apresentou um EY mais alto devido aos maiores valores de SY.

Os dois principais fatores (tempo e temperatura) apresentaram efeitos negativos na resposta EY, com a temperatura (*A*) tendo o efeito mais acentuado (β_1 de -7,23), seguido pelo tempo (β_2 de -0,59), com extração de lipídios (*C*) significativa ($p < 0,0001$). O EY de biomassa torrefada de estudos anteriores relatou valores de 92,20–57,28 % para *Auricularia auricula-judae* (200–320 °C, 15–120 min), 2,62–77,15 % para resíduo de microalga e 98,93–75,79 % para borra de café torrefados entre 200 e 300 °C por 15–60 min (CHEN et al., 2023; ZHANG; YAO; SONG, 2016).

O índice de coeficiente energia-massa (EMCI) representa a diferença entre EY e SY, indicando uma condição desejada em produtos de torrefação. O EMCI foi positivamente afetado pela temperatura (*A*) e tempo (*B*) com uma contribuição pronunciada de *A* (β_1 de 2,19) em comparação com *B* (β_2 de 0,78). Os valores de EMCI para os experimentos de ESP (5,84 – 17,59) foram mais altos do que os experimentos de ISP (2,34 – 10,57) o que se deve à propagação do efeito de densificação de energia geral em amostras de ESP, corroborando ESP como um melhor biocarvão para aplicações de biocombustíveis em relação ao ISP. Em contrapartida, em ESP, tempos de residência mais longos (60 min) promovem maiores valores de EMCI.

Comparado à torrefação de materiais lignocelulósicos na literatura, Silveira et al. (A. SILVEIRA et al., 2023b) relatou EMCI variando entre 2 – 6 para a torrefação de resíduos de floresta urbana realizada a 225 – 275 °C por 60 min. Lu et al. conduziu a torrefação de fibra de palma (OPF) e eucalipto em diferentes ambientes gasosos (nitrogênio e ar) (LU et al., 2012). Suas descobertas indicaram que, ao torrefar OPF, os valores mais altos de EMCI (condições ótimas de torrefação) foram 19,0 em nitrogênio e 7,7 em ar, alcançados a temperaturas de 300 °C e 250 °C, respectivamente. Da mesma forma, a torrefação de eucalipto mostrou condições ótimas a 325 °C em nitrogênio (com um valor de EMCI de 18,9) e a 275 °C em ar (com um valor de EMCI de 14,0) (LU et al., 2012), alinhando-se de perto com o estudo atual.

Em contraste com vários procedimentos termoquímicos, Evaristo et al. investigaram a pirólise (500 – 700 °C, por 60 min) de borra de café e grãos residuais de processos cervejeiros, revelando valores de EMCI variando de 5 - 10 e 15 - 23, respectivamente (EVARISTO et al., 2021). Enquanto isso, Carvalho et al. ((TAMIREZ DA SILVA CARVALHO et al., 2024)) examinaram a carbonização hidrotérmica (150 – 220 °C, por 60 minutos) da serragem de *Eucalyptus grandis*, mostrando valores de EMCI oscilando entre 2,5 - 16,37, semelhantes ao ESP torrefado.

3.3.7 Otimização das torrefações

Para a obtenção de valores ótimos de EMCI foram necessárias torrefações severas, um requisito comum para vários tipos de matéria-prima. Do ponto de vista industrial, minimizar os parâmetros relacionados à temperatura para reduzir os custos energéticos dentro do sistema de torrefação é vantajoso, já que reatores de torrefação são comumente

alimentados por aquecimento elétrico. Essa necessidade se torna cada vez mais significativa, considerando custos e impactos ambientais à medida que a escala das operações aumenta.

Combinar os atributos dessas respostas apresenta um desafio de otimização intrigante, visando maximizar fatores cruciais de torrefação enquanto mitiga os efeitos de degradação em alta temperatura. Portanto, uma otimização baseada em desejabilidade estatística foi conduzida para avaliar interações e obter um resultado ideal quando múltiplos critérios são considerados simultaneamente. Para isso, dois cenários distintos foram delineados para esboçar condições ideais de torrefação: um enfatizando uma qualidade aprimorada de biocarvão sem levar em consideração requisitos do sistema (Cenário 1) e outro priorizando a redução de energia gasta e as propriedades energéticas do produto torrefeito (Cenário 2).

As soluções ideais são apresentadas no Apêndice O, que também mostra a melhor condição dentro de cada cenário para a matéria-prima que não foi selecionada como ideal. Considerando o Cenário 1, a matéria-prima de ESP, torrefada a 300 °C por 60 min, foi escolhida como a matéria-prima ideal (desejabilidade de 0,61). O produto torrefeito indicou um EMCI de 15,18 com uma razão de combustível (FC/VM) de 0,34. Como presumido, severidades de torrefação mais elevadas promovem biocarvão com propriedades energéticas aprimoradas.

Resultados de otimização para o Cenário 2 indicam ISP como a matéria-prima adequada, com uma torrefação de temperatura de leve a severa (279 °C) e 20 min de tempo de residência, produzindo um produto torrefeito com menor gasto de energia. O EMCI do produto torrefeito e a razão de combustível (FC/VM) relataram valores de 8,50 e 0,19, respectivamente.

3.3.8 Limitações e perspectivas

O presente trabalho abrangeu a proposição, avaliação e otimização do processo de torrefação de pupas de bicho-da-seda, considerando sua forma integral e extraída. As propriedades de combustibilidade investigadas proporcionaram novas perspectivas para a valorização desses resíduos agroindustriais como biocombustível. Além disso, ela forneceu condições operacionais otimizadas para cenários alternativos. No entanto,

investigações adicionais devem incluir a avaliação do produto torrefeito obtido nas condições otimizadas.

As propriedades imediatas das pupas de bicho-da-seda torrefeita indicam uma modificação significativa na relação de combustível que pode promover diferentes comportamentos de combustão. Portanto, pesquisas futuras devem abordar uma investigação aprofundada, incluindo modelagem numérica do comportamento de combustão (isoconversional e outros), fornecendo cinética de combustão e parâmetros termodinâmicos da biomassa torrefada (LIU et al., 2020).

Explorar métodos alternativos de torrefação, como torrefação oxidativa (FELIX et al., 2023) e torrefação catalítica (MACEDO et al., 2022; SILVEIRA et al., 2022), é essencial para buscar a redução de custos e simplificação de processos operacionais. Além disso, incorporar a torrefação como uma etapa de pré-tratamento dentro da via de valorização pode introduzir custos adicionais (LAMAS et al., 2023). Além de que considerar rotas alternativas de valorização para diferentes aplicações de biocarvão pode levar a um valor agregado aprimorado e melhor desempenho ambiental (GHESTI et al., 2022; PETROVA et al., 2023). Portanto, pesquisas futuras devem priorizar avaliações de custos usando análises exergoeconômicas e avaliações avançadas de sustentabilidade por meio de avaliação do ciclo de vida (CEN et al., 2022; SILVEIRA et al., 2017) e análises exergoambientais.

4 CONCLUSÕES

O óleo de pupa de bicho da seda se mostrou um material versátil de fácil funcionalização e um resíduo abundante da agroindústria. A acidez baixa e o número de insaturações por cadeia se mostraram interessantes para a elaboração de materiais como epóxidos e polióis, onde quanto mais grupos funcionais, melhor. Foi então proposta uma biorrefinaria de óleo residual para a produção de graxas ecológicas de maior valor com base em óleo de cozinha usado e óleo de pupa de bicho-da-seda. O óleo de cozinha usado foi filtrado e testado nas composições para graxas (WCOG). O óleo de pupa de bicho-da-seda foi modificado em poliol e testado como aditivo em graxas de óleo de mamona (SPP/ROG). As graxas preparadas em dois métodos diferentes com dois hidróxidos diferentes, por meio de saponificação parcial, foram comparadas com graxas mais simples de soja e mamona. Todos os materiais foram caracterizados quanto a dados reológicos e tixotrópicos, permitindo entender os efeitos da adição de poliol, reutilização e íon.

Até aqui se considerava, o bagaço de bicho da seda pós-extração (rico em proteínas) como o produto de maior valor, que agora pode ser revisado. Os materiais ecológicos preparados mostram a viabilidade de tais aplicações, que podem ser incorporadas em qualquer indústria baseada em máquinas seguindo os princípios da economia circular, exacerbando ainda mais as perspectivas futuras. Como possibilidades subsequentes, temos: o estudo de graxas em diferentes temperaturas para energia de ativação; o estudo de SPP em misturas (com óleo de mamona e também com WCO) usando RSM (Metodologia de Superfície de Resposta) para otimização; o estudo de diferentes óleos à base de insetos na composição de graxas; a elaboração de graxas SPP integrais por epoxidação parcial de SPO; a caracterização tribológica de todas as graxas preparadas; o estudo de biodegradabilidade para todas as graxas preparadas; e, finalmente, a caracterização de graxas comerciais para comparação adequada.

Para além das graxas, também foi proposta a aplicação das pupas como combustível na forma de biocarvões. Para tanto, foram conduzidos experimentos de torrefação em pupas de bicho-da-seda, considerando dois cenários: um enfatizando a qualidade do biocarvão e o outro focando na redução do gasto energético. Os resultados mostraram um aumento no Poder Calorífico Superior (PCS) com a temperatura, atingindo até 13% para ISP (com extração de lipídios) e 25% para ESP (sem extração de lipídios). ESP apresentou menor PCS devido a uma maior razão O/C. O Rendimento Energético (RE) diminuiu com a temperatura e o tempo, enquanto o Índice Coeficiente Energia-

Massa (ICEM) melhorou, favorecendo ESP. No Cenário 1, ESP foi otimizado a 300 °C por 60 minutos, resultando em propriedades energéticas aprimoradas. No Cenário 2, ISP foi otimizado a 279 °C por 20 minutos, enfatizando eficiência energética. Esses resultados destacam a adaptabilidade das condições de torrefação para a produção personalizada de biocarvão. Fica, portanto, validada a nossa proposta de valorização para pupas de bicho da seda, em duas rotas distintas de valorização e que podem agora passar para a próxima etapa de implementação a nível industrial.

**CAPÍTULO II – CATALISADORES DE RUTÊNIO
HETEROGENEIZADO SOBRE HPS**

5 REVISÃO DA LITERATURA

5.1 Óleo de canola

Óleo de canola é o nome dado ao extrato oleaginoso obtido dos grãos da canola, geneticamente modificada da espécie *Brassica napus*. (OECD, 1993) O que se conhece como canola é o produto de melhoramentos genéticos na colza (*Brassica napus*) original, endêmica de regiões da Ásia e Europa, e só passou a ser conhecido por canola em 1987, tomando seu nome por derivação de *CANadian Oil Low Acid*, dado seus baixos teores de ácido erúico e eicosanóico (TOMM, 2000). Os principais compostos graxos presentes no óleo de canola estão compilados na Tabela 18. (ALBUQUERQUE, 2006)

Tabela 18. Composição do óleo de canola em ácidos graxos.

Ácido Graxo*	Notação	Composição (%)*
Ácido mirístico	C14:0	< 0,2
Ácido palmítico	C16:0	2,5-6,5
Ácido palmitolêico	C16:1	< 0,6
Ácido esteárico	C18:0	0,8-3,0
Ácido oleico	C18:1	53,0-70,0
Ácido linoleico	C18:2	15,0-30,0
Ácido linolênico	C18:3	5,0-13,0
Ácido araquídico	C20:0	0,1-1,2
Ácido ecoseinóico	C20:1	0,1-4,3
Ácido behêmico	C22:0	< 0,6
Ácido erúico	C22:1	< 2,0
Ácido lignecérico	C24:0	< 0,2
Ácido tetracosenóico	C24:1	< 0,2

* Valores de composição graxa adaptados de Albuquerque, 2006.

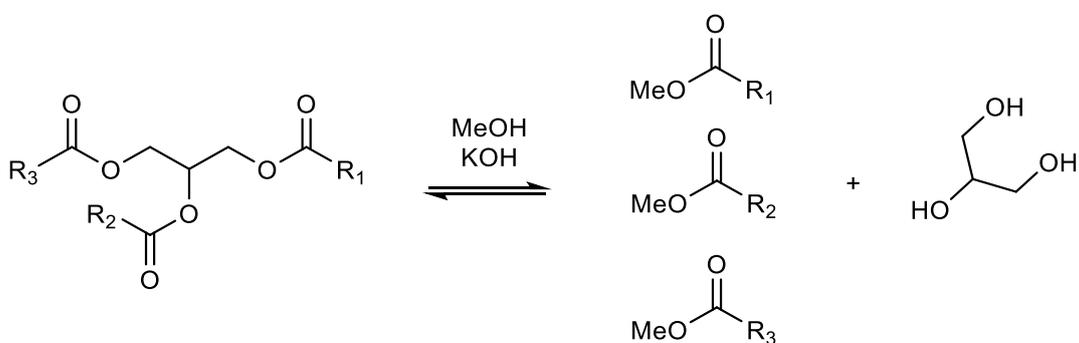
O óleo de canola apresenta proporções majoritárias de ácido oleico (18:1), ácido linoleico (18:2) e ácido linolênico (18:3). (ALBUQUERQUE, 2006) Dada sua composição rica em cadeias insaturadas, o óleo de canola pode ser utilizado em substituição a outros óleos de origem vegetal, como óleo de soja, de milho, de girassol, de algodão e de amendoim na produção de ésteres metílicos de ácido graxo. (LEUNG; WU; LEUNG, 2010)

5.2 Ésteres metílicos de ácido graxo

Biodiesel é o nome dado à mistura de ésteres de ácido graxo (comumente ésteres etílicos ou metílicos) obtidos a partir de fontes lipídicas renováveis, tais como óleos ou gorduras de origem vegetal, microbiana ou animal, que apresentam propriedades biodegradáveis enquanto mimetizam as longas cadeias alquílicas vistas nos componentes majoritários do diesel, se mantendo dentro das especificações da ANP. (ANP, 2014) Para a síntese do biodiesel, empregam-se reações de esterificação e/ou transesterificação via catálise ácida ou básica de acordo com as características da fonte lipídica de partida. (LEUNG; WU; LEUNG, 2010)

No caso específico do biodiesel de canola, a reação de transesterificação em meio básico é a mais empregada. Na transesterificação via catálise básica um álcool (normalmente metanol ou etanol) reage com uma base (KOH ou NaOH) formando uma espécie catalítica alcoóxido, que por sua vez reage com os ésteres dos triglicerídeos, liberando os ésteres de ácido graxo e o álcool primário utilizado e glicerol como coproduto (RAMALHO et al., 2015), como pode ser visto no Esquema 4.

Esquema 4. Reação de transesterificação de óleos por catalise homogênea.



Fonte: Adaptado de Ramalho, 2015.

5.3 Funcionalização de ésteres metílicos de ácido graxo

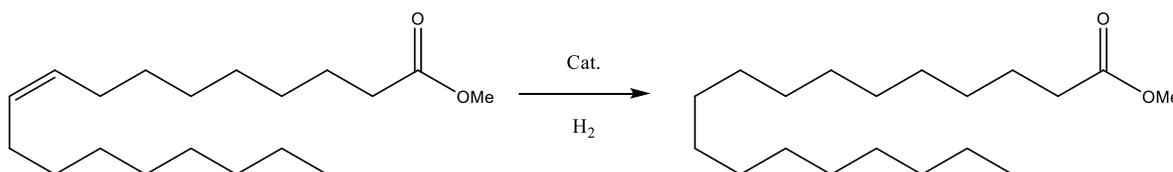
A composição natural dos substratos graxos faz destes, moléculas ideais para aplicações específicas com poucas modificações, ou podem servir de matéria prima para a obtenção de materiais derivados. (BEHR; SEIDENSTICKER, 2020; WESTFECHTEL et al., 2008) Os processos de modificação para cadeias graxas costumam seguir rotas catalíticas, com as condições selecionadas de acordo com o tipo de composição graxa,

tipo de produto desejado e tipo de catalisador disponível. (BEHR; SEIDENSTICKER, 2020; BEHR; VORHOLT, 2017)

5.3.1 Reações de hidrogenação, hidroformilação, desoxigenação e oxidação

A hidrogenação de ésteres de ácido graxo consiste na inserção de hidrogênios em insaturações (representado no Esquema 5), ou em carbonilas, na presença de pressão de H_2 autógena ou exógena, desfuncionalizando o material. O processo de hidrogenação é conhecido por sua aplicação passada na produção de margarinas utilizando catalisadores heterogêneos do tipo níquel Raney, e até hoje é empregado na produção de gordura hidrogenada. (BEHR; GOMES, 2010; TRONCOSO; TONETTO, 2022) Atualmente, vêm sendo estudados sistemas com catalisadores bimetálicos de cobre com paládio, cério, ferro e outros, além de sistemas baseados em rutênio e níquel sobre peneiras moleculares. (LUO et al., 2021; STREKALOVA; SHESTERKINA; KUSTOV, 2021)

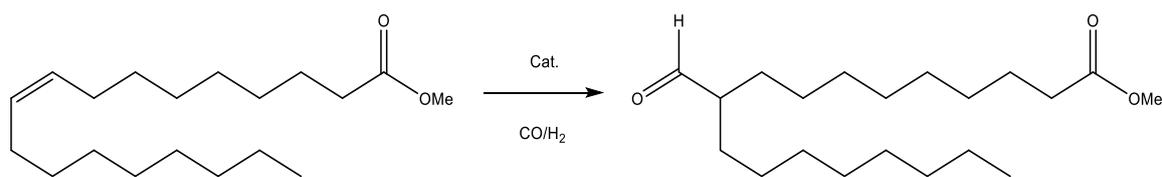
Esquema 5. Reação de hidrogenação de metoxioleato.



Fonte: Adaptado de Behr, 2010.

O processo de hidroformilação nada mais é que uma forma específica de carbonilação (inserção de uma carbonila no substrato), em que uma olefina reage com um catalisador na presença de gás de síntese resultando na formação de um aldeído, como pode ser verificado no Esquema 6. Dada a versatilidade de reações de adição à carbonila, a hidroformilação é um processo bastante utilizado em laboratórios de síntese, assim como na indústria. (BEHR; VORHOLT, 2012; FRANKE; SELENT; BÖRNER, 2012)

Esquema 6. Reação de hidroformilação de metoxioleato.

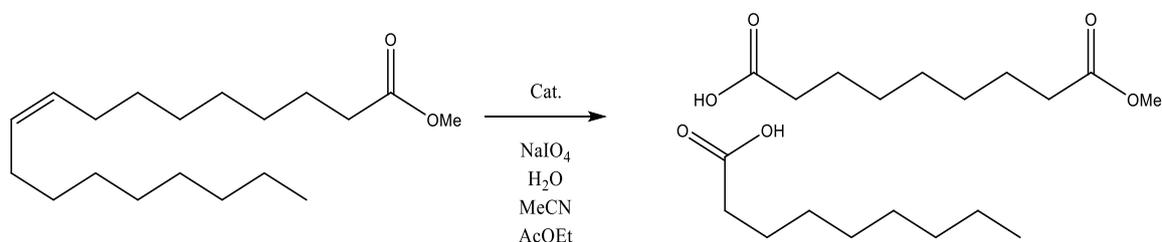


Fonte: Adaptado de Behr, 2012.

Atualmente as reações de hidroformilação são empregadas nas indústrias farmacêutica, agroquímica e de fragrâncias, utilizando catalisadores homogêneos a base de ródio e rutênio, (WHITEKER; COBLEY, 2012) sendo possível o emprego também de catalisadores menos eficientes baseados em ferro e níquel. (FRANKE; SELENT; BÖRNER, 2012)

A reação de oxidação, ou clivagem oxidativa consiste na quebra da ligação entre dois carbonos de insaturação, na presença de um catalisador, resultando na formação de duas moléculas, uma monoxigenada e outra dioxigenada, como representado no Esquema 7. Os produtos obtidos possuem aplicação como plastificantes, lubrificantes, perfumes e fármacos. Industrialmente, a clivagem oxidativa é feita por ozonólise, mas também pode ser feita por catalisadores de tungstênio e rutênio. (BEHR; WESTFECHTEL; PÉREZ GOMES, 2008; KERENKAN; BÉLAND; DO, 2016) Atualmente, vêm sendo estudados sistemas baseados em catalisadores de cobre, compostos de rutênio e vanádio heterogeneizado (GÁMEZ; DE LA TORRE; GAIGNEAUX, 2022; UPADHYAY et al., 2021; XIN et al., 2021)

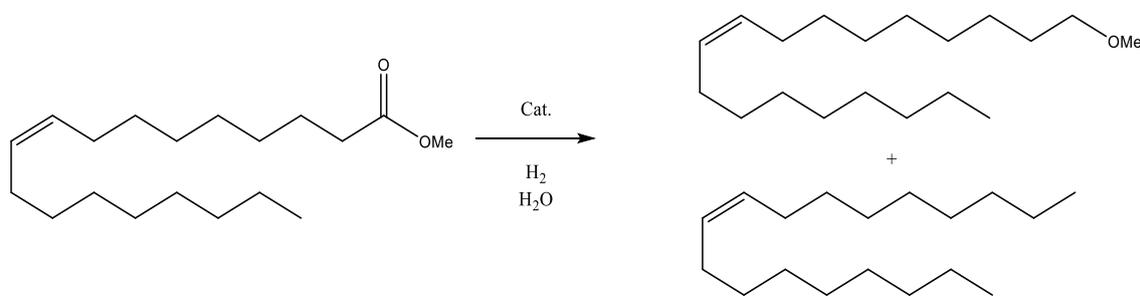
Esquema 7. Reação de oxidação de metoxioleato.



Fonte: Adaptado de Behr, 2006.

A desoxigenação na presença de hidrogênio (representada no Esquema 8), ou hidrodessoxigenação, consiste na desfuncionalização do substrato graxo por remoção de grupos oxigenados. Os produtos obtidos possuem similaridade com cadeias de diesel ou podem ser utilizados como álcoois terminais graxos. Catalisadores para hidrodessoxigenação costumam se basear em níquel, cobalto, paládio e platina. (DA COSTA et al., 2022; GOSSELINK et al., 2013; ZHANG; LIN; ZHENG, 2014) A desoxigenação é a tecnologia disponível mais eficiente para a produção de diesel verde partindo de ácido palmítico, utilizando catalisadores heterogeneizados na superfície de zeólitas. (AIAMSIRI et al., 2021; MAHDI et al., 2021)

Esquema 8. Reação de desoxigenação de metoxioleato na presença de hidrogênio.



Fonte: Adaptado de Da Costa, 2022.

5.4 Catalisadores de rutênio suportados em poliestireno hipertrancado

Poliestireno hipertrancado (PEH), ou poliestireno funcionalizado (contendo grupos amina por exemplo), são muito úteis na estabilização de nanopartículas metálicas. (ALSALAH; TRZECIAK, 2021; CHENG; MARTÍNEZ-MONTEAGUDO, 2019; SULMAN et al., 2015; XU et al., 2021) A estabilização de nanopartículas tem vital importância na produção de catalisadores aplicáveis, dentre outros, a biorrefinarias, como na hidrogenação e oxidação de glicose, na hidrogenólise de celulose, na hidrogenação seletiva de enóis, em reações de acoplamento cruzado de Suzuki, na hidrogenação de ácido láctico e outros, como demonstrado em trabalhos anteriores utilizando sistemas monometálicos e bimetálicos baseados em rutênio. (GRIGOREV et al., 2021; NIKOSHVILI et al., 2020, 2017; PROTSENKO et al., 2018)

6 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

6.1 *Materiais*

O óleo de canola refinado utilizado para a obtenção do biodiesel de canola foi adquirido em comércio local. Todos os demais reagentes utilizados foram adquiridos em grau analítico e utilizados sem tratamento prévio.

6.2 *Catalisadores de rutênio suportados em poliestireno hipertrancado (PEH)*

Catalisadores derivados de Rutênio e metais diversos, dispersos na superfície de poliestireno hipertrancado (PEH), foram preparados por impregnação em parceria com o grupo da professora Valentina G. Matveeva, Universidade Técnica do Estado de Tver, Tver, Rússia. Os catalisadores preparados tiveram suas propriedades determinadas, em parceria com o grupo da professora Simoni P. Meneghetti, Universidade Federal de Alagoas (UFAL). Após as caracterizações, os complexos tiveram suas atividades avaliadas em reações de hidroformilação, hidrogenação, oxidação e desoxigenação de ésteres metílicos de ácido graxo preparados a partir de óleo de canola.

Os catalisadores preparados foram apelidados de 3%Ru/PEH para a amostra de catalisador monometálica baseada em rutênio heterogeneizado sobre poliestireno hipertrancado, 3%Ru@0.1%Co/PEH para o catalisador bimetálico de cobalto e rutênio igualmente heterogeneizado, 3%Ru@0.1%Cu/PEH, 3%Ru@0.1%Zn/PEH e 3%Ru@0.1%Ni/PEH para o catalisadores bimetálico de cobre e rutênio, zinco e rutênio níquel e rutênio, similarmente heterogeneizados, respectivamente.

6.2.1 *Preparo dos catalisadores*

Os catalisadores foram preparados por impregnação aquosa de acordo com metodologias descritas na literatura. (GRIGOREV et al., 2021; NIKOSHVILI et al., 2017; PROTSSENKO et al., 2018; STEPACHEVA et al., 2019) No preparo do catalisador mais simples (3% Ru), 3 g de poliestireno hipertrancado (comercial) foram lavados com água, com acetona e secos até uma massa constante. Em seguida, o polímero foi impregnado com uma mistura de Ru(OH)Cl₃ (em molaridade correspondente) dissolvido em 5 mL de hidrofurano, 1 mL de metanol e 1 mL de água durante 10 min. Após a impregnação, o catalisador foi seco a 70 °C por 1 h e refluxado em 21 mL de uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. À mistura foram adicionados, sob forte agitação, 2 mL de peróxido

de hidrogênio. O catalisador foi então lavado com água destilada até o pH 6,4-7,0 e seco a 70 °C. Por fim, o catalisador foi reduzido sob fluxo de 100 mL min⁻¹ de H₂ a 300 °C durante 2 h. No preparo dos catalisadores mistos (3% Ru + Cu, Co, Zn, Ni 0,1%), foram utilizadas molaridades correspondentes de acetato de cobalto(II), acetato de cobre(II), acetato de zinco(II) e acetato de níquel(II) junto ao Ru(OH)Cl₃ e dissolvidos em hidrofurano, metanol e água.

6.2.2 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados de modo a se determinar as suas propriedades e orientar as melhores alternativas de reação e condições reacionais. Para tanto, foram efetuadas análises de infravermelho, termogravimetria, espectroscopia de raios-X, fisissorção (BET e adsorção de piridina) e imageamento (MEV).

6.2.2.1 Termogravimetria diferencial (DTG)

As caracterizações termogravimétricas foram efetuadas utilizando um Shimadzu TGA-50 sob atmosfera de nitrogênio em faixas de temperatura de 25 a 1000 °C a taxa de aquecimento de 10 °C min.⁻¹.

6.2.2.2 Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho foram adquiridos utilizando um espectrômetro Shimadzu FT-IR Prestige, pelo método de pellets de KBr, com janela espectral de 400 a 4000 cm⁻¹, número de *scans* igual a 65 em transmitância, resolução igual a 4 e método de apodização Happ-Genzel. Nos testes de adsorção de piridina, os pellets de KBr contendo as amostras foram depositados em recipientes que continham piridina líquida (evitando o contato direto com a amostra) e os recipientes foram submetidos a vácuo, promovendo a formação de vapor de piridina. O sistema então permaneceu nessas condições por 48 h. Após a adsorção, os espectros de IV foram adquiridos a 25 °C após o aquecimento dos pellets a 100 °C, 200 °C e 300 °C. O número de sítios ácidos (N_{B,L}) foram determinados integrando a área atribuída a bandas de sítios ácidos (Bronsted e Lewis) e aplicando na Equação 28, na qual D = diâmetro do pellet (cm), M = massa da amostra (g), A_{B,L} = área de integração da banda característica em 1537 cm⁻¹ para piridina-sítio de Bronsted e 1445

cm⁻¹ para piridina-sítio de Lewis. O coeficiente de interação piridina-sítio ($E_{B,L}$) é de 1.67 ± 0.12 cm μmol^{-1} para Bronsted e 2.22 ± 0.21 cm mol⁻¹ para Lewis.

$$N_{B,L} = (A_{B,L} \cdot \pi \cdot D^2)(4M \cdot E_{B,L})^{-1}$$

Equação 28. Número de sítios ácidos na superfície do catalisador.

6.2.2.3 *Difração de Raios-X (DRX)*

Medidas de DRX das amostras em pó foram adquiridas em um Rigaku Multiflex equipado com fonte de radiação de Cu K (0,15418 nm) e filtro de níquel associado a um detector a cintilação. Os dados foram selecionados dentro de uma janela de 2θ de 2 a 80° a uma taxa de 2° min⁻¹ e uma inclinação de 0,02° com 1 s. em cada etapa. O tamanho dos cristalitos foi determinado por meio da Equação de Scherrer (Equação 29), na qual D = diâmetro médio das partículas, K = constante dependente da geometria das partículas, λ = comprimento de onda da radiação incidente, θ = ângulo da difração e β = largura na metade da altura do pico de difração.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Equação 29. Equação de Scherrer para determinação do diâmetro médio das partículas.

6.2.2.4 *Isotermas de adsorção (BET)*

As isotermas de fisissorção de nitrogênio a 77 K foram obtidas utilizando um instrumento Nova 2200e da Quantachrome. A área superficial foi determinada por meio do método Brunauer-Emmett-Teller.

6.2.2.5 *Microscopia eletônica de varredura (MEV)*

As microscopias das superfícies dos catalisadores foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Hitachi, modelo S-3400N, com as amostras previamente metalizadas com ouro.

6.3 Atividade catalítica em biodiesel de canola

Os testes de atividade catalítica, dos catalisadores 3%Ru/PEH, 3%Ru@0.1%Co/PEH, 3%Ru@0.1%Cu/PEH e 3%Ru@0.1%Ni/PEH, foram efetuados utilizando como substrato ésteres metílicos de ácido graxo, preparados a partir de óleo de canola comercial. Já as reações selecionadas consistiram em ensaios de hidroformilação, ensaios de hidrogenação, ensaios de oxidação e ensaios de desoxigenação. Todos os produtos obtidos foram caracterizados e quando possível, quantificados por IV e RMN de H^1 e C^{13}

6.3.1.1 Transesterificação do óleo de canola

No preparo dos ésteres metálicos de ácido graxo (biodiesel) de canola foi empregada uma metodologia adaptada da literatura (RAMALHO et al., 2014), onde 200 g de óleo de canola seco foram reagidos com uma solução de 2 g de hidróxido de potássio solubilizados em 80 mL de metanol. A mistura formada seguiu sob forte agitação durante 3 h a temperatura ambiente. Após o término das 3 h foi possível verificar a formação de duas fases, uma castanha contendo a glicerina formada e o excesso de metanol, e outra amarelada contendo o biodiesel de canola e o óleo não reagido, como pode ser verificado na Figura 40. A mistura foi transferida a um funil de separação, a fase castanha foi descartada e a fase amarelada foi lavada com volumes de 100 mL de água destilada em torno de 20 vezes. Após as lavagens, o excesso de água foi retirado com $MgSO_4$, a mistura foi filtrada em alumina e seca sob pressão reduzida.

Para assegurar a total conversão do óleo em biodiesel, a reação foi repetida utilizando o produto da transesterificação anterior e metade dos reagentes em uma nova batelada nas mesmas condições reacionais. O tratamento subsequente deu-se de forma análoga. Já o produto resultante, foi armazenado na geladeira sob atmosfera inerte.

Figura 40. Etapa de lavagem do biodiesel de canola.



Fonte: O autor.

6.3.1.2 *Ensaio de Hidrogenação*

A metodologia empregada na hidrogenação do biodiesel de canola foi adaptada de metodologias encontradas na literatura. (CORRADINI et al., 2008) A um reator Parr modelo 4590 HP de 100 mL (Figura 41) foram adicionados 10 mL de biodiesel de canola e 200 mg do catalisador (3% Ru@0,1% Ni). O reator foi vedado, purgado e pressurizado com 20 bar de N₂. Após a pressurização com N₂, o sistema foi quase totalmente despressurizado e novamente pressurizado até 50 bar de H₂. Após a pressurização, o reator foi depositado na manta de aquecimento e a temperatura elevada a 250 °C sob agitação de 500 RPM durante 3 h. Passadas as 3 h, o sistema foi resfriado com água gelada, despressurizado e o produto extraído com éter de petróleo. O extrato etéreo obtido foi filtrado em alumina, seco sob pressão reduzida.

Figura 41. Reator Parr modelo 4590 HP utilizado nos testes catalíticos.



Fonte: O autor.

6.3.1.3 Ensaio de Hidroformilação

Duas metodologias de hidroformilação foram adotadas. Na primeira metodologia adaptada (ALVILA; PAKKANEN; KRAUSE, 1993; ORESMAA et al., 2009; UNGVARY, 1997), a um reator do tipo autoclave de 150 mL (Figura 42), com copo de vidro e agitação magnética, foram adicionados 1,76 mL de biodiesel de canola, 168 mg do catalisador (3% Ru) e 5 mL de tolueno. O sistema foi purgado e pressurizado com N₂, seguido de uma quase total despressurização. Em seguida, o sistema foi pressurizado até 25 bar com CO e até 50 bar com H₂. O reator foi então depositado sobre uma chapa de agitação magnética onde foi aquecido a 150 °C por 48 h. Passadas as 48 h, o reator foi resfriado com água gelada, despressurizado e o produto solubilizado em tolueno. O extrato orgânico obtido foi então filtrado em alumina e seco sob pressão reduzida.

Figura 42. Reator do tipo autoclave com copo de vidro utilizado nos testes de atividade catalítica.



Fonte: O autor.

Na segunda metodologia, igualmente adaptada da literatura (CORRADINI et al., 2008), a um reator parr de 100 mL foram adicionados 10 mL de biodiesel de canola seco e 140 mg do catalisador (3% Ru@0,1% Co). O reator foi vedado, purgado e pressurizado até 20 bar de N₂. Após a pressurização com N₂, o sistema foi quase totalmente despressurizado e novamente pressurizado até 25 bar com CO e até 50 bar com H₂. Após

a pressurização, o reator foi depositado na manta de aquecimento e a temperatura elevada a 250 °C sob agitação de 500 RPM durante 4 h. Passadas as 4 h, o sistema foi resfriado com água gelada, despressurizado e o produto extraído com éter de petróleo. O extrato etéreo obtido foi filtrado em alumina e seco sob pressão reduzida.

6.3.1.4 Ensaios de Oxidação

A metodologia selecionada para o ensaio de oxidação do biodiesel de canola envolveu metodologias descritas na literatura para complexos de Rutênio. (ZIMMERMANN et al., 2005) A um balão de um litro foram adicionados 3 mL de biodiesel de canola, 12 g de periodato de sódio, 30 mL de água destilada, 20 mL de acetonitrila, 20 mL de acetato de etila e 78 mg do catalisador (3% Ru@0,1% Cu). A mistura foi submetida a agitação magnética durante 48 h. Após o período da reação, os produtos foram extraídos com éter de petróleo, filtrados em alumina e secos sob pressão reduzida.

6.3.1.5 Ensaios de Desoxigenação

A metodologia utilizada no ensaio de oxidação do biodiesel de canola foi adaptada da literatura. (CHEN; XU, 2016; KRISHNAPRIYA et al., 2020) A um reator Parr de 100 mL foram adicionados 0,7 mL de biodiesel de canola, 10 mL de água mili-Q e 150 mg do catalisador (3% Ru@0,1% Co). O reator foi vedado, purgado e pressurizado até 20 bar de N₂. Após a pressurização com N₂, o sistema foi quase totalmente despressurizado e novamente pressurizado até 30 bar com H₂. Após a pressurização, o reator foi depositado na manta de aquecimento e a temperatura elevada a 200 °C sob agitação de 500 RPM durante 8 h. Passadas as 8 h, o sistema foi resfriado com água gelada, despressurizado e o produto extraído com éter de petróleo. O extrato etéreo obtido foi filtrado em alumina, seco sob pressão reduzida.

6.4 Caracterização e quantificação dos produtos obtidos

Os produtos das reações de transesterificação, hidrogenação, hidroformilação, oxidação e desoxigenação foram caracterizados por infravermelho e RMN de H¹ e C¹³. Os cálculos de conversão, e quando possível seletividade e rendimento, foram efetuados

por RMN de H^1 utilizando metodologias estabelecidas na literatura. (MENDES; GREGÓRIO; ROSA, 2005; RAMALHO et al., 2015)

6.4.1 IV p/produtos

Os espectros de infravermelho foram adquiridos utilizando um espectrômetro Shimadzu FT-IR Prestige, célula de reflexão total atenuada (ATR) Miracle, com janela espectral de 650 a 4000 cm^{-1} , número de *scans* igual a 32, resolução igual a 4 e método de apodização Happ-Genzel.

6.4.2 RMN p/produtos

Para a caracterização dos compostos sintetizados foi utilizado um Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Bruker 600 MHz equipado com uma sonda Bruker 5 mm. *broad band* (BBFO), nos núcleos de H^1 e C^{13} , utilizando clorofórmio deuterado (CCl_3D) como solvente, com sinais referenciados por TMS, número de *scans* em H^1 igual a 16 e número de *scans* em C^{13} igual a 2000 e tempo de relaxação de 5 s.

6.4.3 Método de quantificação

Para a quantificação dos hidrogênios α às aminas obtidas, foi utilizado um Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Bruker 600 MHz equipado com uma sonda Bruker 5 mm. BBFO, nos núcleos de H^1 , utilizando clorofórmio deuterado (CCl_3D) como solvente, com sinais referenciados por TMS, número de *scans* em H^1 igual a 16 e tempo de relaxação de 5 s.

Para a quantificação dos produtos hidroformilados foi empregada uma metodologia descrita na literatura, (MENDES; GREGÓRIO; ROSA, 2005; RAMALHO et al., 2015) onde se faz uso das áreas das integrais dos picos de interesse, sendo estes normalizados em função de um padrão interno, no caso, a metila do éster. A normalização pela metila do éster é possível dada a total conversão do óleo em biodiesel. Inicialmente determinou-se o número de duplas ligações contidas no biodiesel (NDL) pela Equação 30, e pela variação do número de ligações (ΔNDL) foi possível verificar a conversão das insaturações, seguindo a Equação 31.

$$NDL = \frac{\frac{B}{2}}{\frac{A}{3}}$$

Equação 30. Cálculo do número de duplas ligações no biodiesel.

Na Equação 30, o termo B corresponde à área da insaturação verificada nos espectros de RMN de H¹ de 60 e de 600 MHz, que é normalizado por 2, dada a presença de 2 hidrogênios em uma insaturação. Já o termo A corresponde à área do pico da metila do éster, valor normalizado por 3 dada a presença de 3 H nessa metila. Na Equação 31, pela comparação dos valores de *NDL* antes e depois da reação é possível calcular a conversão, sendo *NDL_i* o número de duplas ligações inicial e *NDL_f* o número de duplas ligações final.

$$Conversão (\%) = \frac{NDL_i - NDL_f}{NDL_i} \times 100$$

Equação 31. Cálculo da conversão das insaturações.

Os valores de seletividade para as mostras hidroformiladas foram calculados por meio da Equação 32, levando em consideração os hidrogênios de aldeído normalizados em função da metila do éster.

$$Seletividade (\%) = \frac{\frac{C}{A}}{NDL_i - NDL_f} \times 100$$

Equação 32. Cálculo da seletividade para aldeídos.

Na Equação 32, o valor de C corresponde à área do duplete do hidrogênio de aldeído, normalizado por 1. A corresponde à área do pico da metila do éster normalizada por 3. Por fim, os valores de rendimento encontrados foram determinados utilizando a Equação 33.

$$Rendimento (\%) = \frac{Conversão \times Seletividade}{100}$$

Equação 33. Cálculo do rendimento.

6.4.4 Cromatografia gasosa com detector de massas (CG-MS)

Os cromatogramas de massas foram adquiridos utilizando um cromatógrafo gasoso Shimadzu CG-MS Modelo QP-2020. As amostras foram diluídas em hexano grau HPLC (1:10) e eluídas por uma coluna Zebron Phase com 0,5 μm de espessura x 0,25 mm de diâmetro x 50 m de comprimento. A temperatura inicial da coluna foi de 60 °C, que foi mantida durante 5 min. e então elevada até 270 °C a uma taxa de 2°C min⁻¹. Ao alcançar os 270 °C, a temperatura foi mantida por 5 min. A temperatura de injeção foi de 280°C, a temperatura da fonte de íons foi de 200 °C e a temperatura da interface foi de 280 °C. O volume de injeção foi de 1 μL com Split de 1:100. O He de grau analítico foi utilizado como gás carreador com vazão de 0,95 mL min⁻¹.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho contido no presente capítulo se encontra publicado em:

Dutra, R. C., Martins, T. V., Rocha, D. D. G., Meneghetti, M. R., Meneghetti, S. M., Sulman, M. G., ... & Suarez, P. A. (2023). Doped ruthenium/hypercrosslinked polystyrene (HPS) catalysts in the modification of fatty acid methyl esters. *Catalysts*, 13(3), 630. DOI: 10.3390/catal13030630.

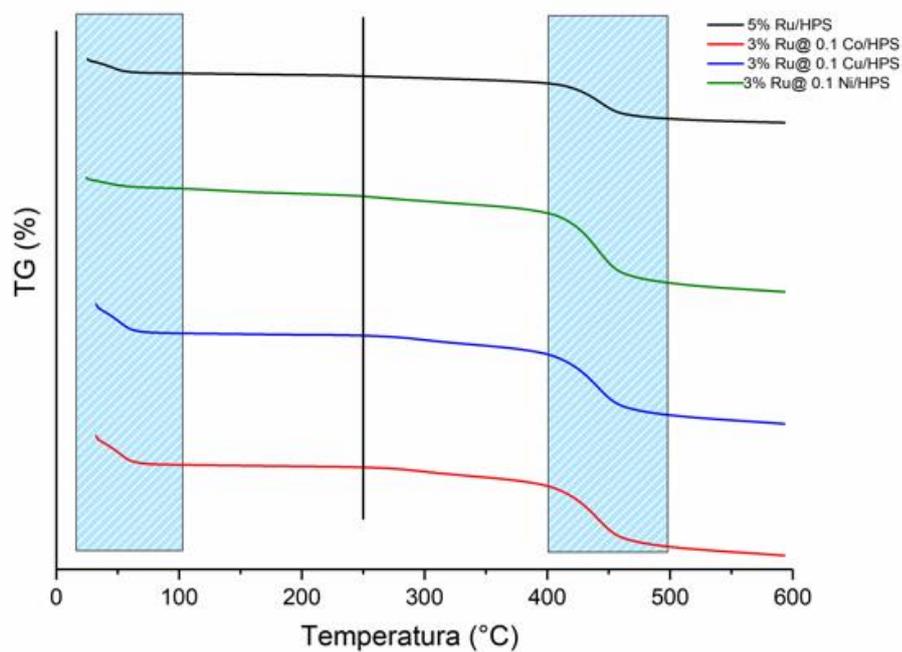
7.1 Caracterização dos catalisadores de rutênio

Os catalisadores de rutênio suportados em PEH tiveram suas propriedades determinadas para orientar as possíveis aplicações. Por DTG foi possível identificar a estabilidade térmica dos materiais, por infravermelho com adsorção de piridina foi possível identificar alguns dos sítios ácidos da superfície dos catalisadores. Por DRX, foi possível corroborar a espécie metálica em maior proporção, por MEV foi possível identificar a distribuição de partículas na superfície e por fim, utilizando a fisissorção foi possível identificar a área superficial, a distribuição e o diâmetro dos poros.

7.1.1 Termogravimetria

Pelos TGs dos catalisadores, exemplificados na Figura 43 é possível observar duas perdas de massa proeminentes em todas as amostras. Na primeira perda de massa, ocorrida até 105 °C ocorre a perda de água, enquanto na segunda, entre 400 e 500 °C, ocorre a decomposição da matriz polimérica de PEH. No entanto, na maior parte das amostras é possível verificar uma aparente perda de massa inicial em torno de 250 °C, e portanto, esta foi tomada como temperatura máxima de trabalho durante os testes de atividade.

Figura 43. TGs para as amostras de catalisador de Ru suportadas em poliestireno hipertrançado.

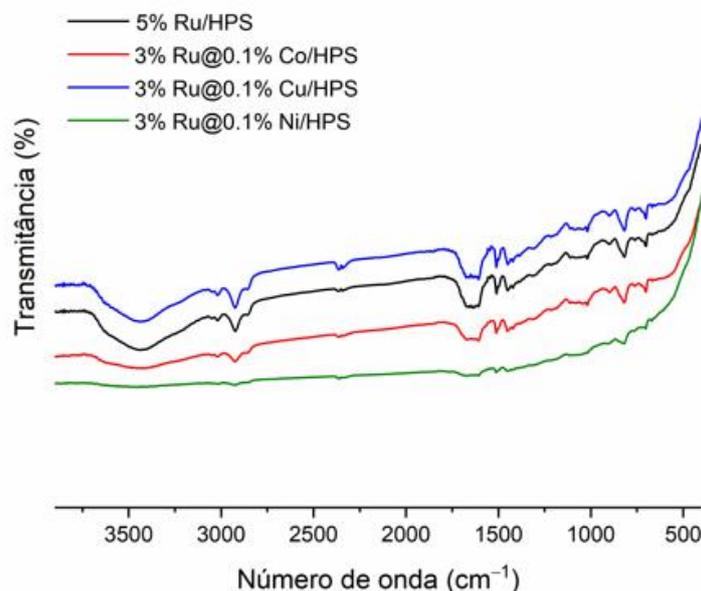


Fonte: O autor.

7.1.2 Infravermelho

Os espectros de IV, dispostos na Figura 44, dos catalisadores são semelhantes uns aos outros, apresentando bandas em torno de 3100 e 2900 cm^{-1} , 1600 e 1400 cm^{-1} , típicas de estiramento em grupos C–H, ligações C–C e vibração de flexão em grupos C–H, respectivamente, relativos à presença da matriz polimérica de PEH.

Figura 44. Espectros na região do infravermelho médio para os catalisadores utilizados.



Fonte: O autor.

Para investigar a natureza e a quantidade de sítios ácidos presentes nos catalisadores foi utilizada a adsorção de piridina em associação à espectroscopia de infravermelho. A força dos sítios ácidos foi investigada utilizando a estabilidade térmica da piridina adsorvida, também por infravermelho após o aquecimento das amostras a temperaturas de 100, 200 e 300 °C. (NODA et al., 2003, 2005)

Os resultados obtidos, disponíveis na Tabela 19, indicam a presença, em pouca quantidade, de sítios de Lewis nos catalisadores 3%Ru@0.1%Ni/PEH, 3%Ru-0.1%Cu e 3%Ru-0.1%Zn. Sítios de Bronsted não foram detectados em nenhum dos catalisadores. Nenhum sítio de Lewis foi observado nos catalisadores 3%Ru/PEH e 3%Ru@0.1%Co/PEH. No entanto, não é possível descartar a presença de tais espécies em pequenas quantidades, não detectáveis pela técnica empregada. É importante destacar que mesmo submetidas a 300 °C foi possível identificar sítios de Lewis em alguns dos catalisadores, indicando a estabilidade térmica a temperaturas elevadas.

Tabela 19. Sítios de ácido de Lewis a diferentes temperaturas, obtidos por espectroscopia de infravermelho com adsorção de piridina.

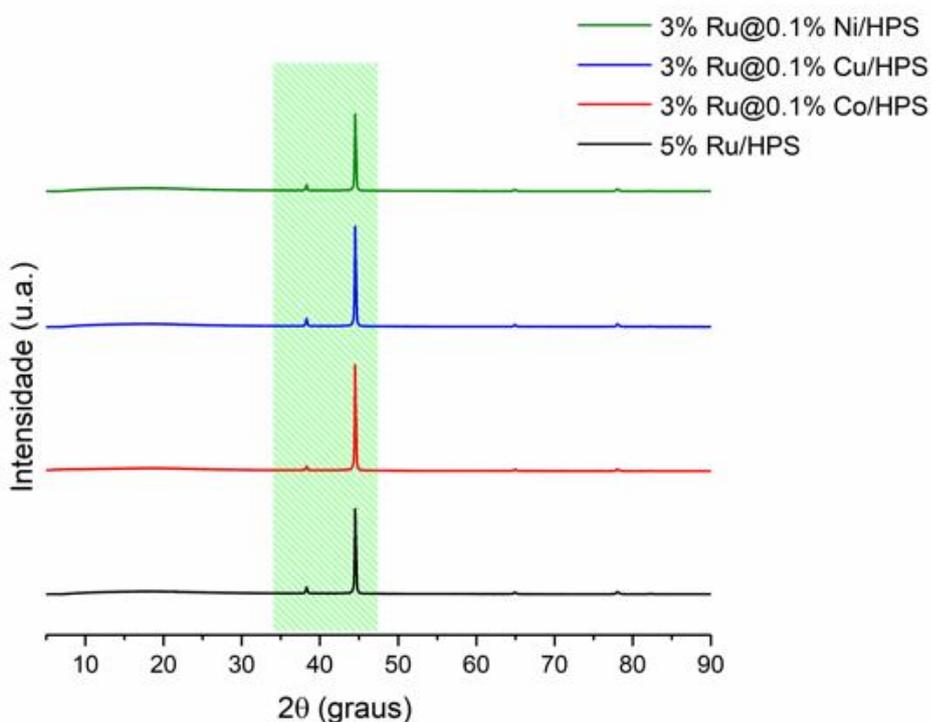
T (°C)	3%Ru/PEH (mmol g ⁻¹)	3%Ru@0.1 %Co/PEH (mmol g ⁻¹)	3%Ru@0.1 %Ni/ PEH (mmol g ⁻¹)	3%Ru@0.1 %Cu/ PEH (mmol g ⁻¹)
25	nd	nd	164,2	258,0
100	nd	nd	78,8	140,4
200	nd	nd	61,4	132,5
300	nd	nd	52,9	127,5

nd = não detectado. Fonte: O autor.

7.1.3 Difração de Raios-X

Pelos difratogramas de raio-X a ângulo alto, apresentados na Figura 45, dos catalisadores de Ru é possível observar sinais intensos de difração em 38,35° e 44,50°. Os sinais observados são atribuídos aos planos (010) e (011) do rutênio(0), o que evidencia a presença deste na superfície dos catalisadores preparados. (ROJAS et al., 2016)

Figura 45. Difratogramas de raios-X para catalisadores: 3% Ru, 3% Ru@0,1% Co, 3% Ru@0,1% Cu e 3% Ru@0,1% Ni.

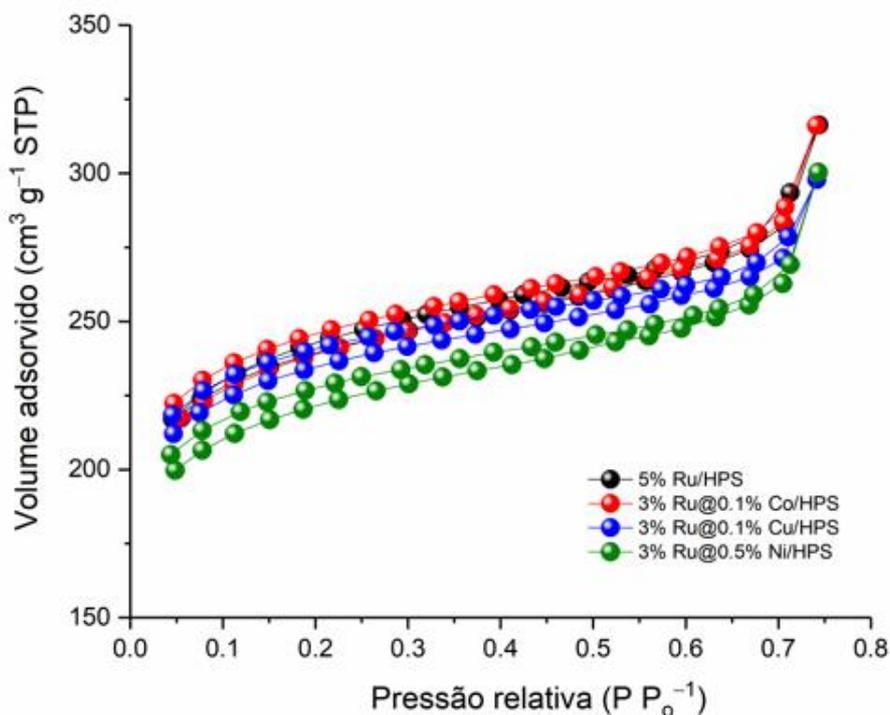


Fonte: O autor.

7.1.4 Fisissorção

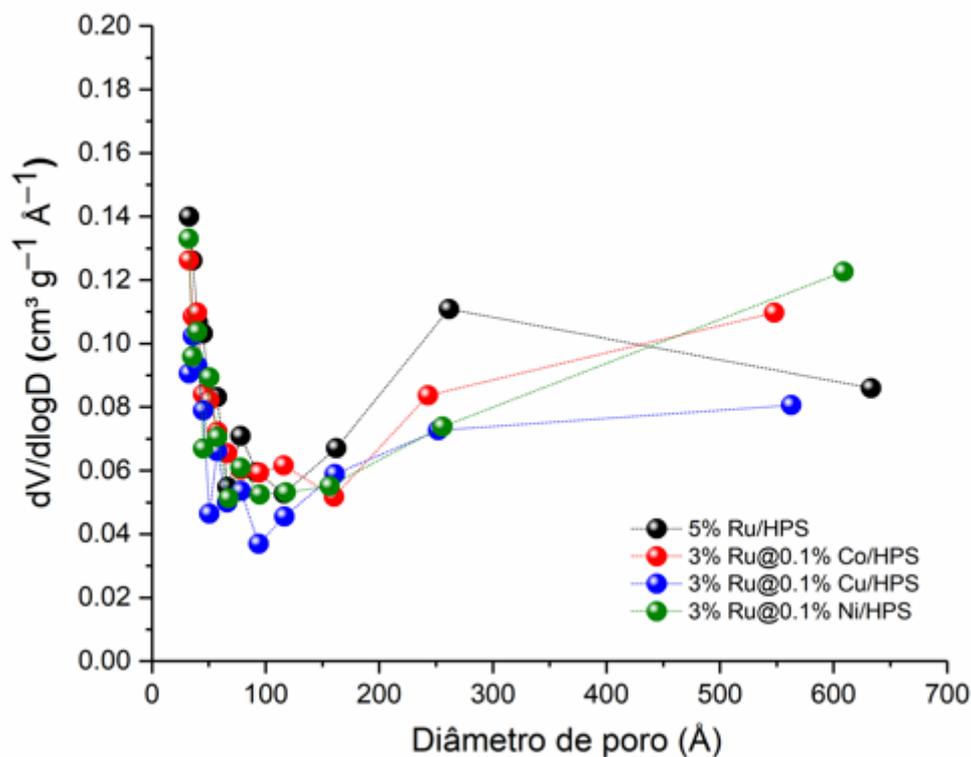
Os resultados de fisissorção com nitrogênio, disponíveis na Tabela 20, adquiridos para os catalisadores bimetálicos, indicam uma tendência de diminuição da área superficial e volume de poro em comparação ao catalisador monometálico de rutênio. Uma explicação é que ocorreu uma maior distribuição de partículas metálica na superfície do suporte. Todas as isotermas, representadas na Figura 46, podem ser classificadas como tipo I, as quais são associadas à presença de *loops* de histerese do tipo H4, indicativas de presença de microporos. Tal observação é corroborada pelos valores de D_{BJH} , disponíveis na Tabela 20 e plotados na Figura 47.

Figura 46. Isotermas de adsorção/dessorção para amostras de catalisadores de rutênio suportados em poliestireno hipertraçado.



Fonte: O autor.

Figura 47. Distribuição de volume de poro para amostras de catalisadores de rutênio suportados em poliestireno hipertrancado.



Fonte: O autor.

Tabela 20. Valores de área superficial (S_{BET}), volume de poro (V) e diâmetro médio de poro (D_{BJH}) para catalisadores de rutênio suportado em PEH.

Catalisador	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V ($cm^3 g^{-1}$)	D_{BJH} (Å)
3% Ru/PEH	726	0.125	32.5
3% Ru@0.1% Co/PEH	719	0.121	32.6
3% Ru@0.1% Cu/PEH	712	0.098	36.0
3% Ru@0.1% Ni/PEH	672	0.124	32.4

Fonte: O autor.

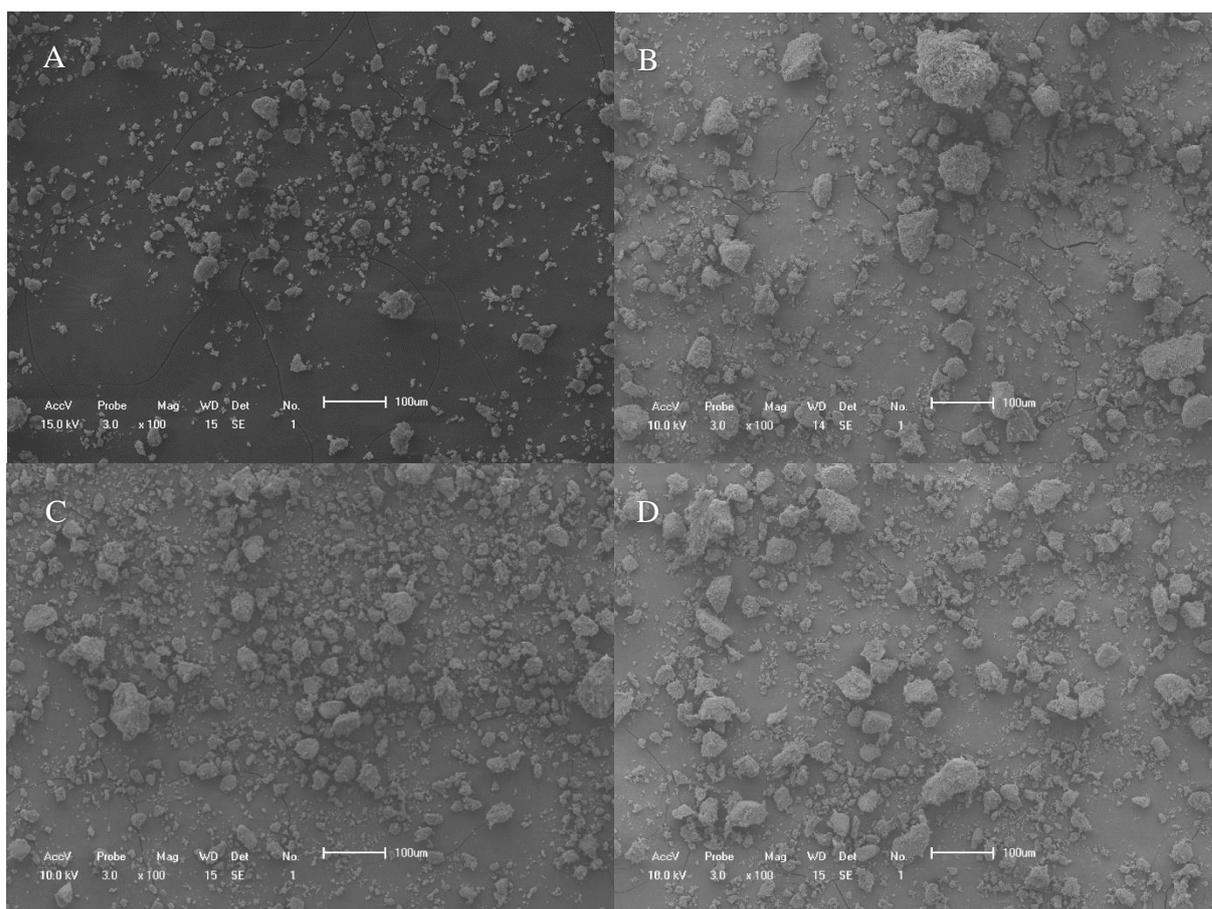
7.1.5 Microscopia

Trabalhos anteriores envolvendo 3% Ru/PEH e 3% Ru@0.1% Co/PEH revelaram que as partículas de rutênio estão distribuídas de forma não uniforme, na maior parte dos casos na superfície exterior dos grânulos de PEH. Por MET foi possível verificar que a forma predominante foi óxido de rutênio(IV). No caso do 3% Ru@0.1% Co/PEH, a adição

do cobalto modifica a dispersão do rutênio na superfície do catalisador, tornando-a mais uniforme. Já por MET não foi possível determinar qualquer interação entre os metais, enquanto o cobalto foi determinado como majoritariamente na forma de $\text{Co}(\text{OH})_2$. (NIKOSHVILI et al., 2017; PROTSSENKO et al., 2018)

Os parâmetros de dispersão observados anteriormente puderam ser vistos mais uma vez, como representado na Figura 48. A adição de cobalto, cobre e níquel elevou a dispersão na superfície do suporte, mas em diferentes proporções. Pode ser constatado pelo MEV que o cobre promoveu uma maior dispersão, seguido pelo níquel e por fim, pelo cobalto. As demais microscopias adquiridas podem ser verificadas nos Apêndices P-EE.

Figura 48. MEVs das superfícies dos catalisadores testados. A) 3%Ru/PEH; B) 3%Ru@0.1%Co/PEH; C) 3%Ru@0.1%Cu/PEH e; D) 3%Ru@0.1%Ni/PEH.



Fonte: O autor.

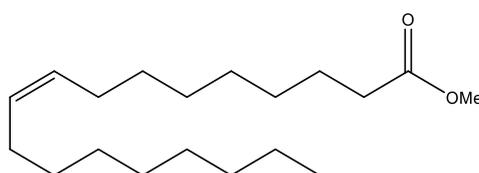
7.2 Preparo do biodiesel de canola e testes de atividade

Os ésteres metílicos de ácido graxo derivados do óleo de canola (biodiesel de canola) foram selecionados como substrato teste por conta de sua composição majoritária de ácido oleico. A utilização do biodiesel de canola, em detrimento do ácido oleico comercial, eleva o apelo econômico do substrato, enquanto mantém a simplicidade na avaliação de possíveis atividades catalíticas.

7.2.1 Transesterificação do óleo de canola

O biodiesel de canola foi selecionado como substrato por conta de sua composição graxa majoritária de 70% metoxioleato. (CHEW, 2020) O biodiesel de canola é um substrato de menor custo em comparação ao ácido oleico puro (obtido por fracionamento), o que facilita a aplicação em maior escala. A utilização de misturas de ésteres metílicos de ácido graxo é, portanto, mais amigável a aplicações de economia circular, contribuindo para com a química verde elevando a sustentabilidade do processo. A escolha de um biodiesel com menor número de insaturações se deu pela maior facilidade de interpretar a atividade nas reações. (DUNN, 2021; VELENTURF; PURNELL, 2021; ZUIN et al., 2021) O metoxioleato possui apenas uma insaturação na cadeia graxa, como pode ser visto na Figura 49. Esteticamente, o biodiesel de canola se apresenta como um líquido translúcido levemente amarelado, como representado na Figura 50.

Figura 49. Estrutura do metóxioléato, componente majoritário do biodiesel de canola.



Fonte: O autor.

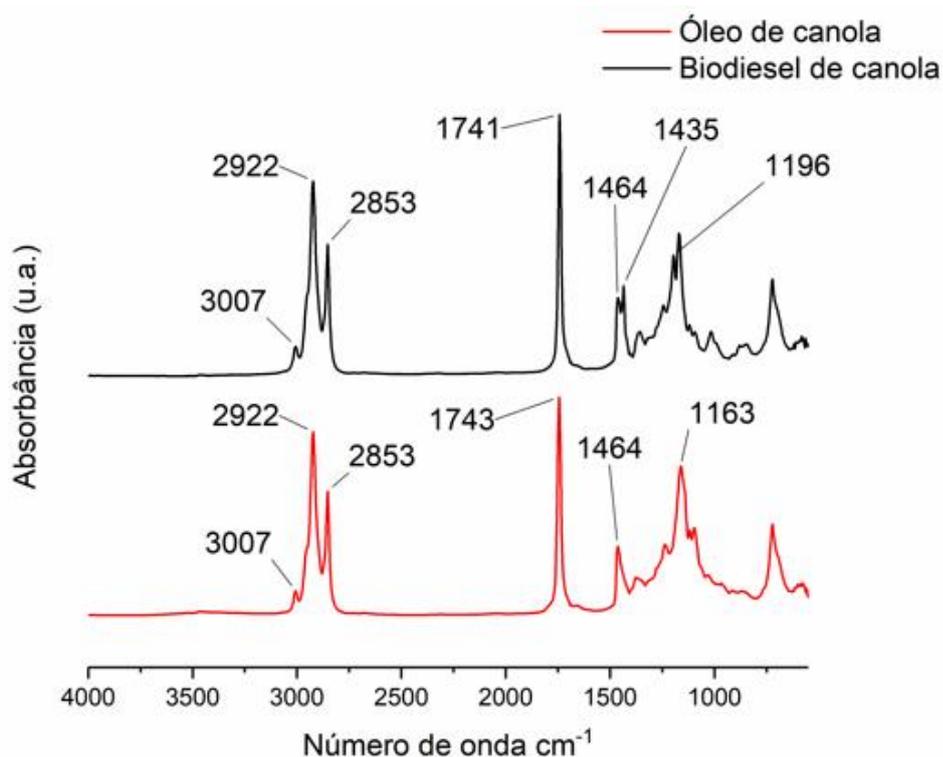
Figura 50. Biodiesel de canola preparado para o estudo dos catalisadores de rutênio heterogeneizado sobre PEH.



Fonte: O autor.

Pelo espectro de infravermelho, apresentado na Figura 51, não é possível verificar o surgimento ou desaparecimento de nenhuma banda característica, sendo que a banda do estiramento C=O apresentou um pequeno deslocamento, passando de 1743 cm^{-1} no óleo para 1741 cm^{-1} no biodiesel. O valor encontrado para os estiramentos das carbonilas são coerentes com o esperado, dada a modificação de um éster em outro, sendo os valores afetados apenas pelo efeito de cadeia, superiores no óleo. Já quanto às bandas abaixo de 1500 cm^{-1} , as mesmas caracterizam o que se conhece como região *fingerprint*, sendo esta característica para cada molécula e demasiadamente complexa para ser analisada.

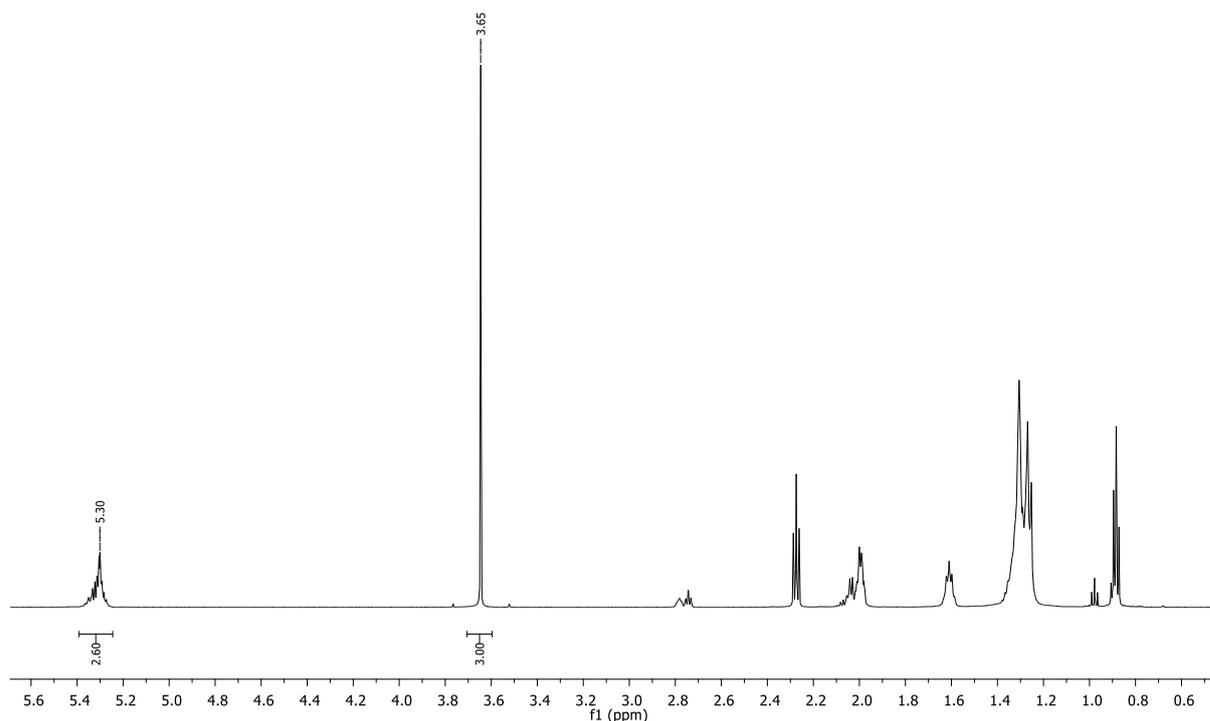
Figura 51. Espectro de infravermelho para óleo de canola e biodiesel de óleo de canola.



Fonte: O autor.

Pelo espectro de RMN H^1 do biodiesel de canola, exibido na Figura 52, pode-se aferir a total conversão do óleo em biodiesel dado o desaparecimento da banda de hidrogênios correspondentes aos hidrogênios internos do glicerol em 4,40 e 4,15 ppm, e pelo surgimento do pico de hidrogênios metílicos desblindados em 3,67 ppm. O cromatograma de massas do biodiesel de canola preparado, assim como a lista de compostos majoritários identificados estão disponíveis nos Apêndices FF e GG.

Figura 52. Espectro de RMN de H^1 para biodiesel de canola em $CDCl_3$.



Fonte: O autor.

7.2.2 Ensaio de Hidrogenação

No ensaio de hidrogenação foi empregada uma metodologia típica para hidrogenação com catalisadores heterogeneizados de níquel. Ainda na rampa de aquecimento do reator, aos 175 °C foi verificada uma queda de 10 bar na pressão de hidrogênio medida no manômetro, um forte indicativo de atividade a temperaturas mais baixas dada que a etapa inicial do processo de hidrogenação conste na adição oxidativa do hidrogênio ao metal. Passado o tempo reacional escolhido, a reação foi resfriada e despressurizada, revelando um produto sólido branco, correspondente ao material hidrogenado, éster de ácido esteárico ou metoxiestearato, como representado na Figura 53. O produto foi extraído com éter de petróleo para evitar a solubilização da matriz de PEH.

Figura 53. Aspecto do biodiesel hidrogenado por catalisador 3%Ru@0.1%Ni/PEH.

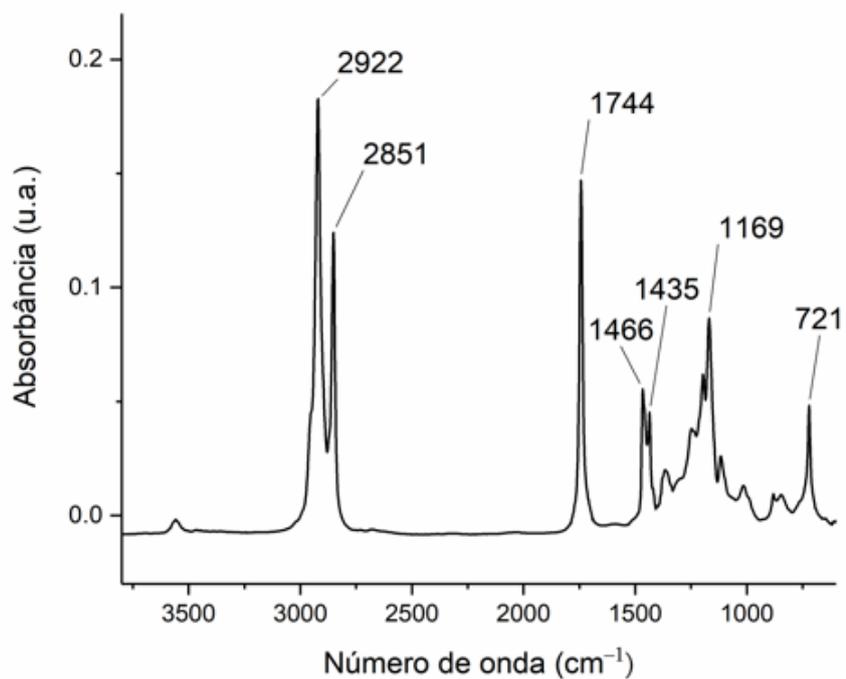


Fonte: O autor.

A reação de hidrogenação de biodiesel de canola com o catalisador 3%Ru@0.1%Ni/PEH na presença de H₂ apresentou uma atividade surpreendente, com aparente consumo total das insaturações do material de partida. Por infravermelho, representado na Figura 54, foi possível constatar o desaparecimento da banda de estiramento de C-H sp², mais um indicativo da hidrogenação do material. Por fim, a conversão de insaturações calculada por RMN H¹ (Figura 55) foi de 99 %. Não foram quantificados seletividade e rendimento por conta da sobreposição dos hidrogênios das cadeias saturadas. O cromatograma de massas do biodiesel de canola hidrogenado, assim como a lista de compostos majoritários identificados estão disponíveis nos Apêndices HH e II.

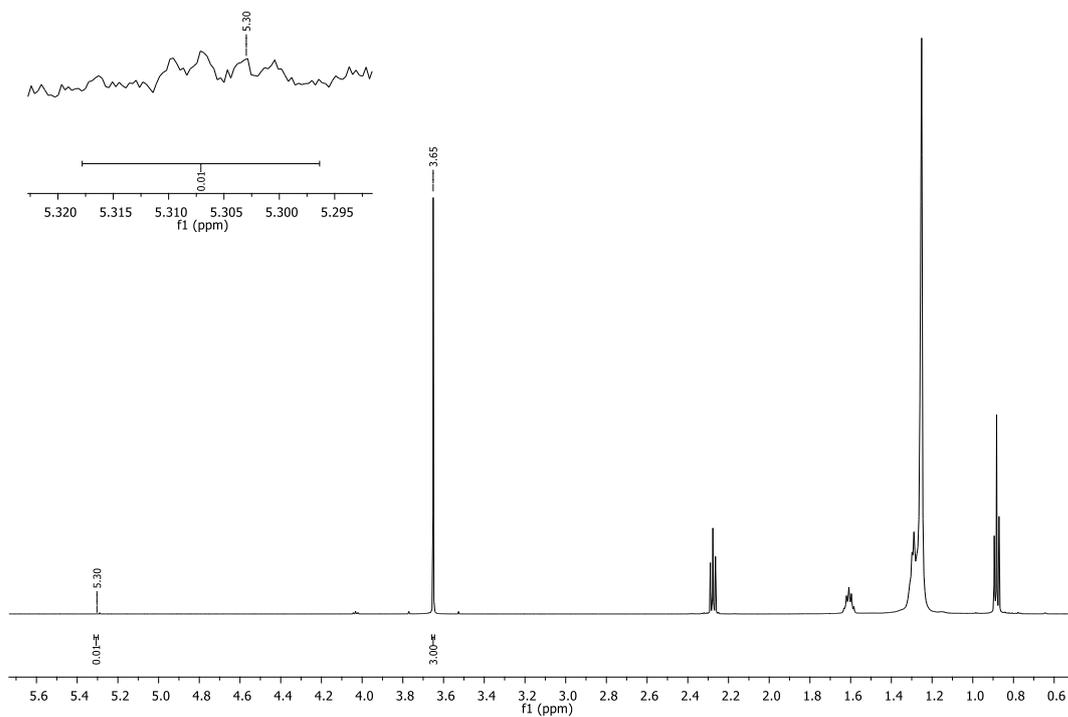
Uma justificativa para a elevada atividade pode ser encontrada em efeitos sinérgicos entre o níquel e o rutênio, ou na morfologia do catalisador utilizado. Por MEV, foi possível verificar que as espécies mistas apresentaram maior dispersão, que resultou em menor área superficial, e maior acidez se comparado ao catalisador monometálico de rutênio.

Figura 54. Espectro de infravermelho para biodiesel de canola hidroformilado com catalisador misto de rutênio e níquel.



Fonte: O autor.

Figura 55. Espectro de RMN de H^1 para biodiesel de canola hidrogenado com catalisador misto de rutênio e níquel.



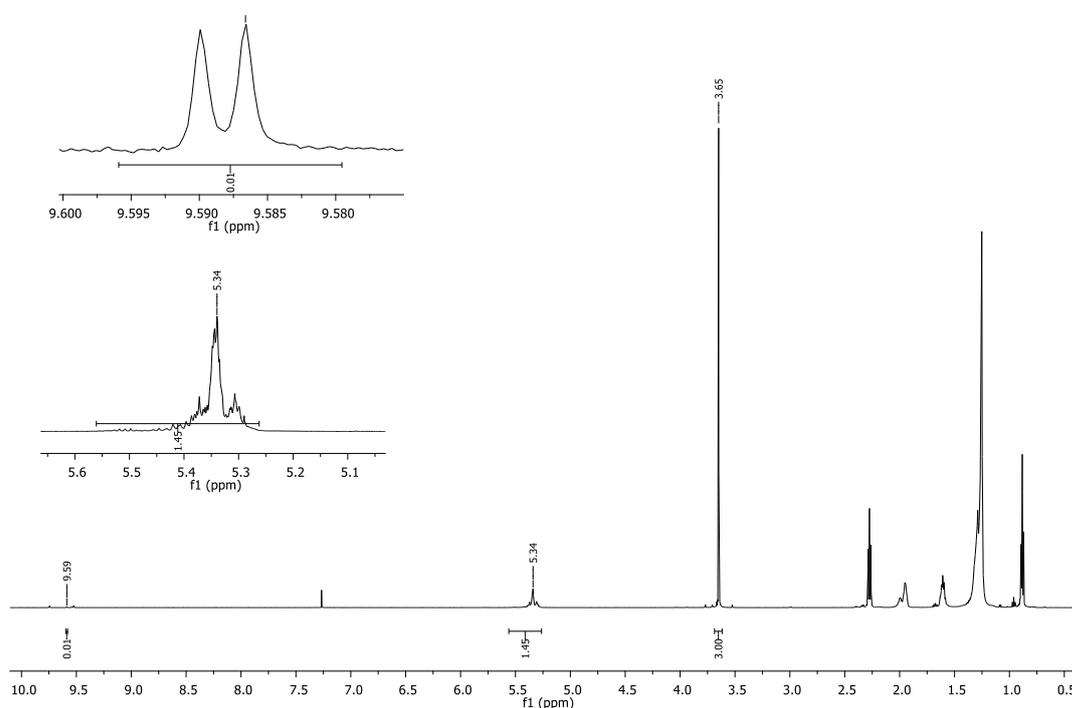
Fonte: O autor.

Em um exemplo de aplicação relacionada a materiais graxos, rutênio suportado na superfície de carbono ativado e estudado na hidrogenação de óleo de soja, sob condições brandas (2 bar de H₂ e 165 °C) resultou em rendimentos moderados, embora não seletivos, de 18.8 % de ácido linoleico (C18:2), 53.3 % de ácido oleico (C18:1) e 14.4 % de ácido esteárico (C18:0). (CIZMECI et al., 2009) Em um outro trabalho foi testada a hidrogenação de trioleato de glicerol (1,60 mmol de insaturações) utilizando nanopartículas de rutênio suportadas em resina de troca iônica DOWEX-300. No sistema foi utilizada mistura de água e heptano a 30 °C, 10 bar de H₂ e 1000 rpm por 120 min, resultando em 45 % de conversão. (MADUREIRA et al., 2022) Outro exemplo foi descrito na hidrogenação seletiva de óleo de canola, onde foram utilizados nanocatalisadores baseados em níquel, paládio e rutênio a 100 °C, 10 bar de H₂ e 500 rpm por 60 min. Foram obtidos 75.3 % de cis-C18:1 e 2.46 % de C18:0. (SARNO et al., 2021)

7.2.3 *Ensaio de Hidroformilação*

Para a hidroformilação foi utilizada uma metodologia clássica para catalisadores heterogeneizados em condições mais brandas que as da hidroformilação (25 bar H₂/25 bar CO) e com a adição de tolueno como solvente e utilizando o catalisador monometálico de 3%Ru/PEH. Não foi constatada nenhuma queda brusca na pressão medida no manômetro, o que indica que a reação mesmo depois de 48h não apresentou uma atividade intensa. Ao término da reação, a mesma foi extraída com éter de petróleo, filtrada em alumina, seca e imediatamente analisada por RMN H¹ (Figura 56) para investigar a formação de aldeídos. A conversão das insaturações verificada foi de 44,23 % a seletividade para aldeído foi de 1,8 % e o rendimento de aldeídos foi de apenas 0,8 %. Como não foram verificados sinais de álcool, um coproduto provável em reações de hidroformilação, é possível afirmar que a maior parte das insaturações foi hidrogenada, o que estimulou o teste utilizando uma outra metodologia.

Figura 56. Espectro de RMN de H^1 para biodiesel de canola hidroformilado com catalisador de rutênio em tolueno.



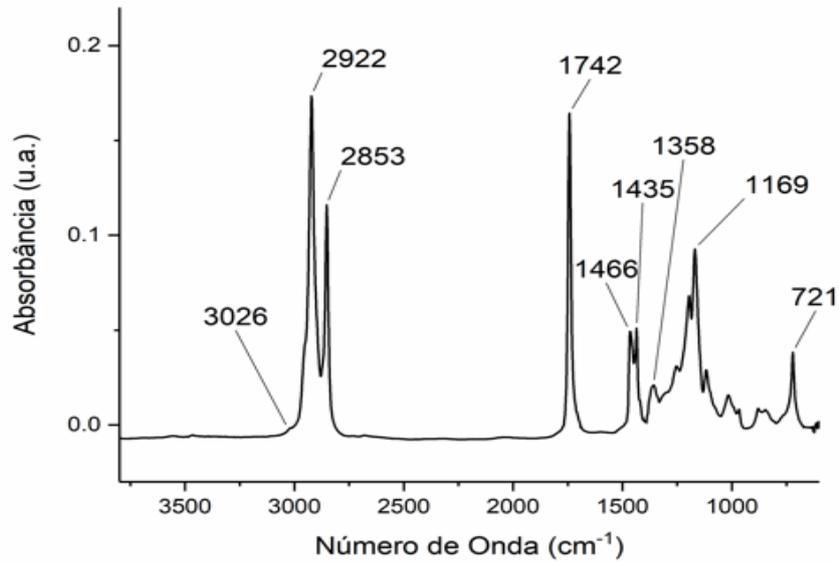
Fonte: O autor.

No segundo teste, foi utilizada uma metodologia mais drástica ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$) com biodiesel de canola seco, H_2/CO (1:1) e catalisador 3%Ru@0.1%Co/PEH. A adição do cobalto ao rutênio é famosa por promover efeitos sinérgicos que resultam em uma maior atividade. No segundo ensaio, utilizando um reator Parr foi possível verificar uma queda de pressão embora não tão drástica quanto a verificada na reação de hidrogenação. Após o tempo reacional, o reator foi resfriado, despressurizado e o produto levemente floculado extraído com éter de petróleo.

Por infravermelho, foi possível verificar a diminuição da banda atribuída ao estiramento da ligação C-H de carbono sp^2 , como representado na Figura 57. Já por RMN H^1 , representado na Figura 58, foi possível verificar uma conversão de insaturações de 89,92%, mas sem a formação de aldeídos e álcoois, o que indica a hidrogenação do material. O cromatograma de massas do biodiesel de canola hidroformilado seguindo a segunda metodologia, assim como a lista de compostos majoritários identificados estão disponíveis nos Apêndices JJ e KK. Em comparação com o produto hidrogenado por catalisador 3%Ru@0.1%Ni/PEH, a versão com níquel apresentou maior atividade e em menos tempo de reação, o que reforça a ideia do efeito sinérgico do níquel com o rutênio,

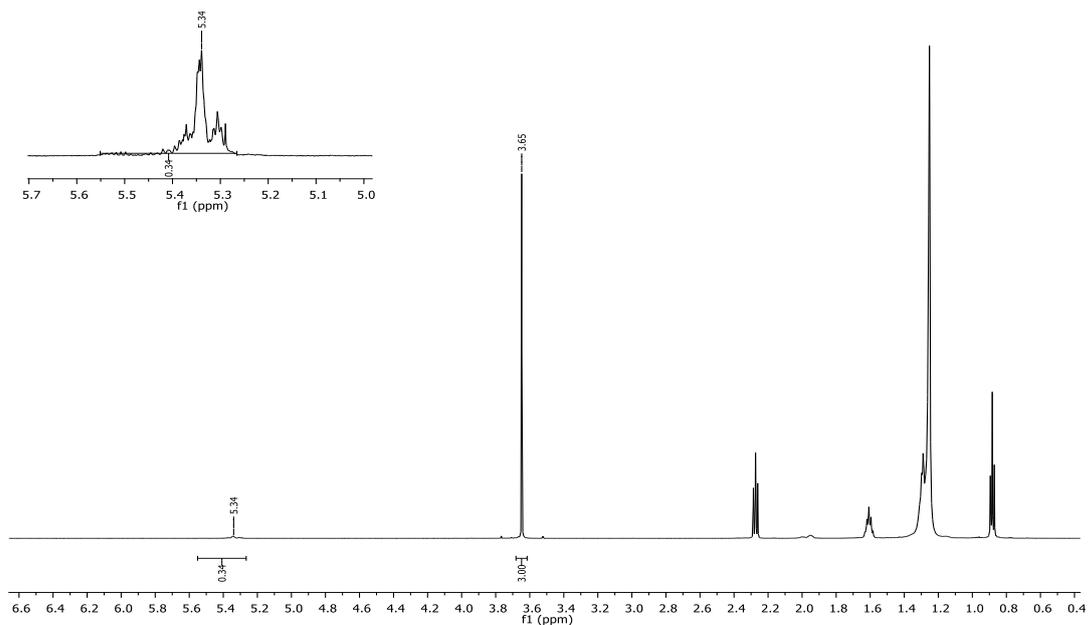
assim como promoção da atividade por conta da presença de mais sítios ácidos de Lewis na superfície do material.

Figura 57. Espectro de infravermelho para biodiesel de canola hidroformilado com catalisador misto de rutênio e cobalto.



Fonte: O autor.

Figura 58. Espectro de RMN de H1 para biodiesel de canola hidroformilado com catalisador misto de rutênio e cobalto.

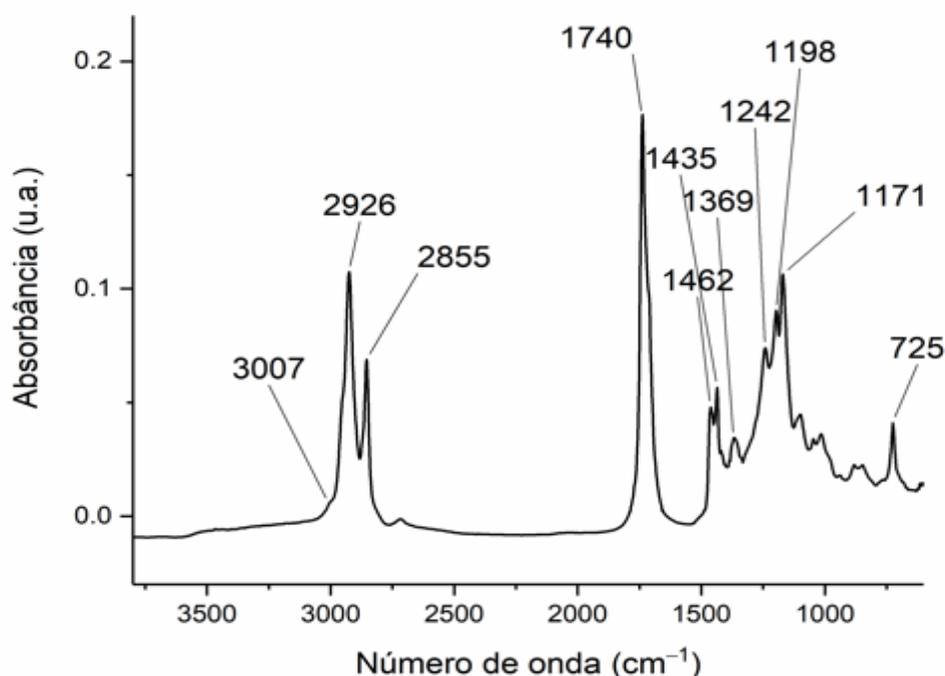


Fonte: O autor.

7.2.4 Ensaio de Oxidação

No ensaio de oxidação, assim como nos exemplos anteriores, foi utilizada uma metodologia clássica para a oxidação de insaturações por catalisador heterogeneizado de rutênio com mistura de solventes e a temperatura ambiente. Foi, portanto, utilizado o catalisador 3%Ru@0.1%Cu/PEH por conta do estado de oxidação do rutênio (IV), dado ainda por ser confirmado por MET, e da propriedade do cobre como promotor em reações de oxidação. Pelo espectro de infravermelho (Figura 59), é possível verificar o quase total desaparecimento da banda de estiramento de C-H sp^2 e assimetria na banda de carbonila, com ombro a menor número de onda, indicativo da formação de aldeído no meio.

Figura 59. Espectro de infravermelho para biodiesel de canola oxidado com catalisador misto de rutênio e cobre.

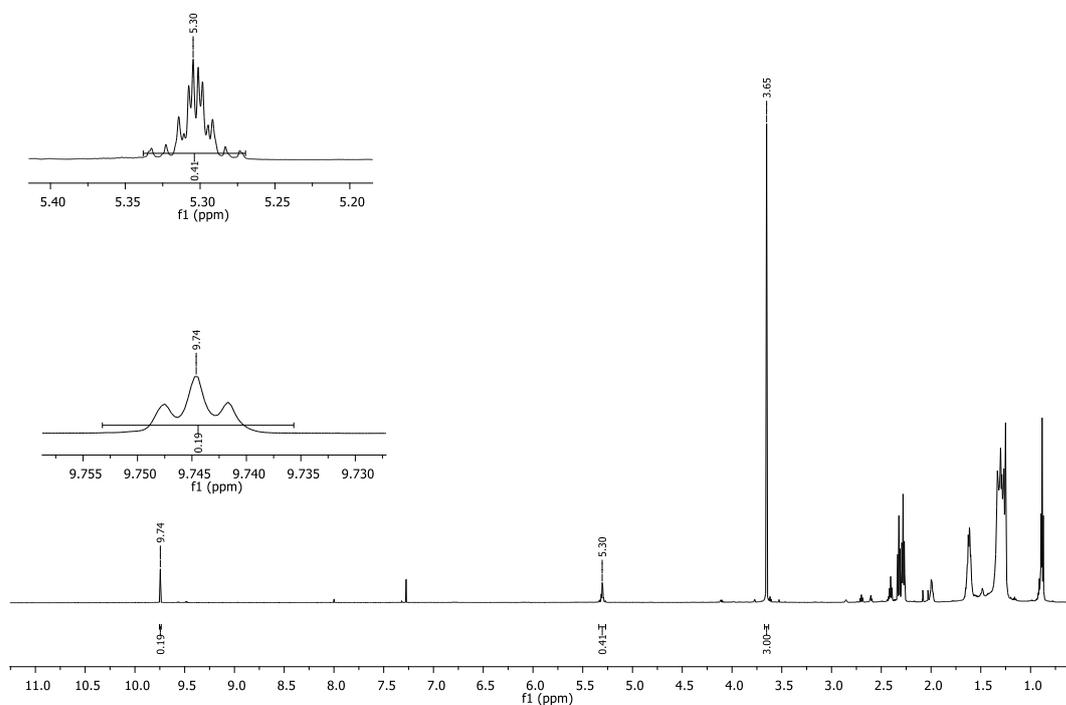


Fonte: O autor.

Pelo espectro de RMN de H^1 , apresentado na Figura 60, é possível verificar uma conversão de insaturação de 84,61%. Valores de seletividade e rendimento não foram adquiridos em função dos produtos obtidos da oxidação, ácido azelaico, ácido pelargônico possuem hidrogênios lábeis (invisíveis em um espectro tradicional de

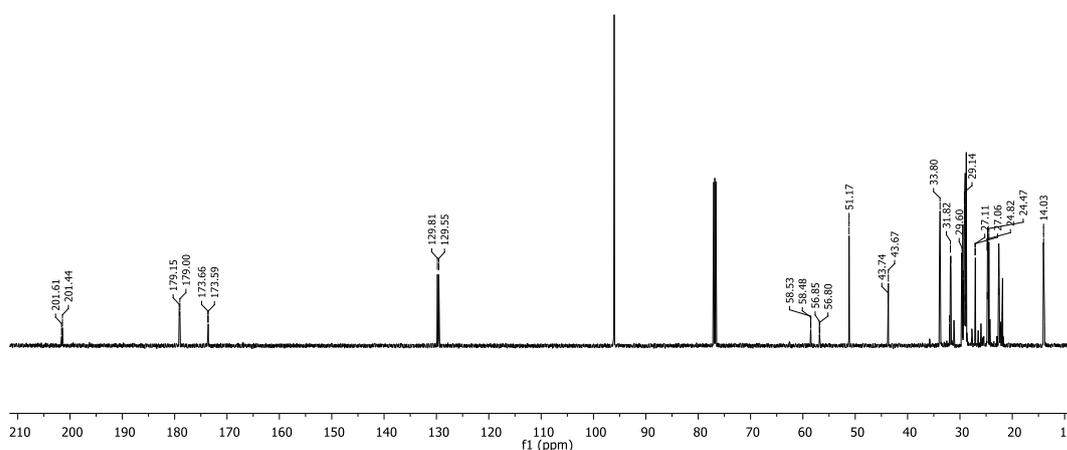
RMN) e as variações esterificadas dos mesmos se sobrepõem com o biodiesel de partida. No entanto, pelo RMN de H^1 foi possível verificar um tripleto em 9,74 ppm correspondente a sinal de aldeído se acoplando aos hidrogênios vizinhos à carbonila. A seletividade calculada para a formação do aldeído foi de 17,28 %. A presença de tal aldeído (aproximadamente 200 ppm) é corroborada pelo espectro de RMN de C^{13} , apresentado na Figura 61, junto aos sinais de carbono de ácido carboxílico (aproximadamente 180 ppm). O cromatograma de massas do biodiesel de canola oxidado, assim como a lista de compostos majoritários identificados estão disponíveis nos Apêndices LL e MM.

Figura 60. Espectro de RMN de H^1 para biodiesel de canola oxidado com catalisador misto de rutênio e cobre.



Fonte: O autor.

Figura 61. Espectro de RMN de C^{13} para biodiesel de canola oxidado com catalisador misto de rutênio e cobre.



Fonte: O autor.

Entre os catalisadores testados, 3%Ru@0.1%Cu/PEH foi o que apresentou os sítios ácidos de Lewis mais fortes, os maiores valores de diâmetros de poro, um valor similar ao 3%Ru/PEH de área superficial e a maior dispersão pelo MEV. Todos os parâmetros supracitados em conjunto explicam a elevada atividade a temperatura ambiente.

Poucos exemplos de oxidação (ou clivagem oxidativa) de compostos graxos podem ser encontrados na literatura. Ho e colaboradores estudaram a clivagem oxidativa de ácido oleico utilizando nanopartículas de rutênio suportadas em hidroxiapatita em ensaios de 12 h a temperatura ambiente, obtendo conversão de 16 %, com seletividade de 84 % de ácido pelargônico. (HO; YU; CHE, 2004) Em um outro estudo, conduzido por Gámez et al., ácido oleico foi oxidado utilizando rutênio complexado na superfície de carbono (*carbon black*) em ensaios de 24 h, 1500 rpm e temperatura ambiente, resultando em conversão quase completa das instaurações em ácidos pelargônico e azelaico. (GÁMEZ et al., 2022)

7.2.5 Ensaio de Desoxigenação

Na desoxigenação do biodiesel de canola foi testado o catalisador 3%Ru@0.1%Co/PEH sob condições similares às de hidrogenação, porém mais brandas,

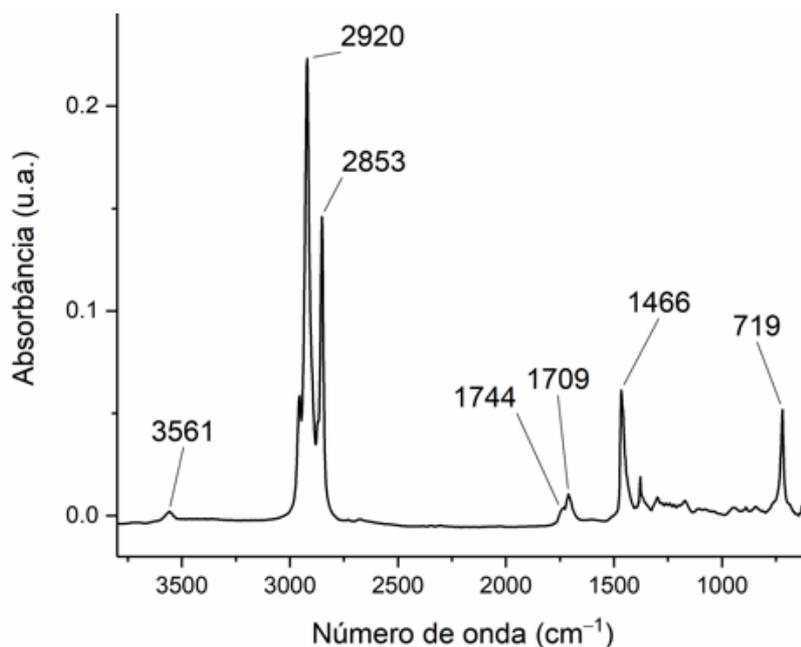
por mais tempo e com a adição de água mili-Q como solvente. Ao término da reação, após o resfriamento a descompressão, o produto obtido de aspecto sólido foi dissolvido em éter e filtrado para a remoção do catalisador. Resultando em um sólido branco, associado ao produto hidrogenado e descarboxilado, como representado na Figura 62. Pelo espectro de infravermelho, apresentado na Figura 63, é possível verificar o aparente total desaparecimento da banda de estiramento da ligação C-H de carbono sp^2 , o que indica hidrogenação, assim como a diminuição drástica da banda de estiramento de carbonila, indicando desoxigenação.

Figura 62. Aspecto do biodiesel desoxigenado por catalisador 3%Ru@0.1%Co/PEH.



Fonte: O autor.

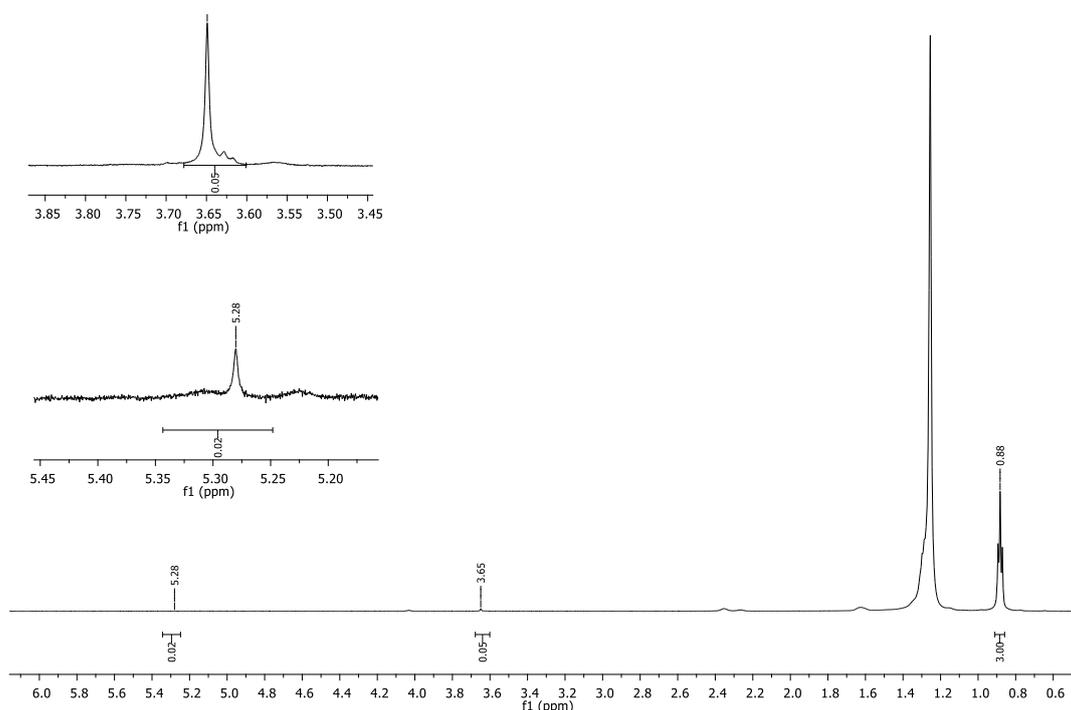
Figura 63. Espectro de infravermelho para biodiesel de canola desoxigenado com catalisador 3%Ru@0.1%Co/PEH.



Fonte: O autor.

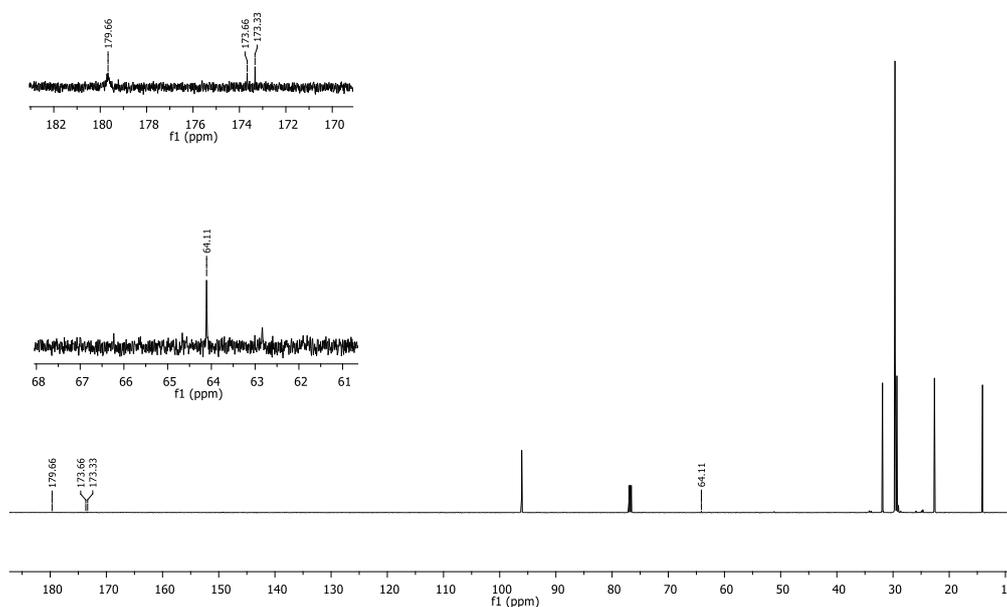
Pelo espectro de RMN de H^1 , apresentado na Figura 64, os picos de insaturação e de metóxido foram quase completamente consumidos. O cálculo das conversões foi feito por normalização com a metila terminal da cadeia (0,88 ppm) e efetuando o mesmo no espectro de RMN do material de partida. Para as insaturações e para a metila do éster foram verificadas conversões de 99 %. Já pelo RMN de ^{13}C , apresentado na Figura 65, é possível verificar a ausência de sinais de insaturação, em aproximadamente 130 ppm, ainda são vistos sinais de carbono de éster e de ácido em 173 e 179 ppm respectivamente, assim como sinal de carbono de éter terminal em 64 ppm. O cromatograma de massas do biodiesel de canola desoxigenado, assim como a lista de compostos majoritários identificados estão disponíveis nos Apêndices NN e OO.

Figura 64. Espectro de RMN de H^1 para biodiesel de canola desoxigenado com catalisador 3%Ru@0.1%Co/PEH



Fonte: O autor.

Figura 65. Espectro de RMN de C^{13} para biodiesel de canola desoxigenado com catalisador 3%Ru@0.1%Co/PEH.



Fonte: O autor.

Na literatura, pode ser encontrado um trabalho similar, onde ácido esteárico foi desoxigenado com hexano, 68 bar de N_2 e 50 mg de 10%Co/PEH, a 250 °C, por 1 h com conversão total do substrato. (STEPACHEVA et al., 2019) Em um trabalho conduzido por Xu et al., óleo de fritura foi desoxigenado utilizando rutênio suportado em hidróxiapatita em meio aquoso a 180 °C, 20 bar de H_2 , 1000 rpm e 4,5 h, resultando em conversões próximas de 100 % e rendimento de 89 % para cadeias saturadas. (XU et al., 2017) O ácido esteárico foi utilizado por Mondal e colaboradores como substrato em sistemas catalíticos baseados em nanopartículas de rutênio suportadas em cadeias orgânicoporosas a 30 bar de H_2 , 180 °C e 8h, resultando em elevados valores de conversão e seletividade. (MONDAL et al., 2018) Aqui, apesar de por mais tempo, partindo de um substrato não hidrogenado, foi possível hidrogenar e desoxigenar utilizando pressão e temperatura mais brandas e menos metal, o que são indicativos de excelente atividade.

Em considerações gerais a respeito das aplicações testadas, os resultados obtidos foram extremamente promissores demonstrando o potencial para a aplicação de catalisadores de rutênio heterogeneizado na superfície de poliestireno hipertrancado. Partindo dos resultados obtidos, trabalhos subsequentes de otimização podem ser conduzidos com variações de substrato, catalisadores e condições reacionais.

8 CONCLUSÕES

Os catalisadores de rutênio heterogeneizado na superfície de poliestireno hipertraçado foram preparados por impregnação úmida, caracterizados para determinar a acidez, morfologia, área superficial e estabilidade térmica para dimensionar possíveis aplicações. Nos ensaios de atividade, biodiesel de canola foi escolhido como substrato por sua composição majoritária de ácido oleico, o que simplifica em termos de custos a aplicação do mesmo em maiores escalas.

Os catalisadores se mostraram altamente eficazes em reações de hidrogenação, com conversão de 99%, bastante eficazes em reações de oxidação, com conversão de insaturações de 85% e muito interessantes em reações de desoxigenação, onde apresentaram efeito duplo, desoxigenando e hidrogenando simultaneamente em conversões de 99%.

Etapas subsequentes envolvem, portanto, a aplicação de tais catalisadores em sistemas catalíticos mais complexos, variando os tipos de substrato graxo (incluindo por exemplo os óleos residuais estudados no Capítulo 1), os metais dopantes (presentes em menor quantidade), as condições reacionais e as possíveis aplicações de tais sistemas em biorrefinarias e economia circular.

REFERÊNCIAS

- A. SILVEIRA, E. et al. A hybrid optimization approach towards energy recovery from torrefied waste blends. **Renewable Energy**, v. 212, p. 151–165, ago. 2023a.
- A. SILVEIRA, E. et al. A hybrid optimization approach towards energy recovery from torrefied waste blends. **Renewable Energy**, v. 212, p. 151–165, ago. 2023b.
- ADELEKE, A. A. et al. Mild pyrolytic treatment of Gmelina arborea for optimum energetic yields. **Cogent Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1593073, 2019.
- AGUADO-DEBLAS, L. et al. Acetone Prospect as an Additive to Allow the Use of Castor and Sunflower Oils as Drop-In Biofuels in Diesel/Acetone/Vegetable Oil Triple Blends for Application in Diesel Engines. **Molecules**, v. 25, n. 12, p. 2935, 25 jun. 2020.
- AIAMSIRI, P. et al. Biohydrogenated Diesel from Palm Oil Deoxygenation over Unsupported and γ -Al₂O₃ Supported Ni–Mo Catalysts. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 18, p. 14793–14804, 2021.
- AKHIL, D. et al. Production, characterization, activation and environmental applications of engineered biochar: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 3, p. 2261–2297, 2021.
- AL-SAMMERRAI, D.; AL-NAJJAR, H.; SELIM, W. D. Determination of the flow-point of lubricating greases and petroleum waxes including petrolatum. **The Analyst**, v. 109, n. 10, p. 1273, 1984.
- ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do Biodiesel de Canola (Brassica napus) [Dissertação]**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2006.
- ALSALAH, W.; TRZECIAK, A. M. Rhodium-catalyzed hydroformylation under green conditions: Aqueous/organic biphasic, “on water”, solventless and Rh nanoparticle based systems. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 430, p. 213732, 2021.
- ALVILA, L.; PAKKANEN, T. A.; KRAUSE, O. Hydroformylation of olefins catalysed by supported Ru₃(CO)₁₂ with 2, 2'-bipyridine or with other heterocyclic nitrogen base. **Journal of molecular catalysis**, v. 84, n. 2, p. 145–156, 1993.
- AMIRUDDIN, H.; BIN ABDOLLAH, M. F.; MOHAMAD NORANI, M. N. Lubricity and mechanical stability of bio-grease formulated from non-edible vegetable oil. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology**, v. 237, n. 3, p. 589–600, 25 mar. 2023.
- ANP. **Resolução ANP N° 45, de 25 de agosto de 2014** Brasil DOU 26.08.2014, , 2014.
- ANTONOV, S. A. et al. The Current State of Development of Greases. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 57, n. 2, p. 279–288, 19 maio 2021.
- ARIAS, B. et al. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 2, p. 169–175, 2008.
- AWOGBEMI, O.; VON KALLON, D. V.; AIGBODION, V. S. Trends in the development and utilization of agricultural wastes as heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Journal of the Energy Institute**, v. 98, p. 244–258, 2021.
- BARNES, H. A. **A handbook of elementary rheology**. [s.l.] University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics Aberystwyth, 2000. v. 1
- BEHR, A.; GOMES, J. P. The refinement of renewable resources: New important

derivatives of fatty acids and glycerol. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112, n. 1, p. 31–50, 2010.

BEHR, A.; SEIDENSTICKER, T. **Chemistry of Renewables: An Introduction**. [s.l.] Springer Nature, 2020.

BEHR, A.; VORHOLT, A. J. Hydroformylation and related reactions of renewable resources. **Organometallics and Renewables**, v. 39, p. 103–127, 2012.

BEHR, A.; VORHOLT, A. J. **Homogeneous catalysis with renewables**. [s.l.] Springer, 2017. v. 39

BEHR, A.; WESTFECHTEL, A.; PÉREZ GOMES, J. Catalytic processes for the technical use of natural fats and oils. **Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology**, v. 31, n. 5, p. 700–714, 2008.

BELMONTE-UREÑA, L. J. et al. Circular economy, degrowth and green growth as pathways for research on sustainable development goals: A global analysis and future agenda. **Ecological Economics**, v. 185, p. 107050, jul. 2021.

BIAN, P. et al. Removal and Mechanism of Cadmium, Lead and Copper in Water by Functional Modification of Silkworm Excrement Biochar. **Polymers**, v. 14, n. 14, p. 2889, jul. 2022.

BIERMANN, U. et al. Fatty Acids and their Derivatives as Renewable Platform Molecules for the Chemical Industry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 60, n. 37, p. 20144–20165, 6 set. 2021.

BIOENERGY, I. E. A. Biorefineries: Co-production of Fuels, Chemicals, Power and Materials from Biomass. **Final Task Report, Triennium**, v. 2012, 2010.

BRYKCZYNSKI, H.; WETTLAUFER, T.; FLÖTER, E. Revisiting pure component wax esters as basis of wax-based oleogels. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 2021.

BUHROO, Z. I. et al. Trends in development and utilization of sericulture resources for diversification and value addition. **International Journal of Entomological Research**, v. 6, n. 1, p. 27–47, 2018.

BULAK, P. et al. A novel type of biochar from chitinous *Hermetia illucens* waste with a built-in stimulating effect on plants and soil arthropods. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 8306, maio 2023.

CEN, K. et al. Life cycle assessment of torrefied cornstalk pellets combustion heating system. **Fuel**, v. 320, p. 123968, jul. 2022.

CHATURVEDI, S. et al. Characterization, bioenergy value, and thermal stability of biochars derived from diverse agriculture and forestry lignocellulosic wastes. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 2, p. 879–892, 2 jan. 2023.

CHATURVEDI, T. et al. Developing process designs for biorefineries—definitions, categories, and unit operations. **Energies**, v. 13, n. 6, p. 1493, 2020.

CHELLADURAI, S. J. S. et al. Optimization of process parameters using response surface methodology: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 1301–1304,

2021.

CHEN, D. et al. Co-pyrolysis of light bio-oil leached bamboo and heavy bio-oil: Effects of mass ratio, pyrolysis temperature, and residence time on the biochar. **Chemical Engineering Journal**, v. 437, p. 135253, jun. 2022.

CHEN, J.; XU, Q. Hydrodeoxygenation of biodiesel-related fatty acid methyl esters to diesel-range alkanes over zeolite-supported ruthenium catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 19, p. 7239–7251, 2016.

CHEN, R. et al. Upgrading of sewage sludge by low temperature pyrolysis: Biochar fuel properties and combustion behavior. **Fuel**, v. 300, p. 121007, set. 2021.

CHEN, T.-L. et al. Implementation of green chemistry principles in circular economy system towards sustainable development goals: Challenges and perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 716, p. 136998, 2020.

CHEN, W. et al. Past, present, and future of biochar. **Biochar**, v. 1, n. 1, p. 75–87, 2019.

CHEN, W. H. et al. Thermal decomposition dynamics and severity of microalgae residues in torrefaction. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 258–264, 2014.

CHEN, W. H. et al. Multi-objective operation optimization of spent coffee ground torrefaction for carbon–neutral biochar production. **Bioresource Technology**, v. 370, n. January, p. 128584, 2023.

CHENG, D. et al. Sustainable enzymatic technologies in waste animal fat and protein management. **Journal of Environmental Management**, v. 284, p. 112040, abr. 2021.

CHENG, S.; MARTÍNEZ-MONTEAGUDO, S. I. Hydrogenation of lactose for the production of lactitol. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 1, p. e2275, 2019.

CHEW, S. C. Cold-pressed rapeseed (*Brassica napus*) oil: Chemistry and functionality. **Food Research International**, v. 131, p. 108997, maio 2020.

CIRIO, G. M. **Sericicultura no estado do paraná safra 2017/2018SEAB – Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/sericicultura__2013_14.pdf>.

CIZMECI, M. et al. Catalytic behavior of ruthenium in soybean oil hydrogenation. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 111, n. 6, p. 607–611, 18 jun. 2009.

CLEMENT, C. R.; FREITAS, F. O.; ROMÃO, R. L. Recursos fitogenéticos: a base da agricultura sustentável no Brasil. **As origens da agricultura na América do Sul**, p. 30–38, 2015.

CONAG, A. T. et al. Energy densification of sugarcane leaves through torrefaction under minimized oxidative atmosphere. **Energy for Sustainable Development**, v. 42, p. 160–169, 2018.

CONSORTIUM, I. S. G. The genome of a lepidopteran model insect, the silkworm *Bombyx mori*. **Insect biochemistry and molecular biology**, v. 38, n. 12, p. 1036–1045, 2008.

CORADI, P. C.; SOUZA, A. E. M. DE; BORGES, M. C. R. Z. Yield and acidity indices of sunflower and soybean oils in function of grain drying and storage. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 39, n. 2, p. 255, 11 abr. 2017.

CORONA, B. et al. Towards sustainable development through the circular economy—A review and critical assessment on current circularity metrics. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 151, p. 104498, 2019.

CORRADINI, S. A. DA S. et al. Characterization and hydrogenation of methyl oleate over Ru/TiO₂, Ru–Sn/TiO₂ catalysts. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42–44, p. 4865–4870, 2008.

CORTÉS-TRIVIÑO, E.; VALENCIA, C.; FRANCO, J. M. Thickening Castor Oil with a Lignin-Enriched Fraction from Sugarcane Bagasse Waste via Epoxidation: A Rheological and Hydrodynamic Approach. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 31, p. 10503–10512, 9 ago. 2021.

CUNICO, M. W. M. et al. Factorial desing: a valuable statistic tool to define experimental parameters applied in scientific research. **Visão Acadêmica**, v. 9, n. 1, p. 23–32, 2008.

DA COSTA, A. A. F. et al. Recent advances on catalytic deoxygenation of residues for bio-oil production: An overview. **Molecular Catalysis**, v. 518, p. 112052, 2022.

DA COSTA, A. S. V. Resíduos industriais como matéria prima na produção de fertilizantes e utilização no cultivo de milho e feijão. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 8, p. e713986125–e713986125, 2020.

DELGADO, M. A. et al. On the Steady-State Flow and Yielding Behaviour of Lubricating Greases. **Fluids**, v. 4, n. 1, p. 6, 9 jan. 2019.

DUNN, R. O. Correlating the cloud point of biodiesel with its fatty acid methyl ester composition: Multiple regression analyses and the weighted saturation factor (wSF). **Fuel**, v. 300, p. 120820, set. 2021.

ELKHALIFA, S. et al. Biochar development from thermal TGA studies of individual food waste vegetables and their blended systems. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1–18, 17 fev. 2022.

ESMI, F.; BORUGADDA, V. B.; DALAI, A. K. Heteropoly acids as supported solid acid catalysts for sustainable biodiesel production using vegetable oils: A review. **Catalysis Today**, v. 404, p. 19–34, nov. 2022.

ESTEBAN, B. et al. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. **Biomass and Bioenergy**, v. 42, p. 164–171, jul. 2012.

EVARISTO, R. B. W. et al. Multiparameter-analysis of CO₂/Steam-enhanced gasification and pyrolysis for syngas and biochar production from low-cost feedstock. **Energy Conversion and Management: X**, v. 12, p. 100138, dez. 2021.

FELIX, C. B. et al. A comprehensive review of thermogravimetric analysis in lignocellulosic and algal biomass gasification. **Chemical Engineering Journal**, v. 445, n. May, p. 136730, 2022.

FELIX, C. B. et al. Oxidative torrefaction of microalgae *Chlorella sorokiniana*: Process optimization by central composite design. **Bioresource Technology**, v. 382, p. 129200, ago. 2023.

- FERREIRA, I. J. B. et al. Green emerging extraction technologies to obtain high-quality vegetable oils from nuts: A review. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 76, p. 102931, mar. 2022.
- FOO, W. H. et al. Recent advances in the conversion of waste cooking oil into value-added products: A review. **Fuel**, v. 324, p. 124539, set. 2022.
- FRANKE, R.; SELENT, D.; BÖRNER, A. Applied hydroformylation. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 5675–5732, 2012.
- GALDAMEZ, E. V. C.; CARPINETTI, L. C. R. Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos no processo de injeção plástica. **Gestão & Produção**, v. 11, p. 121–134, 2004.
- GÁMEZ, S. et al. Functionalization of Carbon Black for Ru Complexation Towards the Oxidative Cleavage of Oleic Acid. **SSRN Electronic Journal**, 2022.
- GÁMEZ, S.; DE LA TORRE, E.; GAIGNEAUX, E. M. Carbon black-polydopamine-ruthenium composite as a recyclable boomerang catalyst for the oxidative cleavage of oleic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 427, p. 131820, 2022.
- GHESTI, G. F. et al. Towards a sustainable waste-to-energy pathway to pequi biomass residues: Biochar, syngas, and biodiesel analysis. **Waste Management**, v. 143, p. 144–156, abr. 2022.
- GIANNAKIS, N. et al. Spent coffee grounds and orange peel residues based biorefinery for microbial oil and biodiesel conversion estimation. **Renewable Energy**, v. 209, p. 382–392, jun. 2023.
- GOLDSMITH, M. R.; SHIMADA, T.; ABE, H. The genetics and genomics of the silkworm, *Bombyx mori*. **Annual review of entomology**, v. 50, p. 71, 2005.
- GOODWIN, J. W.; HUGHES, R. W. **Rheology for chemists: an introduction**. [s.l.] Royal Society of Chemistry, 2008.
- GOSSELINK, R. W. et al. Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oils and related model compounds. **ChemSusChem**, v. 6, n. 9, p. 1576–1594, 2013.
- GRIGOREV, M. E. et al. Mono- and bimetallic (Ru-Co) polymeric catalysts for levulinic acid hydrogenation. **Catalysis Today**, v. 378, p. 167–175, 2021.
- GROB, K. Mineral oil hydrocarbons in food: a review. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 35, n. 9, p. 1845–1860, 2 set. 2018.
- GUABIROBA, R. C. DA S. et al. Value chain analysis of waste cooking oil for biodiesel production: Study case of one oil collection company in Rio de Janeiro - Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3928–3937, jan. 2017.
- GUEDES, E. H. S. et al. Resíduos agroindustriais como substrato para a produção de lipases microbiana: uma revisão. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 2, p. e30710212537–e30710212537, 2021.
- GURT, A.; KHONSARI, M. M. Testing grease consistency. **Lubricants**, v. 9, n. 2, p. 14, 2021.
- GYIMAH, P.; APPIAH, K. O.; APPIAGYEI, K. Seven years of United Nations' sustainable development goals in Africa: A bibliometric and systematic methodological

- review. **Journal of Cleaner Production**, v. 395, p. 136422, abr. 2023.
- HÁJEK, M. et al. The Catalysed Transformation of Vegetable Oils or Animal Fats to Biofuels and Bio-Lubricants: A Review. **Catalysts**, v. 11, n. 9, p. 1118, 17 set. 2021.
- HALADA NANDAKRISHNAN, M. et al. Spent silkworm pupae as a renewable and sustainable source for biodiesel. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 17, n. 1, p. 167–177, 14 jan. 2023.
- HAMISA, A. H. et al. Tribology Performance of Polyol-Ester Based TiO₂, SiO₂, and Their Hybrid Nanolubricants. **Lubricants**, v. 11, n. 1, p. 18, 5 jan. 2023.
- HEJNA, M. et al. Study on the Effect of Hydrothermal Carbonization Parameters on Fuel Properties of Chicken Manure Hydrochar. **Materials**, v. 15, n. 16, p. 5564, 13 ago. 2022.
- HO, C.-M.; YU, W.-Y.; CHE, C.-M. Ruthenium Nanoparticles Supported on Hydroxyapatite as an Efficient and Recyclable Catalyst for cis-Dihydroxylation and Oxidative Cleavage of Alkenes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 25, p. 3303–3307, 21 jun. 2004.
- HO, S. H. et al. Characterization of biomass waste torrefaction under conventional and microwave heating. **Bioresource Technology**, v. 264, n. May, p. 7–16, 2018.
- IGALAVITHANA, A. D. et al. Advances and future directions of biochar characterization methods and applications. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 23, p. 2275–2330, 2 dez. 2017.
- JAVALI, U. C. et al. Developments in the use of silk by-products and silk waste. In: **Advances in Silk Science and Technology**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 261–270.
- JAYAKUMAR, M. et al. Heterogeneous base catalysts: Synthesis and application for biodiesel production—A review. **Bioresource Technology**, v. 331, p. 125054, 2021.
- JELLALI, S. et al. Sludge-derived biochars: A review on the influence of synthesis conditions on pollutants removal efficiency from wastewaters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 144, p. 111068, jul. 2021.
- JOSEPH, P. V.; SAXENA, D.; SHARMA, D. K. Study of some non-edible vegetable oils of Indian origin for lubricant application. **Journal of Synthetic Lubrication**, v. 24, n. 4, p. 181–197, 2007.
- JOSHI, J. R.; BHANDERI, K. K.; PATEL, J. V. Waste cooking oil as a promising source for bio lubricants- A review. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 100, n. 1, p. 100820, jan. 2023.
- JUMAAH, M. A. et al. Synthesis of tri, tetra, and hexa-palmitate polyol esters from Malaysian saturated palm fatty acid distillate for biolubricant production. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 14, n. 2, p. 1919–1937, 8 jan. 2024.
- JÚNIOR, L. D. et al. Caracterização de biocarvões produzidos com resíduos de açaí e castanha-do-Brasil. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 4, p. 27429–27442, 2022.
- KADHUM, A. A. H.; SHAMMA, M. N. Edible lipids modification processes: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 57, n. 1, p. 48–58, 2 jan. 2017.
- KAIKADE, D. S.; SABNIS, A. S. Polyurethane foams from vegetable oil-based polyols:

- a review. **Polymer Bulletin**, v. 80, n. 3, p. 2239–2261, 11 mar. 2023.
- KAMAIRUDIN, N. et al. Optimisation of Epoxide Ring-Opening Reaction for the Synthesis of Bio-Polyol from Palm Oil Derivative Using Response Surface Methodology. **Molecules**, v. 26, n. 3, p. 648, 27 jan. 2021.
- KARMEE, S. K. Moving towards the Application of Biocatalysis in Food Waste Biorefinery. **Fermentation**, v. 9, n. 1, p. 73, 16 jan. 2023.
- KARTHIKEYAN, A.; SIVAKUMAR, N. Sericulture pupal waste—A new production medium for mass cultivation of *Bacillus thuringiensis*. 2007.
- KEE, P. E. et al. Insect biorefinery: A circular economy concept for biowaste conversion to value-added products. **Environmental Research**, v. 221, n. December 2022, p. 115284, mar. 2023.
- KELLENS, M.; CALLIAUW, G. Oil Modification Processes. In: **Edible Oil Processing**. [s.l.] Wiley, 2013. p. 153–196.
- KERENKAN, A. E.; BÉLAND, F.; DO, T.-O. Chemically catalyzed oxidative cleavage of unsaturated fatty acids and their derivatives into valuable products for industrial applications: a review and perspective. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 4, p. 971–987, 2016.
- KHONSARI, M. M. et al. Evaluating Grease Degradation through Contact Angle Approach. **Lubricants**, v. 9, n. 1, p. 11, 2021.
- KIRCHHERR, J.; REIKE, D.; HEKKERT, M. Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions. **Resources, conservation and recycling**, v. 127, p. 221–232, 2017.
- KISAN, M. et al. **Indian Standard IS 9586** India Bureau of Indian Standards, , 1980. Disponível em: <<https://archive.org/details/gov.in.is.9586.1980/page/n7/mode/2up>>
- KONKOL, K. L.; RASMUSSEN, S. C. An Ancient Cleanser: Soap Production and Use in Antiquity. In: **Chemical Technology in Antiquity**. [s.l.] ACS Publications, 2015. p. 245–266.
- KOTA, K. B. et al. Biomass torrefaction: An overview of process and technology assessment based on global readiness level. **Fuel**, v. 324, p. 124663, set. 2022.
- KRISHNAKUMAR, P. et al. Pyrolytic conversion of human hair to fuel: performance evaluation and kinetic modelling. **Environmental Science and Pollution Research**, abr. 2023.
- KRISHNAPRIYA, R. et al. Catalytic conversion of methyl oleate to hydrocarbons: impact of cobalt oxide species integration in SiO₂–Al₂O₃. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 4, n. 7, p. 3308–3317, 2020.
- KRUTOF, A. et al. Co-pyrolysis of softwood with waste mussel shells: Biochar analysis. **Fuel**, v. 282, p. 118792, dez. 2020.
- KUMAR, M. et al. Cottonseed Oil: Extraction, Characterization, Health Benefits, Safety Profile, and Application. **Food Analytical Methods**, v. 16, n. 2, p. 266–280, 5 fev. 2023.
- KUNG, K. S.; THENGANE, S. K.; GHONIEM, A. F. Functional mapping of torrefied product characteristics with index of torrefaction. **Fuel Processing Technology**, v. 202,

p. 106362, jun. 2020.

KURAŃSKA, M. et al. Evaluation of application potential of used cooking oils in the synthesis of polyol compounds. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 6, p. 103506, dez. 2019.

LAMAS, G. C. et al. **Steam-enhanced gasification of a hybrid blend composed of municipal solid waste and torrefied biomass**. 30th European Biomass Conference and Exhibition. **Anais...**2022

LAMAS, G. C. et al. Effect of torrefaction on steam-enhanced co-gasification of an urban forest and landfill waste blend: H₂ production and CO₂ emissions mitigation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 70, p. 27151–27169, ago. 2023.

LANDIM, A. P. M. et al. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, v. 26, p. 82–92, 2016.

LASZAKOVITS, J. R.; MACKAY, A. A. Data-Based Chemical Class Regions for Van Krevelen Diagrams. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 33, n. 1, p. 198–202, 5 jan. 2022.

LEAL FILHO, W. et al. When the alarm bells ring: Why the UN sustainable development goals may not be achieved by 2030. **Journal of Cleaner Production**, v. 407, p. 137108, jun. 2023.

LEE, X. J. et al. Solid biofuel production from spent coffee ground wastes: Process optimisation, characterisation and kinetic studies. **Fuel**, v. 292, p. 120309, maio 2021.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.

LI, J. et al. Tribological behavior of cellulose nanocrystal as an eco-friendly additive in lithium-based greases. **Carbohydrate Polymers**, v. 290, p. 119478, ago. 2022.

LIN, C. S. K. et al. Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 2, p. 426, 2013.

LIN, L. et al. Emerging heterogeneous catalysts for biomass conversion: studies of the reaction mechanism. **Chemical Society Reviews**, 2021.

LIRA, H. N. F.; RANGEL, E. T.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-Like Fuels and Lubricating Grease Preparation from an Industrial Oily Waste. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, n. 12, p. 2459–2470, 15 dez. 2018.

LIU, H. et al. A hybrid kinetic and optimization approach for biomass pyrolysis: The hybrid scheme of the isoconversional methods, DAEM, and a parallel-reaction mechanism. **Energy Conversion and Management**, v. 208, n. October 2019, p. 112531, 2020.

LIU, H. et al. Effect of Base Oil on Rheological Behaviors and Tribological Properties of Nano-silica Greases. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 9, n. 2, p. 24, 7 jun. 2023.

LIU, Y. et al. Review of waste biorefinery development towards a circular economy: From the perspective of a life cycle assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 139, p. 110716, abr. 2021.

- LU, K. et al. Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 98–105, nov. 2012.
- LUCAS, A. J. DA S. **Insetos na alimentação animal: um panorama geral**. 1. ed. Porto Alegre: Ed. da FURG, 2021.
- LUO, S. et al. Effect of nickel modification on Ru–Ni/NaY catalyst structure and linoleic acid isomerization selectivity. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 15, n. 6, p. 5584–5598, 2021.
- MACEDO, L. A. et al. Synergistic effect of biomass potassium content and oxidative atmosphere: Impact on torrefaction severity and released condensables. **Energy**, v. 254, p. 124472, set. 2022.
- MADUREIRA, A. et al. Catalytic Hydrogenation of Derived Vegetable Oils Using Ion-Exchange Resin-Supported Ruthenium Nanoparticles: Scope and Limitations. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 10, n. 50, p. 16588–16597, 19 dez. 2022.
- MAHDI, H. I. et al. Catalytic deoxygenation of palm oil and its residue in green diesel production: a current technological review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 174, p. 158–187, 2021.
- MALKIN, A. Y.; ISAYEV, A. I. **Rheology: concepts, methods, and applications**. [s.l.] Elsevier, 2022.
- MALUCELLI, L. C. et al. Biochar higher heating value estimative using thermogravimetric analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 139, n. 3, p. 2215–2220, 2020.
- MANATURA, K. et al. Machine learning and statistical analysis for biomass torrefaction: A review. **Bioresource Technology**, v. 369, n. October 2022, p. 128504, fev. 2023.
- MANJUNATH, R. N.; KUMAR, A.; ARUN KUMAR, K. P. Utilisation of sericulture waste by employing possible approaches. In: **Contaminants in agriculture**. [s.l.] Springer, 2020. p. 385–398.
- MARTÍN-ALFONSO, J. E.; MARTÍN-ALFONSO, M. J.; FRANCO, J. M. Tunable rheological-tribological performance of “green” gel-like dispersions based on sepiolite and castor oil for lubricant applications. **Applied Clay Science**, v. 192, p. 105632, jul. 2020.
- MENDES, A. N. F.; GREGÓRIO, J. R.; ROSA, R. G. DA. Studies on the experimental variables effects on rhodium catalyzed hydroformylation of unsaturated fatty esters and comparison of [RhH(CO)(PPh₃)₃] and [RhCl₃.3H₂O] as starting catalytic precursors. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6a, p. 1124–1129, dez. 2005.
- MENDES, F. Q. et al. Digestibilidade proteica e caracterização bromatológica de linhagens de soja com ausência ou presença do inibidor de tripsina kunitz e das isozimas lipoxigenases. **Bioscience Journal**, 2007.
- MENEZES, L. N. B. et al. Alternative valuation pathways for primary, secondary, and tertiary sewage sludge: biochar and bio-oil production for sustainable energy. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1–14, 1 abr. 2022.
- MENEZES, L. N. B.; SUAREZ, P. A. Z.; GHESTI, G. F. Diesel-Like Biofuels

Production Using Fatty Waste. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 33, p. 550–555, 2022.

MEZGER, T. **The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers**. [s.l.] European Coatings, 2020.

MILCHERT, E.; MALARCZYK-MATUSIAK, K.; MUSIK, M. Technological aspects of vegetable oils epoxidation in the presence of ion exchange resins: A review. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 18, n. 3, p. 128–133, 2016.

MONDAL, S. et al. Ruthenium Nanoparticle-Decorated Porous Organic Network for Direct Hydrodeoxygenation of Long-Chain Fatty Acids to Alkanes. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 2, p. 1610–1619, 5 fev. 2018.

MONGA, D. et al. Engineered biochar: A way forward to environmental remediation. **Fuel**, v. 311, p. 122510, mar. 2022.

MORTAZAVI-MANESH, S.; SHAW, J. M. Thixotropic Rheological Behavior of Maya Crude Oil. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 2, p. 972–979, 20 fev. 2014.

MOYER, J. D.; HEDDEN, S. Are we on the right path to achieve the sustainable development goals? **World Development**, v. 127, p. 104749, mar. 2020.

NAGENDRAMMA, P.; KUMAR, P. Eco-Friendly Multipurpose Lubricating Greases from Vegetable Residual Oils. **Lubricants**, v. 3, n. 4, p. 628–636, 21 out. 2015.

NAIR, R. R.; MONDAL, M. M.; WEICHHGREBE, D. Biochar from co-pyrolysis of urban organic wastes—investigation of carbon sink potential using ATR-FTIR and TGA. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1–15, 2020.

NEGI, R. S. et al. Investigation of Tribological Performance of Eco-friendly Pentaerythritol Tetraoleate Ester Based Calcium Complex Grease. **Waste and Biomass Valorization**, p. 1–14, 7 dez. 2023.

NEGI, R. S.; SINGH, R. K.; SINGH, S. K. Tribological and rheological properties of trimethylolpropanetrioleate based environmentally adapted grease. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1–13, 22 jun. 2023.

NIGAM, P. S.-N.; PANDEY, A. **Biotechnology for agro-industrial residues utilisation: utilisation of agro-residues**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2009.

NIKOSHVILI, L. et al. Study of deactivation in Suzuki reaction of polymer-stabilized Pd nanocatalysts. **Processes**, v. 8, n. 12, p. 1653, 2020.

NIKOSHVILI, L. Z. et al. Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid to Gamma-Valerolactone Using Polymer-Based Metal-Containing Catalysts. **Chemical Engineering Transactions**, v. 61, p. 895–900, 2017.

NODA, L. K. et al. TiO₂ with a high sulfate content—thermogravimetric analysis, determination of acid sites by infrared spectroscopy and catalytic activity. **Catalysis today**, v. 85, n. 1, p. 69–74, 2003.

NODA, L. K. et al. Characterization of sulfated TiO₂ prepared by the sol–gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 225, n. 1, p. 39–46, 2005.

NZEDIEGWU, C. et al. Fuel, thermal and surface properties of microwave-pyrolyzed

biochars depend on feedstock type and pyrolysis temperature. **Bioresource Technology**, v. 320, p. 124282, jan. 2021.

OECD. **Traditional crop breeding practices: an historical review to serve as a baseline for assessing the role of modern biotechnology**. Paris: Paris, France: Organisation for Economic Co-operation and Development, 1993.

OLIVEIRA, L. P. et al. Biofuel production from *Pachira aquatica* Aubl and *Miconia pubescens* A St-Hil: Physical-chemical properties of neat vegetable oils, methyl-esters and bio-oils (hydrocarbons). **Industrial Crops and Products**, v. 127, p. 158–163, jan. 2019.

OLIVEIRA, R. S. et al. Acylation of epoxidized soybean biodiesel catalyzed by SnO/Al₂O₃ and evaluation of physical chemical and biologic activity of the product. **Industrial Crops and Products**, v. 104, n. June 2016, p. 201–209, 2017.

ORESMAA, L. et al. Catalytic activity of linear chain ruthenium carbonyl polymer [Ru(CO)₄] n in 1-hexene hydroformylation. **Applied Catalysis A: General**, v. 353, n. 1, p. 113–116, 2009.

ORISALEYE, J. I. et al. Investigation of the Effects of Torrefaction Temperature and Residence Time on the Fuel Quality of Corncobs in a Fixed-Bed Reactor. **Energies**, v. 15, n. 14, p. 5284, 21 jul. 2022.

PADGURSKAS, J. et al. Tribological study of beeswax-thickened biogrease and its modification with carbon nanoparticles. **Tribology International**, v. 184, p. 108465, jun. 2023.

PAINI, J. et al. Valorization of Wastes from the Food Production Industry: A Review Towards an Integrated Agri-Food Processing Biorefinery. **Waste and Biomass Valorization**, v. 13, n. 1, p. 31–50, 13 jan. 2022.

PANCHAL, T. M. et al. A methodological review on bio-lubricants from vegetable oil based resources. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 65–70, abr. 2017.

PATIL, C. K. et al. Nonedible Vegetable Oil-Based Polyols in Anticorrosive and Antimicrobial Polyurethane Coatings. **Polymers**, v. 13, n. 18, p. 3149, 17 set. 2021.

PENG, W. et al. From food waste and its digestate to nitrogen self-doped char and methane-rich syngas: Evolution of pyrolysis products during autogenic pressure carbonization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, p. 127249, fev. 2022.

PETROVA, T. et al. Biochar from Agro-Forest Residue: Application Perspective Based on Decision Support Analysis. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 13, n. 5, 2023.

PHILIPPOUSSIS, A. N. Production of mushrooms using agro-industrial residues as substrates. In: **Biotechnology for agro-industrial residues utilisation**. [s.l.] Springer, 2009. p. 163–196.

PROTSENKO, I. I. et al. The use of the Ru-containing catalyst based on hypercrosslinked polystyrene in the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. **Catalysis in Industry**, v. 10, n. 4, p. 301–312, 2018.

RAMALHO, H. F. et al. Biphasic hydroformylation of soybean biodiesel using a rhodium complex dissolved in ionic liquid. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 211–218,

jan. 2014.

RAMALHO, H. F. et al. Production of Additives with Antimicrobial Activity via Tandem Hydroformylation-amine Condensation of Soybean FAME Using an Ionic Liquid-Based Biphasic Catalytic System. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 2, p. 321–333, 2015.

RAWAT, S. S.; HARSHA, A. P. Current and Future Trends in Grease Lubrication. In: **Automotive Tribology**. [s.l.] Springer, 2019. p. 147–182.

RAZAK, I. H. A.; AHMAD, M. A. Tribological Behavior of Calcium Complex Palm-Biogrease with Green Additives. **Tribology in Industry**, v. 43, n. 1, p. 139–149, 15 mar. 2021.

RICE, P.; HAMM, W. Densities of soybean oil/solvent mixtures. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 65, n. 7, p. 1177–1179, 1988.

ROJAS, J. V et al. Facile radiolytic synthesis of ruthenium nanoparticles on graphene oxide and carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering: B**, v. 205, p. 28–35, 2016.

ROMAN, C. et al. Green oleogels based on elm pulp cellulose nanofibers: effect of the nanofibrillation pre-treatment on their thermo-rheological behavior. **Cellulose**, v. 31, n. 1, p. 321–333, 12 jan. 2024.

RÓŻYŁO, K. et al. Physicochemical Characteristics of Biochar from Waste Cricket Chitin (*Acheta domesticus*). **Molecules**, v. 27, n. 22, p. 8071, nov. 2022.

RUBIO-VALLE, J. F. et al. Production of lignin/cellulose acetate fiber-bead structures by electrospinning and exploration of their potential as green structuring agents for vegetable lubricating oils. **Industrial Crops and Products**, v. 188, p. 115579, nov. 2022.

SADH, P. K.; DUHAN, S.; DUHAN, J. S. Agro-industrial wastes and their utilization using solid state fermentation: a review. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 5, n. 1, p. 1–15, 2018.

SAKHIYA, A. K.; ANAND, A.; KAUSHAL, P. Production, activation, and applications of biochar in recent times. **Biochar**, v. 2, n. 3, p. 253–285, 2020.

SARANGI, P. K. et al. Biorefinery solutions for food processing wastes: A sustainable bioeconomic perspective. **Industrial Crops and Products**, v. 205, p. 117488, dez. 2023.

SARNO, M. et al. A Nickel/Palladium/Ruthenium-Graphene based nanocatalyst for selective catalytic hydrogenation of vegetable oils. **Industrial Crops and Products**, v. 170, p. 113815, out. 2021.

SAURABH, T. et al. Epoxidation of vegetable oils: a review. **Int. J. Adv. Eng. Technol**, v. 2, n. 4, p. 491–501, 2011.

SAVIANE, A. et al. Mechanical Processing of *Hermetia illucens* Larvae and *Bombyx mori* Pupae Produces Oils with Antimicrobial Activity. **Animals**, v. 11, n. 3, p. 783, 11 mar. 2021a.

SAVIANE, A. et al. Mechanical Processing of *Hermetia illucens* Larvae and *Bombyx mori* Pupae Produces Oils with Antimicrobial Activity. **Animals**, v. 11, n. 3, p. 783, 11 mar. 2021b.

- SAXENA, A.; KUMAR, D.; TANDON, N. Development of eco-friendly nano-greases based on vegetable oil: An exploration of the character via structure. **Industrial Crops and Products**, v. 172, p. 114033, nov. 2021.
- SHAH, A. et al. In-vitro digestibility, rheology, structure, and functionality of RS3 from oat starch. **Food Chemistry**, v. 212, p. 749–758, dez. 2016.
- SHETTY, P.; MU, L.; SHI, Y. Polyelectrolyte cellulose gel with PEG/water: Toward fully green lubricating grease. **Carbohydrate Polymers**, v. 230, p. 115670, fev. 2020.
- SILVA, A. L. P. et al. Productive and qualitative characteristics of sericulture in Brazil in Domestic and Non-Domestic rearing systems. **Archivos de zootecnia**, v. 70, n. 270, p. 146–151, 2021.
- SILVEIRA, E. A. et al. Mass and energy allocation method analysis for an oil refinery characterization using multi-scale modeling. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 22, n. 11, p. 1815–1822, 21 nov. 2017.
- SILVEIRA, E. A. et al. Numerical modeling and experimental assessment of sustainable woody biomass torrefaction via coupled TG-FTIR. **Biomass and Bioenergy**, v. 146, n. April 2020, 2021a.
- SILVEIRA, E. A. et al. An assessment of biomass torrefaction severity indexes. **Fuel**, v. 288, p. 119631, mar. 2021b.
- SILVEIRA, E. A. et al. A potassium responsive numerical path to model catalytic torrefaction kinetics. **Energy**, v. 239, p. 122208, set. 2022.
- SINGH, S.; CHAKRABORTY, J. P.; MONDAL, M. K. Optimization of process parameters for torrefaction of Acacia nilotica using response surface methodology and characteristics of torrefied biomass as upgraded fuel. **Energy**, v. 186, p. 115865, 2019.
- SINGHABHANDHU, A.; TEZUKA, T. The waste-to-energy framework for integrated multi-waste utilization: Waste cooking oil, waste lubricating oil, and waste plastics. **Energy**, v. 35, n. 6, p. 2544–2551, jun. 2010.
- SONG, G.; SHEN, L.; XIAO, J. Estimating specific chemical exergy of biomass from basic analysis data. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 16, p. 9758–9766, 2011.
- SONG, H.; TAYLOR, D. C.; ZHANG, M. Bioengineering of Soybean Oil and Its Impact on Agronomic Traits. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, n. 3, p. 2256, 23 jan. 2023.
- SOUZA, F. R. A. DE et al. Biopolímeros Na Indústria De Alimentos: Do Aproveitamento De Resíduos Agroindustriais a Produção De Biopolímeros. **Avanços em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Volume 4**, p. 370–388, 2021.
- SOUZA, L. C. F. DE et al. Teor de proteína e de óleo nos grãos de soja em função do tratamento de sementes e aplicação de micronutrientes. **Ciência e agrotecnologia**, v. 33, p. 1586–15993, 2009.
- SOUZA, L. DE A. Síntese de derivados oleicos e ricinoleicos e sua aplicação como plastificante para pvc e biolubrificantes. 2021.
- STEPACHEVA, A. A. et al. Fatty acid deoxygenation in supercritical hexane over

catalysts synthesized hydrothermally for biodiesel production. **Chemical Engineering & Technology**, v. 42, n. 4, p. 780–787, 2019.

STREKALOVA, A.; SHESTERKINA, A.; KUSTOV, L. Recent progress in hydrogenation of esters on heterogeneous bimetallic catalysts. **Catalysis Science & Technology**, 2021.

SULMAN, M. et al. Influence of the Mesoporous Polymer Matrix Nature on the Formation of Catalytically Active Ruthenium Nanoparticles. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 10, n. 3, p. 313–323, 2015.

SUZIHAQUE, M. U. H. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: A brief review. **Materials Today: Proceedings**, v. 63, p. S490–S495, 2022.

TAMIREZ DA SILVA CARVALHO, N. et al. Hydrotreatment of Eucalyptus sawdust: The influence of process temperature and H₂SO₄ catalyst on hydrochar quality, combustion behavior and related emissions. **Fuel**, v. 360, p. 130643, mar. 2024.

TEÓFILO, R F; FERREIRA, M. M. C. QUIMIOMETRIA II: PLANILHAS ELETRÔNICAS PARA CÁLCULOS DE PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS, UM TUTORIAL. **Quim. Nova**, v. 29, n. 2, p. 338–350, 2006.

THENGANE, S. K. et al. Advances in biomass torrefaction: Parameters, models, reactors, applications, deployment, and market. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 93, n. September, p. 101040, 2022.

TOMAZZONI, G. et al. Identification of Vegetable Oil or Biodiesel Added to Diesel Using Fluorescence Spectroscopy and Principal Component Analysis. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 91, n. 2, p. 215–227, 5 fev. 2014.

TOMM, G. O. Perspectivas de desenvolvimento de produção de Canola no Brasil. **Óleos & Grãos**, p. 26–29, 2000.

TRINDADE, F. C. DA S. **Estudo multivariado da esterificação de óleo de fritura, utilizando líquido iônico como catalisador, visando a produção de biodiesel** Universidade Federal de Pernambuco, , 2019.

TRONCOSO, F. D.; TONETTO, G. M. Highly stable platinum monolith catalyst for the hydrogenation of vegetable oil. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 170, p. 108669, 2022.

UNGVARY, F. Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 1995. **Coordination chemistry reviews**, v. 160, p. 129–159, 1997.

UPADHYAY, R. et al. Heterogeneous vanadium-catalyzed oxidative cleavage of olefins for sustainable synthesis of carboxylic acids. **Chemical Communications**, v. 57, n. 44, p. 5430–5433, 2021.

VELENTURF, A. P. M.; PURNELL, P. Principles for a sustainable circular economy. **Sustainable Production and Consumption**, v. 27, p. 1437–1457, jul. 2021.

VODOUNON, C. A. et al. Eco-friendly Additivated Lubricating Greases Made of Agricultural Resources. **Revista de Chimie**, v. 71, n. 2, p. 202–208, 3 mar. 2020.

WAHEED, A.; NAQVI, S. R.; ALI, I. Co-Torrefaction Progress of Biomass Residue/Waste Obtained for High-Value Bio-Solid Products. **Energies**, v. 15, n. 21, p.

8297, 7 nov. 2022.

WANDERLEY, K. A. et al. Grapheneoxide and a GO/ZnO nanocomposite as catalysts for epoxy ring-opening of epoxidized soybean fatty acid methyl esters. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 3, p. 1165–1173, jul. 2019.

WANG, Y. et al. Review on the catalytic pyrolysis of waste oil for the production of renewable hydrocarbon fuels. **Fuel**, v. 283, p. 119170, jan. 2021.

WANI, K. A. et al. Bioconversion of Seri Waste to Value-Added Products: Innovations in Sericulture Industry. **Innovative Waste Management Technologies for Sustainable Development**, p. 122–133, 2020.

WEI, S. et al. Influence of pyrolysis temperature and feedstock on carbon fractions of biochar produced from pyrolysis of rice straw, pine wood, pig manure and sewage sludge. **Chemosphere**, v. 218, p. 624–631, 2019.

WESTFECHTEL, A. et al. Catalytic processes for the technical use of natural fats and oils. **Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology**, v. 31, n. 5, p. 700–714, 2008.

WHITEKER, G. T.; COBLEY, C. J. Applications of Rhodium-Catalyzed Hydroformylation in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fragrance Industries. **Top Organomet Chem**, v. 42, p. 35–46, 2012.

WU, M.-H.; WAN, L.-Z.; ZHANG, Y.-Q. A novel sodium N-fatty acyl amino acid surfactant using silkworm pupae as stock material. **Scientific Reports**, v. 4, n. 1, p. 4428, 21 mar. 2014.

XIN, H. et al. Visible Light-Driven, Copper-Catalyzed Aerobic Oxidative Cleavage of Cycloalkanones. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 86, n. 12, p. 8263–8273, 2021.

XU, G. et al. Efficient Hydrogenation of Various Renewable Oils over Ru-HAP Catalyst in Water. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 2, p. 1158–1169, 3 fev. 2017.

XU, Y. et al. From scrap polystyrene foam to efficient demercurizer: In-situ synthesis of Fe-embedded hyper-cross-linked polymers. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 285, p. 119791, 2021.

YAN, Y. et al. *Clanis bilineata* larvae skin-derived biochars for immobilization of lead: Sorption isotherm and molecular mechanism. **Science of The Total Environment**, v. 704, p. 135251, fev. 2020.

YEONG, S. K.; LUCKHAM, P. F.; TADROS, T. F. Steady flow and viscoelastic properties of lubricating grease containing various thickener concentrations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, n. 1, p. 285–293, jun. 2004.

ZAINAL, N. A. et al. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 80–102, fev. 2018.

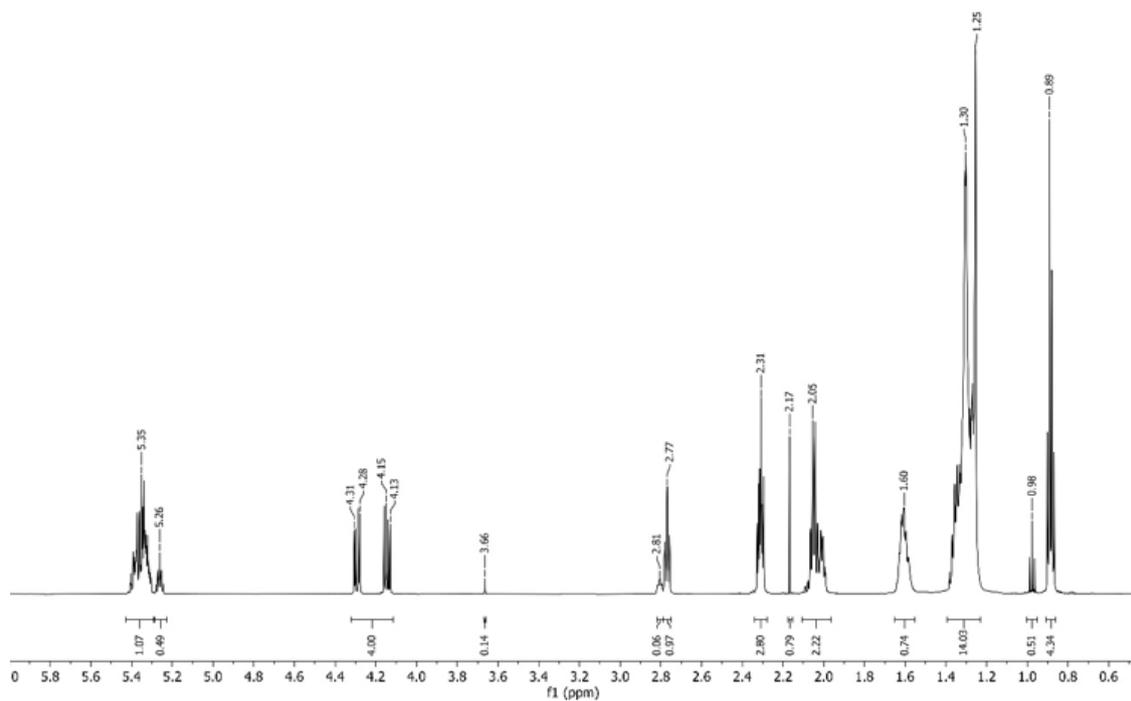
ZAKANI, B.; ANSARI, M.; GRECOV, D. Rotational Rheometry of a Fumed Silica Lubricating Grease. **Journal of Tribology**, v. 142, n. 3, p. 34501, 1 mar. 2020.

ZAREH-DESARI, B.; DAVOODI, B. Assessing the lubrication performance of vegetable oil-based nano-lubricants for environmentally conscious metal forming

- processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 135, p. 1198–1209, 2016.
- ZAZYCKI, M. A. et al. Chitin derived biochar as an alternative adsorbent to treat colored effluents containing methyl violet dye. **Advanced Powder Technology**, v. 30, n. 8, p. 1494–1503, ago. 2019.
- ZHANG, E. et al. A Study on Microstructure, Friction and Rheology of Four Lithium Greases Formulated with Four Different Base Oils. **Tribology Letters**, v. 69, n. 3, p. 98, 28 set. 2021.
- ZHANG, H.; LIN, H.; ZHENG, Y. The role of cobalt and nickel in deoxygenation of vegetable oils. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160, p. 415–422, 2014.
- ZHANG, X. et al. Effect of pyrolysis temperature and correlation analysis on the yield and physicochemical properties of crop residue biochar. **Bioresource Technology**, v. 296, p. 122318, jan. 2020.
- ZHANG, Y.; YAO, A.; SONG, K. Torrefaction of cultivation residue of *Auricularia auricula-judae* to obtain biochar with enhanced fuel properties. **Bioresource Technology**, v. 206, p. 211–216, 2016.
- ZHUANG, X. et al. Upgrading biochar by co-pyrolysis of heavy bio-oil and apricot shell using response surface methodology. **Fuel**, v. 310, p. 122447, 2022.
- ZIMMERMANN, F. et al. Ruthenium catalysed oxidation without CCl₄ of oleic acid, other monoenic fatty acids and alkenes. **Tetrahedron Letters**, v. 46, n. 18, p. 3201–3203, 2005.
- ZUIN, V. G. et al. Education in green chemistry and in sustainable chemistry: perspectives towards sustainability. **Green Chemistry**, v. 23, n. 4, p. 1594–1608, 2021.

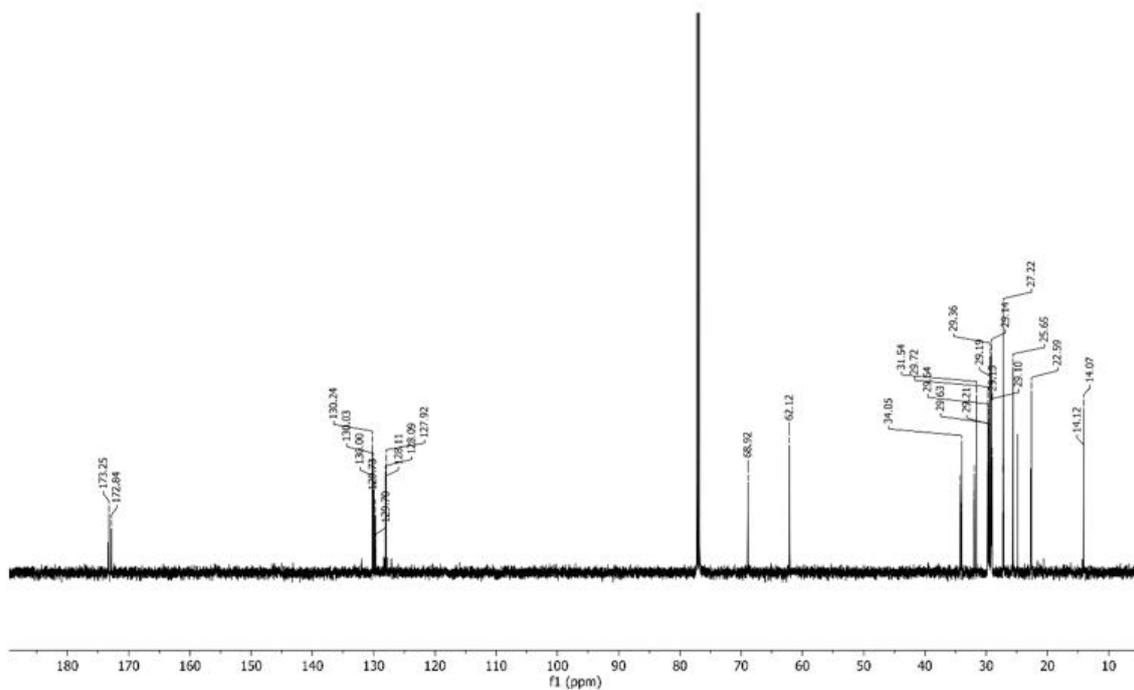
APÊNDICE

Apêndice A. Espectro de RMN de ^1H para a amostra SO (óleo de soja refinado) em CDCl_3 .



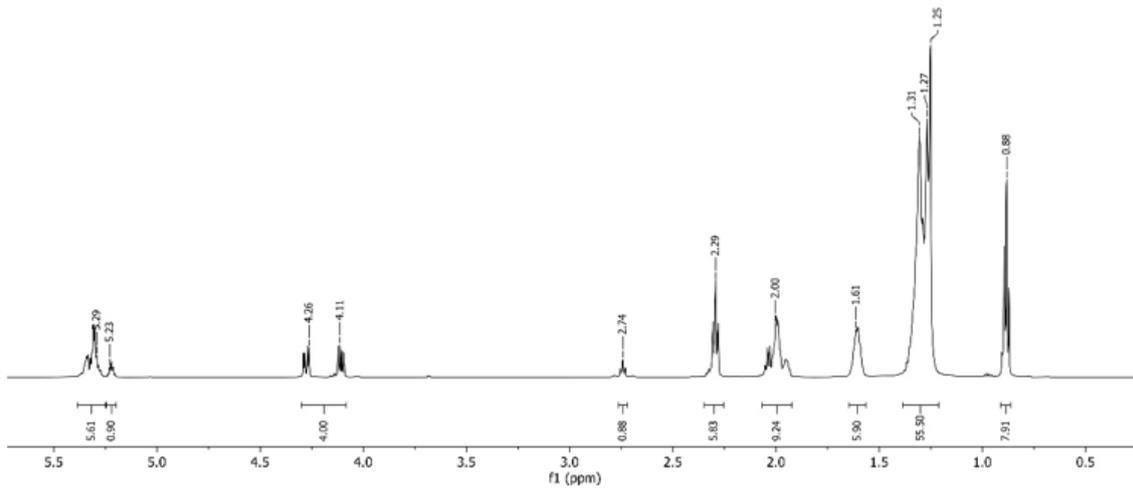
Fonte: O autor.

Apêndice B. Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra SO (óleo de soja refinado) em CDCl_3 .



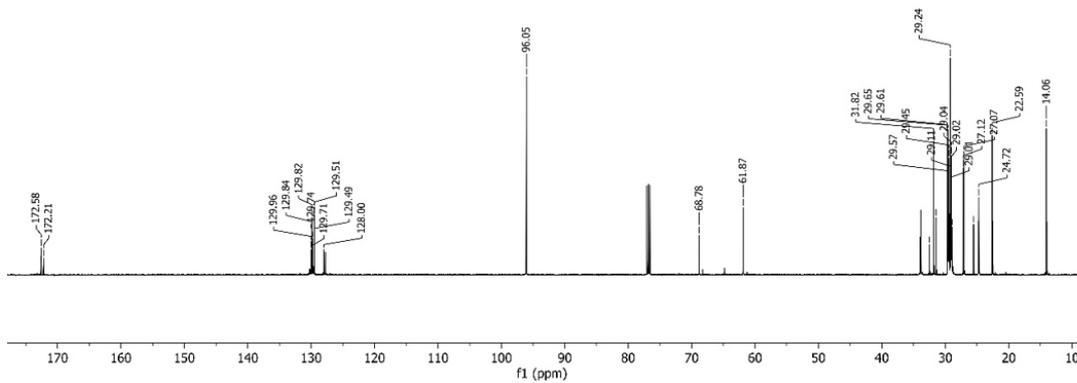
Fonte: O autor.

Apêndice C. Espectro de RMN de ^1H para a amostra WCO (óleo de fritura) em CDCl_3 .



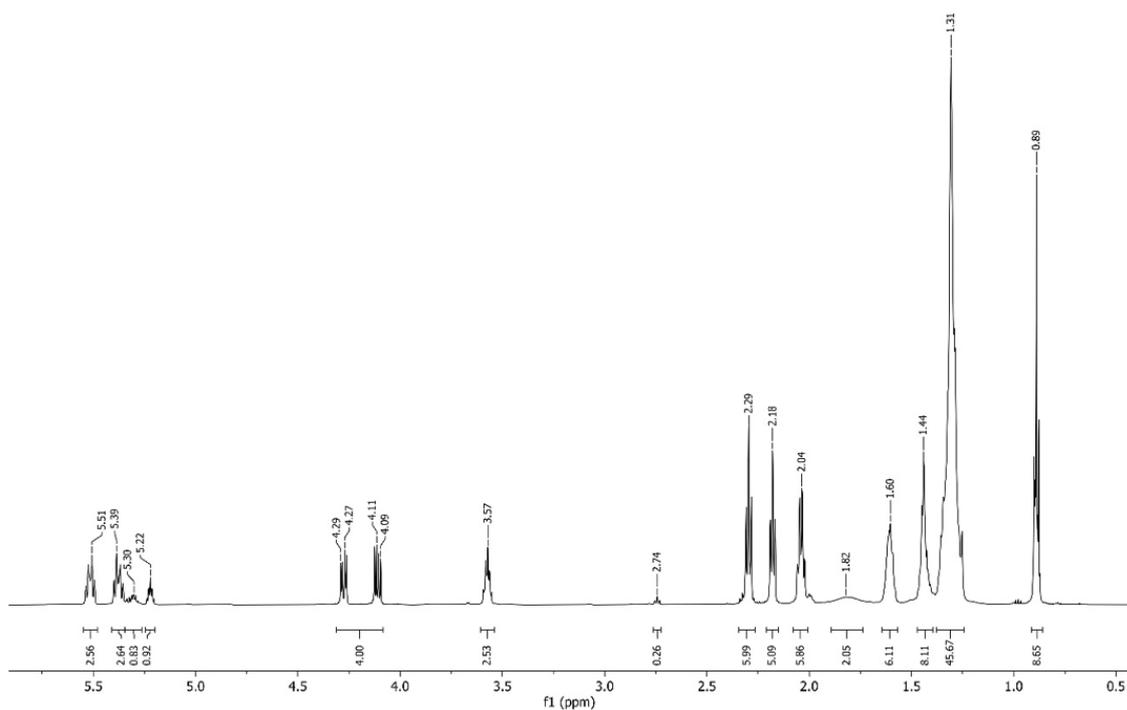
Fonte: O autor.

Apêndice D. Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra WCO (óleo de fritura) em CDCl_3 .



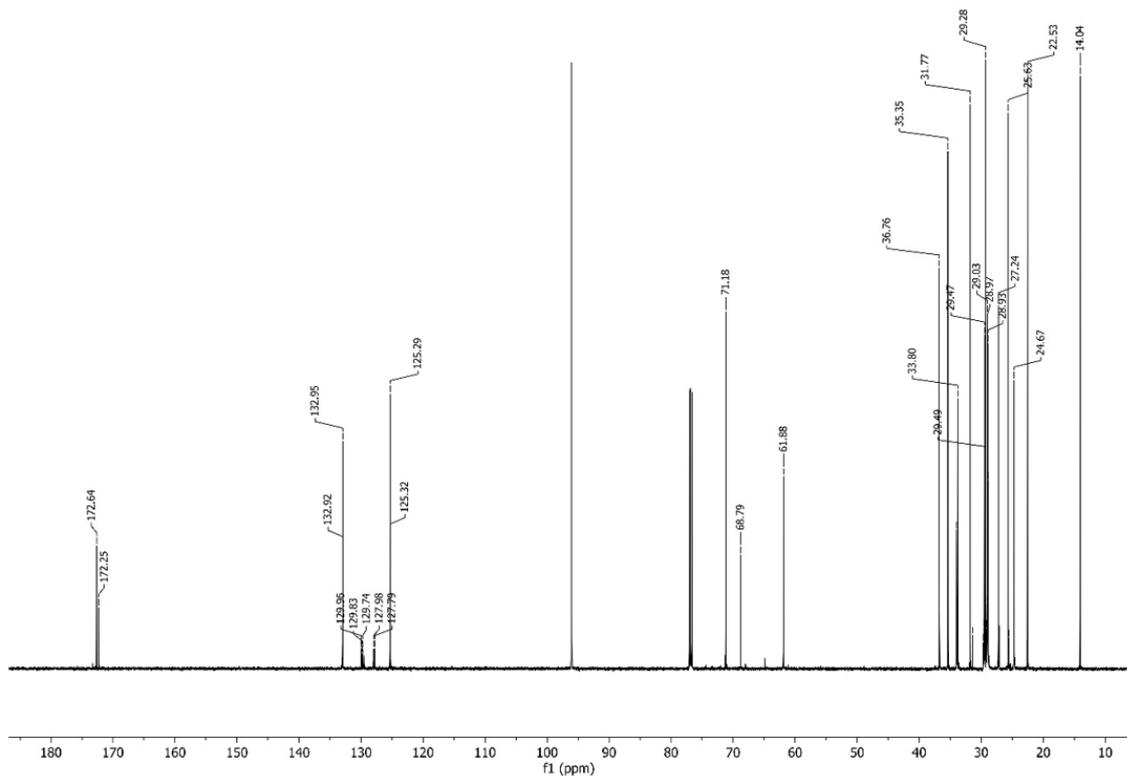
Fonte: O autor.

Apêndice E. Espectro de RMN de ^1H para a amostra RO (óleo de ricino) em CDCl_3 .



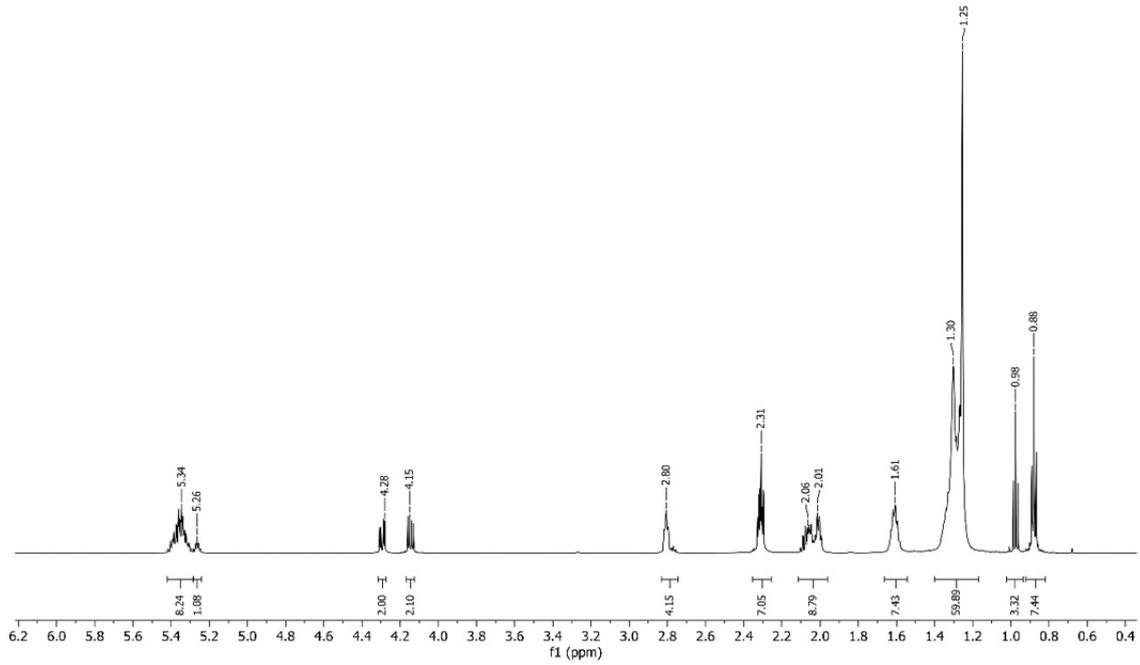
Fonte: O autor.

Apêndice F. Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra RO (óleo de rícino) em CDCl_3 .



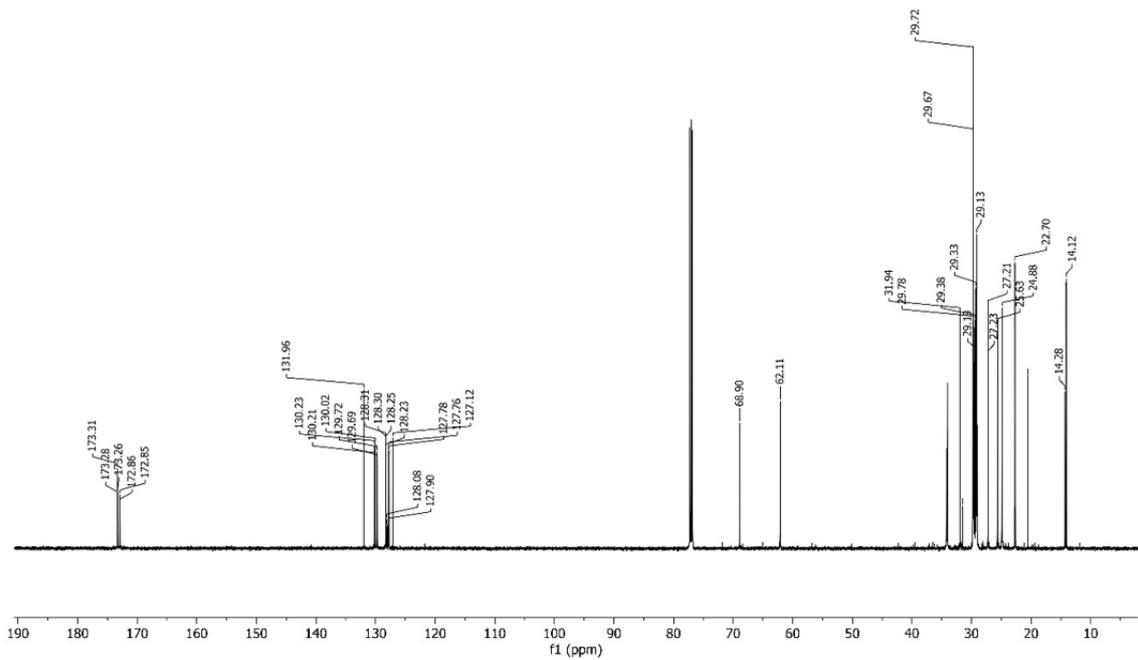
Fonte: O autor.

Apêndice G. Espectro de RMN de ^1H para a amostra SPO (óleo de pupa de bicho da seda) em CDCl_3 .



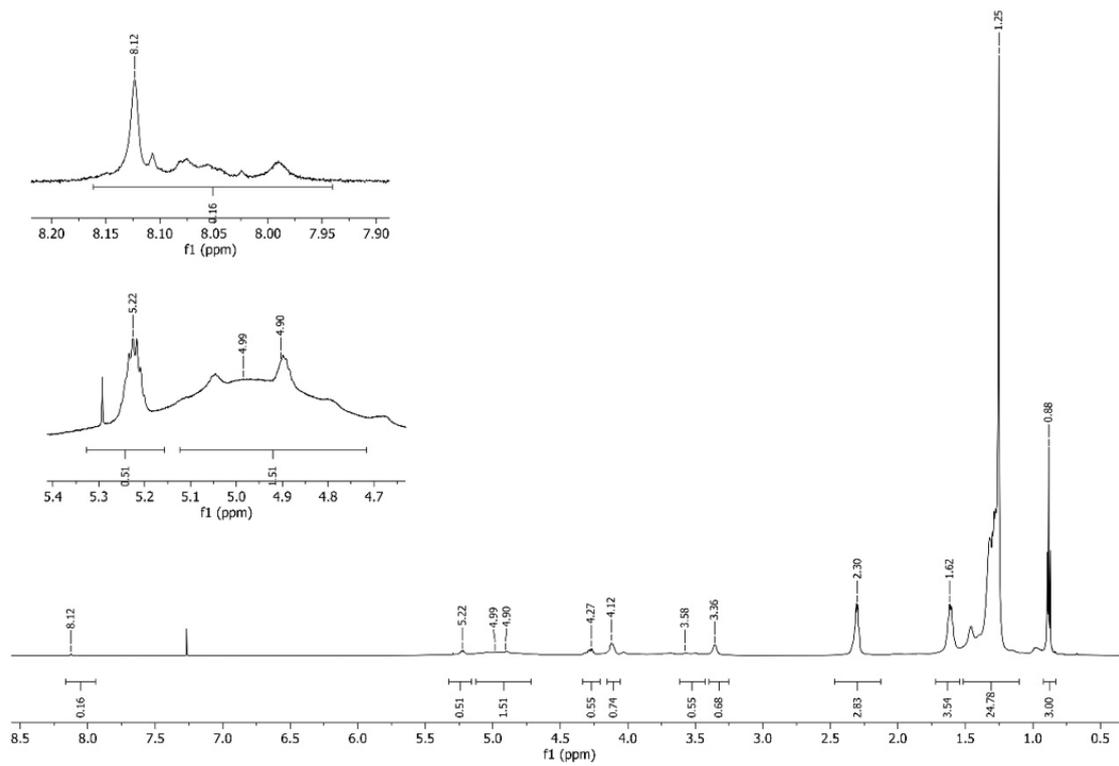
Fonte: O autor.

Apêndice H. Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra SPO (óleo de pupa de bicho da seda) em CDCl_3 .



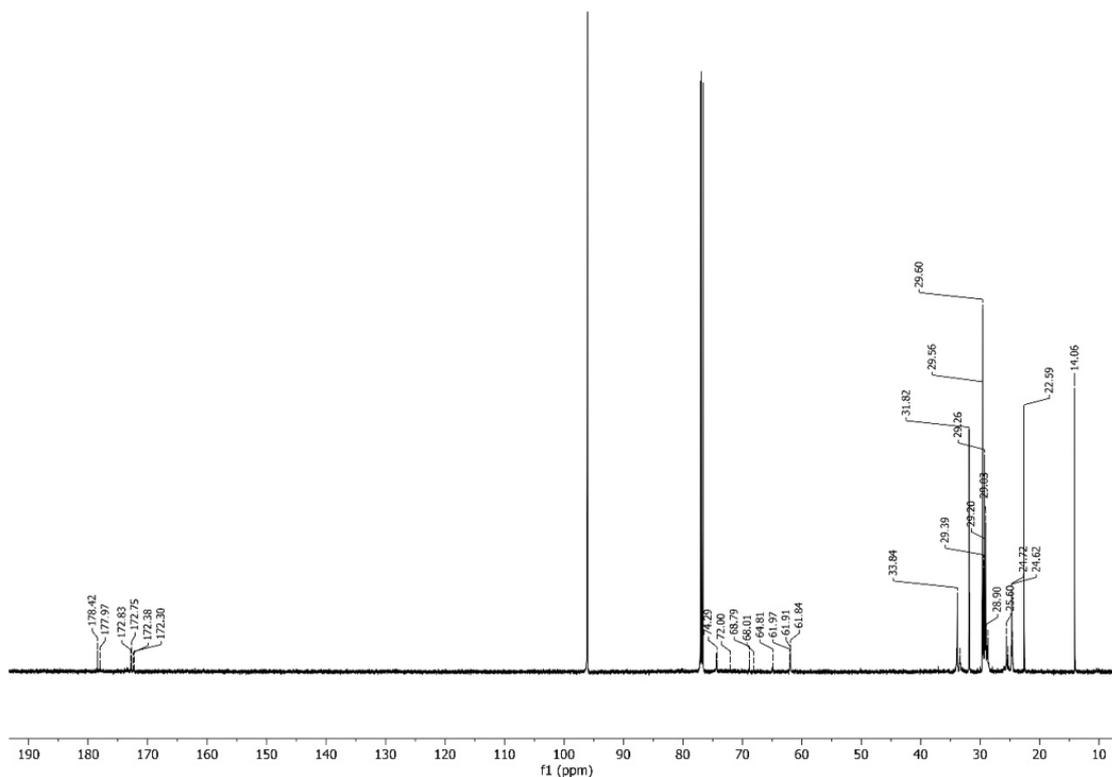
Fonte: O autor.

Apêndice I. Espectro de RMN de ^1H para a amostra SPP (poliol de pupa de bicho da seda) em CDCl_3 .



Fonte: O autor.

Apêndice J. Espectro de RMN de ^{13}C para a amostra SPP (poliol de pupa de bicho da seda) em CDCl_3 .



Fonte: O autor.

Apêndice K. Parâmetros da ANOVA: Modelo quadrático reduzido para VM, FC, H/C, O/C e EMCI.

Fonte de variância	Soma dos quadrados	df	Média dos quadrados	Valor F	Valor P	
Modelo						
VM	570.35	7	81.48	62.81	< 0.0001	*
A. Temperatura de torrefação.	123.81	1	123.81	95.44	< 0.0001	*
B. Tempo	2.58	1	2.58	1.99	0.1757	
C. Extração dos lipídios	352.42	1	352.42	271.67	< 0.0001	*
AB	8.78	1	8.78	6.76	0.0181	*
BC	9.69	1	9.69	7.47	0.0137	*
A ²	59.99	1	59.99	46.25	< 0.0001	*
B ²	6.63	1	6.63	5.11	0.0364	*

Residual	23.35	18	1.3			
Falta de ajuste	13.52	10	1.35	1.1	0.4547	
Erro puro	9.83	8	1.23			
Cor Total	593.7	25				
R²	0.9607	R² ajustado		0.9454	R² predito	0.9149
Modelo						
FC	483.8	5	96.76	33.1	< 0.0001	*
A. Temperatura de torrefação.	34.21	1	34.21	11.7	0.0027	*
B. Tempo	12.06	1	12.06	4.13	0.0557	
C. Extração dos lipídios	388.89	1	388.89	133.04	< 0.0001	*
A ²	28.49	1	28.49	9.75	0.0054	*
B ²	14.1	1	14.1	4.82	0.04	*
Residual	58.46	20	2.92			
Falta de ajuste	41.3	12	3.44	1.6	0.2558	
Erro puro	17.16	8	2.15			
Cor Total	542.26	25				
R²	0.8922	R² ajustado		0.8652	R² predito	0.7997
Modelo						
H/C	0.4747	6	0.0791	27.08	< 0.0001	*
A. Temperatura de torrefação.	0.3047	1	0.3047	104.29	< 0.0001	*
B. Tempo	0.0109	1	0.0109	3.72	0.0689	
C. Extração dos lipídios	0.0185	1	0.0185	6.32	0.0211	*
AB	0.0145	1	0.0145	4.96	0.0383	*
BC	0.0586	1	0.0586	20.07	0.0003	*
A ²	0.0675	1	0.0675	23.1	0.0001	*
Residual	0.0555	19	0.0029			
Falta de ajuste	0.0316	11	0.0029	0.9588	0.5388	
Erro puro	0.0239	8	0.003			
Cor Total	0.5302	25				
R²	0.8953	R² ajustado		0.8622	R² predito	0.8004
Modelo						
O/C	0.3071	5	0.0614	36.04	< 0.0001	*

A. Temperatura de torrefação.	0.0821	1	0.0821	48.16	< 0.0001	*
B.Tempo	0.0115	1	0.0115	6.76	0.0171	*
C. Extração dos lipídios	0.1666	1	0.1666	97.75	< 0.0001	*
BC	0.0321	1	0.0321	18.85	0.0003	*
A ²	0.0148	1	0.0148	8.71	0.0079	*
Residual	0.0341	20	0.0017			
Falta de ajuste	0.0247	12	0.0021	1.75	0.2184	
Erro puro	0.0094	8	0.0012			
Cor Total	0.3412	25				
R²	0.9001	R² ajustado		0.8751	R² predito	0.8157
Modelo						
EMCI	278.08	6	46.35	24.24	< 0.0001	*
A. Temperatura de torrefação.	76.83	1	76.83	40.19	< 0.0001	*
B.Tempo	9.77	1	9.77	5.11	0.0357	*
C. Extração dos lipídios	97.2	1	97.2	50.84	< 0.0001	*
BC	78.1	1	78.1	40.85	< 0.0001	*
A ²	8.99	1	8.99	4.7	0.043	*
B ²	9.29	1	9.29	4.86	0.04	*
Residual	36.32	19	1.91			
Falta de ajuste	25.31	11	2.3	1.67	0.2383	
Erro puro	11.02	8	1.38			
Cor Total	314.4	25				
R²	0.8846	R² ajustado		0.848	R² predito	0.7712

Apêndice L. Parâmetros da ANOVA: Modelo cubico reduzido para SY, HHV, Itorr e EY.

Fonte de variância	Soma dos quadrados	df	Média dos quadrados	Valor F	Valor P	
Modelo						
SY	1643.11	8	205.39	90.91	< 0.0001	*
A. Temperatura de torrefação.	702.75	1	702.75	311.04	< 0.0001	*
B.Tempo	30.03	1	30.03	13.29	0.002	*

C. Extração dos lipídios	138.09	1	138.09	61.12	< 0.0001	*
AB	15.45	1	15.45	6.84	0.0181	*
BC	18.88	1	18.88	8.36	0.0102	*
A ²	251.59	1	251.59	111.36	< 0.0001	*
B ²	30.71	1	30.71	13.59	0.0018	*
AB ²	17.03	1	17.03	7.54	0.0138	
Residual	38.41	17	2.26			
Falta de ajuste	21.81	9	2.42	1.17	0.4189	
Erro puro	16.6	8	2.08			
Cor Total	1681.51	25				
R²	0.9772	R² ajustado	0.9664	R² predito	0.9397	

Modelo

HHV	95.17	8	11.9	118.31	< 0.0001	*
A. Temperatura de torrefação.	7.82	1	7.82	77.77	< 0.0001	*
B.Tempo	0.5196	1	0.5196	5.17	0.0363	*
C. Extração dos lipídios	80.56	1	80.56	801.11	< 0.0001	*
AB	0.3783	1	0.3783	3.76	0.0692	
AC	0.0318	1	0.0318	0.3161	0.5813	
BC	3.92	1	3.92	39.03	< 0.0001	*
A ²	1.44	1	1.44	14.34	0.0015	*
ABC	0.5007	1	0.5007	4.98	0.0394	*
Residual	1.71	17	0.1006			
Falta de ajuste	1.17	9	0.1295	1.9	0.1888	
Erro puro	0.5443	8	0.068			
Cor Total	96.88	25				
R²	0.9824	R² ajustado	0.9741	R² predito	0.9404	

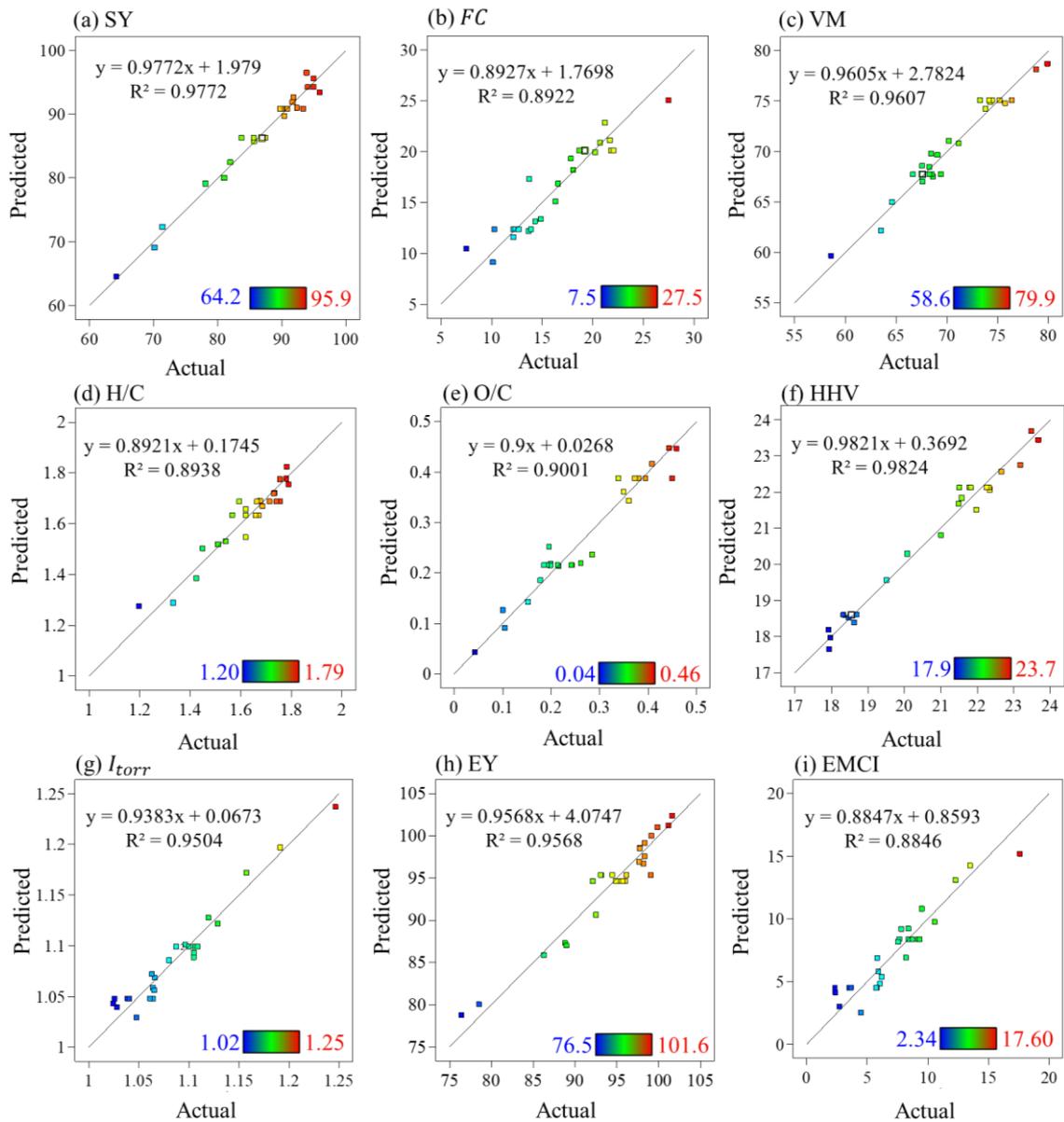
Modelo

I_{torr}	0.0629	9	0.007	34.09	< 0.0001	*
A. Temperatura de torrefação.	0.0227	1	0.0227	110.77	< 0.0001	*
B.Tempo	0.0025	1	0.0025	12.25	0.003	*
C. Extração dos lipídios	0.0169	1	0.0169	82.43	< 0.0001	*
AB	0.0014	1	0.0014	6.69	0.0199	*

<i>AC</i>	0.0007	1	0.0007	3.25	0.0901	
<i>BC</i>	0.0121	1	0.0121	59.25	< 0.0001	*
<i>A</i> ²	0.0044	1	0.0044	21.35	0.0003	*
<i>B</i> ²	0.0009	1	0.0009	4.61	0.0474	*
<i>ABC</i>	0.0017	1	0.0017	8.38	0.0106	*
Residual	0.0033	16	0.0002			
Falta de ajuste	0.0019	8	0.0002	1.46	0.3036	
Erro puro	0.0013	8	0.0002			
Cor Total	0.0661	25				
R²	0.9504	R² ajustado		0.9226	R² predito	0.8266
Modelo						
EY	929.39	8	116.17	47.1	< 0.0001	*
A. Temperatura de torrefação.	418.01	1	418.01	169.46	< 0.0001	*
B. Tempo	5.54	1	5.54	2.25	0.1523	
C. Extração dos lipídios	3.58	1	3.58	1.45	0.2448	
<i>AB</i>	3.67	1	3.67	1.49	0.239	
<i>BC</i>	20.18	1	20.18	8.18	0.0108	*
<i>A</i> ²	165.47	1	165.47	67.08	< 0.0001	*
<i>B</i> ²	73.8	1	73.8	29.92	< 0.0001	*
<i>AB</i> ²	18.63	1	18.63	7.55	0.0137	*
Residual	41.93	17	2.47			
Falta de ajuste	7.62	9	0.8463	0.1973	0.9872	
Erro puro	34.32	8	4.29			
Cor Total	971.33	25				
R²	0.9568	R² ajustado		0.9365	R² predito	0.9244

Fonte: O autor.

Apêndice M. Correlação entre os dados preditos e os dados experimentais. Correlation of predicted and experimental data. a) SY, b) FC, c) VM, d) H/C, e) O/C, f) HHV, g) I_{torr} , h) EY e i) EMCI.



Fonte: O autor.

Apêndice N. Análise elementar para pupas de bicho da seda com óleo (ISP) e pupas de bicho da seda sem óleo (ESP).

ESP	Temp. (°C)	Tempo (min)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
1.00	240.00	69.00	50.49	6.53	12.81	14.51
2.00	240.00	40.00	46.03	6.26	10.65	27.55

3.00	325.00	40.00	54.64	5.49	11.63	14.50
4.00	180.00	60.00	46.81	6.59	11.47	21.80
5.00	180.00	20.00	44.23	6.61	11.72	26.11
6.00	240.00	12.00	44.47	6.55	11.93	24.16
7.00	240.00	40.00	47.75	6.28	12.01	21.55
8.00	240.00	40.00	46.79	6.36	10.39	24.61
9.00	156.00	40.00	44.33	6.45	11.64	27.09
10.00	300.00	20.00	46.79	6.36	10.39	22.45
11.00	240.00	40.00	46.75	6.56	11.80	23.73
12.00	300.00	60.00	56.15	6.28	11.51	11.40
13.00	240.00	40.00	46.65	6.49	10.67	23.18
ISP	Temp. (°C)	Tempo (min)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
1.00	240.00	69.00	53.04	7.97	7.98	20.14
2.00	240.00	40.00	55.60	7.44	9.29	15.82
3.00	325.00	40.00	62.24	7.44	8.22	3.54
4.00	180.00	60.00	54.69	8.18	8.11	14.26
5.00	180.00	20.00	56.28	7.97	8.41	14.91
6.00	240.00	12.00	57.69	7.84	8.84	13.69
7.00	240.00	40.00	53.56	7.89	8.05	17.32
8.00	240.00	40.00	56.34	7.87	8.82	13.92
9.00	156.00	40.00	53.77	7.82	8.38	18.71
10.00	300.00	20.00	61.54	7.80	9.67	8.59
11.00	240.00	40.00	56.05	8.06	7.24	14.34
12.00	300.00	60.00	60.87	7.41	8.83	8.14
13.00	240.00	40.00	54.38	7.95	8.11	17.54

Fonte: O autor.

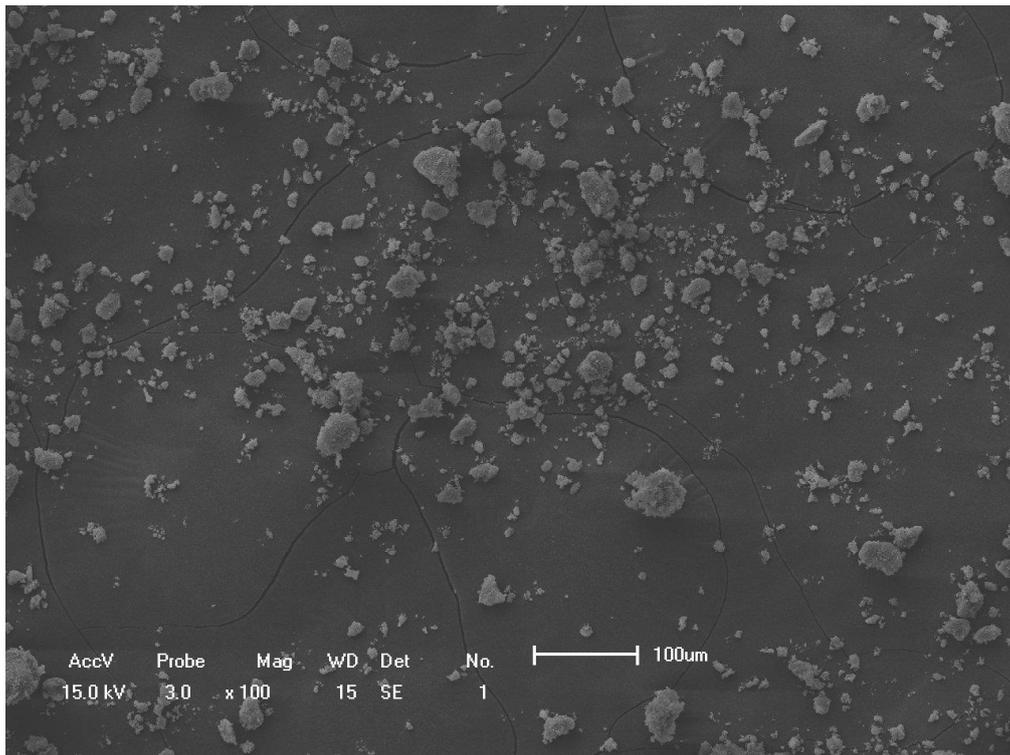
Apêndice O. Valores experimentais e previstos para as respostas nas condições ótimas de torrefação, considerando os cenários 1 e 2.

Parâmetros do cenário 1	Valores previstos	Objetivo
Condições operacionais		

A: Temperatura	300	300	minimizar
B: Time	60	20	minimizar
C: Extração dos lipídios	ESP	ISP	
Propriedades preditas			
SY (%)	72.32	82.45	maximizar
FC (%)	21.11	15.12	maximizar
VM (%)	62.13	70.79	minimizar
HHV (MJ kg ⁻¹)	20.80	23.439	maximizar
EY (%)	88.26	91.53	maximizar
H/C	1.30	1.50	minimizar
O/C	0.19	0.086	minimizar
<i>I_{torr}</i>	1.24	1.12	maximizar
EMCI	15.18	9.75	maximizar
Desejabilidade	0.625*	0.557	
Parâmetros do cenário 2			
Condições operacionais			
A: Temperatura	271	279	minimizar
B: Time	51	20	minimizar
C: Extração dos lipídios	ESP	ISP*	aceitável
Propriedades preditas			
SY (%)	79.32	87.02	maximizar
FC (%)	20.41	13.76	maximizar
VM (%)	65.44	72.61	minimizar
HHV (MJ kg ⁻¹)	19.59	23.01	maximizar
EY (%)	91.20	95.10	maximizar
H/C	1.49	1.57	minimizar
O/C	0.28	0.13	minimizar
<i>I_{torr}</i>	1.16	1.10	maximizar
EMCI	11.68	8.50	maximizar
Desejabilidade	0.45	0.49*	

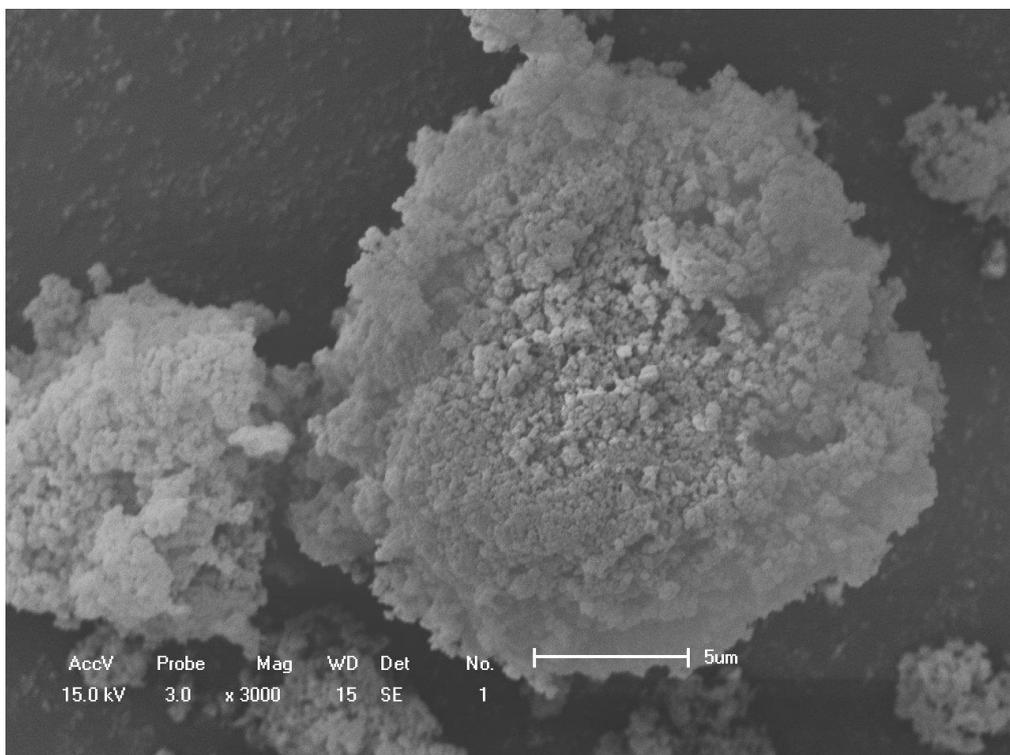
Fonte: O autor.

Apêndice P. MEV para amostra de PEH com 3%Ru (zoom 100x).



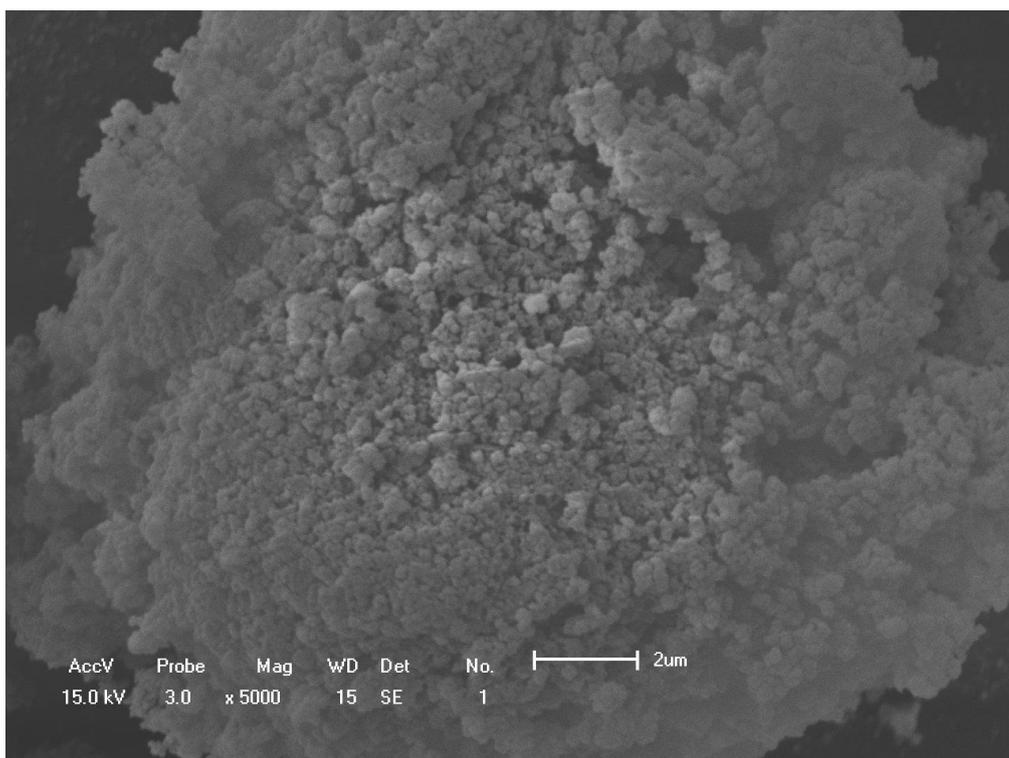
Fonte: O autor.

Apêndice Q. MEV para amostra de PEH com 3%Ru (zoom 3000x).



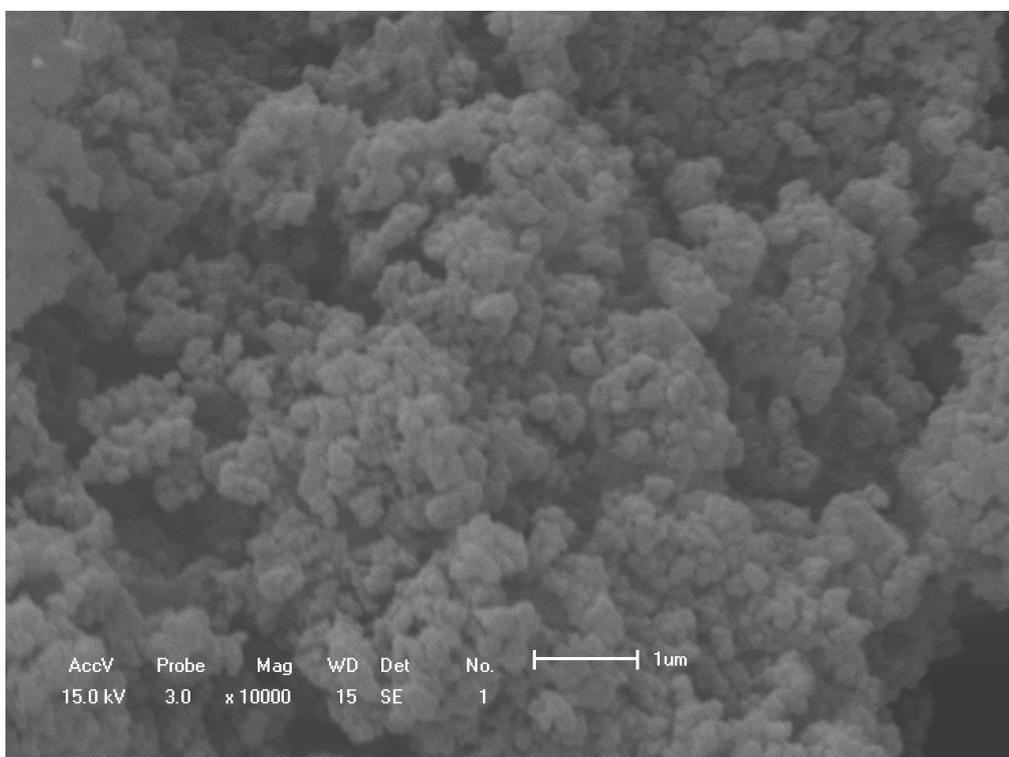
Fonte: O autor.

Apêndice R. MEV para amostra de PEH com 3%Ru (zoom 5000x).



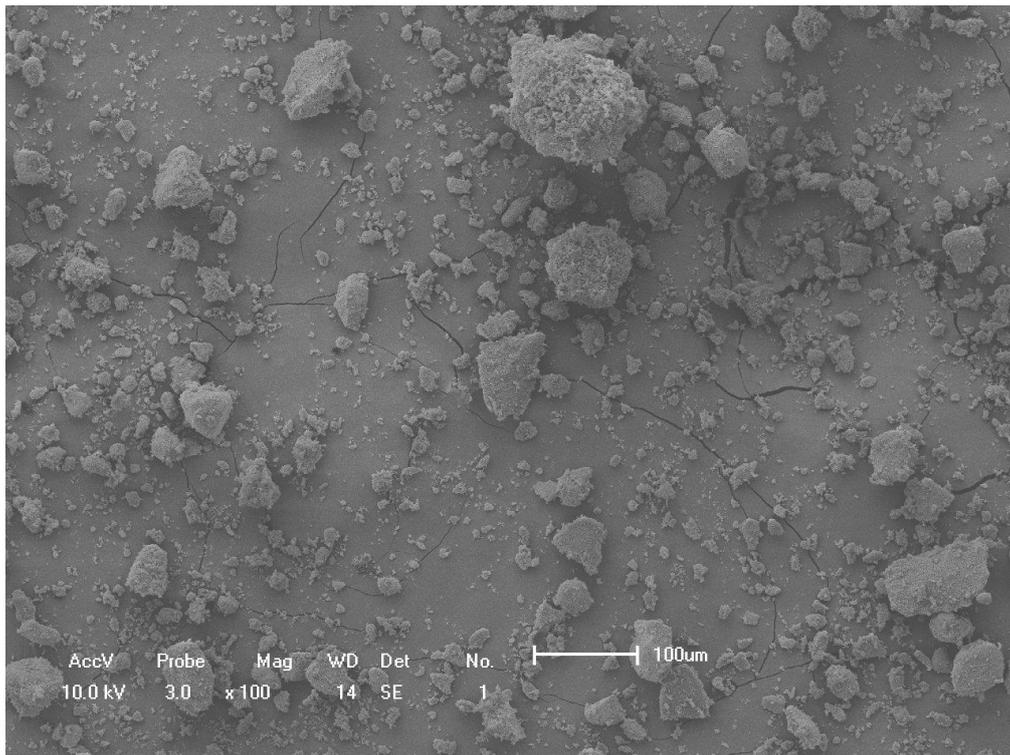
Fonte: O autor.

Apêndice S. MEV para amostra de PEH com 3%Ru (zoom 10000x).



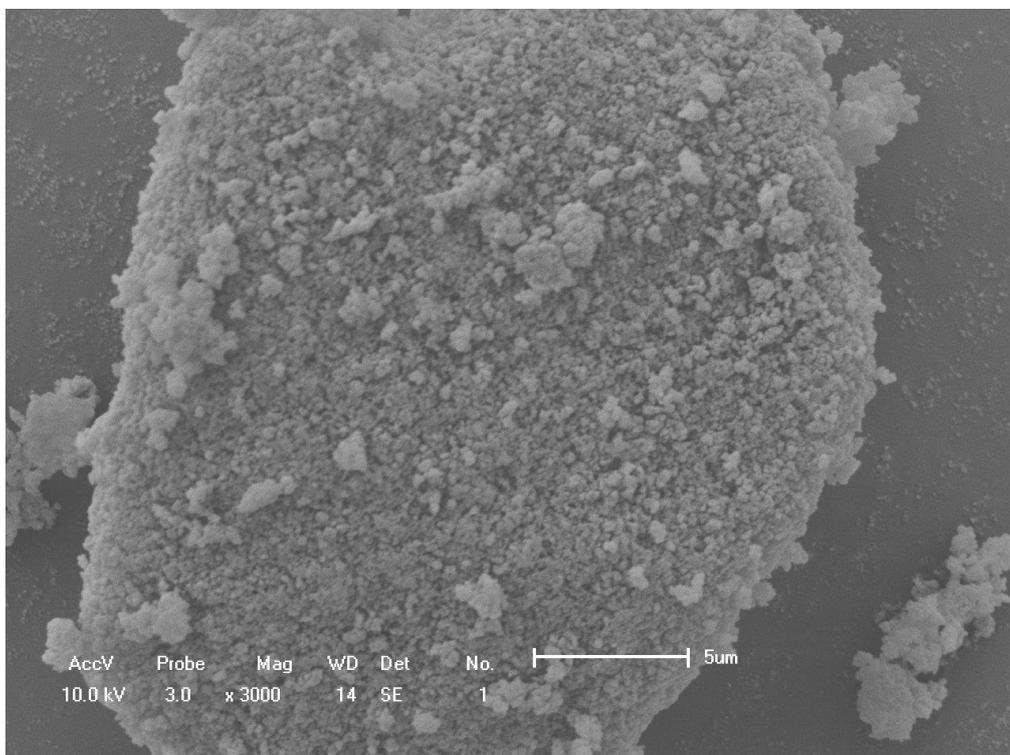
Fonte: O autor.

Apêndice T. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Co (zoom 100x).



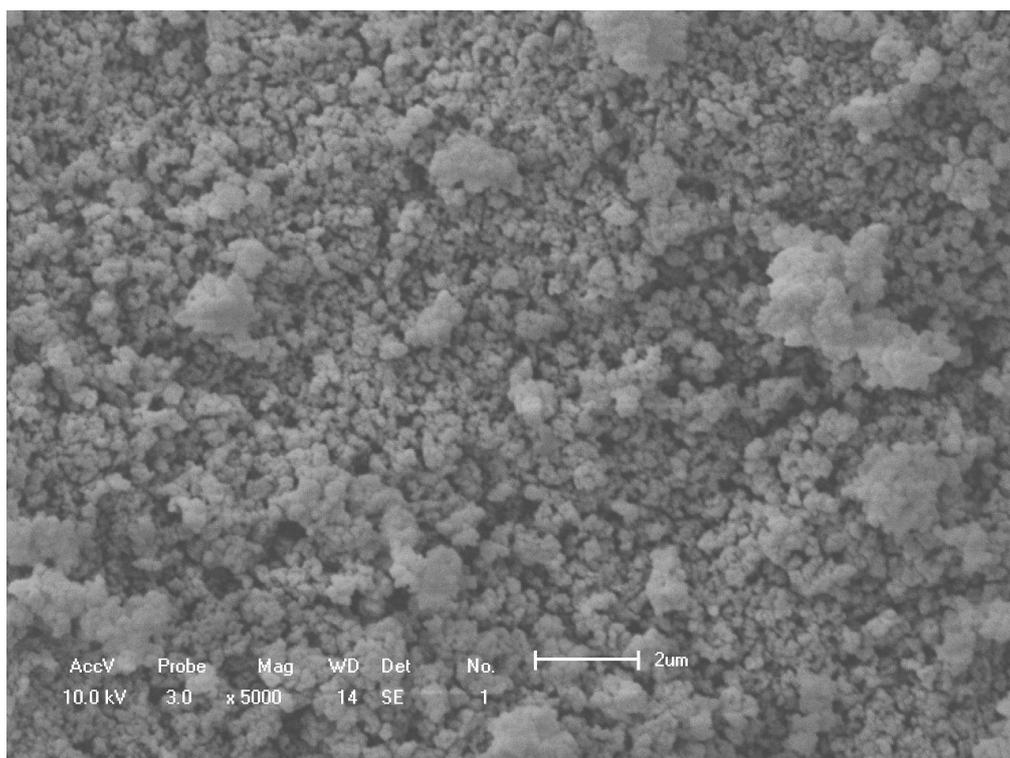
Fonte: O autor.

Apêndice U. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Co (zoom 3000x).



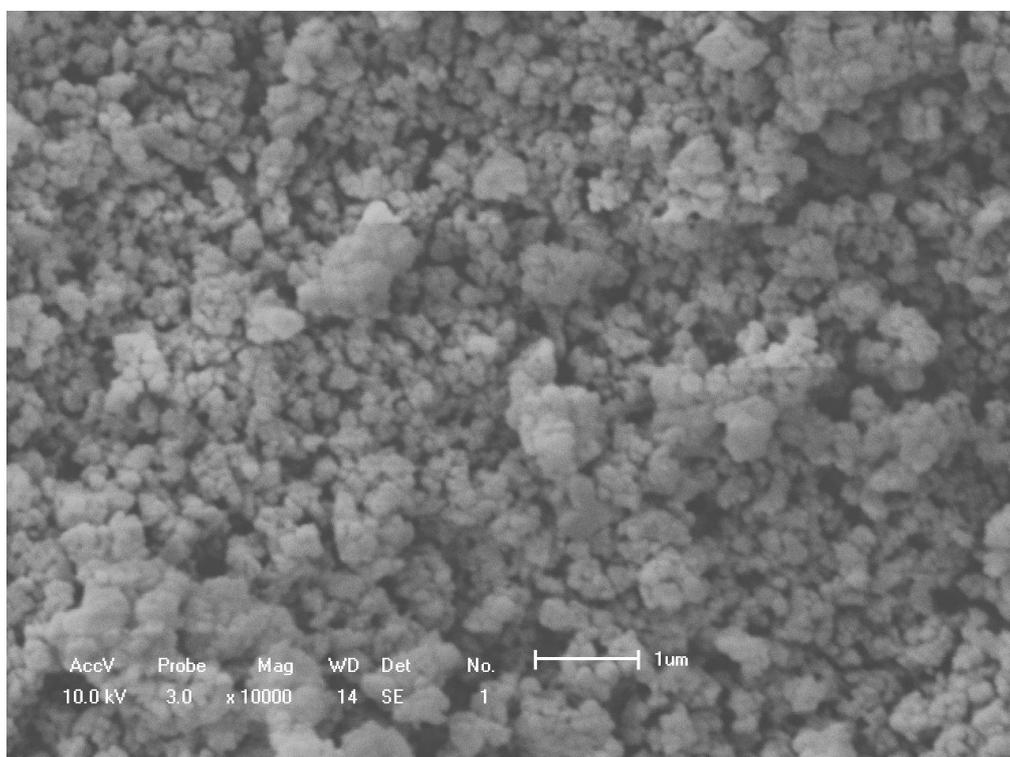
Fonte: O autor.

Apêndice V. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Co (zoom 5000x).



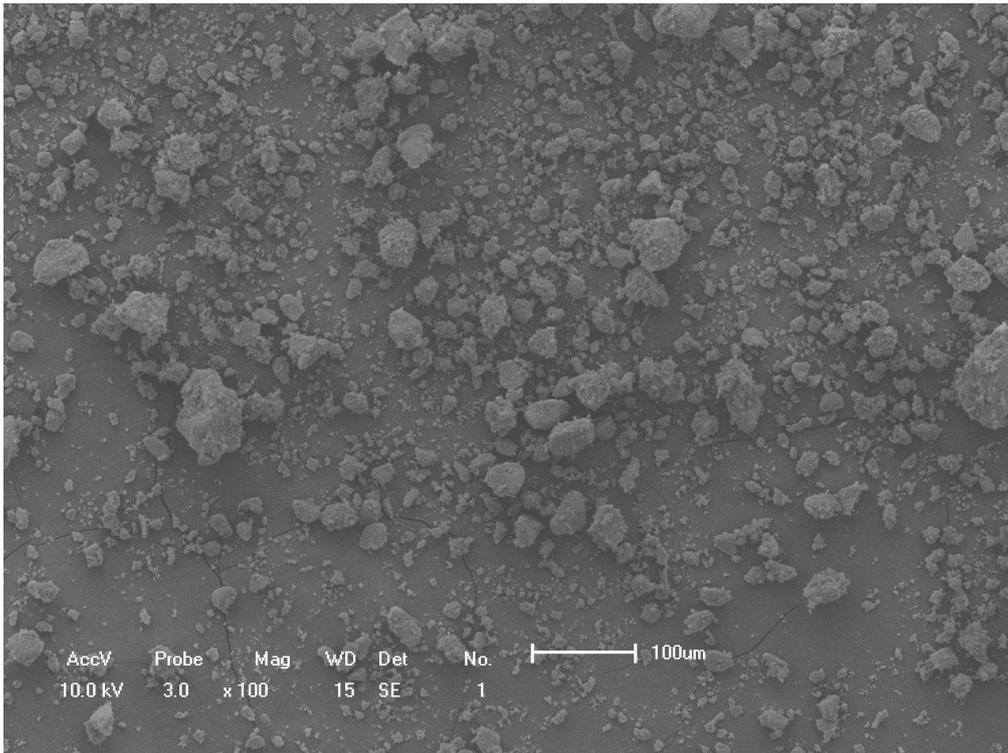
Fonte: O autor.

Apêndice W. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Co (zoom 10000x).



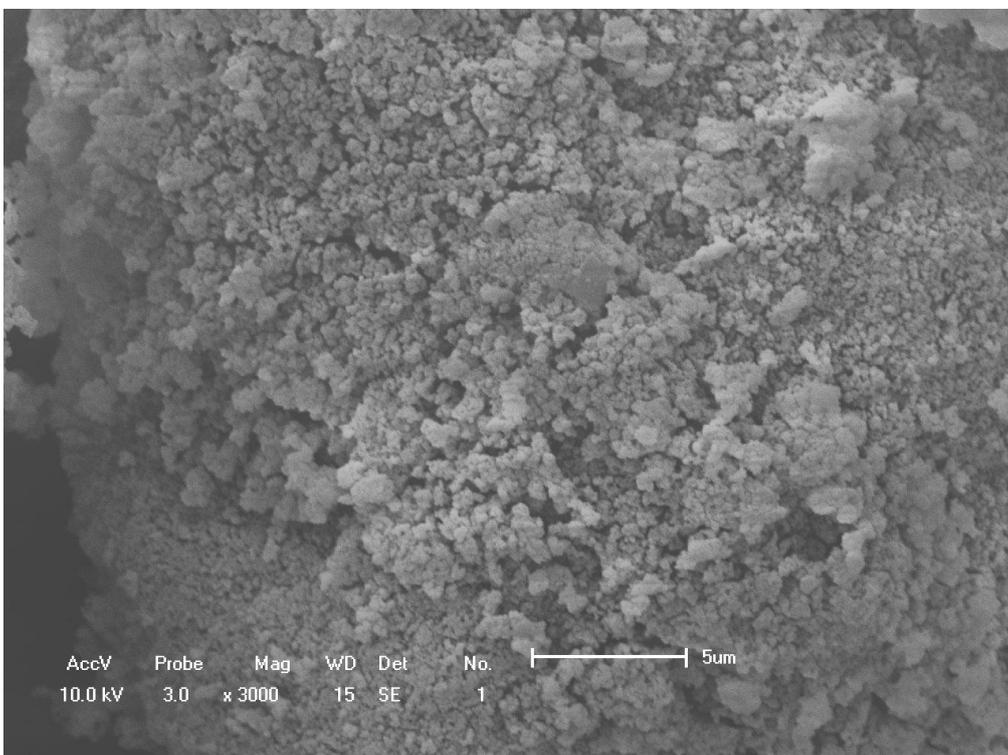
Fonte: O autor.

Apêndice X. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Cu (zoom 100x).



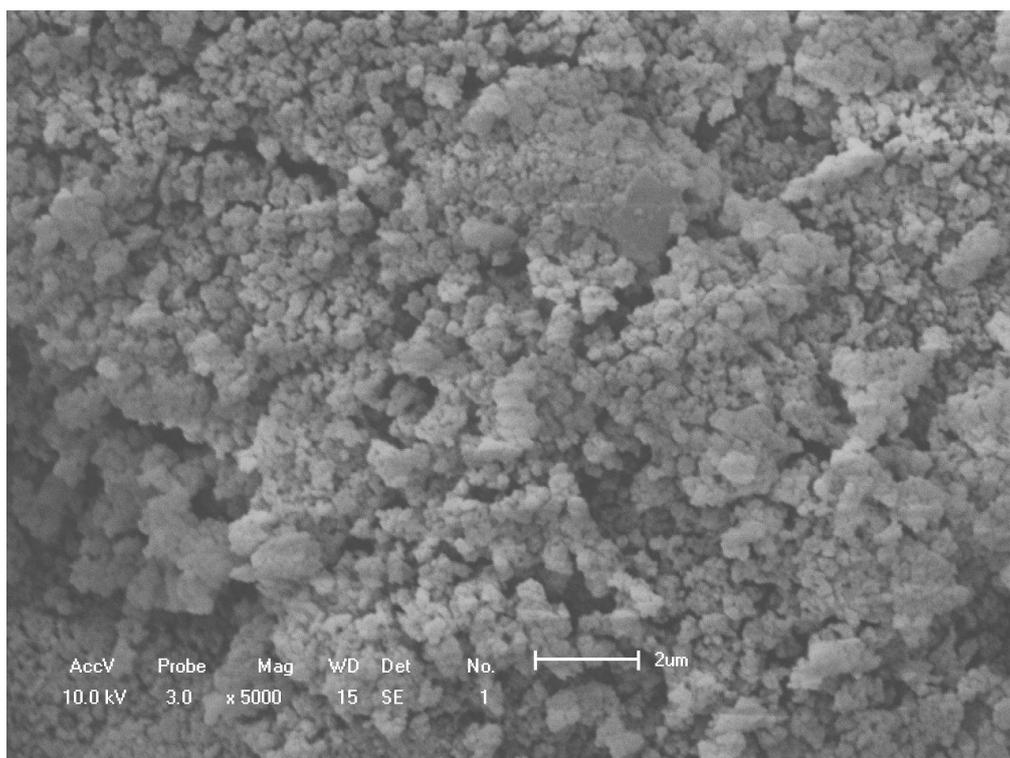
Fonte: O autor.

Apêndice Y. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Cu (zoom 3000x).



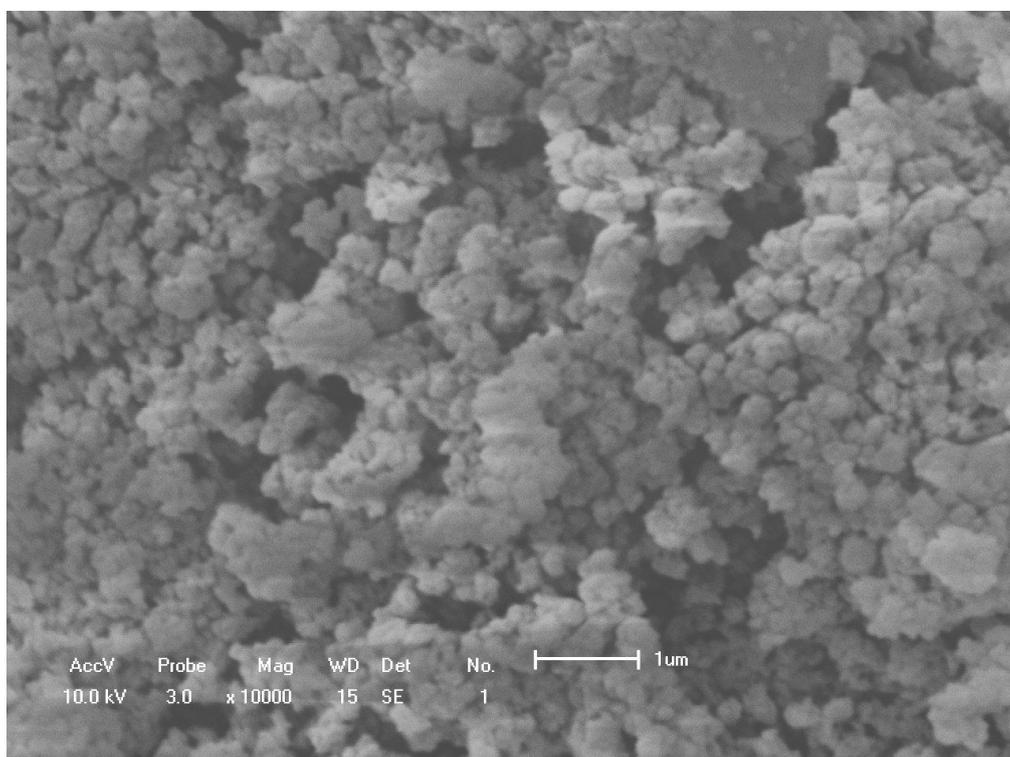
Fonte: O autor.

Apêndice Z. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Cu (zoom 5000x).



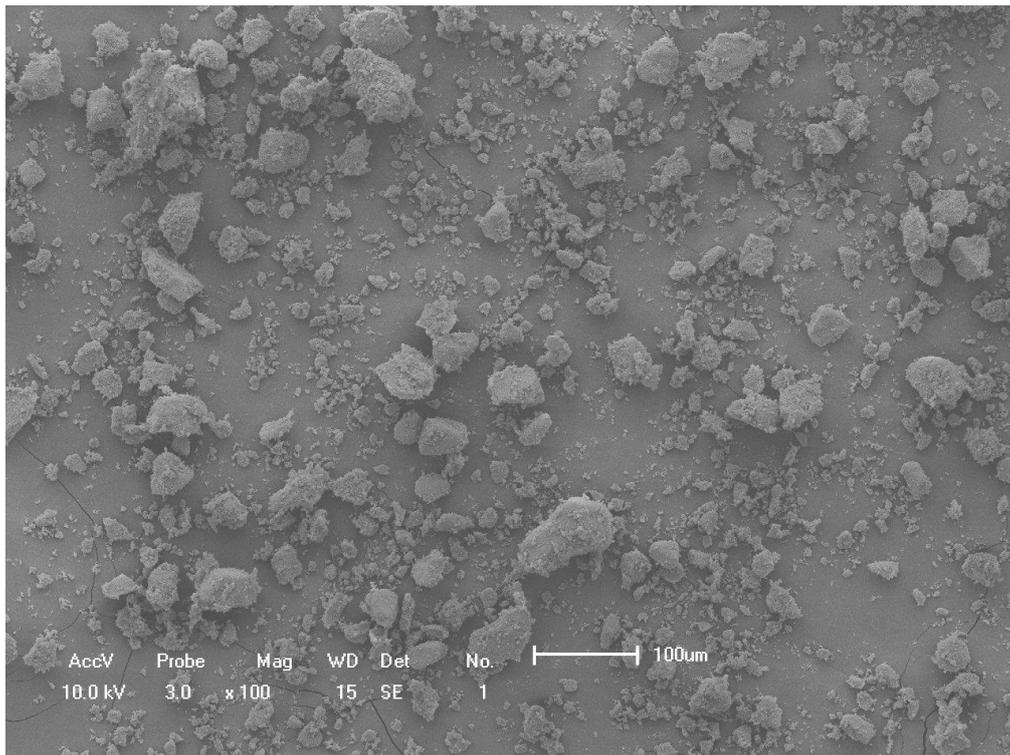
Fonte: O autor.

Apêndice AA. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Cu (zoom 10000x).



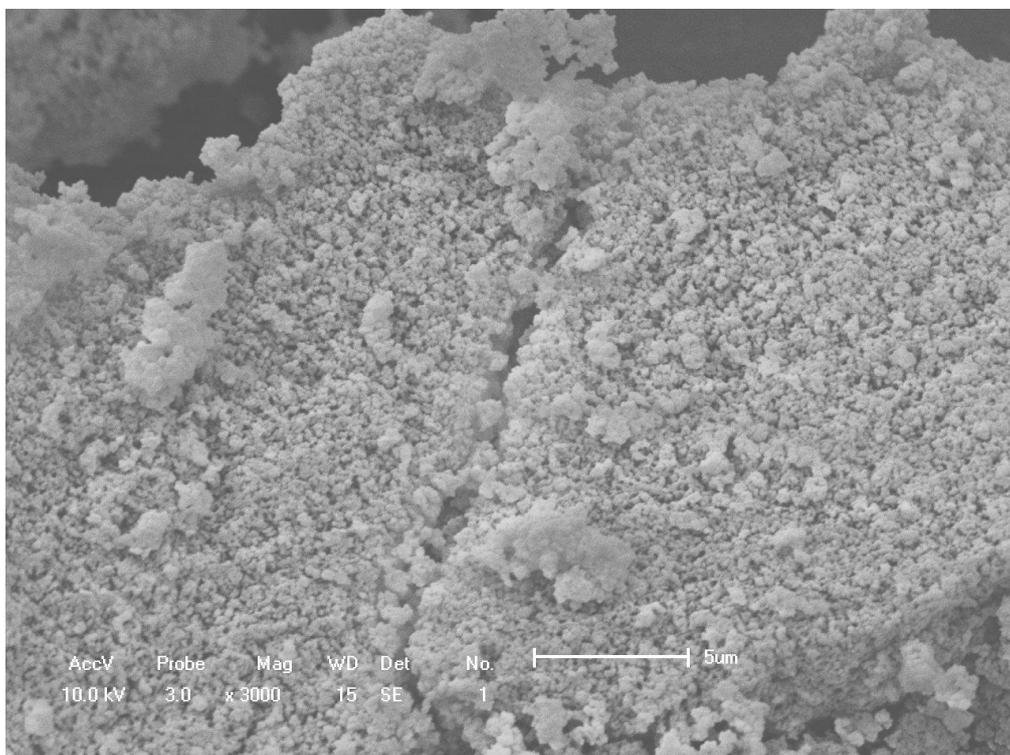
Fonte: O autor.

Apêndice BB. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Ni (zoom 100x).



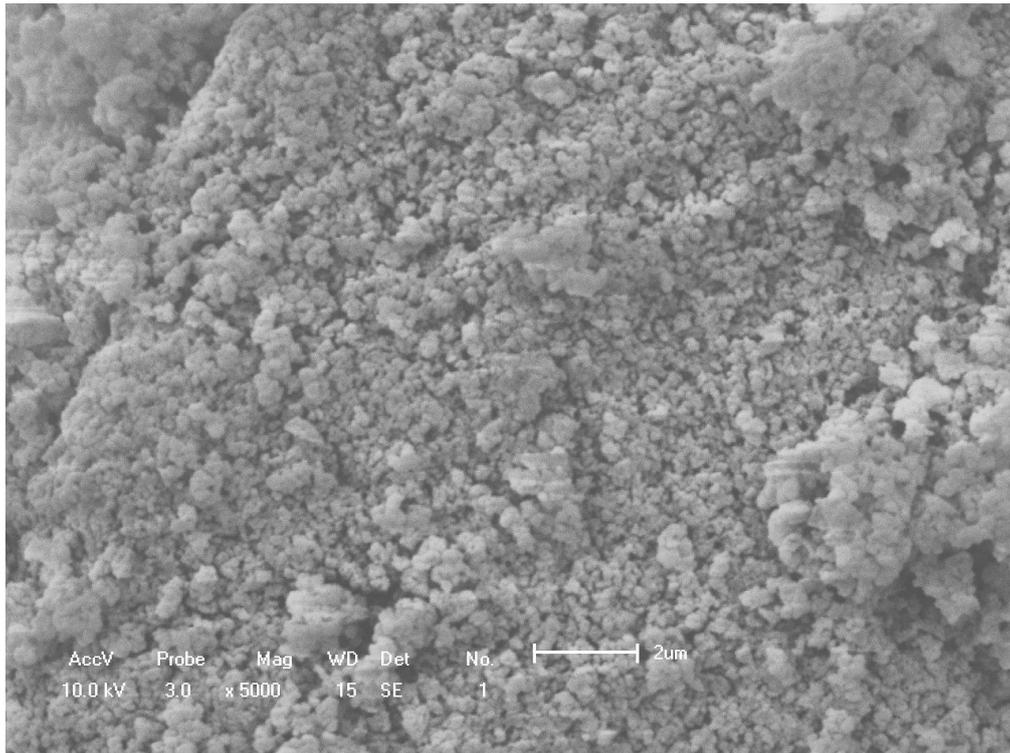
Fonte: O autor.

Apêndice CC. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Ni (zoom 3000x).



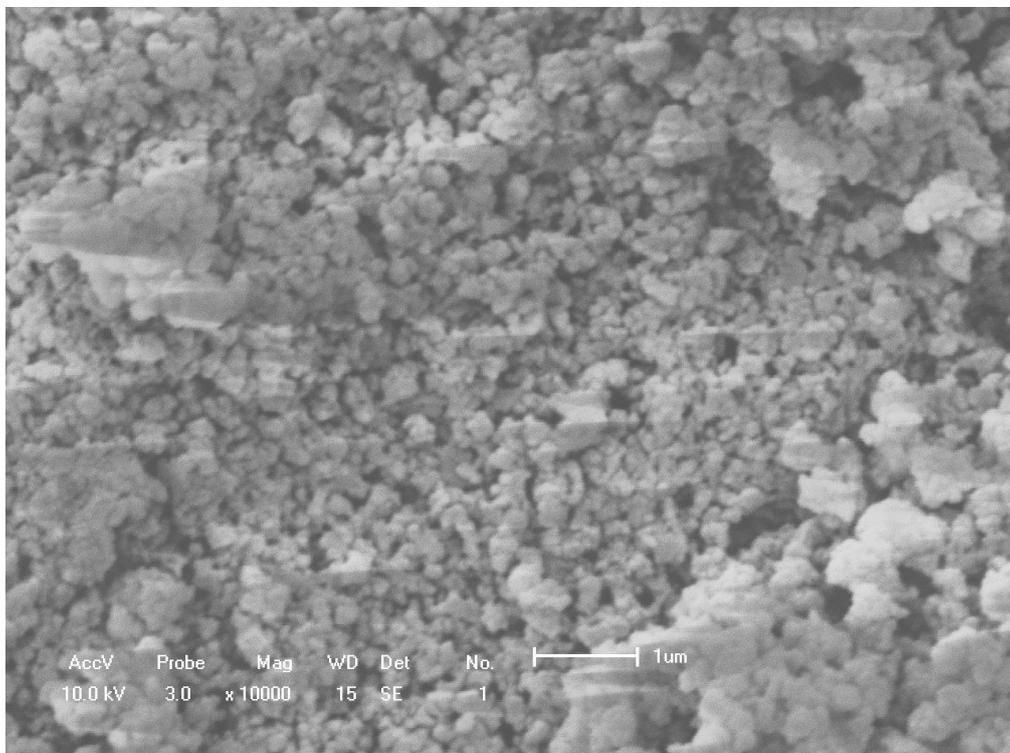
Fonte: O autor.

Apêndice DD. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Ni (zoom 5000x).



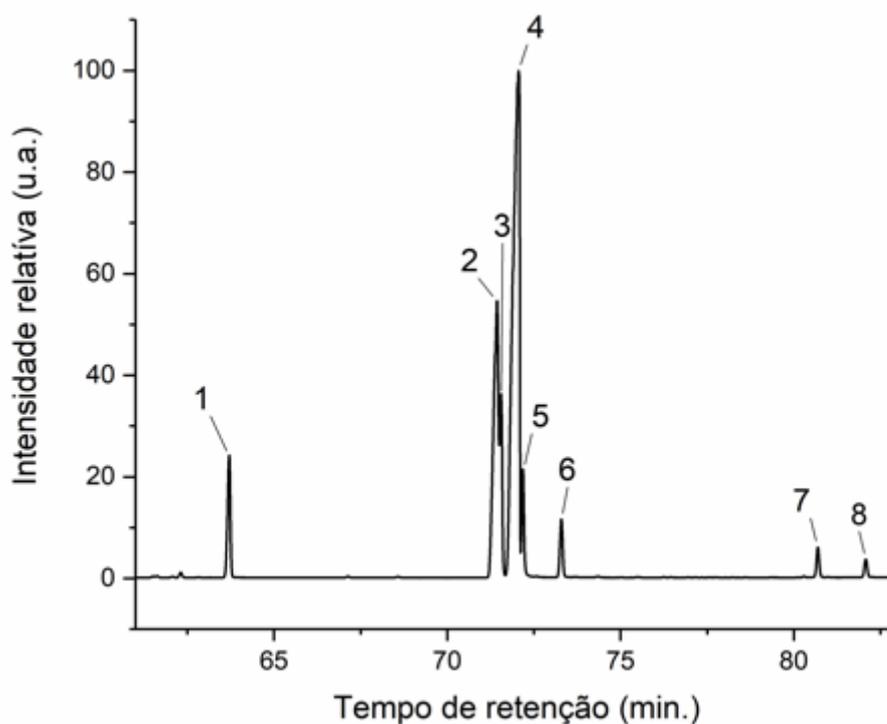
Fonte: O autor.

Apêndice EE. MEV para amostra de PEH com 3%Ru@0.1%Ni (zoom 10000x).



Fonte: O autor.

Apêndice FF. Cromatograma de massas (CG-MS) para o biodiesel de canola.



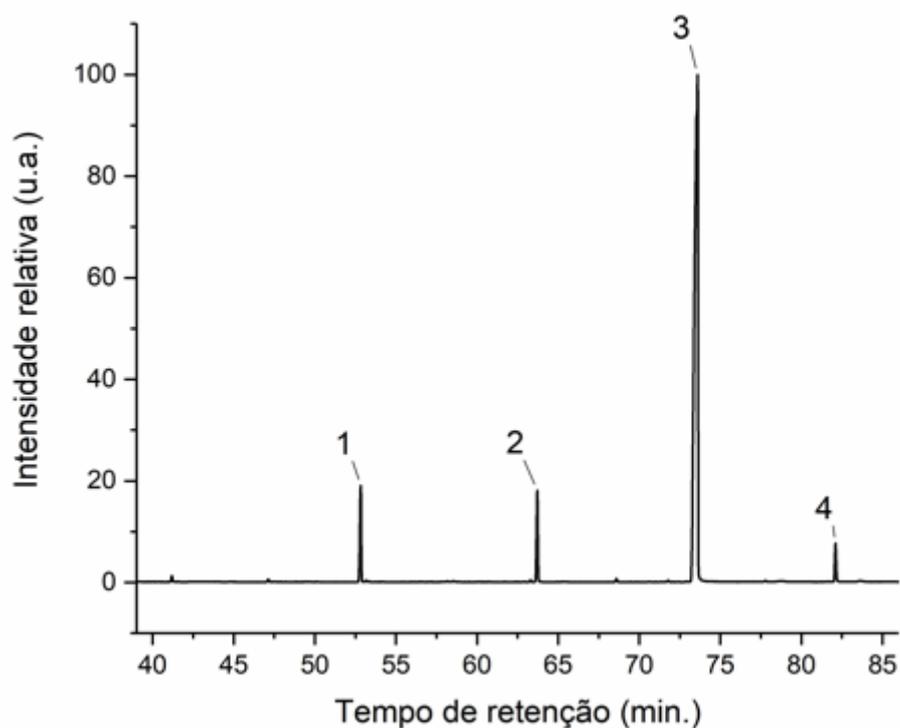
Fonte: O autor.

Apêndice GG. Lista de compostos identificados no cromatograma de massas do biodiesel de canola.

Pico	Composto	Tempo de Retenção (min)	Similaridade (%)
1	Hexadecanoic acid. methyl ester	63.70	91
2	12.15-Octadecadienoic acid. methyl ester	71.40	89
3	9.12.15-Octadecatrienoic acid. methyl ester. (Z.Z.Z)-	71.45	91
4	9-Octadecenoic acid. methyl ester. (E)-	72.10	94
5	9-Octadecenoic acid (Z)-. methyl ester	72.20	93
6	Methyl stearate	73.30	93
7	cis-13-Eicosenoic acid. methyl ester	80.70	92
8	Eicosanoic acid. methyl ester	82.10	92

Fonte: O autor.

Apêndice HH. Cromatograma de massas (CG-MS) para o biodiesel de canola hidrogenado.



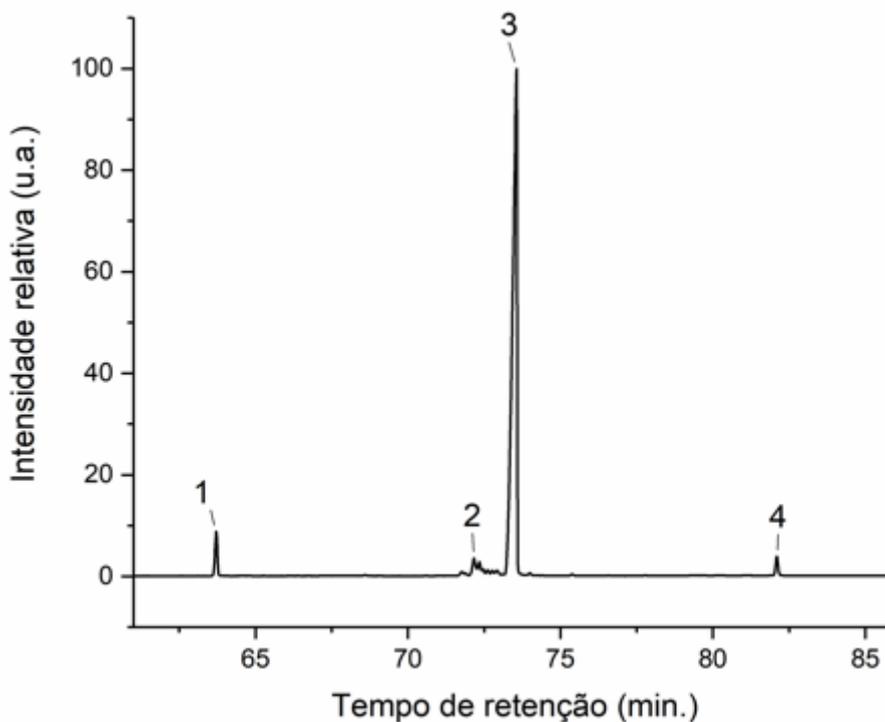
Fonte: O autor.

Apêndice II. Lista de compostos identificados no cromatograma de massas do biodiesel de canola hidrogenado.

Pico	Composto	Tempo de Retenção (min)	Similaridade (%)
1	Octadecane	52.80	93
2	Hexadecanoic acid. methyl ester	63.70	92
3	Methyl stearate	73.50	93
4	Eicosanoic acid. methyl ester	82.10	91

Fonte: O autor.

Apêndice JJ. Cromatograma de massas (CG-MS) para o biodiesel de canola hidroformilado.



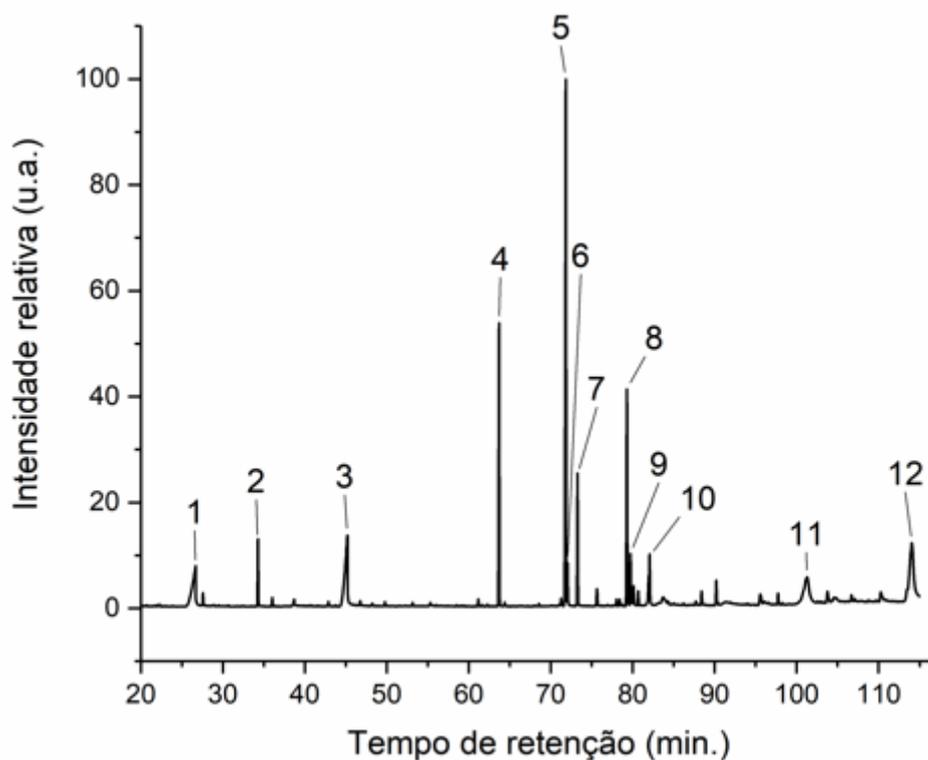
Fonte: O autor.

Apêndice KK. Lista de compostos identificados no cromatograma de massas do biodiesel de canola hidroformilado.

Pico	Composto	Tempo de Retenção (min)	Similaridade (%)
1	Hexadecanoic acid. methyl ester	63.70	97
2	6-Octadecenoic acid. methyl ester. (Z)-	72.20	96
3	Methyl stearate	73.60	97
4	Methyl 18-methylnonadecanoate	82.10	95

Fonte: O autor.

Apêndice LL. Cromatograma de massas (CG-MS) para o biodiesel de canola oxidado.



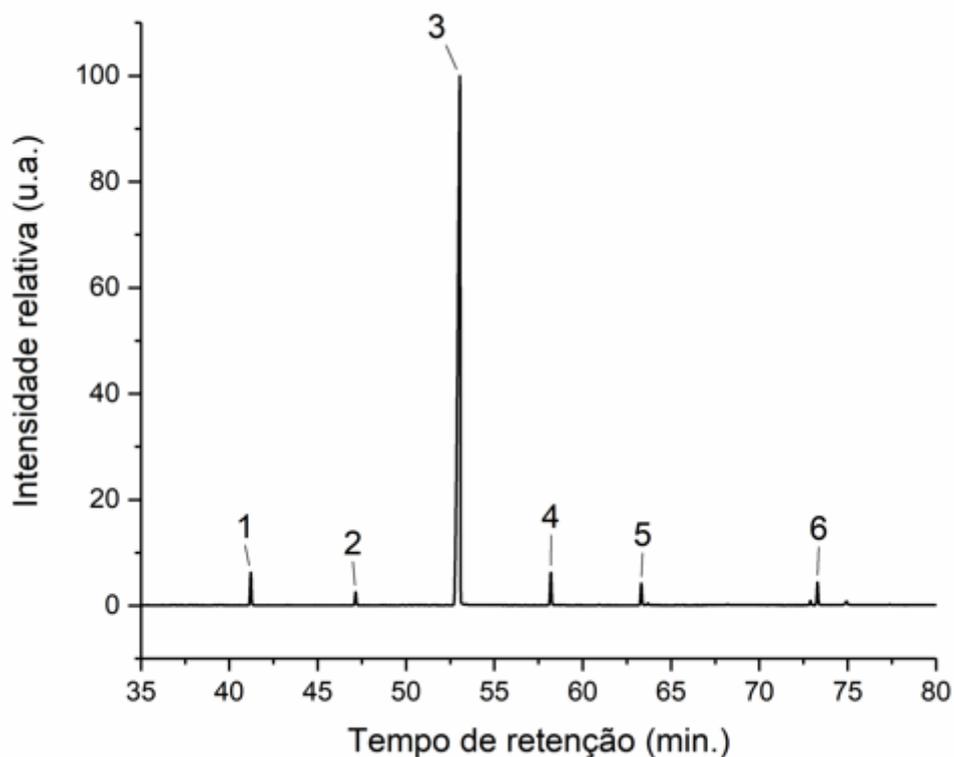
Fonte: O autor.

Apêndice MM. Lista de compostos identificados no cromatograma de massas do biodiesel de canola oxidado.

Pico	Composto	Tempo de Retenção (min)	Similaridade (%)
1	Nonanoic acid	26.70	97
2	Nonanoic acid. 9-oxo-. methyl ester	34.30	94
3	Nonanedioic acid. monomethyl ester	45.20	91
4	Hexadecanoic acid. methyl ester	63.70	92
5	9-Octadecenoic acid. methyl ester. (E)-	71.80	93
6	9-Octadecenoic acid (Z)-. methyl ester	72.00	94
7	Methyl stearate	73.30	95
8	Oxiraneoctanoic acid. 3-octyl-. methyl ester. cis-	79.30	92
9	Oxiraneoctanoic acid. 3-octyl-. cis-	79.70	82
10	Eicosanoic acid. methyl ester	82.05	89
11	Octadecanoic acid. docosyl ester	101.30	88
12	Octadecanoic acid. octadecyl ester	114.00	88

Fonte: O autor.

Apêndice NN. Cromatograma de massas (CG-MS) para o biodiesel de canola desoxigenado.



Fonte: O autor.

Apêndice OO. Lista de compostos identificados no cromatograma de massas do biodiesel de canola desoxigenado.

Pico	Composto	Tempo de Retenção (min)	Similaridade (%)
1	Pentadecane	41.20	97
2	Heptadecane	47.15	97
3	Heneicosane	53.00	97
4	Octadecane	58.20	98
5	Nonadecane	63.30	98
6	Methyl stearate	73.30	97

Fonte: O autor.

**DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE
DOUTORADO**

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 22 de julho de 2024.

Assinatura do/a discente: _____

Programa: Pós-Graduação em Química (PPGQ/UnB)

Nome completo: Romulo Coriolano Dutra

Título do Trabalho: Aproveitamento de resíduos graxos e paralelos
por processos químicos e catalíticos verdes

Nível: () Mestrado (X) Doutorado

Orientador/a: Paulo Anselmo Ziani Suarez