

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO
DO ÓLEO DE GIRASSOL (*Helianthus annuus*) APLICANDO UM
DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)**

Aníger Teresa Costa Aranha Chaves

**João Pessoa/PB
2008**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO
DO ÓLEO DE GIRASSOL (*Helianthus annuus*) APLICANDO UM
DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)**

Aníger Teresa Costa Aranha Chaves

*Orientadores: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva
Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química, Área de Concentração Química Orgânica.

**João Pessoa/PB
2008**

C512a Chaves, Aníger Teresa Costa Aranha

Otimização do processo de produção de biodiesel etílico do óleo de girassol (*Helianthus annuus*) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) / Aníger Teresa Costa Aranha Chaves – João Pessoa, 2008.

63 p.: il.

Orientadores: Fernando Carvalho Silva,
Antônio Gouveia de Souza

Dissertação (mestrado) – UFPB/CCEN

1. Química orgânica. 2. Biodiesel etílico. 3.
Óleo de girassol. 4. Delineamento composto
central rotacional.

UFPB/BC

CDU: 547(043)

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO
DO ÓLEO DE GIRASSOL (*Helianthus annuus*) APLICANDO UM
DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)**

Aníger Teresa Costa Aranha Chaves

BANCA EXAMINADORA:



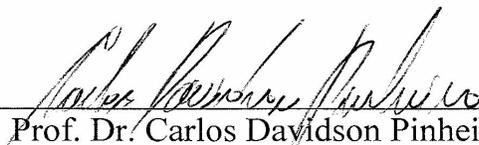
Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
2º. Orientador



Prof^{ta}. Dr^a. Maria da Conceição Silva Barreto
Examinadora



Prof. Dr. Carlos Davidson Pinheiro
Examinador

"O motor diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e poderá ajudar consideravelmente o desenvolvimento da agricultura nos países onde funcionar. Isto parece um sonho do futuro, mas eu posso prever com inteira convicção que esse modo de emprego do motor diesel pode, num tempo dado, adquirir uma grande importância".

Rudolph Diesel (Século XIX)

"O Senhor é o meu Pastor e nada me faltará..."

Salmo 23

DEDICATÓRIAS

Dedico a Deus, meu Pai misericordioso e a Nossa Senhora, minha Mãe e maior intercessora.

A meu esposo José Alberto e meus filhos Augusto e Renato, três amores da minha vida. Obrigado pelo incentivo, paciência, compreensão e companheirismo. Um privilégio poder estar com vocês todos os dias.

Aos meus pais Antonio e Regina, sogros Manoel e Dazinha, irmãos, cunhados e sobrinhos pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Jesus, o Mestre dos mestres nas horas mais difíceis e à nossa boa Mãe Maria pela intercessão em todos os momentos.

Ao meu esposo José Alberto, pela paciência, ajuda nas análises de infravermelho e na redação e digitação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza, por tornar possível a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva, pelo apoio, suporte e orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Adeilton Macieira, pelas valiosas sugestões.

Meu especial agradecimento ao meu amigo e companheiro de trabalho Jonas Reis, pelo seu apoio em todas as horas. Obrigada amigo!

À amiga e irmã Kiany Sirley, pelos conselhos, incentivo e ajuda direta no desenvolvimento deste trabalho. Salve Deus em Cristo Jesus!

À amiga Kátia Marques, pelo incentivo e ajuda. Fica aqui o meu reconhecimento e admiração por ser uma grande amiga.

A todos os colegas e amigos do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB: Jethânia, Vera, Fábio, Aparecida, Luzenir, Antônio Carlos, Sílvio, Janyeid, Jemmla, Hilton, Djavânia. Obrigada pela força!

A todos os companheiros de trabalho do Núcleo de Biodiesel: Hilton, Luzenir, Natividade (Naty), Karlene (Kaká), Ulisses, Antônio Carlos, Marcelle, Kiany, Jonas, Dariana, Jôse, Maia, Ângela, Djavânia, pela troca de idéias, apoio mútuo, amizade, pelo espírito de companheirismo e trabalho no laboratório.

À Central Analítica da UFMA, pelas análises cromatográficas e a todos que lá trabalham (Janyeid, Jemmla, Vivia, Raimunda).

Ao LAPQAP na pessoa do grande profissional Glene Henrique, pelas análises físico-químicas do biodiesel.

Aos amigos do 'Cantinho do Céu' pelas constantes orações e incentivo durante esta árdua caminhada. Obrigada Amélia, Luíza, Zé Reinaldo, Regina Polit, Regina Célia, Franklin, Fátima, Socorro, Lícia, Concita, Dorinha, Ilzinha, Luzanira, Clarice, Helena Pinto, Maria Luísa, Celinha,

Eliane, Maria Franco, Helena, Madalena, Carmen, Maia, Francisca, Edna, Margareth, Pe. Antônio, Pe. Ronilton, Pe. Aurélio.

Ao Marcos Pequeno, secretário de pós-graduação em química da UFPB, pelos favores prestados e pela agilidade em todos os documentos solicitados.

À minha cunhada Maria José, por conseguir a impressora para impressão deste trabalho.

Aos professores da Pós-Graduação em Química da UFMA, pelo agradável convívio.

À FAPEMA, pela ajuda de custo nos congressos que participei.

SUMÁRIO

	<i>p.</i>
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
CAPÍTULO I:	
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos.....	5
<i>1.1.1. Objetivo geral.....</i>	5
<i>1.1.2. Objetivos específicos.....</i>	5
CAPÍTULO II:	
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	7
2.1. Girassol.....	7
2.2. Constituintes de Óleos e Gorduras.....	11
2.3. Biodiesel.....	11
2.4. Processo de Produção de Biodiesel.....	15
2.5. Biodiesel de Girassol.....	19
2.6. Delineamento Composto Central (DCC).....	22
CAPÍTULO III:	
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
3.1. Equipamentos.....	26
3.2. Reagentes e Solventes.....	26
3.3. Planejamento Experimental.....	27

3.3.1. Efeito dos fatores	29
3.3.2. Análise de resíduos	30
3.3.3. Metodologia de superfície de resposta	31
3.4. Procedimento de Produção de Biodiesel Etílico de Girassol	31
3.4.1. Cálculo da massa molar média do óleo de girassol	32
3.4.2. Preparação das misturas biodiesel/diesel	32
3.5. Cálculo do Rendimento da Reação	33
3.6. Caracterização do Óleo e do Biodiesel de Girassol	33
3.6.1. Análises físico-químicas	33
3.6.2. Análise cromatográfica	34
3.6.3. Análise espectroscópica na região do infravermelho (IV)	35
CAPÍTULO IV:	
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. Caracterização do Óleo de Girassol	36
4.1.1. Composição química do óleo de girassol	36
4.1.2. Análise físico-química do óleo de girassol	37
4.1.3. Análise espectroscópica na região do IV do óleo de girassol	38
4.2. Produção do Biodiesel Etílico do Óleo de Girassol	39
4.3. Cálculo da Razão Molar	40
4.4. Planejamento Fatorial para Produção de Biodiesel Etílico de Girassol (BEG)	41
4.4.1. Rendimento em massa para o BEG	41
4.4.1.1. Efeito dos fatores	41
4.4.1.2. Análise de resíduos	44

4.4.1.3. Metodologia de superfície de resposta.....	46
4.4.2. Conversão em ésteres para o BEG.....	50
4.4.2.1. Efeito dos fatores.....	50
4.4.2.2. Análise de resíduos.....	51
4.4.2.3. Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).....	53
4.5. Caracterização do Biodiesel e das Misturas B5 e B10.....	56
4.5.1. Caracterizações físico-químicas.....	56
4.5.2. Análise espectroscópica na região do IV.....	57
4.5.3. Análise cromatográfica dos ésteres etílicos do óleo de girassol.....	58
CAPÍTULO V:	
5. CONCLUSÕES.....	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

LISTA DE FIGURAS

	<i>p.</i>
Figura 1.1. Potencial de expansão agrícola no Brasil.....	2
Figura 1.2. Estimativa da produção de biodiesel para consumo interno.....	3
Figura 1.3. Estimativa da produção total de biodiesel.....	4
Figura 1.4. Evolução da produção de biodiesel no mundo.....	5
Figura 2.1. Evolução da área cultivada com girassol no Brasil.....	10
Figura 2.2. Produção mundial das principais oleaginosas (% crescimento 2002/03 a 2006/07).....	10
Figura 2.3. Reação de transesterificação do óleo vegetal com álcool primário, produzindo ésteres alquílicos.....	16
Figura 2.4. Mecanismo básico da reação de transesterificação.....	17
Figura 2.5. Separação dos ésteres e glicerina após reação de transesterificação.....	18
Figura 2.6. Demonstração da lavagem e borbulhamento de ar da reação de transesterificação.....	19
Figura 2.7. Fluxograma do estudo da cadeia produtiva do óleo de girassol.....	20
Figura 2.8. Análise Univariada (a). Matriz com todas as combinações (b). Delineamento Composto Central Rotacional (c)	23
Figura 3.1. Planejamento estrela 2^3	28
Figura 3.2. Etapas de produção do biodiesel de girassol.....	32
Figura 4.1. Espectro na região do infravermelho do óleo de girassol.....	39
Figura 4.2. Gráfico de Pareto para o rendimento em massa do BEG.	44
Figura 4.3. Distribuição dos resíduos: valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para o rendimento em massa do BEG.....	46

Figura 4.4. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para o rendimento em massa de BEG, em função do óleo: etanol e KOH.....	47
Figura 4.5. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para o rendimento em massa de BEG, em função do tempo e óleo:etanol.....	48
Figura 4.6. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para o rendimento em massa de BEG, em função do tempo e KOH.....	49
Figura 4.7. Gráfico de Pareto para o teor de ésteres do BEG.....	51
Figura 4.8. Distribuição dos resíduos: valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para o teor de ésteres do BEG.....	52
Figura 4.9. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para o teor de ésteres de BEG, em função da razão óleo:etanol e KOH.....	54
Figura 4.10. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para o teor de ésteres de BEG, em função do tempo e razão óleo:etanol.....	55
Figura 4.11. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para o teor de ésteres de BEG, em função do tempo e KOH.	56
Figura 4.12. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de (a) B100; (b) B5; (c) B10; (d) B100, B5, B10 e óleo de girassol.....	58
Figura 4.13. Cromatograma do BEG.....	60

LISTA DE TABELAS

	<i>p.</i>
Tabela 2.1: Perfil de ácidos graxos do óleo de girassol.....	8
Tabela 2.2: Produtividade e teor de óleo de cultivares de girassol avaliados na Região Sul, safra 2005/06 e safrinha 2006.	8
Tabela 2.3: Produtividade e teor de óleo de cultivares de girassol avaliados em diferentes regiões do Norte e Nordeste, safra 2005/06 e safrinha 2006.....	9
Tabela 2.4: Produtividade e teor de óleo de cultivares de girassol avaliados em diferentes regiões do Centro-Oeste, safrinha 2006.....	9
Tabela 2.5: Especificação do biodiesel B100.....	13
Tabela 3.1: Planejamento fatorial 2^3 para BEG.....	28
Tabela 3.2: Propriedades e métodos para a especificação do óleo de girassol.....	34
Tabela 3.3: Algumas propriedades e métodos para a especificação do biodiesel e misturas.....	34
Tabela 4.1: Percentual de ácidos graxos no óleo de girassol.....	36
Tabela 4.2: Ensaio físico-químico do óleo de girassol.....	37
Tabela 4.3: Valores de absorção no infravermelho do óleo de girassol.....	39
Tabela 4.4: Matriz de planejamento fatorial 2^3 para BEG.....	42
Tabela 4.5: Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para o rendimento em massa de BEG.....	42
Tabela 4.6: Coeficientes de regressão para o rendimento em massa de BEG.....	44
Tabela 4.7: Análise de variância do modelo rendimento em massa de BEG.....	45
Tabela 4.8: Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondente para o teor de ésteres de BEG.....	50

Tabela 4.9: Coeficientes de regressão para o teor de ésteres de BEG.....	51
Tabela 4.10: Análise de variância do modelo teor de ésteres de BEG.....	52
Tabela 4.11: Análises físico-químicas do BEG e das misturas bio-diesel/diesel.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de Variância

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – American Society for Testing and Materials

BEG – Biodiesel Etílico de Girassol

Bxx – Biodiesel a xx (xx é a percentagem de biodiesel na mistura entre biodiesel e diesel).

CEN – Comité Européen de Normalisation

CG – Cromatografia Gasosa

DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

IV – Infravermelho

MSR – Metodologia de Superfície de Resposta

SMAOFD – Standard Methods of the Analysis of Oil, Fats and Derivates

RESUMO

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DO ÓLEO DE GIRASSOL (*Helianthus annuus*) APLICANDO UM DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)

Mestranda: Aníger Teresa Costa Aranha Chaves

Orientador: Fernando Carvalho Silva

Co-Orientador: Antônio Gouveia de Souza

O biodiesel é uma oportunidade estratégica e tecnológica para o Brasil e pode ser extraído de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. A espécie girassol (*Helianthus annuus*) possui um teor médio de óleo entre 48 a 52 % que, ao ser transformado em biodiesel, produz um combustível com uma série de vantagens ambientais em relação ao combustível fóssil. Neste estudo, fez-se a avaliação do processo de produção do biodiesel etílico a partir do óleo de girassol refinado, do comércio local, usando três variáveis (tempo de reação, teor de KOH, e razão óleo:etanol), empregando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) simétrico e de segunda ordem, constituído de um fatorial 2^3 , com 8 ensaios, 3 pontos centrais e 6 pontos axiais, totalizando 17 experimentos. Com base neste planejamento fatorial, superfícies com curvas de respostas e análise de variância foram realizadas para avaliação dos efeitos e a significância dos modelos das variáveis das respostas, rendimento em massa de biodiesel e teor de ésteres. Para a produção do BEG, ao nível de confiança de 95 % com $R^2 = 0,75437$ (75 %), o maior rendimento em massa foi alcançado com os fatores razão óleo:etanol entre 1:7; 1:10 e 1:10; 1:12, e com os tempos de 40 e 150 minutos, respectivamente, com rendimento observado de 90 %. Em função do teor de ésteres com relação ao coeficiente de determinação, a modelagem não se mostrou muito adequada, apresentando $R^2 = 0,66114$ (66 %). O maior valor de teor de ésteres registrado foi de 99,9 % utilizando um menor tempo e maior quantidade de catalisador. Das análises físico-químicas, pode-se observar que o BEG e suas misturas B5 e B10 encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

Palavras-chave: biodiesel, óleo de girassol, transesterificação, Delineamento Composto Central Rotacional.

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF THE BIODIESEL PRODUCTION OF ETHYL BIODIESEL FROM SUNFLOWER OIL (*Helianthus annuus*) UTILIZING CENTRAL ROTATABLE COMPOSITE DESIGN (CRCD)

Mestranda: Aníger Teresa Costa Aranha Chaves

Orientador: Antônio Gouveia de Souza

Co-Orientador: Fernando Carvalho Silva

Biodiesel is a strategic and technological opportunity to Brazil and may be obtained from renewable sources like vegetable oils and animal fats. The sunflower (*Helianthus annuus*) has an average amount of oil between 48-52 % that, converted in biodiesel, represents a fuel with a series of environmental advantages in relation to fossil fuel. In this study, it was made the evaluation of the production process of the ethyl biodiesel from sunflower oil refined, purchased from local trade, utilizing three variables (reaction time, KOH amount and oil:ethanol ratio) and using a Central Rotatable Composite Design (CRCD) symmetrical and of second order, constituted of a factorial 2^3 , with 8 tests, 3 central points, and 6 axial points, totalizing 17 experiments. In accord with this factorial planning, surfaces and curves of responses and variance analysis were evaluated to verify the effects and the significance of the models for the responses variables, biodiesel yield in mass and the esters content. For BEG production, at confidence level of 95 % with $R^2 = 0,754377$ (75 %), the greater biodiesel yield in mass was reached, with the factors oil:ethanol ratio between 1:7; 1:10 and 1:10; 1:12, and with the times of 40 and 150 minutes, respectively, with performance of 90 %. In function of the esters content, with relation to determination coefficient, the regression model do not presented good results, with $R^2 = 0,66114$ (66 %). The bigger value of the esters content recorded was of 99,9 %, utilizing low time and a greater catalyst amount. In relation to physical chemistry analysis, it was observed that the BEG results and its moistures (B5 and B10) are according to ANP limit values established.

Keywords: biodiesel, sunflower oil, transesterification, Central Rotatable Composite Design.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Atualmente muito se discute em nível mundial sobre a importância de se buscar novas rotas alternativas de energia. Nesse contexto, os óleos vegetais e as gorduras animais têm atraído atenção como fonte renovável em potencial para a produção de biodiesel como combustível alternativo, sendo este considerado um combustível biodegradável, não-tóxico, possuidor de baixa emissão de gases poluentes em relação ao diesel e capaz de proporcionar um novo comércio para o setor da agroindústria.

O Brasil já provocou uma verdadeira revolução energética ao construir uma cadeia em torno da conversão de cana-de-açúcar em etanol. Mais uma vez o país está diante da chance de repetir a façanha com o biodiesel, que é um programa audacioso, que combina modernização energética, sustentabilidade econômica e inclusão social.

O país tem em sua geografia grandes vantagens agronômicas, por se situar em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais, associada à disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, tornando-se um país com maior potencial para produção de energia renovável (MONTEIRO et al, 2005). O Brasil tem um potencial de cerca de 150 milhões de hectares, sendo 90 milhões referentes a novas fronteiras e outros 60 milhões referentes a terras de pastagem, que podem ser convertidas em exploração agrícola (IBGE, 2008).

O Brasil apresenta uma grande diversidade de opções de oleaginosas (Figura 1.1) para produção de biodiesel, tais como, palma, babaçu e dendê no Norte, soja, algodão, girassol e o amendoim no Sul, Sudeste e Centro-Oeste e a mamona, que além de ser a melhor opção do semi-árido nordestino, apresenta-se também como alternativa às demais regiões do país (FAGUNDES et al, 2004).



Figura 1.1. Potencial de expansão agrícola no Brasil. Fonte: (EMBRAPA, 2008).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estima que a atual produção brasileira de biodiesel seja da ordem de 840 milhões de litros anuais (BIODIESEL, 2008). Esse nível de produção constitui um grande desafio para o cumprimento das metas estabelecidas no âmbito do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). A política foi estabelecida por meio da lei nº 11097 de 13 de janeiro de 2005, que obriga a introdução de 2 % de biodiesel na matriz energética, fato já ocorrido no primeiro dia do ano de 2008. Segundo a ANP, o Brasil hoje tem 44 usinas autorizadas, 55 usinas em fase de aprovação e 80 estão em construção, fazendo um total de 179 usinas, sendo 10 no Norte, 33 no Nordeste, 64 no Centro-Oeste, 46 no Sudeste e 26 na região Sul do país (ANP, 2007).

A capacidade de produção gera uma grande expectativa de sucesso, pois nos cinco primeiros leilões realizados pela ANP, entre 23.11.2005 e 14.12.2007, os produtores de biodiesel venderam à Petrobras e à Refap 885 milhões de litros. No sexto e sétimo leilões, venderam mais 380 milhões de litro, somando 1,2 bilhões de litros de biodiesel. Em dezembro, as duas produtoras de óleo diesel vão comprar

mais 100 milhões de litros para fazer estoque, perfazendo um total de 1,3 bilhões de litros. Outros leilões serão feitos para garantir o abastecimento do segundo semestre (ANP, 2008).

O crescimento da capacidade produtiva instalada já permite discussões sobre a antecipação das datas previstas em lei para o aumento do percentual de biodiesel no diesel de 2 % para 5 % (SUAREZ, 2007). É um sinal de que o programa brasileiro será bem sucedido.

A perspectiva de expansão da produção de biodiesel no Brasil, com projeções para o período de 2005-2035 pode ser observada na Figura 1.2, que mostra que o Brasil poderá produzir, apenas para mercado interno, um volume aproximado de 50 bilhões de litros, sendo a maior parcela produzida por transesterificação (80 %) e o restante por craqueamento. Estima-se que a produção de biodiesel para os mercados interno e externo, no final do período, será equivalente, conforme a Figura 1.3. Entretanto, nos primeiros dez anos, o mercado interno absorverá a totalidade da produção (BIODIESEL, 2008).

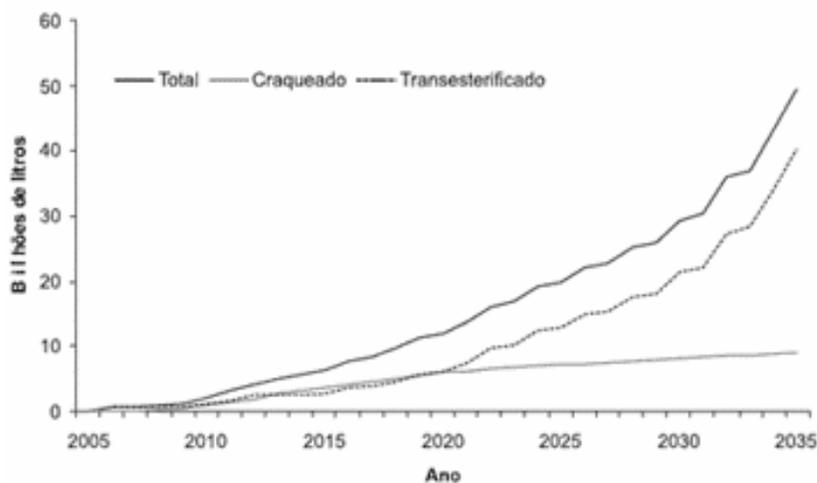


Figura 1.2. Estimativa da produção de biodiesel para consumo interno.

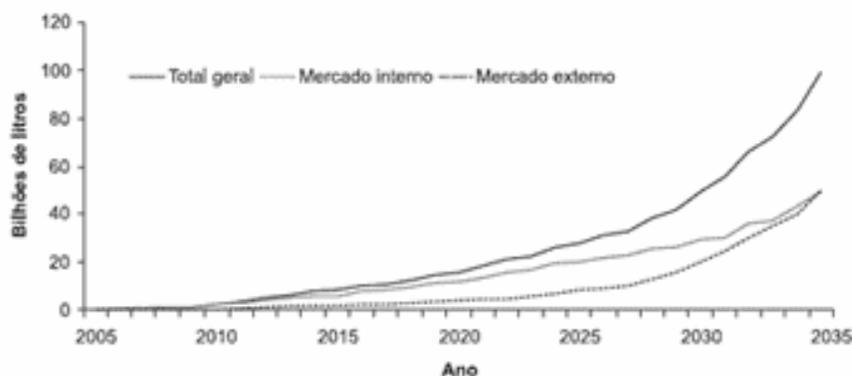


Figura 1.3. Estimativa da produção total de biodiesel.

O biodiesel é uma política energética moderna, pois é produzido a partir de fontes renováveis. Em vista disso, o biodiesel é usado com êxito em países como Alemanha, França, Itália, Malásia, Argentina e Estados Unidos. Há mais de dez anos, a Alemanha é o maior produtor e consumidor do mundo, responsável por 42 % da produção mundial, ou seja, cerca de 13 milhões de toneladas de biodiesel são distribuídos na forma pura (B100), isentos de aditivos, para toda a rede de abastecimento de combustíveis (BIODIESEL-BR, 2008).

Com a evolução da produção de biodiesel mundial, de acordo com a *American Biofuels Association*, as vendas de biodiesel podem alcançar 7.600 milhões de litros por ano ou substituir 8 % do consumo de diesel nas rodovias americanas. Essa estimativa pode ser observada na Figura 1.4 (BIODIESEL, 2008).

O uso do biodiesel pode atender a diferentes demandas do mercado nacional e internacional, contudo o biodiesel pode substituir o diesel de origem fóssil em qualquer das suas aplicações. No entanto, a inserção deste biocombustível na matriz energética de qualquer país, deverá ocorrer de forma gradual, para garantir a irreversibilidade do processo.

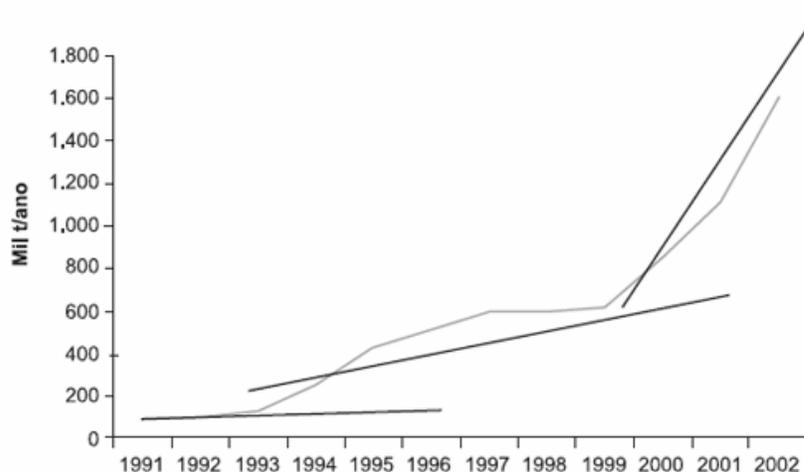


Figura 1.4. Evolução da produção de biodiesel no mundo.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

Avaliar as condições de reações do processo de produção de biodiesel etílico de girassol através da reação de transesterificação em meio básico, em escala de laboratório, aplicando o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) como ferramenta estatística.

1.1.2. Objetivos específicos

- a) Obter biodiesel de girassol através da reação de transesterificação;
- b) Avaliar as características físico-químicas do óleo de girassol, do BEG e das misturas, segundo as normas internacionais do "Standard Methods for the Analysis of oil, fats and derivatives" (SMAOFD) e "American Society for Testing and Materials" (ASTM);
- c) Utilizar a técnica de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) de segunda ordem com três fatores, três repetições no ponto central e seis pontos axiais, para o processo de produção do biodiesel etílico a partir do óleo de girassol, variando a quantidade de álcool etílico, catalisador (hidróxido de potássio) e tempo de reação. A partir desse planejamento, determinar qual dessas variáveis exerce maior influência sobre o rendimento em massa de biodiesel e teor de ésteres.

- d) Determinar as condições ideais do processo aplicando a metodologia de superfície de respostas e o ajuste dos modelos por análise de variância (ANOVA);
- e) Avaliar as qualidades do biodiesel etílico puro, de acordo com Regulamento Técnico nº 04/2004 e das misturas biodiesel/diesel, segundo o Regulamento Técnico nº 02/2006, ambos da ANP, empregando as normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

CAPÍTULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Girassol

Girassol (*Helianthus annuus*), nome botânico *Helianthus* do grego *Helios*, para sol e *annuus* para flor, é a mais pura tradução de uma flor que gira procurando o sol a todo instante. O girassol é uma flor que inspira muitos artistas, poetas, decoradores, inclusive foi a inspiração para Van Gogh pintar um dos quadros mais caros do mundo. Também é matéria-prima para a fabricação de um óleo muito apreciado no mundo inteiro.

O girassol é nativo da América do Norte, podendo ser encontrado desde as planícies do Canadá até a América do Sul (TAVARES et al, 2006). No Brasil, a região de maior produção é a Centro-Oeste, com destaque para os estados de Mato-Grosso e Goiás (BRASIL, 2006). Dentre as características do girassol, a planta apresenta caule ereto, geralmente não ramificado, apresenta altura entre 1,0 a 2,5 metros. Cada pé de girassol possui de 20 a 40 folhas, a sua inflorescência é do tipo capítulo, os seus grãos são chamados de aquênios, com número variando de 800 a 1700 por capítulo. O sistema é radicular pivotante bastante ramificado. O girassol apresenta ainda uma polinização cruzada e seus principais agentes polinizadores são os insetos, especialmente as abelhas (EMBRAPA, 2007).

A semente do girassol é botanicamente um fruto composto por pericarpo (casca) e semente propriamente dita (polpa). Os híbridos atualmente cultivados têm até 25 % de casca e 75 % ou mais de polpa. O rendimento de óleo do fruto por semente inteira é de 48-52 % (TAVARES et al, 2006).

A qualidade do óleo é determinada pela quantidade e qualidade dos ácidos graxos insaturados que os compõe. De acordo com a Tabela 2.1, pode-se verificar o perfil de ácidos graxos do óleo de girassol, com destaque para o ácido linoléico, rico em ômega-6.

Tabela 2.1: Perfil de ácidos graxos do óleo de girassol.

ÁCIDOS GRAXOS	TEOR PORCENTUAL (g/100 g)
Mirístico (C14:0)	0,1
Palmítico (C16:0)	5,8 – 6,6
Palmitoléico (C15:1)	0,1
Esteárico (C18:0)	3,8 – 5,2
Oléico (C18:1)	16,0 – 23,8
Linoléico (C18:2)	64,6 – 71,5
Linolênico (C18:3)	0,1 – 0,4
Arquítico (C20:0)	0,2 – 0,4
Gadoléico (C20:1)	0,1 – 0,3
Behêmico (C22:0)	0,6 – 0,8
Erúcico (C22:1)	–
Lignocérico (C24:0)	0,1
Ácido graxos saturados	11,6
Ácido graxos monoinsaturados	23,1
Ácidos graxos poliinsaturados	65,3

Fonte: EMBRAPA, 2007.

O óleo de girassol destaca-se por suas excelentes características físico-químicas, cuja produção da oleaginosa está entre as maiores culturas do mundo (CONAB, 2007), apresentando viabilidade técnico-ambiental para a produção de biocombustíveis (SOUZA e FERRARI, 2007).

O girassol é uma boa alternativa e se insere no mercado de óleos por apresentar ciclo rápido entre 90 e 140 dias e pode ser cultivado como safrinha (CAETANO, 2006).

As Tabelas 2.2, 2.3 e 2.4 apresentam a produtividade e teor de óleo de cultivares de girassol avaliadas nas Regiões Sul, Centro-Oeste, Norte e Nordeste na safra 2005/06 e safrinha 2006 (EMBRAPA, 2007).

Tabela 2.2: Produtividade e teor de óleo de cultivares de girassol avaliados na Região Sul, safra 2005/06 e safrinha 2006.

MUNICÍPIOS	PRODUTIVIDADE (kg/ha)			TEOR DE ÓLEO (%)		
	Mínima	Máxima	Média	Mínimo	Máximo	Média
Campo Mourão/PR	1333	2723	2081	34,9	43,9	40,0
Campo Mourão/PR	1053	2457	1889	41,7	57,1	47,7
Maringá/PR	1553	2914	2366	38,9	46,4	43,6
Londrina/PR	1384	2240	1818	39,2	49,9	44,5
Londrina/PR	1415	2449	1908	36,7	51,2	43,4
Três de Maio/RS	1270	2299	1833	41,2	49,9	45,2
Ijuí/RS	1018	2431	1730	39,6	47,2	43,3
Ijuí/RS	1051	2390	1803	38,3	49,1	41,6
Passo Fundo/RS	1101	2468	1956	37,2	48,8	43,2

Fonte: EMBRAPA, 2007.

Tabela 2.3: Produtividade e teor de óleo de cultivares de girassol avaliados em diferentes regiões do Norte e Nordeste, safra 2005/06 e safrinha 2006.

MUNICÍPIOS	PRODUTIVIDADE (kg/ha)			TEOR DE ÓLEO (%)		
	Mínima	Máxima	Média	Mínimo	Máximo	Média
Vilhena/RO	1839	2673	2268	40,5	50,5	46,6
Vilhena/RO	1623	2872	2390	39,2	50,3	46,5
Vilhena/RO	1249	2588	1955	39,0	51,5	44,5
Vilhena/RO	1681	2425	2126	38,0	52,7	45,6
Vilhena/RO	1839	2673	2268	40,5	50,5	46,6
Ipanguaçu/RN	1631	2493	2076	35,8	48,6	40,5
Teresina/PI	2525	3463	3037	36,2	51,0	43,9
Barreiras/BA	2159	3569	3033	42,3	53,6	47,6
Frei Paulo/SE	1678	3275	2769	-	-	-
Frei Paulo/SE	1540	3488	2556	-	-	-
Anapurus/MA	1413	1694	1532	-	-	-

Fonte: EMBRAPA, 2007.

Observa-se ainda a evolução da área cultivada de acordo com o gráfico mostrado na Figura 2.1 (EMBRAPA, 2007). O levantamento feito pela CONAB para a safra 2005/06 prevê uma área plantada com girassol acima de 100.000 hectares (BRASIL, 2006).

Tabela 2.4: Produtividade e teor de óleo de cultivares de girassol avaliados em diferentes regiões do Centro-Oeste, safrinha 2006.

MUNICÍPIOS	PRODUTIVIDADE (kg/ha)			TEOR DE ÓLEO (%)		
	Mínima	Máxima	Média	Mínimo	Máximo	Média
São José Q. Marcos/MT	1099	1855	1561	41,7	49,5	44,9
Campos N. Parecis/MT	1719	3156	2634	40,7	50,0	45,7
Campos N. Parecis/MT	1188	3500	2428	40,5	50,3	45,0
Canarana/MT	774	1439	1175	35,6	48,1	40,3
Sinop/MT	788	1911	1467	37,1	50,8	43,2
Cáceres/MT	611	2278	1469	38,1	45,7	43,8
Planaltina/DF	2720	4571	3696	40,5	51,8	46,6
Chapadão do Sul/MS	1082	1568	1407	36,7	45,3	41,0
Dourados/MS	1183	1809	1426	38,0	43,9	40,7
Dourados/MS	1024	1625	1460	38,5	51,2	42,1
Anápolis/GO	1119	3241	1799	-	-	-

Fonte: EMBRAPA, 2007.

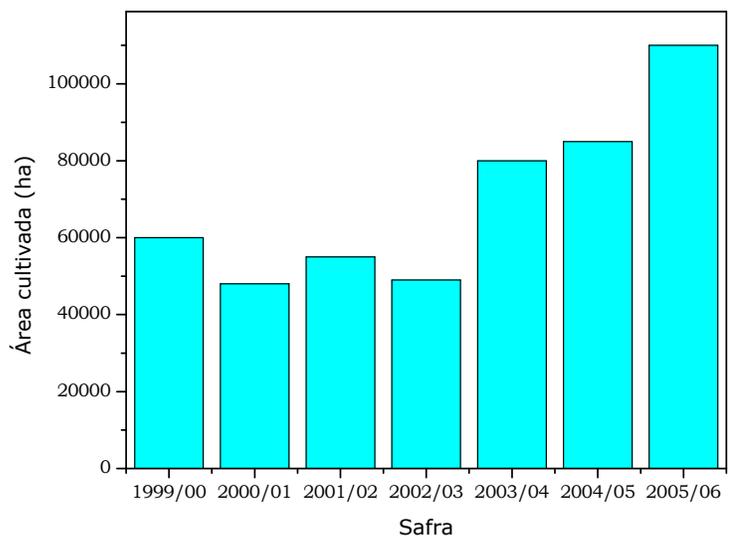


Figura 2.1. Evolução da área cultivada com girassol no Brasil.

O girassol, a nível mundial, teve uma crescente demanda de 33,3 % entre 2002/03 a 2006/07, como se observa no gráfico da Figura 2.2 em relação à produção das principais oleaginosas (milhões de toneladas) (EMBRAPA, 2007).

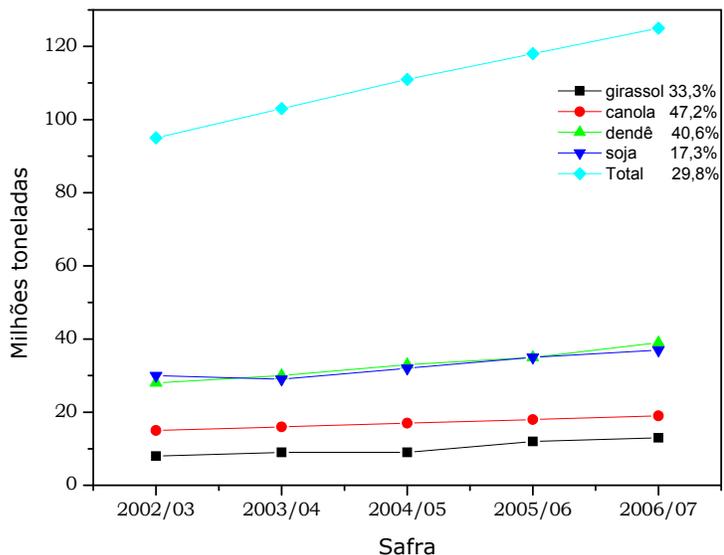


Figura 2.2. Produção mundial das principais oleaginosas (% crescimento 2002/03 a 2006/07).

As principais perspectivas futuras do girassol no Brasil se dão pela safra de verão, ocorrendo no Rio Grande do Sul (julho-agosto), no Paraná (agosto-outubro) e a safrinha com maior expansão (fevereiro-março) ocorrendo no sudoeste de Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, no Norte do Paraná e São Paulo, ainda Rio Grande do Sul e finalmente Roraima (maio-junho) (EMBRAPA, 2007).

2.2. Constituintes de Óleos e Gorduras

A primeira distinção entre um óleo e uma gordura é a sua aparência física. Os óleos são definidos como substâncias líquidas à temperatura ambiente, enquanto que as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas.

Os óleos são substâncias de origem vegetal e as gorduras de origem animal, sendo ambas insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. São formados, principalmente por triglicerídeos ou triacilglicerídeos, resultante da combinação entre três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol (MORRISON, 1973), (SYKES, 1969).

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos geralmente por ácidos carboxílicos de cadeia longa e que podem ser saturados ou insaturados (MARKLEY, 1960).

2.3. Biodiesel

“O biodiesel é um produto ainda jovem no Brasil, mas que amadurece com pressa” (CAETANO, 2006). É um combustível alternativo de queima limpa produzido de recursos renováveis e biodegradáveis, ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral e constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtido da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, etanol ou metanol, na presença de um catalisador. O processo gera dois produtos: biodiesel (mistura de ésteres) e glicerina, produto valorizado no mercado de sabões, indústria farmacêutica e cosmética (PARENTE, 2003).

No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, por intermédio da Lei 11097 de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira (BIODIESEL, 2007), definiu o biocombustível como sendo “combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcialmente ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. Já para o biodiesel, a definição na mesma lei é: “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. Quimicamente o biodiesel pode ser classificado como um combustível constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, provenientes de fontes renováveis como óleos vegetais ou gorduras animais, que podem ser utilizados diretamente em motores de ignição por compressão (motor do ciclo diesel) (NETO et al, 2000).

A determinação das características do biodiesel de girassol será feita mediante as especificações das normas descritas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais, *American Society for Testing and Materials – ASTM*, *International Organization for Standardization – ISO* e *Comité Européen de Normalisation – CEN*.

O percentual de ésteres segue-se o método da Norma Europeia – Projeto Norma Europeia (prEN) 14103, onde o valor mínimo para o teor de ésteres é de 96,5 %.

A Tabela 2.5 apresenta as especificações do biodiesel B100, segundo a resolução ANP nº 42, que serão exigidas para que esse produto seja aceito no mercado brasileiro.

Com relação ao aspecto técnico e ambiental, o biodiesel apresenta vantagens e desvantagens. As principais características vantajosas frente ao diesel mineral são:

Tabela 2.5: Especificação do biodiesel B100.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT	ASTM D	EN/ISSO
Massa específica a 20 °C	kg.m ⁻³	-	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² .s ⁻¹	-	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx.	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação total	mg.kg ⁻¹	-	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mínimo	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster	% massa	-	-	-	EN 14103
Destilação; 90 % vol. recuper., máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,10	-	4530 189	EN ISO 10370 -
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total	% massa	-	-	4294 5453	- EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx.	mg.kg ⁻¹	10	-	-	EN 14108, EN 14109
Cálcio + Magnésio, Fósforo	mg.kg ⁻¹ mg.kg ⁻¹	-	-	-	EN 14538 EN 14107
Corrosividade ao Cu, 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de cetano	-	-	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro, máx.	°C	-	14747	6371	-
Índice de Acidez, máx.	mg KOH.g ⁻¹	0,80	14448	664	-
	% massa	0,02	-	-	EN 14104
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	-	6584	-
	% massa	0,38	-	-	EN 14105, EN 14106
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584	-
	% massa	-	-	-	EN 14105
Monoglicerídeos	% massa	-	-	6584	-
	% massa	-	-	-	EN 14105
Diglicerídeos	% massa	-	-	6584	-
	% massa	-	-	-	EN 14105
Triglicerídeos	% massa	-	-	6584	-
	% massa	-	-	-	EN 14105
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110
Índice de Iodo	-	-	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação, 110 °C, min.	h	6	-	-	EN 14112

Fonte: ANP, 2004.

- a) O biodiesel é isento de enxofre e compostos aromáticos (WANG et al, 2000), proporcionando uma combustão mais limpa e sem a formação de SO₂ (gás que provoca a formação de chuva ácida) e de compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos).
- b) O biodiesel possui um maior ponto de fulgor (temperatura mínima na qual a mistura combustível-ar torna-se inflamável) em relação ao diesel mineral (FERNANDO e HANNA, 2001), o que significa que o

biodiesel não é inflamável nas condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, proporcionando uma maior segurança em sua utilização.

- c) A composição química homogênea e presença de oxigênio (teor médio em torno de 11 %) no biodiesel contribuem para uma combustão mais completa e eficiente em relação ao diesel mineral, o que implica numa diminuição nos principais resíduos – material particulado (66 %), hidrocarbonetos (45 %) e monóxido de carbono, CO (47 %) (TECBIO, 2007), (McCORMICK et al, 2001), (SCHUMACHER et al, 2001).
- d) O biodiesel possui um alto número de cetano (em torno de 56, ou seja, 18 % maior que o diesel mineral), com conseqüente elevado poder de auto-ignição e de combustão, aspecto que se reflete de modo especial na partida “à frio”, no ruído do motor e no gradiente de pressão nos motores diesel (NETO et al, 2000), (MIC, 1985).
- e) O biodiesel possui uma viscosidade apropriada para queima nos motores diesel, aspecto que se reflete no mecanismo de atomização do jato de combustível (sistema de injeção) no processo de combustão (FERNANDO e HANNA, 2001).
- f) O biodiesel é biodegradável, não tóxico e possui uma excelente capacidade lubrificante, proporcionando uma maior vida útil aos equipamentos dos motores diesel nas quais será empregado (NETO et al, 2000).
- g) Contribui para a geração de empregos no setor primário, que no Brasil, é de suma importância para o desenvolvimento social. Com isso, evita o êxodo do trabalhador do campo, reduzindo o inchaço das grandes cidades e favorecendo o ciclo da economia auto-sustentável, essencial para a autonomia do país.

Já as desvantagens do biodiesel contêm as seguintes características:

- a) Uma menor estabilidade oxidativa, decorrente das ligações insaturadas existentes nas cadeias carbônicas provenientes dos ácidos graxo, fato que pode comprometer a armazenagem e utilização do biocombustível,

porém pode ser superada pela utilização de aditivos que melhorem a conservação do biodiesel (TECBIO, 2007).

- b) Um maior ponto de névoa, ou seja, uma maior temperatura inicial de cristalização do óleo, propriedade que está relacionada à fluidez do óleo e implica negativamente no bom funcionamento do filtro de combustível, bem como do sistema de alimentação do motor quando o mesmo é acionado sob baixas temperaturas. Esse inconveniente pode ser amenizado realizando-se um pré-aquecimento do óleo (NETO et al, 2000) e alternativamente, pelo uso de aditivos e da mistura biodiesel/diesel mineral (TECBIO, 2007).
- c) A produção intensiva da matéria-prima de origem vegetal leva a um esgotamento das capacidades do solo, o que pode ocasionar a destruição da fauna e flora, aumentando, portanto o risco da erradicação de espécies e o possível aparecimento de novos parasitas, como o parasita causador da malária.
- d) O menor poder calorífico do biodiesel, ou seja, uma menor quantidade de energia por unidade de massa pelo biodiesel quando ele é queimado. Entretanto, essa desvantagem frente ao diesel mineral é bastante pequena na ordem de 5 % e como o biodiesel possui uma combustão mais completa, o consumo específico será equivalente ao do diesel mineral (TECBIO, 2007).

2.4. Processo de Produção de Biodiesel

Os óleos vegetais mais comuns se conseguem por extração química ou mecânica, a partir de sementes oleaginosas. Basicamente os óleos vegetais podem ser usados de quatro formas:

- a) *In natura*;
- b) Mistura óleo vegetal e óleo diesel;
- c) Processo de craqueamento catalítico fluído (CCF);
- d) Transesterificação.

Estudos utilizando óleos vegetais *in natura* (sem nenhuma modificação) em motores do ciclo diesel foram realizados e foi constatado

que ocorre maior desgaste do motor em relação ao diesel e biodiesel, e odor desagradável dos gases de exaustão, levando à recomendação contrária ao uso de óleos vegetais em motores diesel com injeção direta (ALMEIDA, 2001).

Estudos com misturas de óleos vegetais *in natura* em óleo diesel na proporção de 30 % para óleo vegetal para 70 % de diesel, realizados no Instituto de Pesquisa Tecnológica - IPT e a PETROBRÁS, obtiveram resultados pouco satisfatórios. Dentre os problemas observados, registrou-se a redução da eficiência do motor e o aumento do consumo, não obstante a redução das emissões (HOLANDA, 2004).

O Craqueamento Catalítico Fluido (CCF) é um processo muito complexo realizável em plantas industriais de porte de uma refinaria de hidrocarbonetos, equipada com unidade especial para este fim. O óleo vegetal, na presença de um catalisador específico, recebe um tratamento térmico entre 400 a 500 °C e se transforma em hidrocarbonetos de cadeias menores.

A transesterificação é um termo geral utilizado para designar uma reação química relevante em síntese orgânica, pela qual ocorre a troca de um grupamento alcoólico de um determinado éster por outro álcool (OTERA, 1993).

O biodiesel é obtido a partir da reação de transesterificação (que na realidade se constitui numa alcoólise) de um óleo vegetal na presença de álcoois primários, sendo que essa reação é promovida geralmente por um catalisador básico (ver Figura 2.3).

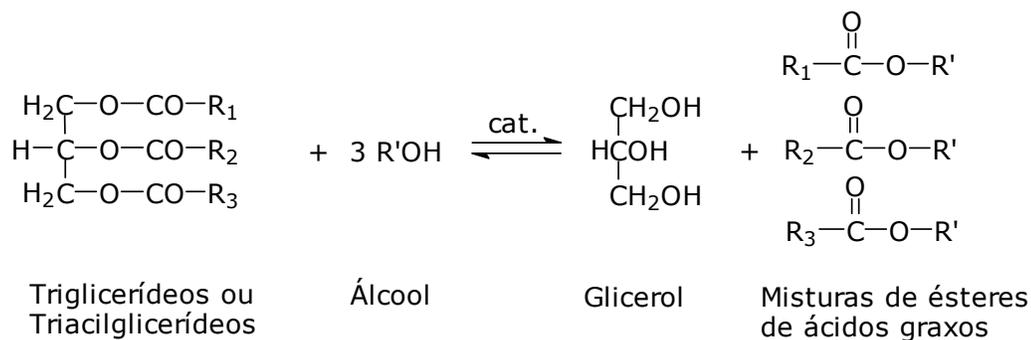


Figura 2.3. Reação de transesterificação do óleo vegetal com álcool primário, produzindo ésteres alquílicos.

Essa reação é uma seqüência de três etapas de reações reversíveis em que os diglicerídeos e os monoglicerídeos são os intermediários. Nesta reação são necessários três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo (VARGAS et al, 1998).

Na prática, é sempre utilizado um excesso de álcool de modo a aumentar o rendimento em ésteres (deslocar a reação para o lado dos produtos) e permitir a separação do glicerol formado. Na maioria dos casos é utilizado como catalisador KOH ou NaOH. (FERRARI et al, 2005).

Para o mecanismo da reação catalisada por base (veja Figura 2.4), primeiro o álcool reage com a base formando um alcóxido e deixando o catalisador em sua forma protonada (Equação 2.1). O ataque nucleofílico do alcóxido ocorre no grupo acila do triglicerídeo gerando um intermediário tetraédrico (Equação 2.2), do qual o éster e o alcóxido correspondente no diglicerídeo é formado (Equação 2.3). Este desprotona o catalisador e regenera a função alcóolica no diglicerídeo (Equação 2.4) o qual agora está apto para reagir com a segunda molécula do álcool, começando um outro ciclo catalítico.

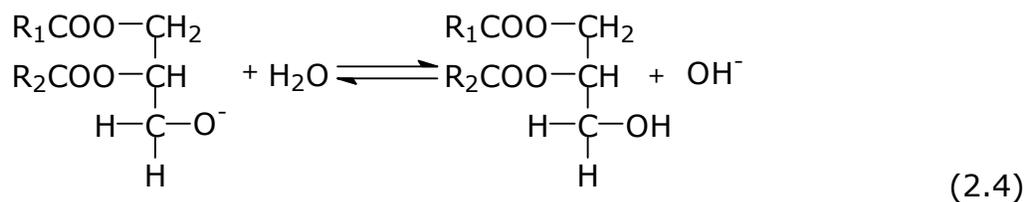
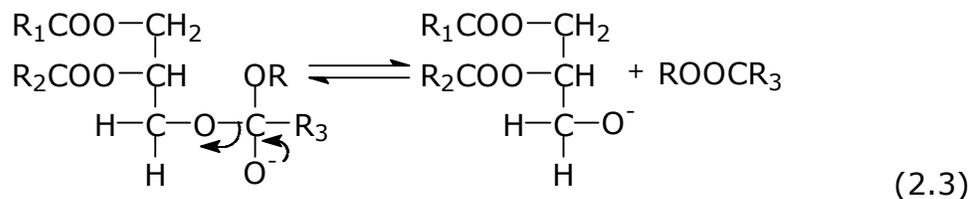
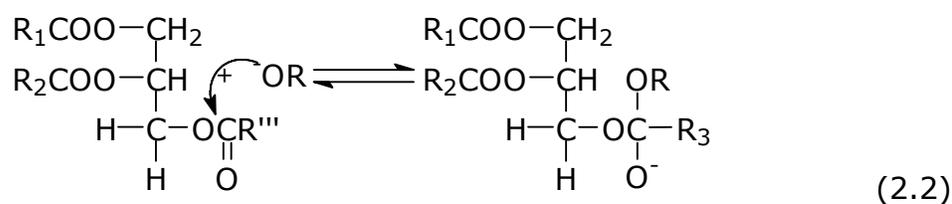
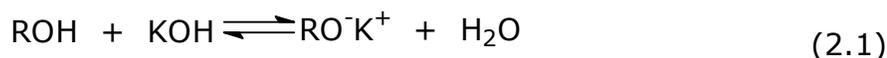


Figura 2.4. Mecanismo básico da reação de transesterificação.

Diglicerídeos e monoglicerídeos são produzidos pelo mesmo mecanismo para uma mistura de ésteres e glicerol (VARGAS et al, 1998).

O metanol e o etanol são os álcoois primários mais produzidos em escala industrial. A rota industrial metílica é um processo que utiliza menos equipamentos e tem uma maior polaridade, um menor consumo energético, sendo mais econômico e com maior produtividade se comparada nas mesmas condições à rota etílica (TECBIO, 2007). Como desvantagens, o metanol é um reagente de alta toxicidade e tradicionalmente obtido de fontes fósseis (WRIGHT et al, 1944).

A rota etílica apresenta desvantagens por possuir um carbono a mais na cadeia que o metanol, tornando os ésteres etílicos produzidos mais miscíveis na glicerina. Por esta razão, os ésteres etílicos elevariam o número de cetano otimizando a combustão nos motores diesel (TECBIO, 2005). Mas, as grandes vantagens do etanol para o Brasil de considerável importância são o fato de ser um produto oriundo da biomassa (cana-de-açúcar) e ainda ter como suporte os conhecimentos tecnológicos desenvolvidos desde a implantação do projeto pró-álcool.

Após a fase de transesterificação, obtém-se uma massa reacional final que é constituída por duas fases (ésteres sobrenadantes e glicerina), que são separáveis por centrifugação ou decantação, conforme podemos observar na Figura 2.5.



Figura 2.5. Separação dos ésteres e glicerina após reação de transesterificação.

A purificação dos ésteres ocorre pelo processo de lavagem e borbulhamento de ar, que deve seguir as especificações exigidas pela

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e esse processo é mostrado na Figura 2.6.



Figura 2.6. Demonstração da lavagem e borbulhamento de ar da reação de transesterificação.

O co-produto da reação de transesterificação, e que constitui rentabilidade no processo, é a glicerina, que tem aplicações importantes na produção de resinas alquílicas (um dos principais componentes encontrados nas formulações de lacas, tintas e vernizes), cosméticos e produtos farmacêuticos (SHISHIDO et al, 1998).

O biodiesel, para ser usado como combustível, deve apresentar algumas características técnicas que são consideradas imprescindíveis. Em primeiro lugar, a reação deve ser completa, acarretando a ausência total de ácidos graxos livres e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo glicerina, catalisador residual ou álcool excedente da reação.

2.5. Biodiesel de Girassol

Para a produção de biodiesel de girassol se evidencia uma vantagem, pois para a reação de transesterificação do óleo de girassol, não necessita de aquecimento e, conseqüentemente, gasto de energia, como se observa em outros óleos vegetais e suas respectivas reações (COSTA, 2006).

O estudo da cadeia produtiva do óleo de girassol, conforme Figura 2.7, se deu em 1980 pela Embrapa Soja, que coordena o Programa

Nacional de Pesquisa de Girassol (PNP – Girassol), gerando razoável volume de informações do sistema de produção do girassol. O girassol se insere no mercado de óleos fazendo relação alimento (óleo x torta) x agroenergia, onde indústrias, cooperativas, associações e agricultores querem produzir óleo comestível e, preferencialmente, seu biocombustível, favorecendo uma nova perspectiva de cultivo e renda para o agricultor.

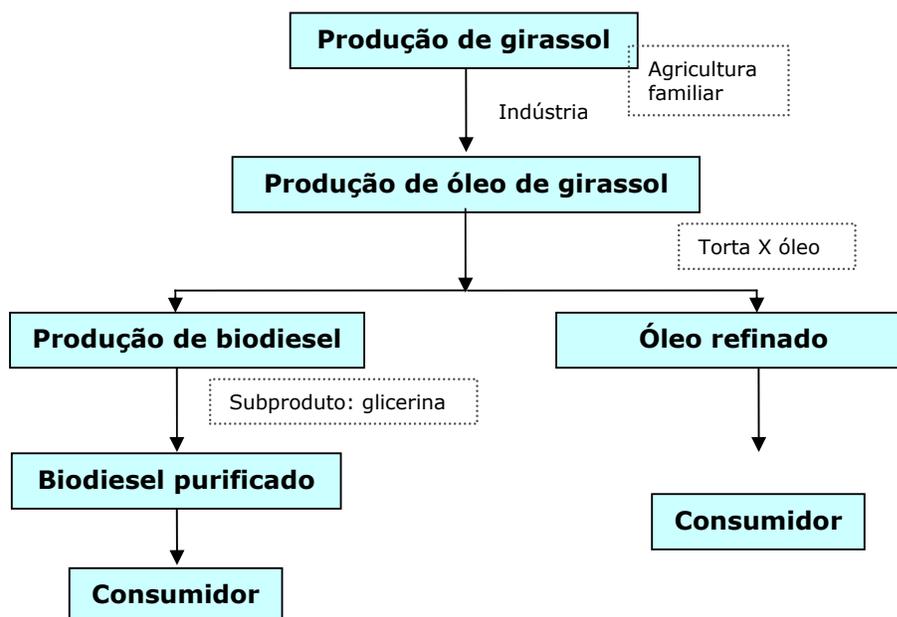


Figura 2.7. Fluxograma do estudo da cadeia produtiva do óleo de girassol. Fonte: EMBRAPA, 2007.

Estudos realizados por SOUZA e FERRARI (2007) produziram ésteres etílicos em um reator encamisado de 5 litros, no qual reagiu a 45 °C óleo refinado de girassol, etanol anidro e NaOH como catalisador. Parte do biodiesel separado por decantação, foi coletado e em seguida destilado, para separação do etanol e sequencialmente submetido a nova etapa de destilação para obtenção de biodiesel purificado e a outra parte foi neutralizada por sucessivas lavagens com solução 0,5 % de HCl. As análises físico-químicas foram conduzidas segundo a ANP (2005). Foi concluído que o biodiesel de girassol obtido pelo processo de destilação apresenta melhores características e maior pureza dos ésteres obtidos.

Quanto às demais características, o biodiesel destilado equipara-se ao biodiesel lavado.

Estudos visando uma otimização para o processo de transesterificação de óleo de girassol foram realizados por PIGHINELLI et al (2006), usando etanol anidro e NaOH como catalisador. Os ensaios para a otimização teve como suporte a metodologia de superfície de resposta (*Response Surface Methodology - RMS*) com planejamentos fatoriais, usando o programa computacional STATISTIC 6.0. Os estudos computacionais mostraram ser um modelo confiável devido os parâmetros obtidos. Os efeitos foram significativos a um nível de 90 % ($p \leq 0,10$). Foi feita também uma análise de variância com teste F para verificar se o F_{calc} era superior ao F_{tab} e o modelo apresentou regressão significativa ($F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$). O F_{calc} para a falta de ajuste foi inferior ao F_{tab} , garantindo assim que não há falta de ajuste do modelo.

ENCIMAR et al (2002) fizeram uso do planejamento experimental na transesterificação etílica do óleo de alcachofra, que tem composição química similar ao óleo de girassol, alcançando rendimento máximo de 94,5 % para a razão molar etanol/óleo de 12:1, 1 % de NaOH e 75 °C.

Estudo cinético do biodiesel de girassol e análises físico-químicas realizados por TAVARES et al (2006) indicaram uma boa qualidade para o biodiesel, apresentando baixo índice de acidez, baixos teores de umidade e de glicerina. Os perfis TG do biodiesel, nas razões de aquecimento de 10, 15 e 20 °C.min⁻¹, apresentaram características térmicas semelhantes.

Esses mesmos autores (TAVARES et al, 2006) obtiveram biodiesel a partir do óleo do girassol e foram determinadas as suas propriedades físico-químicas e realizado o estudo do comportamento térmico do biodiesel (B100) e suas misturas com o diesel mineral (B5, B10, B15, B20, B25 E B50), utilizando a termogravimetria. Pôde-se concluir que o biodiesel de girassol obtido apresentou resultados satisfatórios quanto às suas características físico-químicas, obedecendo às normas estabelecidas pela ANP; as curvas de TG das misturas apresentaram perfis semelhantes ao do biodiesel e diesel, havendo um

deslocamento do perfil à medida que a porcentagem do biodiesel aumentava; o biodiesel apresentou estabilidade térmica até 170 °C e apresentou energia de ativação aparente de 78 kJ.mol⁻¹ na razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ de acordo com o método de Coats-Redfer.

2.6. Delineamento Composto Central (DCC)

Delineamento de Experimentos (DOE) é o plano formal para a condução do experimento, ou seja, são testes conduzidos de forma planejada, onde os fatores (ou variáveis controladas) são alterados de modo a avaliar-se seu impacto sobre uma variável resposta.

Quando se necessita desenvolver ou melhorar um processo, o pesquisador precisa planejar um experimento para avaliar os efeitos que suas variáveis independentes têm sobre as respostas. (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Segundo HAALAND (1989), três caminhos para resolução de um problema experimental podem ser apresentados de forma esclarecedora. Para conduzir experimentos de duas ou três variáveis, por exemplo, as possibilidades são: Análise Univariada, Matriz com todas as combinações e Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

O primeiro caminho (Análise Univariada) (ver Figura 2.8 (a)) seria um procedimento experimental o "one-at-a-time", onde é avaliada uma das variáveis estudadas a diferentes condições e as demais são fixadas. Este caminho não é muito eficiente, pois não seria possível detectar os efeitos de interação entre as variáveis, tornando as condições limitadas a uma região.

O segundo caminho, referente à Figura 2.8 (b), se constitui na busca do resultado procurado através de uma matriz, onde todas as combinações são investigadas até obtenção de uma solução final. Este tem a vantagem de explorar todo o espaço experimental, e tem a desvantagem de necessitar de um número grande de medidas.

O terceiro caminho seria a resolução do problema através de um planejamento estatístico conhecido como Planejamento Experimental

Fatorial (Figura 2.8 (c)). A solução do projeto experimental pode ser feita usando um número menor de medidas e explorando todo o espaço experimental. Para o planejamento fatorial completo, é necessário a realização de dezessete ensaios, sendo oito ensaios fatoriais, representados pelos vértices do cubo mais seis ensaios nos pontos axiais para testar o modelo de segunda ordem e mais três ensaios repetitivos na condição central, podendo se calcular o erro experimental quando se toma o cuidado de repetir pelo menos três vezes a condição do ponto central, indispensável para avaliar a reprodutividade do processo. É possível ainda, elaborar um modelo matemático, que se validado estatisticamente, pode ser usado para obtenção da Superfície de Resposta e através desta análise determinar as condições otimizadas, conhecendo-se a significância estatística das respostas.

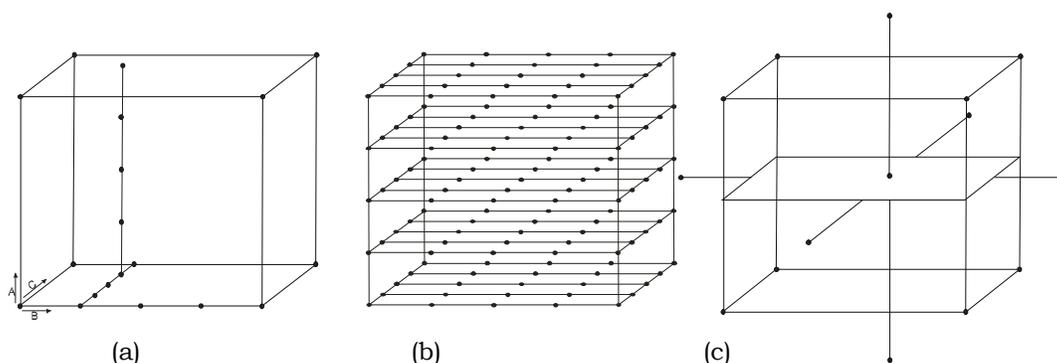


Figura 2.8. Análise Univariada (a). Matriz com todas as combinações (b). Delineamento Composto Central Rotacional (c).

O número de planejamentos experimentais fatoriais necessários depende principalmente do número de variáveis independentes a serem estudadas inicialmente. No caso de duas ou três variáveis independentes ou fatores, não devemos realizar um fatorial fracionado, sendo mais recomendado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) ou Planejamento Fatorial com Pontos Axiais ou ainda Planejamento Estrela [RODRIGUES & IEMMA, 2005].

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), do inglês "Response Surface Methodology" (RMS), é uma técnica de otimização

baseada em planejamentos fatoriais. A MSR é essencialmente um conjunto de técnicas estatísticas, compostas por planejamento e análise de experimentos, que procura relacionar respostas com os níveis de fatores quantitativos e suas interações (CUSTÓDIO, 2000).

Estudos feitos por MOURA et al (2006), para a obtenção das melhores condições operacionais para a produção de biodiesel etílico de óleo de peixe, foram realizados aplicando um modelo fatorial completo (2^3), com dois níveis (+1 e -1), seis pontos axiais ($-\alpha$ e $+\alpha$) e três pontos centrais, onde as variáveis independentes foram: teor de catalisador, quantidade de etanol e temperatura. Através da análise de variância (ANOVA) o modelo mostrou-se preditivo e significativo em nível de confiança de 95 %, sem falta de ajuste dentro da faixa avaliada. O coeficiente de determinação R^2 foi de 0,78 em função da variável dependente teor de ésteres, ou seja, 78 % das variações no rendimento em ésteres são explicadas pelo modelo ajustado. A partir das Superfícies de Respostas verifica-se que a variável concentração de Hidróxido de Sódio (NaOH) e a temperatura ($^{\circ}\text{C}$), dentro da faixa avaliada, não influenciaram a conversão de triacilgliceróis em ésteres. Entretanto, a concentração de etanol apresentou efeito positivo, com melhores resultados quando utilizada entre 35,5 e 44 % (v/m), em relação ao óleo. A temperatura, dentro da faixa avaliada (39 a 65,2 $^{\circ}\text{C}$), não apresentou influência significativa no rendimento em ésteres etílicos, permitindo a escolha da menor temperatura avaliada sem perdas na taxa de conversão em ésteres. A utilização de baixas temperaturas confere maior proteção oxidativa aos ácidos graxos poliinsaturados presentes no óleo de peixe.

PIGHINELLI (2007) realizou a otimização do processo de produção de biodiesel de girassol, para encontrar as condições ótimas de operação, através da MSR juntamente com o planejamento fatorial. E concluíram que essa metodologia é uma ferramenta adequada para a otimização do processo de produção de biodiesel de girassol. Para melhores rendimentos, a razão molar deve estar entre 17 e 22 e o catalisador deverá estar entre 0,8 e 0,4 % (m/m).

MOTHÉ et al (2005) produziram biodiesel metílico a partir de óleo de mamona, variando o tempo de reação, a quantidade de catalisador e a temperatura e a partir de um planejamento experimental estatístico, software Statistic™ 5.5, determinaram as variáveis que exercem maior influência sobre o rendimento da reação. Segundo o Gráfico de Pareto a quantidade de NaOH é a variável que mais interfere no rendimento, e isso ocorre de forma inversa (valor negativo do coeficiente), ou seja, quanto maior a quantidade de NaOH, menor é o rendimento. Os Gráficos de Superfície de Resposta, que permitem uma visualização tridimensional do efeito de duas variáveis sobre o rendimento, ilustraram que os valores de rendimento são maiores quando se usa menor quantidade de catalisador, maior tempo e maior temperatura de reação.

SILVA et al (2005) avaliaram a transesterificação do óleo de mamona com etanol na presença do catalisador hidróxido de sódio, como opção para a produção de biodiesel no Brasil, pois a mamona é bastante disponível no país. As variáveis estudadas foram temperatura, concentração de catalisador e razão óleo:álcool. Eles usaram a metodologia do planejamento fatorial e a análise de superfície de resposta para entender o comportamento da transesterificação do óleo de mamona. Entre os três parâmetros estudados, a temperatura não influenciou muito na reação, pois o óleo é solúvel em etanol em temperatura ambiente. A concentração do catalisador e a razão óleo:etanol aumenta a conversão de ésteres, porque eles tem influência positiva na resposta. A maior conversão em ésteres foi obtida a 30 °C, com elevada quantidade de catalisador (acima de 1,3 %, m/m) e baixa razão óleo:etanol (abaixo de 1:19), ou com baixa quantidade de catalisador (entre 0,8 e 1,2 %, m/m) e baixa razão óleo:etanol (acima de 1:19).

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Equipamentos

No processo de transesterificação, foi utilizado um agitador mecânico a 900 rpm RW20, IKA LABORTECHNIK; balança analítica Ficulab L-séries, LT - 320, max. 320 g; cromatógrafo a gás (CG) modelo VARIAN CP8200, injetor 1177 com divisão de fluxo e um detector Ionização em Chamas (DIC) e uma coluna capilar VARIAN (WCOT sílica fundida), fase estacionária 5 % fenil 95 % dimetilpolisiloxano com 30 metros de comprimento, 0,25 mm diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme; densímetro digital (Anton Paar DMA-4500); Capilar de rotina Cannon-Fenske, nº 100, 150 e 300; Ponto de Fulgor (Walter Herzog GmbH HFP 360); espectrômetro infravermelho MB-102 da Bomem sem transformada de Fourier; viscosímetro Hvb 438 (Walter Herzog GmbH); aparelho para determinação do teor de enxofre RX-350 S (Tanaka Scientific Limited).

3.2. Reagentes e Solventes

O óleo de girassol refinado foi obtido no comércio local. Os demais reagentes e solventes utilizados foram: hidróxido de potássio (85 %, Merck); etanol (P.A., pureza = 99,8 %, Merck); mistura padrão de ésteres metílicos (100 %, Chromatographie Service GmbH); ácido clorídrico (37 %, CQA); ácido acético glacial (99,7 %, CQA); amido solúvel (P.A., Isofar); ácido sulfúrico (95,0-98,0 %, Quimex); biftalato de potássio (99,5 %, Cromoline Química Fina); carbonato de cálcio (99,0 %, Merck); carbonato de lítio (98,5 %, Merck); clorofórmio (99,3 %, Quimex); dicromato de potássio (99,9 %, Merck); éter etílico (99,5 %, Proquimios); fenolftaleína (Reagen); hexano (98,5 %, Proquimios); hidróxido de sódio (97,0 %, Quimex); iodeto de potássio (99,5 %, Quimex); iodo ressublimado (99,8 %, Isofar); solução de Wijs (Merck);

tetracloroeto de carbono (99,9 %, Sigma); tiosulfato de sódio pentahidratado (99,5 %, Merck).

3.3. Planejamento Experimental

A escolha da melhor estratégia do planejamento experimental depende principalmente do número de variáveis independentes. Sobre o rendimento da reação de transesterificação do óleo de girassol, foi utilizado o planejamento estatístico Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e os resultados foram avaliados através da aplicação de Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e Análise de Resíduos. Seguiu-se as seguintes etapas para a otimização do processo de produção do biodiesel etílico de girassol (BEG):

- a) Através de um levantamento bibliográfico, foram selecionadas as variáveis que mais influenciam no processo de produção de biodiesel, tanto a partir do óleo de girassol como para as demais oleaginosas (MUKESH, 1993), (VARGAS, 1998), (SILVA, 2006), (SALDANHA, 2006), (RODRIGUES, 2005), (PIGHINELLI, 2006), (OLIVEIRA, 2004), (MOURA, 2006), (MOTHÉ, 2005), (MENEGHETTI, 2004);
- b) O método de Planejamento Experimental DCCR (HAALAND, 1989) foi escolhido para três variáveis. Ele consistiu em um planejamento fatorial 2^3 com oito ensaios ($2 \times 2 \times 2$), mais seis pontos axiais e três pontos centrais (PC), totalizando dezessete experimentos, para avaliar a influência dos fatores, no programa computacional STATISTICA 7.0, no qual as variáveis independentes foram: razão óleo:álcool, quantidade de KOH e tempo de reação;
- c) Os experimentos do item 3.4 foram realizados e para cada um foram adquiridas duas respostas, isto é, duas variáveis dependentes: o rendimento de biodiesel em massa, obtido por análise gravimétrica (item 3.5) e o rendimento em ésteres, por análise cromatográfica (item 3.6.2);
- d) Foram calculados os efeitos das variáveis com os respectivos erros, analisando estatisticamente a 95% de limite de confiança ($p < 0,05$);

- e) Foram realizadas Análise de Resíduos, que consiste: no Teste de Significância do ajuste do modelo, baseados na Análise de Variância (ANOVA), para verificar a qualidade desse ajuste; na determinação do Coeficiente de Determinação (R^2), que fornece uma medida da proporção da variação (através da Equação de Regressão); e no Teste F, que avalia se essa Análise de Regressão foi significativa ou não;
- f) Curvas de Contorno e Superfícies de Respostas foram geradas para definir as faixas ótimas operacionais de cada variável, para o processo BEG.

A Figura 3.1 ilustra o planejamento fatorial com cinco níveis, onde formam o modelo linear (L), os níveis -1 , $+1$ e 0 e o modelo quadrático (Q), os níveis $-1,68$, -1 , 0 , $+1$ e $+1,68$, que resulta em uma distribuição ortogonal.

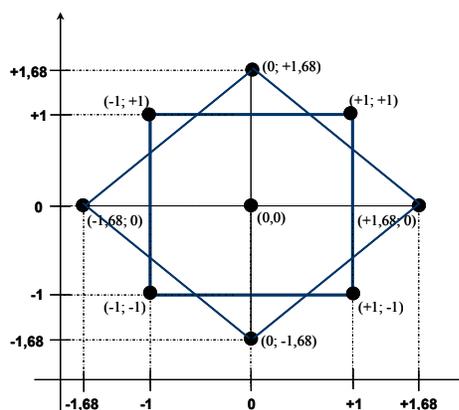


Figura 3.1. Planejamento estrela 2^3 .

Os valores das variáveis independentes selecionadas para cada processo seguem na Tabela 3.1. A massa do óleo de girassol, a agitação e a temperatura usada em cada experimento foram mantidas constante em 100 g, 1000 rpm e temperatura ambiente (aproximadamente 30 °C), respectivamente.

Tabela 3.1: Planejamento fatorial 2^3 para BEG.

Variáveis	Nível (-1,68)	Nível (-1)	PC (0)	Nível (+1)	Nível (+1,68)
Biodiesel etílico					

Razão molar óleo:EtOH	1:7,64	1:9	1:11	1:13	1:14,36
Teor de KOH (%)	0,7	1	1,5	2,0	2,3
Tempo de reação (min)	39,5	60	90	120	140,5

3.3.1. Efeito dos fatores

O efeito principal foi calculado como a média dos efeitos individuais e permitiu definir qual o efeito médio da variável examinada sobre as condições das demais, usando as variáveis codificadas (sinais (+) e (-)). Matematicamente o efeito principal pode ser representado pela Equação 3.1, em que o "y" corresponde à média dos efeitos individuais da medida, os sinais "(+)" e "(-)" correspondem ao nível alto e nível baixo e "n" corresponde ao número total de experimentos do planejamento (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

$$\text{Efeito principal} = \frac{2(\sum y_{+} - \sum y_{-})}{n} \quad (3.1)$$

A estimativa do efeito da interação das variáveis "x₁" e "x₂", por exemplo, foi fornecida pela média da diferença entre as médias do efeito da variável "x₁" em relação ao nível alto (+) e ao nível baixo (-) da variável "x₂", de acordo com a Equação 3.2.

$$(x_1, x_2) = \frac{2(\sum y_{++} - \sum y_{--}) - (\sum y_{+-} - \sum y_{-+})}{n} \quad (3.2)$$

Para a estimativa do desvio padrão dos ensaios experimentais (desvio padrão associado a uma observação), a partir dos pontos centrais, utilizou-se a Equação 3.3, em que n é o número de ensaios no ponto central utilizados para a estimulação do desvio padrão de cada ensaio, y_i são as respostas dos ensaios e \bar{y} é a média das respostas dos ensaios realizados no ponto central.

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N - 1}} \quad (3.3)$$

Cada efeito calculado é uma combinação linear de diferentes valores de respostas e as respostas dos ensaios experimentais são independentes, assim os valores dos desvios padrões dos efeitos foram

calculados pela Equação 3.4, onde a_i são constantes da combinação linear e σ_i são desvios padrões de cada ensaio:

$$\sigma = \sqrt{\sum_i a_i^2 \sigma_i^2} \quad (3.4)$$

3.3.2. Análise de resíduos

Para cada combinação de níveis na matriz de planejamento para o BEG também foram analisadas quanto à regressão para obter os coeficientes para cada um dos parâmetros, e as estimativas dos coeficientes com níveis mais alto que 95 % ($p < 0,05$) foram incluídos no modelo (SARAMAGO e SILVA, 2005).

Dessa forma, usou-se para esses cálculos a Equação 3.5, na qual o θ é o coeficiente de regressão do modelo, t é o grau de liberdade a 95 % e $EP(\hat{\theta})$ é o erro padrão.

$$IC(\theta)_{95\%} = \theta \pm [t \times EP(\hat{\theta})] \quad (3.5)$$

Os testes foram baseados na Análise de Variância (ANOVA), que são úteis para aferir a qualidade da aproximação gerada a partir de um conjunto de dados e requerem a obtenção de alguns parâmetros estatísticos, como a média e as somas dos quadrados dos desvios.

Para facilitar o entendimento da ANOVA, é necessário interpretar o significado de cada soma quadrática: Soma Quadrática da Regressão (SQ_R) representa a soma dos desvios das previsões feitas pelo modelo, em relação à média global; Soma Quadrática Residual (SQ_r) representa a soma das diferenças entre os valores observados e os valores previstos; Soma Quadrática Total (SQ_T) representa a soma dos desvios dos valores observados, em relação à média global.

Num modelo bem ajustado, a Soma Quadrática Residual (SQ_r) deve ser pequena de forma que os valores observados e os valores previstos sejam próximos. Através da equação $SQ_T = SQ_R + SQ_r$, nota-se que isso equivale dizer que a SQ_T deve ser aproximadamente igual a SQ_R . A Soma Quadrática Residual pode ser dividida em duas parcelas, assim: $SQ_r = SQ_{EP} + SQ_{FA}$, onde a Soma Quadrática devido ao erro puro (SQ_{EP})

nos dará uma medida do erro aleatório, ou seja, do erro inerente aos nossos experimentos, não tendo nada a ver com o modelo ajustado; e a Soma Quadrática devida a falta de ajuste (SQ_{FA}) fornece uma medida da falta de ajuste do modelo.

3.3.3. Metodologia de superfície de resposta

A superfície de resposta foi estimada pela Equação 3.6, em que x_1 , x_2 e x_3 são as variáveis referentes aos fatores β_0 (ponto de interseção), β_1, β_2 e β_3 (referentes aos efeitos lineares), β_{11}, β_{22} e β_{33} (referentes aos efeitos quadráticos) e β_{12}, β_{13} e β_{23} (referentes aos efeitos de interação duas a duas) são os coeficientes de regressão obtidos pelo método de mínimos quadrados; e ε_i ($i = 1, 2, \dots$) é o erro experimental correspondente a y_i .

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \varepsilon_i \quad (3.6)$$

3.4. Procedimento de Produção de Biodiesel Etílico de Girassol

O processo de produção do BEG, para os 17 ensaios de acordo com o planejamento experimental consiste, em geral, nas seguintes etapas: secar o óleo em estufa a 90 °C durante cinco horas; preparar o catalisador com a mistura do hidróxido de potássio com o álcool etílico, em seguida adicioná-lo ao óleo e manter sob agitação até a separação dos ésteres da glicerina (Figura 3.2(a)); destilar o álcool em excesso; transferir para um funil de separação, adicionar uma pequena quantidade de glicerina pura para facilitar a separação das fases biodiesel/glicerina e deixar em repouso por doze horas (Figura 3.2(b)); separar a glicerina do biodiesel (Figura 3.2(c)); adicionar solução de HCl 1 % e iniciar o processo de borbulhamento de ar (Figura 3.2(d)); cessar o borbulhamento e deixar em repouso por até 20 minutos (Figura 3.2(e)) e repetir o mesmo procedimento com água destilada até que o pH da água de lavagem atinja o valor de 7,0, próximo ao da água destilada (Figura 3.2(f)); secar o biodiesel purificado na estufa a 110 °C por cinco horas.

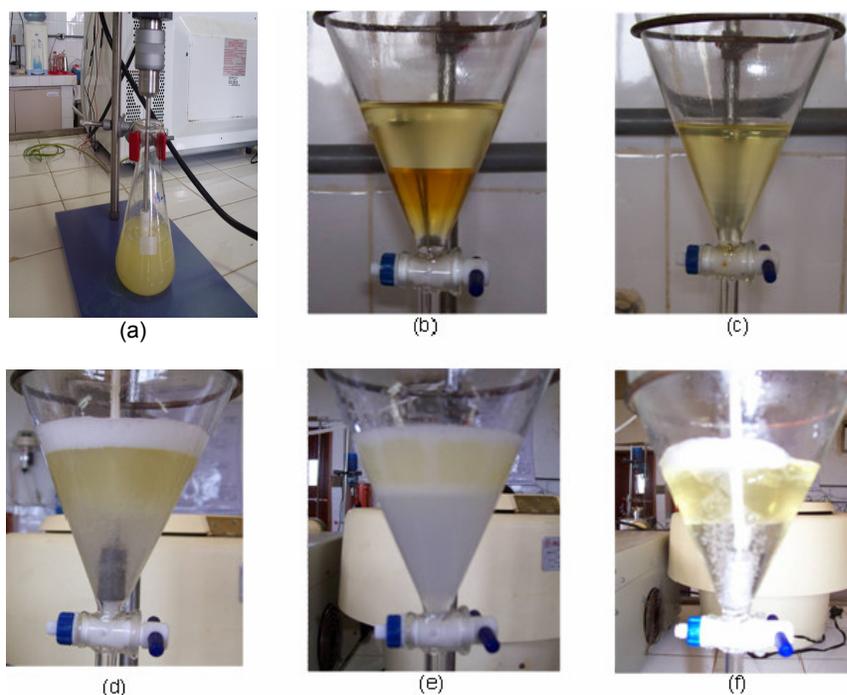


Figura 3.2. Etapas de produção do biodiesel de girassol.

3.4.1. Cálculo da massa molar média do óleo de girassol

A massa molar média do óleo foi calculada por intermédio da Equação 3.7, que consiste no somatório do % molar de cada ácido graxo que o compõem, multiplicado pela sua massa molar e por três, e dividido pelo somatório da % molar dos ácidos graxo.

$$MM_{oleo} = \frac{\sum (\%_{molar\ do\ ac.\ graxo} \times MM_{ac.\ graxo})}{\sum (\%_{molar\ do\ ac.\ graxo})} \times 3 + 38,04 \quad (3.7)$$

onde o MM_{oleo} representa a Massa Molar média do óleo vegetal ($g \cdot mol^{-1}$); $MM_{ácido\ graxo}$ é a Massa Molar do ácido graxo; $\%_{molar\ do\ ac.\ graxo}$ é o Percentual molar do ácido graxo e 38,04 é a diferença entre a massa molecular da glicerina e as três moléculas de água que substituem a glicerina.

3.4.2. Preparação das misturas biodiesel/diesel

As misturas de biodiesel/diesel foram preparadas com frações volumétricas de 5 e 10 % de biodiesel. Os volumes de biodiesel

necessários para preparação de 100 mL da amostra B5, por exemplo, corresponde a uma mistura composta por 5 mL de biodiesel puro mais 95 mL de diesel B puro.

3.5. Cálculo do Rendimento da Reação

O biodiesel, obtido em cada ensaio do planejamento fatorial, foi produzido através da reação de transesterificação, ou alcoólise, de óleos triglicéridicos por álcool mono-hidroxilado (etanol). Tal processo foi composto por três reações consecutivas e reversíveis, nas quais foram formados ésteres, glicerina e diglicérideos e monoglicérideos como intermediário. Sua estequiometria requer 1 mol de triglicérideos para 3 mols de álcool, mas devido ao fato desta reação ser reversível, um excesso de álcool se fez necessário para promover um aumento no rendimento da produção dos ésteres alquílicos. Assim, os triglicérideos que compõem os óleos vegetais foram transformados em monoésteres (SAAD, 2006).

O rendimento de Biodiesel em massa (%R) foi definido como o valor que expressa a massa do biodiesel purificado (m_{biod}) vezes a Massa Molar média do óleo de girassol ($MM_{\text{óleo}}$) em relação à Massa Molar média do Biodiesel (MM_{biod}) vezes a massa do óleo ($m_{\text{óleo}}$), como é demonstrado na Equação 3.8.

$$\%R = \frac{m_{\text{biod}} \times MM_{\text{óleo}}}{m_{\text{óleo}} \times MM_{\text{biod}}} \times 100 \quad (3.8)$$

O rendimento em ésteres (E), ou seja, o teor de ésteres é definido como a soma do percentual de todos os ésteres etílicos obtidos por análise cromatográfica.

3.6. Caracterização do Óleo e do Biodiesel de Girassol

3.6.1. Análises físico-químicas

As análises do óleo de girassol seguiram as normas internacionais do Standard Methods for the Analysis of oils, fats and

derivatives (SMAOFD), American Oil Chemists Society Official and Tentative Methods (AOCS) e American Society for Testing and Materials (ASTM). Os métodos para a especificação da matéria-prima encontram-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Propriedades e métodos para a especificação do óleo de girassol.

Propriedades	Métodos
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹ óleo)	SMAOFD 2.201
Índice de saponificação (mg KOH.g ⁻¹ óleo)	SMAOFD 2.202
Percentual dos ácidos graxos	SMAOFD 2.301
Índice de peróxido (%)	SMAOFD 2.501
Índice de iodo (cg iodo.g ⁻¹)	AOCS 1-25
Umidade e matéria volátil (%)	SMAOFD 2.602
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	ASTM D 445
Densidade a 20 °C (kg.m ⁻³)	ASTM D 4052

As amostras de biodiesel etílico de girassol (B100) e as suas respectivas misturas ao óleo diesel (B5, B10) foram analisadas seguindo normas internacionais ASTM, Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e "Comité Européen de Normalisation" (CEN), segundo o Regulamento Técnico da ANP nº 04/2004 para biodiesel puro e Regulamento Técnico nº 02/2006 para misturas biodiesel/diesel. Os métodos para a especificação dos produtos são mostrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Algumas propriedades e métodos para a especificação do biodiesel e misturas.

Propriedades	Métodos
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	ASTM D 445
Massa específica a 20 °C (kg.m ⁻³)	ASTM D 4052
Ponto de Fulgor (°C)	ASTM D 93
Enxofre Total (% massa), máx.	ASTM D 4294

3.6.2. Análise cromatográfica

Foi utilizado um cromatógrafo a gás, modelo VARIAN CP-3800, acoplado a um detector de ionização em chama (CG-DIC), para quantificação, da conversão em ésteres na reação de transesterificação, das amostras de biodiesel etílico de óleo de girassol, equipado com um injetor de divisão de fluxo (1:50) e uma coluna capilar de sílica fundida

VARIAN (5 % fenil e 95 % dimetilpolisiloxano) com dimensões de 30 m x 0,25 mm d.i. e 0,25 µm de espessura do filme e as seguintes condições cromatográficas: 1,0 µL de volume de amostra injetada; hélio com 99,95 % de pureza, como gás de arraste; 1,2 mL.min⁻¹ de fluxo da coluna; 300 °C de temperatura no detector; 290 °C de temperatura no injetor; programação de temperatura no forno de 150 °C por 1 min, de 150 a 240 °C com 10 °C.min⁻¹ e 240 °C por 2 min, de 240 a 300 °C com 15 °C.min⁻¹ e 300 °C por 5 min. Inicialmente injetou-se um padrão de mistura de ésteres metílicos utilizando o mesmo método, para a identificação dos picos no cromatograma de cada amostra de biodiesel.

Para a determinação da composição do percentual de ácidos graxos do óleo de girassol, foi utilizado um método que consiste em preparar ésteres metílicos de ácidos graxos, a partir do óleo e depois analisados no CG-DIC utilizando as mesmas condições anteriores (SMAOFD, 1987). O percentual de ácidos graxos é obtido pela Equação 3.9, que converte o teor de ésteres em teor de ácidos graxos.

$$\%AcidosGraxos = \frac{MM_{ac.graxo}}{MM_{éster}} \times Éster(\%) \quad (3.9)$$

Em que %Ácidos Graxos indica o percentual do ácido graxo, o $MM_{ac.graxo}$ é a massa molar do ácido graxo e o $MM_{éster}$ é a massa molar do respectivo éster; e Éster(%) é o percentual do éster.

3.6.3. Análise espectroscópica na região do infravermelho

As amostras de BEG foram avaliadas por espectroscopia de IV para confirmação da conversão dos ácidos graxos em ésteres obtidos pelo CG-DIC.

A análise consistiu em adicionar a amostra de óleo ou biodiesel sobre uma pastilha de Brometo de Potássio (KBr), atravessar um raio monocromático de luz infravermelha pela amostra, e registrar a quantidade de energia absorvida. Repetiu-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse, nesse caso na faixa de 4000-400 cm⁻¹.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do Óleo de Girassol

4.1.1. Composição química do óleo de girassol

O óleo de girassol foi submetido a uma metanólise em meio alcalino e os ésteres obtidos foram analisado por cromatografia gasosa.

A Tabela 4.1 apresenta o teor de ácidos graxos presentes no óleo. Os valores obtidos da composição química, em termos de ácidos graxos do óleo de girassol, estão de acordo com os dados da literatura para a composição média do óleo de girassol (KNOTHE, 2002), (RODRIGUES, 2002).

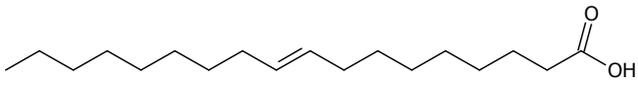
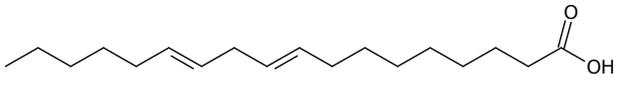
Tabela 4.1: Percentual de ácidos graxos no óleo de girassol.

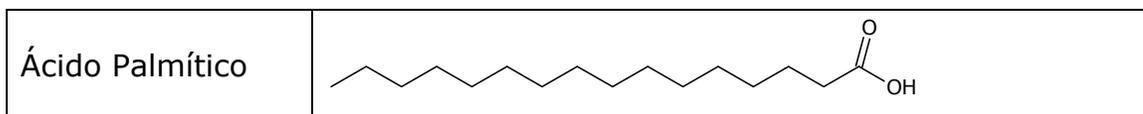
Ácidos Graxos			Massa Molar	%
Simbologia	Nome IUPAC	Nome Trivial		
C 08:0	Ác. Octanóico	Ác. Caprílico	144	1,59
C 10:0	Ác. Decanóico	Ác. Cáprico	172	1,01
C 12:0	Ác. Dodecanóico	Ác. Láurico	200	0,50
C 14:0	Ác. Tetradecanóico	Ác. Mirístico	228	0,336
C 16:0	Ác. Hexadecanóico	Ác. Palmítico	256	11,50
C 18:1	Ác. 9-octadecenóico	Ác. Oléico	282	55,02
C 18:2	Ác. 9,12-octadecadienóico	Ác. Linoléico	280	7,67
C 18:3	Ác. Octadecatrienóico	Ác. Linolênico	278	0,97

A massa molar média do óleo foi calculada de acordo com a Equação 3.7, obtendo-se o seguinte resultado:

$$MM_{Girassol} = 861,22 \text{ g.mol}^{-1}$$

Observou-se ainda que a composição química do óleo de girassol é baseada principalmente nos seguintes ácidos graxos:

Ácido Oléico	
Ácido Linoléico	



As estruturas moleculares dos ésteres alquílicos variam segundo as características estruturais dos ácidos graxos dos óleos vegetais precursores do biodiesel. O tamanho e o número de insaturações da cadeia carbônica são fatores determinantes de algumas propriedades do biodiesel. Como exemplo, observa-se que a elevação do número de cetano, do calor de combustão (medida do conteúdo energético) e dos pontos de fusão e de ebulição do combustível são reflexos do aumento no comprimento da cadeia dos ésteres. Já o aumento no número de insaturações ocasiona uma diminuição da estabilidade oxidativa, além de diminuir também os valores do calor de combustão, do número de cetano e dos pontos de fusão e ebulição. Mas, por outro lado, uma cadeia mais insaturada eleva a fluidez (parâmetro relacionado com a viscosidade e a cristalização) do combustível (NETO et al, 2000), (LIN, 1991), (ALBUQUERQUE, 2006).

4.1.2. Análise físico-química do óleo de girassol

Realizou-se a caracterização físico-química do óleo de girassol para determinar a sua qualidade, para tanto foram determinados a umidade, índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação, viscosidade cinemática, massa específica e índice de iodo. Embora não exista uma especificação oficial para os óleos vegetais, de acordo com a literatura, constatou-se que as mesmas estão adequadas para produção do biodiesel. A Tabela 4.2 apresenta os resultados das análises físico-químicas do óleo de girassol expressos em termos da média de três ensaios.

Tabela 4.2: Ensaios físico-químicos do óleo de girassol.

Parâmetros	Óleo de girassol	Ref. (PIGHINELLI, 2006)
Teor de umidade (%)	0,06	0,04
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹ óleo)	0,06	0,3
Índice de peróxido (%)	8,06	1,80
Índice de iodo (cg I ₂ .g ⁻¹)	123,64	148,00
Índice de Saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	90,34	186,00

Viscosidade Cinemática ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	33,203	-
Massa específica a 20 °C ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)	0,92	0,92

A reação de transesterificação é diretamente influenciada pela qualidade do óleo, ou seja, o ideal é que o óleo apresente índice de acidez inferior a 2,0 mg KOH.g⁻¹ de óleo e teor de umidade inferior a 5 %, pois a reação é prejudicada quando a umidade ultrapassa o valor permitido (CANAKCI, 2001). Observou-se que o índice de acidez e teor de umidade apresentaram valores iguais.

O óleo de girassol apresentou índice de peróxido em torno de 8,06 %, indicando um estado de oxidação de óleos e gorduras dentro do limite esperado, pois segundo MALACRIDA (2003), os óleos não devem ultrapassar 10 meq.1000 g⁻¹ de óleo.

A viscosidade cinemática apresentou um valor de 33,20 mm².s⁻¹, correspondendo ao parâmetro permitido pela ANP. De acordo com MORETTO (1998), a viscosidade aumenta com o comprimento das cadeias carbônicas dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação.

O índice de saponificação (I.S.) encontrado para o óleo de girassol foi baixo (90,34 mg KOH.g⁻¹), mostrando que o óleo possui baixo teor em matéria saponificável, em comparação a outros óleos vegetais, como o óleo de soja, milho e andiroba que apresentam I.S. 177,8, 179,8 e 193,84 mg KOH.g⁻¹ respectivamente (SILVA, 2005).

O índice de iodo do óleo de girassol (123,64 cg I.g⁻¹) concorda com os dados da composição química do mesmo, possuindo um maior teor em ésteres insaturados (McCORNICK et al, 2001).

4.1.3. Análise espectroscópica na região do IV do óleo de girassol

A Figura 4.1 ilustra o espectro infravermelho do óleo de girassol e apresentam bandas de absorção características aos grupos funcionais (SILVERSTAIN et al, 2002). Para efeito de identificação, a Tabela 4.3 apresenta os valores das bandas de absorção obtidas a partir do espectro

mostrado na Figura 4.1, relacionados aos respectivos grupos funcionais característicos desse óleo.

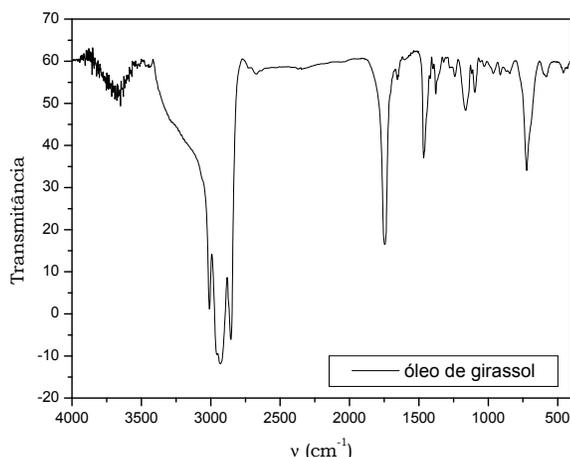


Figura 4.1. Espectro na região do infravermelho do óleo de girassol.

Tabela 4.3: Valores de absorção no infravermelho do óleo de girassol.

Banda (cm ⁻¹)	Intensidade	Atribuição
2929	Muito forte	v _{as} CH ₂
2850	Muito forte	v _s CH ₂
1740	Forte	v _{as} C=O
1461	Média	δ _s CH ₂
1375	Média	δ _s CH ₃
1265	Fraca	v _{as} C-O
725	Média	ρ CH ₂

As bandas que aparecem em 2929 e 2850 cm⁻¹ referem-se, respectivamente, às vibrações de estiramentos assimétrico (v_{as} CH₂) e simétrico (v_s CH₂) do grupo metileno. Em 1740 cm⁻¹, apareceu uma banda com forte intensidade atribuída ao estiramento da C=O. Já em 1461 cm⁻¹, a banda foi atribuída à deformação angular simétrica no plano metileno (δ_s CH₂). Em 1375 cm⁻¹ a banda com intensidade média é referente à deformação angular simétrica C-H do grupo metila (CH₃). Em 1265 cm⁻¹ apareceu a banda C-O-C referente à deformação axial do grupo funcional dos ésteres, e em 725 cm⁻¹ tem a banda referente às deformações fora do plano do CH₂.

4.2. Produção do Biodiesel Etílico do Óleo de Girassol

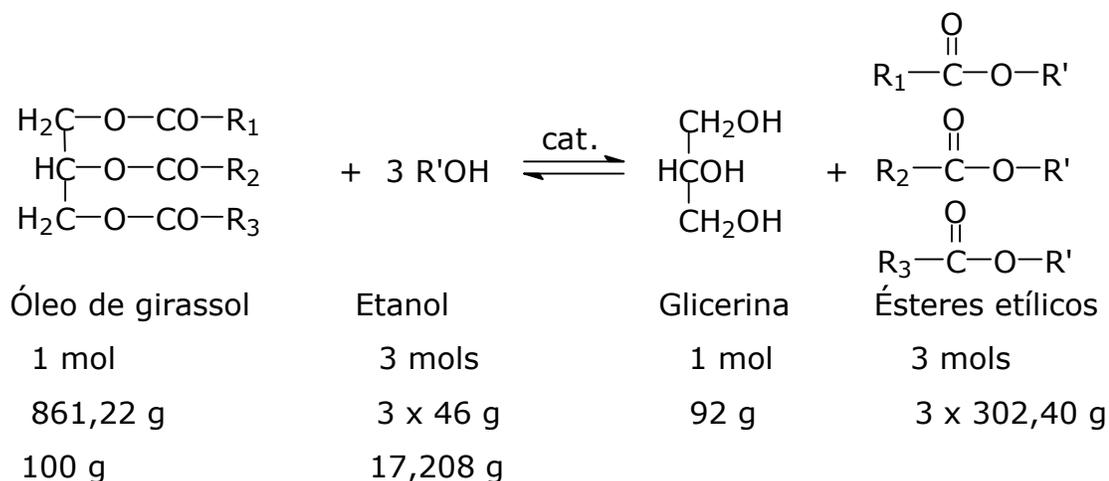
O biodiesel etílico de óleo de girassol foi produzido pela reação de transesterificação desse óleo refinado, obtido no comércio local (acidez

de 0,06 mg KOH.g⁻¹ de óleo), com etanol anidro (pureza de 99,8 %) em excesso e utilizando hidróxido de potássio como catalisador.

A opção pelo óleo refinado foi feita para eliminar os efeitos causados pelos componentes não glicerídicos presentes nos óleos vegetais brutos, sobre o rendimento da reação de transesterificação. Segundo ZAGONEL et al (2000), na etanólise do óleo de soja não refinado, o alto teor de fosfatídeos (emulsificantes) e alto índice de ácidos graxos livres dificultam o processo de separação de fases e a purificação dos ésteres, com a formação de sabão, respectivamente.

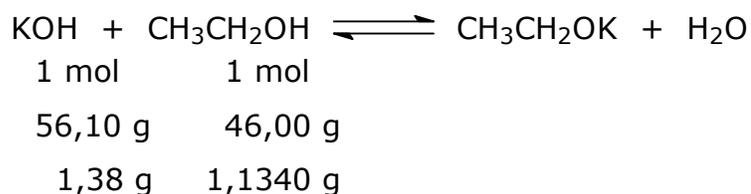
4.3. Cálculo da Razão Molar

O cálculo da razão molar óleo:álcool para uma reação de transesterificação de um óleo de origem vegetal ou gordura animal, se faz necessário a relação estequiométrica que é de 1 mol de lipídio para cada 3 mols de álcool, para formar 3 mols de ésteres e 1 mol de glicerina.



Teoricamente, a razão molar óleo:álcool é 1:3. Para a reação etílica do óleo de girassol, essa razão é de 100:17,208 (m/m). Isso quer dizer que em cada 100g de óleo são consumidas, no mínimo, 17,208 g de etanol. Essa reação de transesterificação foi catalisada pela base hidróxido de potássio (KOH) formando o alcóxido (etóxido). Por média, nessa reação etanólica, de 100 g de óleo de girassol adiciona-se 1,5 g de KOH, que corresponde a 1,44 g dessa base pura. Como a acidez desse óleo,

conforme a caracterização físico-química é de 0,60 mg KOH.1 g⁻¹ de óleo (0,06 g de KOH.100 g⁻¹ de óleo), então foi consumido 0,06 g da quantidade inicial de KOH (1,44 g), restando apenas 1,38 g. Entretanto, para produção do etóxido de potássio (CH₃CH₂OK) foi consumido 0,8744 g de etanol (CH₃CH₂OH), conforme reação abaixo:



de modo que a quantidade de álcool que realmente corresponde à razão molar óleo:etanol (1:3) v/v foi de 100:18,342, melhor dizendo, para transesterificar 100 g de óleo de girassol, é necessário, no mínimo, 18,342 g (17,208 g + 1,1340 g) de etanol.

4.4. Planejamento Fatorial para Produção de Biodiesel Etílico de Girassol (BEG)

O Biodiesel Etílico de Girassol (BEG) teve como matriz do Planejamento Experimental o fatorial 2³ com três pontos centrais e seis pontos axiais, totalizando em 17 experimentos. As variáveis independentes utilizadas para os níveis -1 e +1 foram a razão óleo:etanol de 1:9 e 1:13, o teor de KOH 1 e 2 % (m/m) e o tempo de reação de 60 e 120 minutos. Ainda como variáveis dependentes, teve-se o rendimento em massa de biodiesel e o teor de ésteres. A escolha destas condições foi baseada na literatura (MOTHÉ, 2005). Os rendimentos obtidos estão apresentados na Tabela 4.4. Conforme se observa, o teor de ésteres das 17 reações foram em torno de 99 %, confirmando a validação do planejamento fatorial do BEG.

4.4.1. Rendimento em massa para o BEG

4.4.1.1. Efeito dos fatores

Para os efeitos principais, interações e erro padrão, os valores calculados em função do rendimento em massa para o BEG, seguem na Tabela 4.5, onde os termos lineares estão associados à letra L e os termos quadráticos com a letra Q.

Tabela 4.4: Matriz de planejamento fatorial 2^3 para BEG.

Ordem	Parâmetros de extrusão						Variáveis dependentes (Rendimento)	
	Variáveis Codificadas			Variáveis independentes			*R (%)	*E (%)
	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3		
1	-1	-1	-1	1:9	1,0	60	73,68	99,30
2	-1	-1	+1	1:9	1,0	120	75,90	99,37
3	-1	+1	-1	1:9	2,0	60	74,57	99,40
4	-1	+1	+1	1:9	2,0	120	75,26	99,32
5	+1	-1	-1	1:13	1,0	60	76,13	99,29
6	+1	-1	+1	1:13	1,0	120	88,81	99,44
7	+1	+1	-1	1:13	2,0	60	48,79	99,43
8	+1	+1	+1	1:13	2,0	120	64,55	99,22
9	-1,68	0	0	1:7,64	1,5	90	80,35	99,32
10	1,68	0	0	1:14,36	1,5	90	54,23	99,48
11	0	-1,68	0	1:11	0,66	90	66,11	99,47
12	0	1,68	0	1:11	2,34	90	74,67	99,47
13	0	0	-1,68	1:11	1,5	39,55	83,33	99,44
14	0	0	1,68	1:11	1,5	140,45	84,20	99,30
15	0	0	0	1:11	1,5	90	76,28	99,29
16	0	0	0	1:11	1,5	90	76,35	99,31
17	0	0	0	1:11	1,5	90	78,10	99,29

*R = Rendimento de biodiesel em massa

*E = Teor de ésteres

Tabela 4.5: Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para o rendimento em massa de BEG.

Fatores	Coefic.	Erro padrão	t_{cal}^* (3)	Valor p*	-95% Lim. Conf.	+95% Lim. Conf.
Média	77,00	0,594395	129,5485	0,000060	74,4455	79,56045
Efeitos principais						
x_1 : Óleo:EtOH (L)	-9,53	0,558266	-17,0679	0,003415	-11,9304	-7,12639
x_1 : Óleo:EtOH (Q)	-7,43	0,614453	-12,0951	0,006766	-10,0756	-4,78807
x_2 : KOH (L)	-5,41	0,558266	-9,6931	0,010476	-7,8134	-3,00930
x_2 : KOH (Q)	-5,24	0,614453	-8,5265	0,013478	-7,8829	-2,59534
x_3 : Tempo (L)	4,81	0,558266	8,6115	0,013218	2,4055	7,20955
x_3 : Tempo (Q)	4,22	0,614453	6,8625	0,020581	1,5729	6,86045
Interações						
x_1x_2 (L)	-12,96	0,729409	-17,7681	0,003153	-16,0986	-9,82185
x_1x_3 (L)	6,39	0,729409	8,7540	0,012799	3,2469	9,52365
x_2x_3 (L)	0,39	0,729409	0,5350	0,646158	-2,7481	3,52865

* t_{cal} = valor de influência no processo (estatística do teste).

*p = probabilidade de significância do teste t, a 3 graus de liberdade.

Para que os efeitos calculados sejam estatisticamente significativos, o valor de p correspondente deve ser menor que 0,05, ao nível de significância de 95 %. Portanto, os valores de "p" na Tabela 4.5 indicam que os fatores x_1 , x_2 e x_3 do modo linear e quadrático e as interações x_1x_2 e x_1x_3 , modo linear, são estatisticamente significativos a 95 %, pois estão dentro do esperado com valores menores que 0,05.

Temos a confirmação desses dados em forma gráfica pelo Diagrama de Pareto. Esses efeitos padronizados (ou valor de t_{cal}) são calculados para cada variável e interação entre as mesmas pela Equação 4.6, onde $\hat{\theta}$ é valor do efeito e $EP(\hat{\theta})$ é erro padrão do efeito.

$$t_{cal} = \frac{\hat{\theta}}{EP(\hat{\theta})} \quad (4.6)$$

O gráfico de Pareto apresenta a significância dos resultados, com 95 % de confiança, representado pela linha tracejada vermelha, correspondente ao valor de $p = 0,05$, confirmando os resultados obtidos na Tabela 4.5. As alturas das barras fornecem os resultados dos efeitos das variáveis e estão dispostas de modo decrescente conforme a Figura 4.2. O cálculo dos efeitos lineares e quadráticos indica o quanto deve ser grande o efeito para ter significado estatisticamente. As variáveis que apresentaram valores positivos indicam que o aumento de seus níveis proporciona um maior rendimento em massa, e os valores negativos de forma inversa.

Observando o gráfico da Figura 4.2, é possível afirmar, a partir do modelo linear e quadrático, que as variáveis x_1 , x_2 e x_3 (razão óleo:etanol, concentração de KOH e tempo de reação) e a interação x_1x_2 e x_1x_3 ultrapassaram o valor de $p = 0,05$, no nível de confiança 95 %, comprovando que são valores estatisticamente significativos. Nota-se que a interação razão óleo:etanol e teor de KOH é a que mais influencia no processo de produção de BEG para o rendimento em massa de biodiesel. Entretanto, essa influencia é negativa, isto é, elevando-se essa interação o rendimento da reação diminui devido à dificuldade de separação das fases biodiesel/glicerina e perda de massa durante a purificação em

função da formação de sais de ácidos graxos obtidos da reação secundária de saponificação dos ácidos graxos livres.

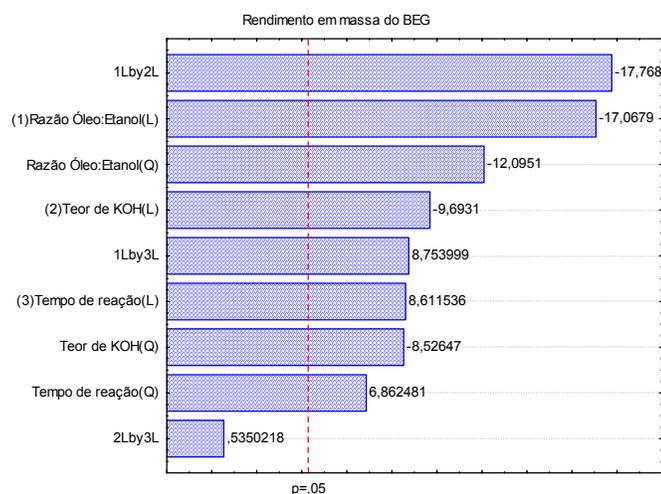


Figura 4.2. Gráfico de Pareto para o rendimento em massa do BEG.

4.4.1.2. Análise de resíduos

Os coeficientes de regressão dos fatores e suas interações são observados na Tabela 4.6, que foram obtidos através dos cálculos das estimativas por intervalo de confiança e o teste das hipóteses para os coeficientes.

Tabela 4.6: Coeficientes de regressão para o rendimento em massa de BEG.

Fatores	Coefic.	Erro padrão	t_{cal}^* (3)	Valor p^*	- 95 % Lim. Conf.	+ 95 % Lim. Conf.
Média	-65,3836	14,56756	-4,4883	0,046226	-128,063	-2,7044
Efeitos principais						
x_1 : Óleo:EtOH (L)	22,9867	1,86367	12,3341	0,006509	14,968	31,0055
x_1 : Óleo:EtOH (Q)	-0,9290	0,07681	-12,0951	0,006766	-1,259	-0,5985
x_2 : KOH (L)	96,1340	5,89797	16,2995	0,003743	70,757	121,5109
x_2 : KOH (Q)	-10,4782	1,22891	-8,5265	0,013478	-15,766	-5,1907
x_3 : Tempo (L)	-0,9464	0,09830	-9,6274	0,010617	-1,369	-0,5234
x_3 : Tempo (Q)	0,0023	0,00034	6,8625	0,020581	0,001	0,0038
Interações						
x_1x_2 (L)	-6,4801	0,36470	-17,7681	0,003153	-8,049	-4,9109
x_1x_3 (L)	0,0532	0,00608	8,7540	0,012799	0,027	0,0794
x_2x_3 (L)	0,0130	0,02431	0,5350	0,646158	-0,092	0,1176

* t_{cal} = valor de influência no processo (estatística do teste).

* p = probabilidade de significância do teste t , a 3 graus de liberdade.

Observa-se na Tabela 4.6 que todas as variáveis e as interações dos fatores x_1x_2 e x_1x_3 da interação são estatisticamente significativos, pois apresentaram valores de p menores que 0,05.

Portanto, para avaliar a qualidade do ajuste do modelo, utilizou-se os dados da Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Análise de variância do modelo rendimento em massa de BEG.

Efeitos	Soma Quadrática	Grau de liberdade	Média Quadrática	Valor F		Valor p
				Calc	Tab	
x_1 : Óleo:EtOH (L)	309,979	1	309,9786			0,003
x_1 : Óleo:EtOH (Q)	155,665	1	155,6645			0,007
x_2 : KOH (L)	99,977	1	99,9766			0,010
x_2 : KOH (Q)	77,359	1	77,3591			0,013
x_3 : Tempo (L)	78,910	1	78,9104			0,013
x_3 : Tempo (Q)	50,111	1	50,1112			0,021
Regressão (R)	2072,953	9	230,28	3,94	3,68	
Resíduos (r)	408,775	7	58,396			
Falta de ajuste (FA)	406,647	5	81,3295	76,43	19,30	0,013
Erro puro (EP)	2,128	2	1,0641			
Total	1664,178	16	-			
R^2	0,75437	-	-			

A Soma Quadrática Residual (SQ_r) do modelo presente, conforme os dados apresentados na Tabela 4.7, é obtida somando 2,128 (erro puro) com 406,647 (falta de ajuste), cujo valor corresponde a 408,775. E a Soma Quadrática da Regressão (SQ_R) pode ser obtida através da diferença entre Soma Quadrática Total (SQ_T) e a Soma Quadrática Residual (SQ_r). Assim, $SQ_R = 1664,178 - 408,775 = 1255,403$. A Média Quadrática é a Soma Quadrática dividida pelo Grau de Liberdade. O F calculado é a divisão Média Quadrática da Regressão (MQ_R) pela Média Quadrática Residual (MQ_r).

Portanto, pelo Teste F observou-se que a análise de regressão foi significativa, visto que o valor calculado de $F_{(MQ_R/MQ_r)}$, 3,94 não é maior que o $F_{7,9}$ tabelado (3,68), ou seja, $F_{cal} > F_{tab}$ e que não há necessidade de um ajuste no modelo. Já o valor calculado de $F_{(MQ_{FA}/MQ_{EP})}$, 76,43 é maior que o $F_{7,9}$ tabelado (19,30), necessitando de um ajuste para o modelo.

O coeficiente de determinação (R^2) fornece uma medida da proporção da variação explicada pela equação de regressão em relação à

variação das respostas. Em geral, expressamos o R^2 em termos de porcentagem, ou seja, significa quanto em porcentagem nos resultados podem ser explicados (SARAMAGO e SILVA 2005). O rendimento em massa do BEG teve valor igual a 0,75437 (75 %) do ajuste do modelo.

A Figura 4.3 apresenta a distribuição dos resíduos (valores previstos pelo modelo versus valores observados). De acordo com esse gráfico, verifica-se que os valores calculados em média estão próximos da reta vermelha e os desvios entre eles estão distribuídos normalmente, ou seja, desvios positivos e negativos estão na mesma proporção, não havendo um comportamento tendencioso.

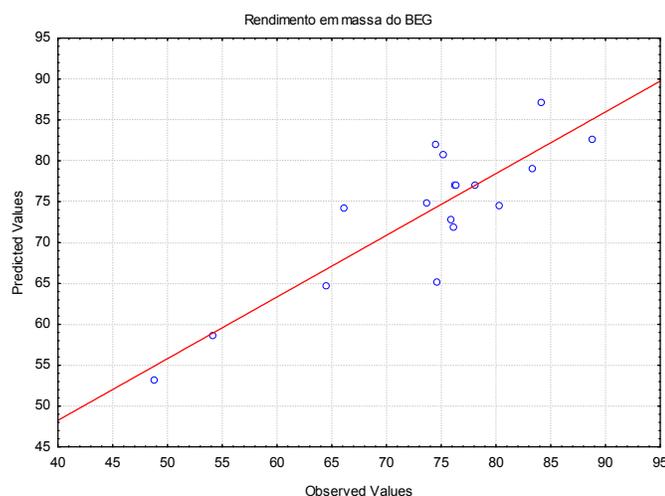


Figura 4.3. Distribuição dos resíduos: valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para o rendimento em massa do BEG.

4.4.1.3. Metodologia de superfície de resposta

A Equação 4.7 (equação z), referente à y_i , é obtida em função dos coeficientes de regressão e ajustada aos dados experimentais, demonstrando quais das variáveis estudadas afetam o rendimento. Abaixo seguem as funções polinomiais para o modelo, e os coeficientes negativos obtidos explicam a redução do percentual de rendimento.

- KOH x Óleo:Etanol

$$z = -65,38 + 22,99x - 0,93x^2 + 96,13y - 10,48y^2 - 6,48xy + 4,77 + 1,17y - 66,2 \quad (4.7a)$$

- Tempo x Óleo:Etanol

$$z = -65,38 + 22,98x - 0,93x^2 - 0,946y + 0,0023y^2 - 9,72x + 0,053xy + 0,0195y + 120,63 \quad (4.7b)$$

- Tempo x KOH

$$z = -65,38 + 96,13x - 10,49x^2 - 0,95y + 0,0024y^2 - 71,28x + 5,83y + 0,013xy + 140,45 \quad (4.7c)$$

A superfície de resposta define as condições mais adequadas que maximizam o rendimento em massa do BEG. Na Figura 4.4, constata-se que a região de maior rendimento em massa de biodiesel se encontra em níveis muito menores.

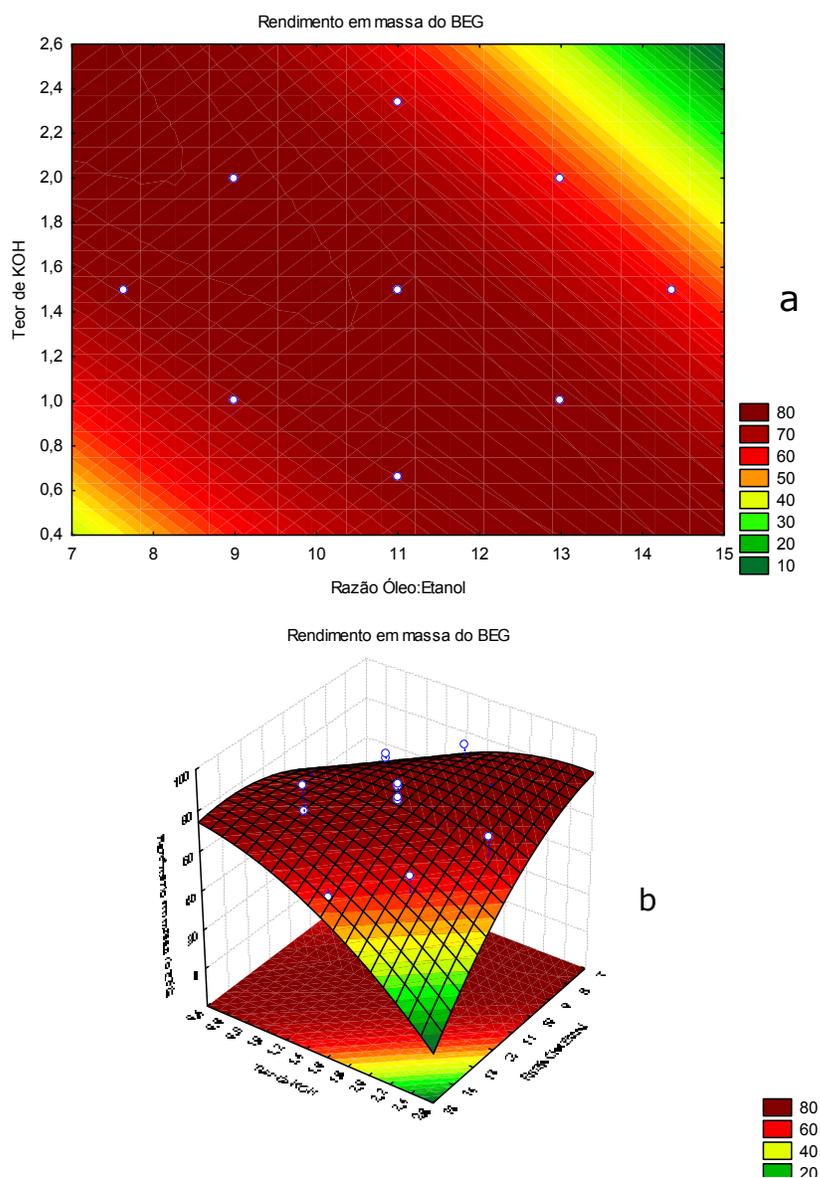


Figura 4.4. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para o rendimento em massa de BEG, em função do óleo:etanol e KOH.

Na superfície de resposta e na curva de contorno mostrada nas Figuras 4.4a e 4.4b, observou-se um rendimento de 80 %, quando têm-se uma razão óleo:etanol 1:7 até 1:9 e um teor de KOH de 2,0 a 2,6.

Na superfície de resposta e curva de contorno da interação dos fatores tempo de reação e razão óleo:etanol, quando combina-se as condições de razão entre 1:7 e 1:10 e tempo de reação em até 40 min e as combinações de razão entre 1:10 e 1:12 e tempo acima de 140 min, obteve-se o rendimento em massa acima de 90 % (Figuras 4.5a 4.5b).

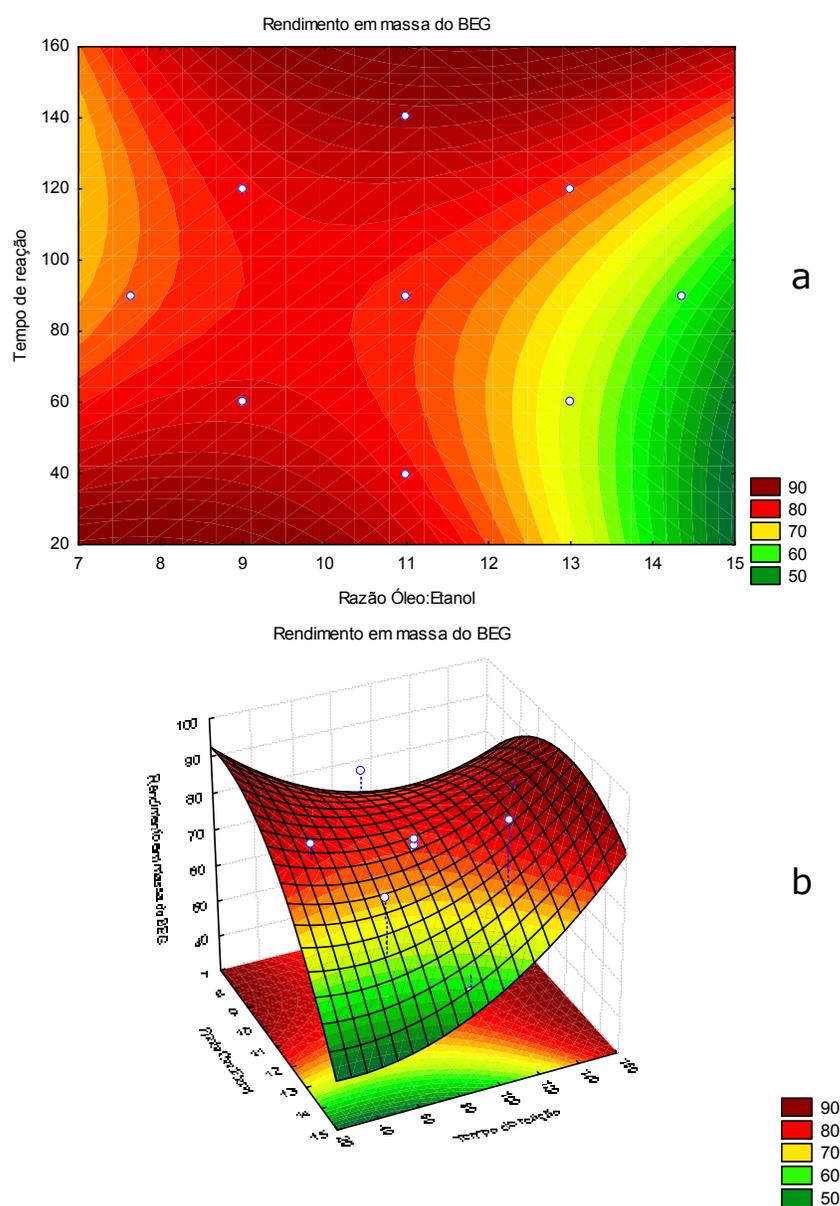


Figura 4.5. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para o rendimento em massa de BEG, em função do tempo e óleo:etanol.

As interações teor de KOH entre 0,9 % a 1,7 % e o tempo da reação de 140 a 160 minutos, conforme ilustrado nas Figuras 4.6a e 4.6b, demonstram que os maiores rendimentos de biodiesel em massa ocorreram nos menores níveis de catalisador, confirmando os dados obtidos nas superfícies de respostas anteriores.

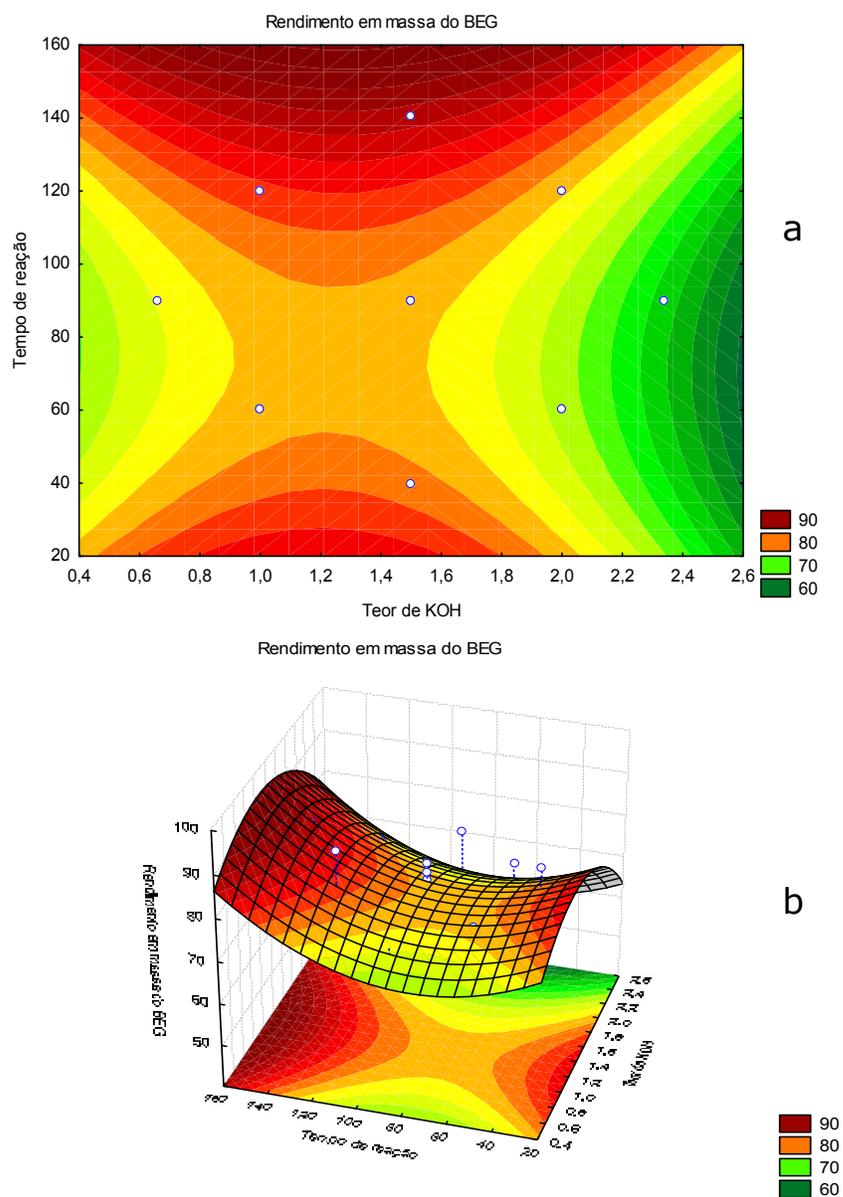


Figura 4.6. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para o rendimento em massa de BEG, em função do tempo e KOH.

4.4.2. Conversão em ésteres para o BEG

4.4.2.1. Efeito dos fatores

Na matriz de planejamento para produção do BEG, tendo como variável de resposta o teor de ésteres, identificou-se os efeitos principais dos fatores, x_1 e x_3 , para o modelo linear, dos fatores x_1 e x_2 , para modelo quadrático, e para a interação x_2x_3 foram estatisticamente significativos. Ou seja, estimam que os fatores que mais influenciaram foram a razão óleo:etanol e tempo de reação, ambos modelo linear, e seus coeficientes positivos demonstram um aumento no percentual de ésteres (Tabela 4.8).

Tabela 4.8: Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondente para o teor de ésteres de BEG.

Fatores	Coefic.	Erro padrão	t_{cal}^* (3)	Valor p*	- 95 % Lim. Conf.	+ 95 % Lim. Conf.
Média	99,30257	0,006164	16109,29	0,000000	99,27604	99,32909
Efeitos principais						
X_1 : Óleo:EtOH (L)	0,03841	0,005790	6,63	0,021974	0,01350	0,06332
X_1 : Óleo:EtOH (Q)	0,04038	0,006372	6,34	0,024008	0,01296	0,06780
X_2 : KOH (L)	-0,00201	0,005790	-0,35	0,761850	-0,02692	0,02290
X_2 : KOH (Q)	0,08921	0,006372	14,00	0,005064	0,06179	0,11663
X_3 : Tempo (L)	-0,04184	0,005790	-7,23	0,018615	-0,06675	-0,01693
X_3 : Tempo (Q)	0,01882	0,006372	2,95	0,098109	-0,00860	0,04623
Interações						
X_1x_2 (L)	-0,03213	0,007565	-4,25	0,051224	-0,06467	0,00042
X_1x_3 (L)	-0,01147	0,007565	-1,52	0,268558	-0,04402	0,02107
X_2x_3 (L)	-0,12843	0,007565	-16,98	0,003452	-0,16097	-0,09588

* t_{cal} = valor de influência no processo (estatística do teste).

*p = probabilidade de significância do teste t, a 3 graus de liberdade.

Para representar e interpretar graficamente os efeitos principais e de interação obteve-se o gráfico de Pareto (Figura 4.7), demonstra que a interação teor de KOH e tempo de reação é a que mais produz efeito significativo nas respostas do teor de ésteres.

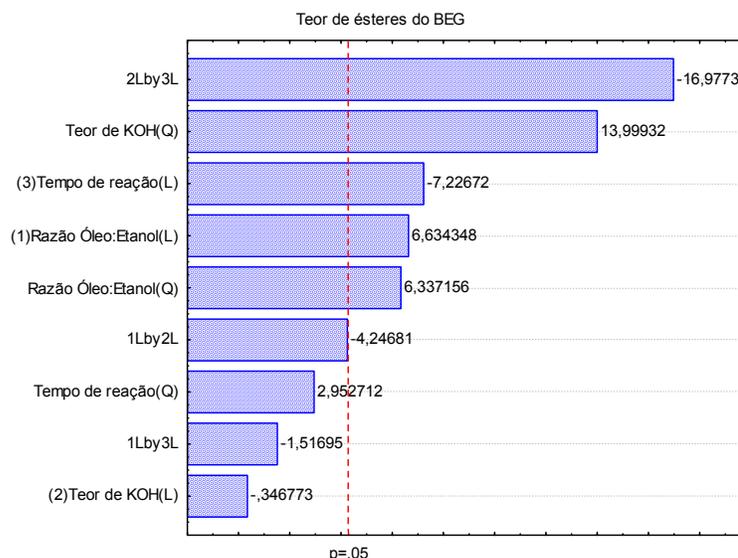


Figura 4.7. Gráfico de Pareto para o teor de ésteres do BEG.

4.4.2.2. Análise de resíduos

Com o objetivo de verificar se estatisticamente a variação dos resultados experimentais é produzida por alguns fatores, efetuou-se a análise de resíduo.

Os resultados da análise de regressão (Tabela 4.9) apresentaram coeficientes com níveis maiores que 95 %, ou seja, $p < 0,05$, para os efeitos razão óleo:etanol (Q) e teor de KOH (Q), tempo de reação (L) e interação x_2x_3 .

Tabela 4.9: Coeficientes de regressão para o teor de ésteres de BEG.

Fatores	Coefic.	Erro padrão	$t_{cal}^* (3)$	Valor p^*	- 95 % Lim. Conf.	+ 95 % Lim. Conf.
Média	99,4219 9	0,151076	658,0924	0,000002	98,77196	100,0720
Efeitos principais						
x_1 : Óleo:EtOH (L)	-0,06875	0,019328	-3,5570	0,070750	-0,15191	0,0144
x_1 : Óleo:EtOH (Q)	0,00505	0,000797	6,3372	0,024008	0,00162	0,0085
x_2 : KOH (L)	0,02471	0,061166	0,4039	0,725368	-0,23847	0,2879
x_2 : KOH (Q)	0,17842	0,012745	13,9993	0,005064	0,12358	0,2333
x_3 : Tempo (L)	0,00489	0,001019	4,8009	0,040752	0,00051	0,0093
x_3 : Tempo (Q)	0,00001	0,000004	2,9527	0,098109	-0,00000	0,0000
Interações						
x_1x_2 (L)	-0,01606	0,003782	-4,2468	0,051224	-0,03234	0,0002
x_1x_3 (L)	-0,00010	0,000063	-1,5170	0,268558	-0,00037	0,0002
x_2x_3 (L)	-0,00428	0,000252	-16,9773	0,003452	-0,00537	-0,0032

* t_{cal} = valor de influência no processo (estatística do teste).

* p = probabilidade de significância do teste t, a 3 graus de liberdade.

A análise de variância para o presente modelo, por meio do teste F, indicou que a regressão não foi significativa visto que o valor calculado $F_{(MQR/MQR)}$, 3,48 é menor que o valor tabelado $F_{9,7}$ (3,68). Além disso, o valor calculado de $F_{(MQFA/MQEP)}$ (70) é maior que o $F_{2,5}$ tabelado (19,30), sendo assim o modelo necessita de um ajuste

Tabela 4.10: Análise de variância do modelo teor de ésteres de BEG.

Efeitos	Soma Quadrática	Grau de liberdade	Média Quadrática	Valor F		Valor p
				Calc	Tab	
x_1 : Óleo:EtOH (L)	0,005037	1	0,005037			0,021974
x_1 : Óleo:EtOH (Q)	0,004596	1	0,004596			0,024008
x_2 : KOH (L)	0,000014	1	0,000014			0,761850
x_2 : KOH (Q)	0,022429	1	0,022429			0,005064
x_3 : Tempo (L)	0,005977	1	0,005977			0,018615
x_3 : Tempo (Q)	0,000998	1	0,000998			0,098109
Regressão (R)	0,14	9	0,015	3,48	3,68	
Resíduos (r)	0,03	7	0,0043			
Falta de ajuste (FA)	0,035522	5	0,007104	70	19,30	
Erro puro (EP)	0,000229	2	0,000114			
Total	0,105504	16	-			
R^2	0,66114					

O coeficiente de correlação para o teor de éster teve um valor igual a 0,66114 (66 %), portanto a modelagem precisa de ajuste. Também ao observar-se o gráfico de distribuição de resíduos (Figura 4.8), é possível constatar que os valores previstos e os valores observados não estão distribuídos uniformemente em torno da curva.

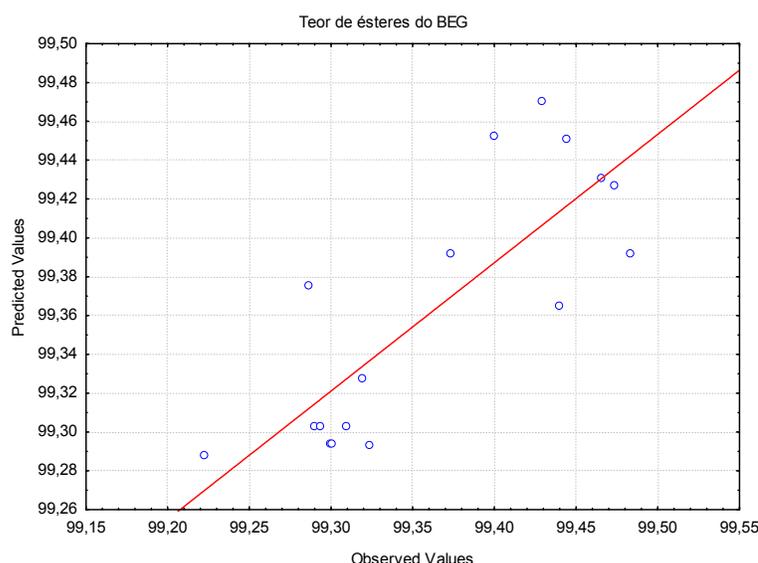


Figura 4.8. Distribuição dos resíduos: valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para o teor de ésteres do BEG.

4.4.2.3. Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

Após a realização dos experimentos e análise de resíduo, uma MSR foi executada para otimização do processo de produção do BEG. Baseou-se na construção de modelos matemáticos empíricos que empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas que deram condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até sua otimização. A Equação 4.10 (equação z), em função dos coeficientes de regressão são:

KOH x óleo:etanol

$$z = 99,42 - 0,068x + 0,005x^2 + 0,024y + 0,17y^2 - 0,016xy - 0,009x - 0,36y + 0,52 \quad (4.10a)$$

Tempo x óleo:etanol

$$z = 99,042 - 0,068x + 0,005x^2 + 0,004y + 0,00001y^2 - 0,1x - 0,0001xy - 0,006y + 0,43 \quad (4.10b)$$

Tempo x KOH

$$z = 99,42 + 0,024x + 0,17x^2 + 0,004y + 0,00001y^2 - 0,11x - 0,0011y - 0,004xy - 0,14 \quad (4.10c)$$

As superfícies de respostas permitem a definição das condições mais adequadas que maximizam o teor de ésteres do BEG (Figura 4.9 a 4.11).

Os maiores valores dos teores de ésteres de BEG foram obtidos quando se utiliza razão entre óleo:etanol maior que 1:14 e menor quantidade de catalisador, resultando biodiesel com teor de ésteres acima de 99,7 % (Figura 4.9a e 4.9b). No estudo da interação entre razão óleo:etanol e tempo de reação quando se utiliza razão maior que 1:14 com um tempo de até 40 min, resulta um biodiesel com teor de ésteres acima de 99,5 % (Figura 4.10a e 4.10b). Obteve-se também um máximo rendimento (acima de 99,9 %) da combinação de uma quantidade de catalisador acima de 2,4 % e 40 min de reação (Figura 4.11a e 4.11b).

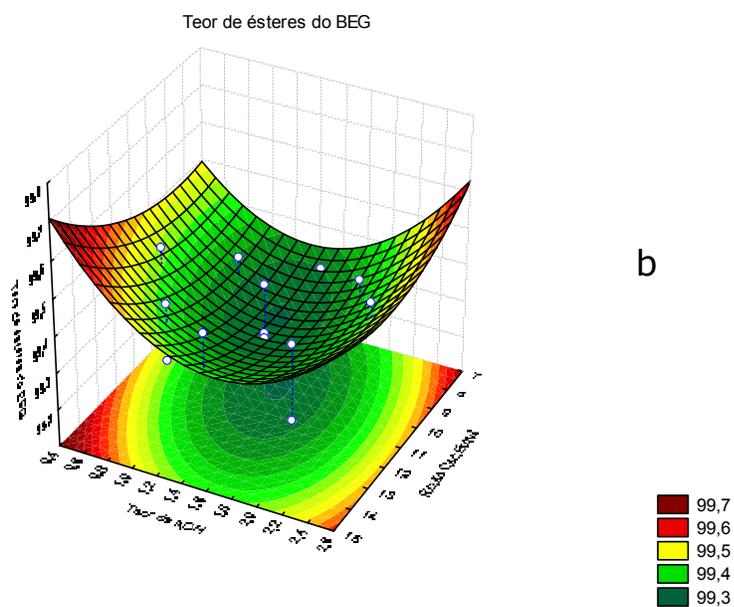
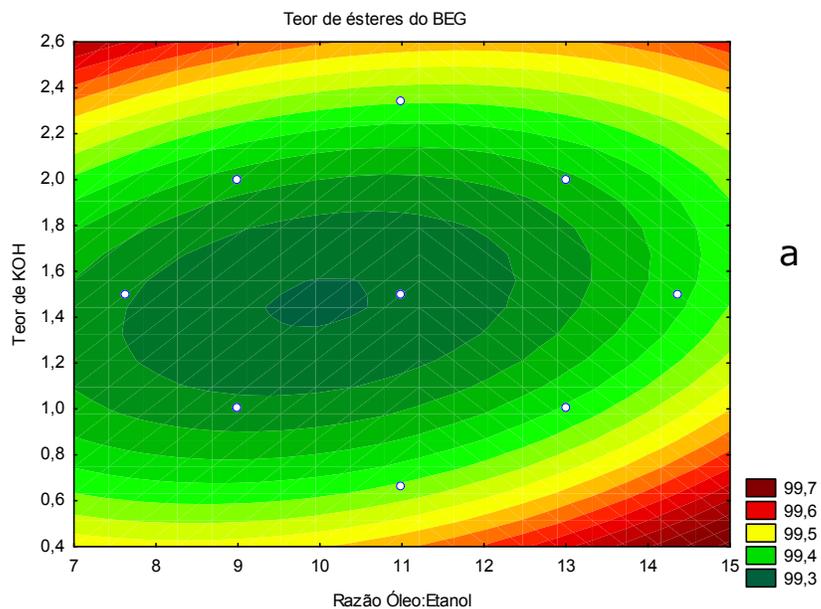


Figura 4.9. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para o teor de ésteres de BEG, em função da razão óleo:etanol e KOH.

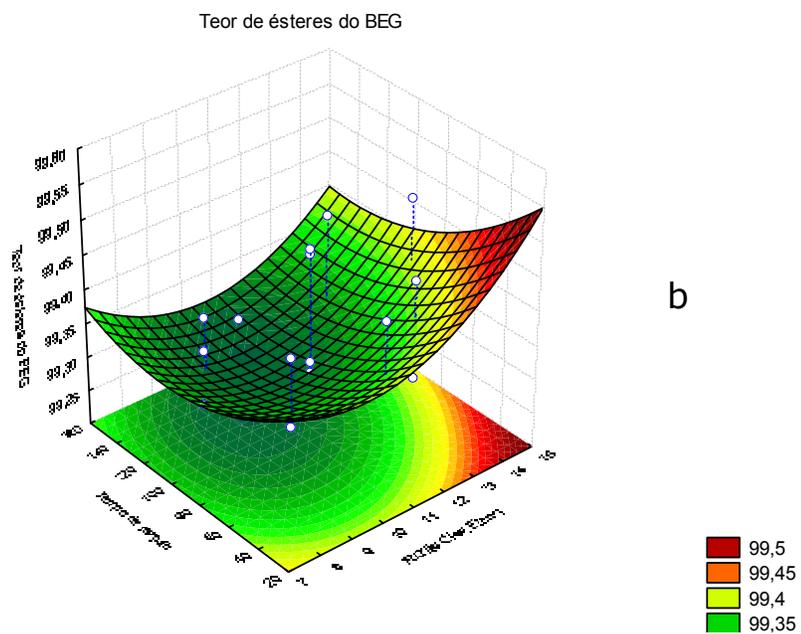
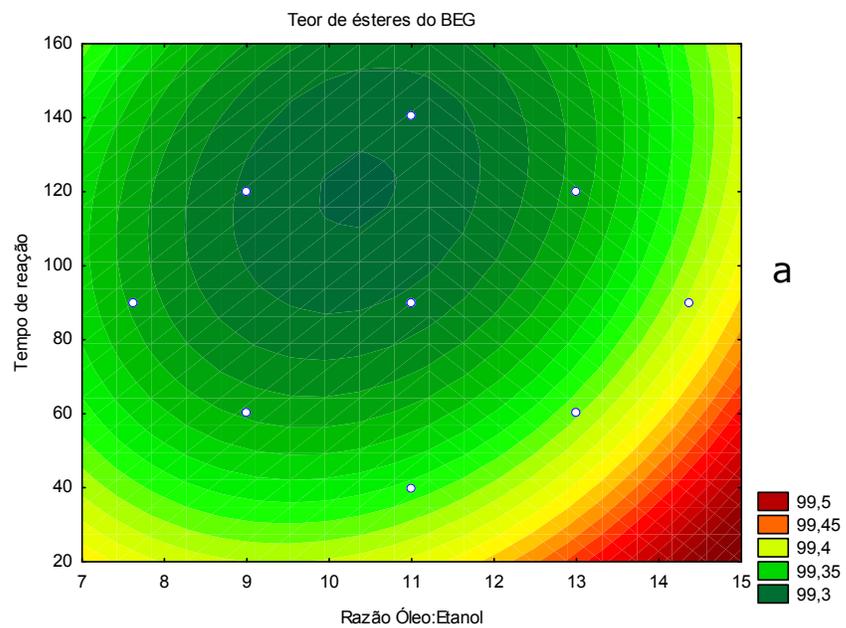
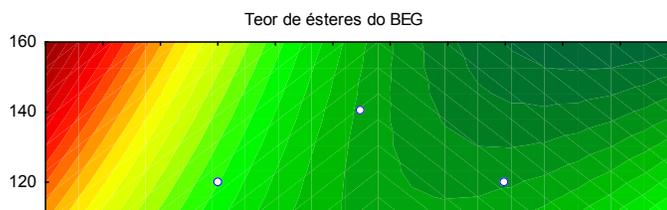


Figura 4.10. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para o teor de ésteres de BEG, em função do tempo e razão óleo:etanol.



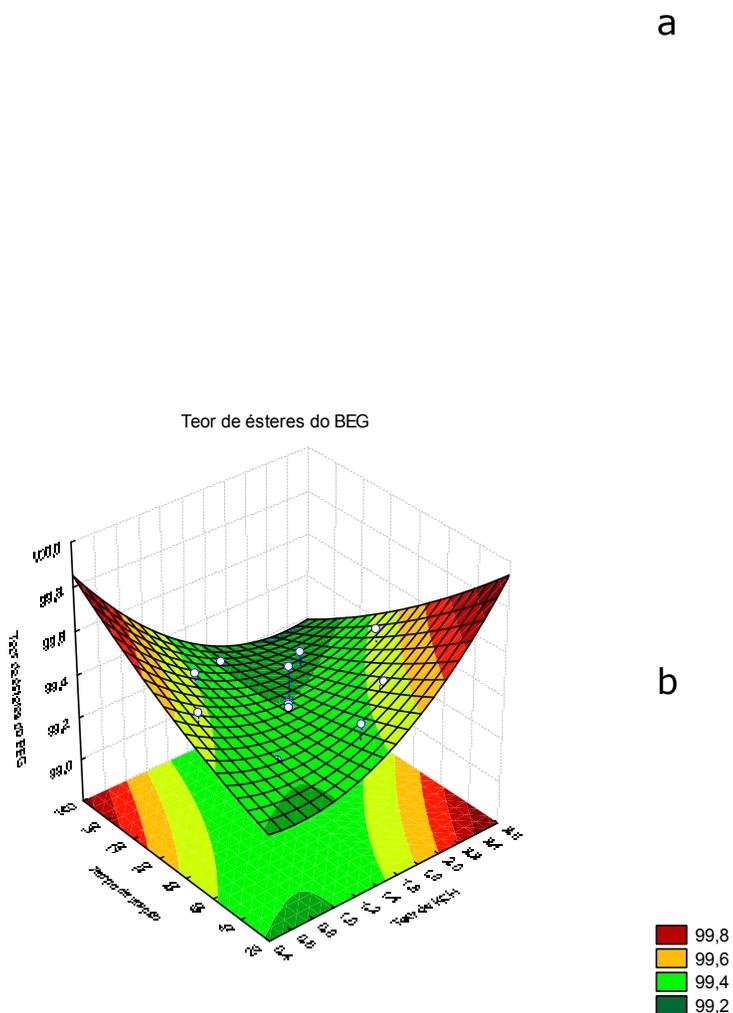


Figura 4.11. Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para o teor de ésteres de BEG, em função do tempo e KOH.

4.5. Caracterização do Biodiesel e das Misturas B5 e B10

4.5.1. Caracterizações físico-químicas

Os resultados das análises de viscosidade cinemática, massa específica (densidade), ponto de fulgor e enxofre total (para as misturas B5 e B10) estão listados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Análises físico-químicas do BEG e das misturas biodiesel/diesel.

Parâmetros	B100	B5	B10	Diesel	Limites do diesel tipo D
Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	7,78	3,40	3,32	3,95	2,50-5,50
Massa específica ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0,88	0,86	0,86	0,85	0,82-0,86
Ponto de fulgor ($^{\circ}\text{C}$)	188	62	69	62	38 (mínimo)
Enxofre total (%)	0,00	0,15	0,14	0,16	0,20

De acordo com os limites estabelecidos pela ANP, resolução 42, os pontos de fulgor do B100, B5 e B10 estão dentro dos limites estabelecidos para os parâmetros estudados. Pelo ponto de fulgor para o biodiesel de 188 $^{\circ}\text{C}$, relativamente alto, comprovando que o transporte, manuseio e armazenamento do biodiesel são seguros.

Os teores de enxofre tiveram valores dentro do aceitável pela ANP, que apresenta diesel tipo D até 0,20.

Dentre esses resultados, é possível afirmar que as misturas B5, B10 e o B100 estão dentro dos limites estabelecidos pela portaria 310/2001 e pelo Regulamento Técnico nº 02/2006 da ANP.

4.5.2. Análise espectroscópica na região do IV

O éster etílico do óleo de girassol (B100) e as misturas de biodiesel/diesel (B5 e B10) também foram analisadas pela técnica espectroscópica na região do infravermelho, para avaliar as suas bandas características. Os espectros de IV são mostrados nas Figuras 4.12a, 4.12b e 4.12c para as amostras de B100, B5 e B10, respectivamente. Também é apresentado na Figura 4.12d os espectros sobrepostos dessas misturas, assim como o espectro referente ao do óleo de girassol puro. Dessa forma, pode-se observar que as bandas características dos quatro espectros sobrepostos apresentam intensidades muito semelhantes.

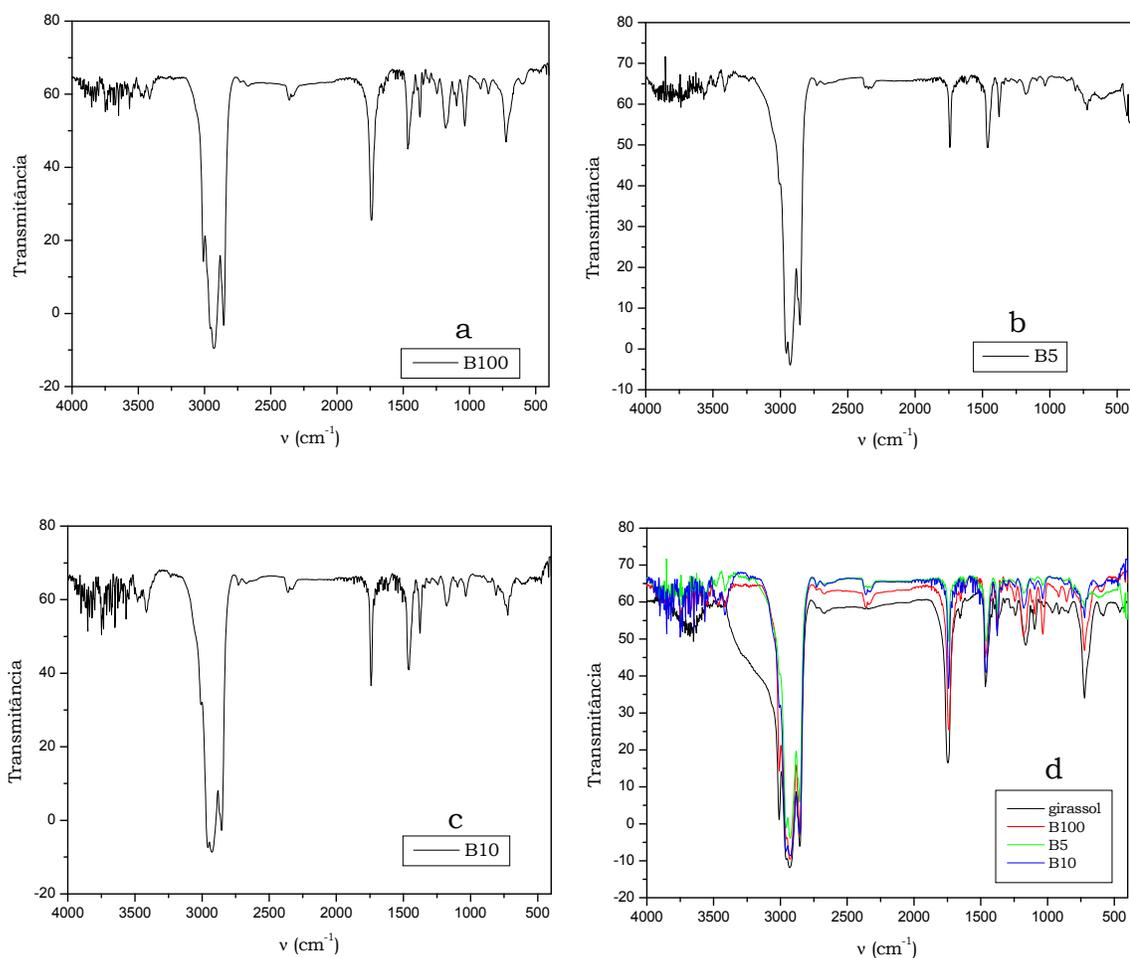


Figura 4.12. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de (a) B100; (b) B5; (c) B10; (d) B100, B5, B10 e óleo de girassol.

Observa-se no espectro da Figura 4.12a uma banda com intensidade forte em torno de 1745 cm^{-1} , atribuída à deformação axial C=O do éster, e também próximo a 1200 cm^{-1} uma banda média aparece relacionada à deformação axial C-O do éster. Ainda se observa, em torno de 800 cm^{-1} , uma banda característica do grupo $(\text{CH}_2)_n$.

4.5.3. Análise cromatográfica dos ésteres etílicos do óleo de girassol

As amostras dos ésteres etílicos produzidos de acordo com os resultados no planejamento fatorial, conforme a Tabela 4.4, foram

submetidas à análise por CG-FID, para determinação dos seus respectivos teores de ésteres. Os resultados da quantificação por normalização do BEG, mostrados através do cromatograma apresentado na Figura 4.13, demonstraram que todas as amostras realizadas apresentaram perfis de eluições cromatográficas muito semelhantes. Vale ressaltar que o ensaio de número 6 foi o que apresentou melhor rendimento em massa dos 17 ensaios realizados, sendo o cromatograma mostrado na Figura 4.13 referente a esse ensaio.

Foi possível observar, durante as análises cromatográficas das amostras do BEG que estas apresentaram uma composição em ésteres correspondentes aos seus respectivos ácidos graxos contidos no óleo de girassol.

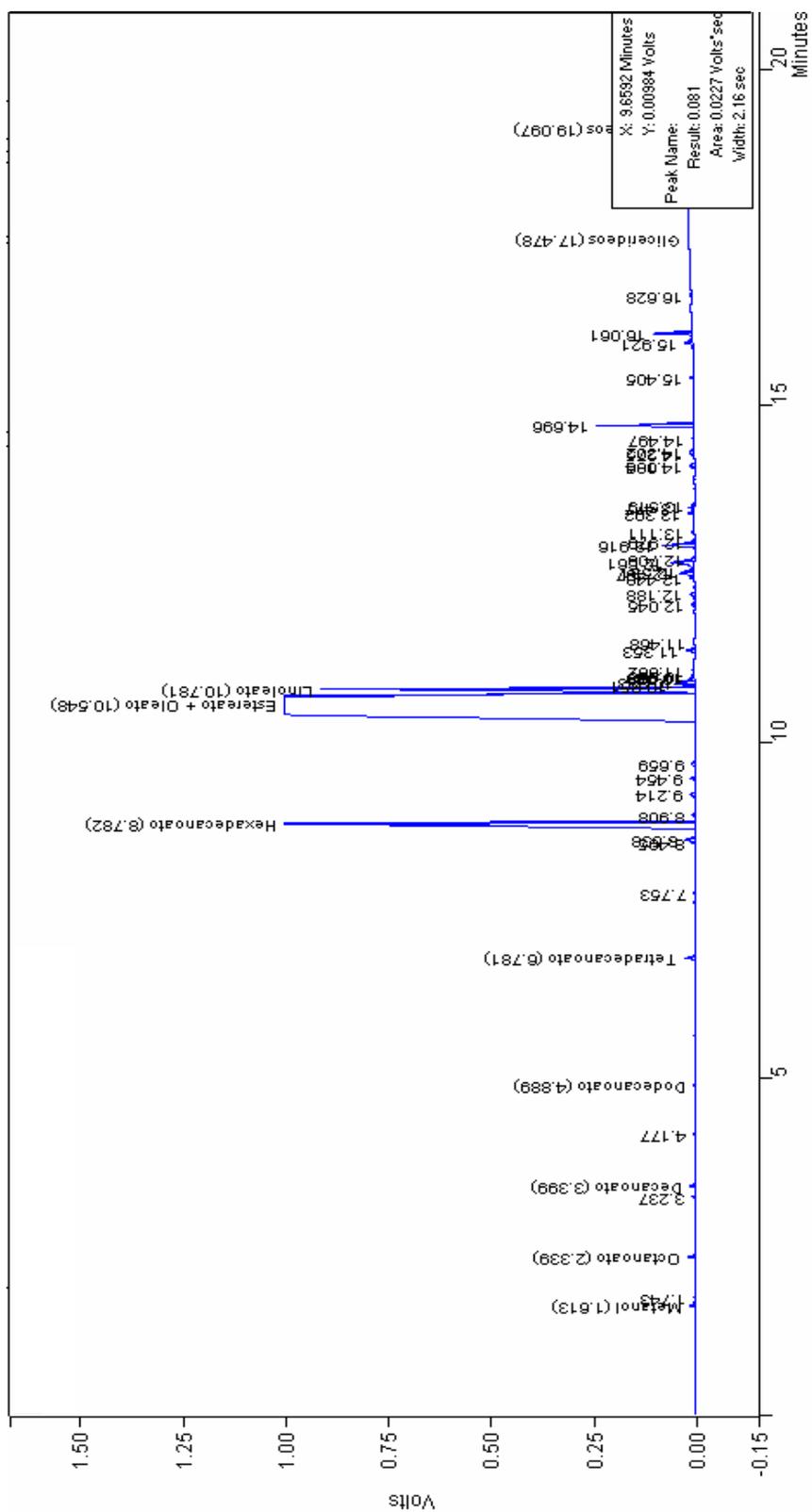


Figura 4.13. Cromatograma do BEG.

CAPÍTULO V
CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Esta pesquisa permitiu a otimização do biodiesel etílico do óleo de girassol, aplicando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Este estudo estatístico mostrou-se uma eficiente ferramenta para avaliação dos parâmetros que exercem maior influência sobre o processo de transesterificação etílica desse óleo.

O planejamento experimental teve como matriz o fatorial 2^3 com três pontos centrais e seis pontos axiais, análise de variância (ANOVA) e metodologia de superfície de resposta.

No processo de produção do biodiesel etílico, notou-se que o rendimento em massa a um nível de confiança de 95 % apresentou um valor estatisticamente significativo, com $R^2 = 75$ %. Para os valores de rendimento em massa de BEG nos fatores razão óleo:etanol em condições entre 1:7 e 1:10 com tempo de 40 minutos e nas combinações 1:10 e 1:12 com tempo de acima de 140 minutos, foram obtidos rendimentos acima de 90 %.

Para a conversão em ésteres do BEG, de acordo com o gráfico de Pareto, constatou-se que as interações teor de KOH e o tempo de reação foram as que mais produziram efeito significativo nas respostas dos teores de ésteres em relação ao coeficiente de determinação. A modelagem, para esse caso, não se mostrou muito adequada, tendo em vista o valor de $R^2 = 66$ %, ou seja, a regressão apresentou um valor não muito significativo. Os maiores valores dos teores de ésteres de BEG, obtidos quando se utilizou razão óleo:etanol maior que 1:14 e menor quantidade de catalisador, resultaram em um biodiesel com teor de ésteres acima de 99,7 %. Obteve-se ainda um rendimento máximo de 99,9 % da combinação de uma quantidade de catalisador acima de 2,4 % e 40 minutos de reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, G.A. *Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (Brassica napus)*. João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química, UFPB, 2006. Dissertação de mestrado, 100 p.

ALMEIDA, N.H. *Produção de ésteres etílicos, biodiesel a partir de óleos vegetais e álcool etílico*. INPI, 2001.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução n.42, de 13 de Setembro de 2004. Regulamento técnico n.04/2004. Brasília: Diário Oficial da União n.236.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Dados estatísticos. Brasília, 2005 e 2007.

ASTM – American Society for Testing and Materials. Disponível em <http://www.astm.org>. Acessado em 20 de Setembro de 2007.

BIODIESEL-BR. O portal do biodiesel. Disponível em: <http://www.biodiesel.com>. Acessado em: 18 de janeiro de 2008.

BIODIESEL. Disponível em: <http://www.biodiesel.org>. Acessado em: 02 de julho de 2007.

BRANDÃO, K.S.R. *Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico do óleo de mamona (Ricinus communis L.) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR)*. São Luís, Programa de Pós-graduação em Química, UFMA, 2007. Dissertação de mestrado, 127 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB. Safras Séries. Históricas. Brasília, 2006.

CAETANO, M. O desafio do biodiesel. *Revista Globo Rural*. **253**: 40, 2006.

CANAKCI, M., GERPEN, J. Van. The performance and emissions of a diesel engine fueled with biodiesel from yellow grease and soybean oil. *Transactions ASAE*. **44**: 1429, 2001.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Safra 05/06 da mamona no Brasil. Janeiro de 2007. Disponível em: www.conab.gov.br. Acessado em: setembro de 2007.

COSTA, T.L. *Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona*. Campina Grande, Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola, UFCG, 2006. Dissertação de mestrado. 113p.

CUSTÓDIO, T.N., MORAIS, A.R. DE; MUNIZ, J.A. Superfície de resposta em experimento com parcelas subdivididas. *Ciência Agrotécnica*. **24**: 1008, 2000.

DABDOUB. Disponível em: <http://dabdoub-labs.com.br/pdf/probiodiesel.pdf>. Acessado em: 02 de julho de 2007.

EMBRAPA. Disponível em: <http://www.embrapa.gov.br>. Acessado em: 02 de julho de 2007.

ENCIMAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F.; RODRÍGUEZ, J.J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L oils with ethanol. *Energy Fuels*. **16**: 443, 2002.

FAGUNDES, F.P.; BEZERRA, J.P.; GARCIA, M.A.; MEDEIROS, A.C.R.; BORGES, M.R.; GARCIA, R.B.; COSTA, M. Avaliação das propriedades do óleo de mamona na produção de biocombustíveis. Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador-BA, 2005, p.31-36

FERNANDO, S.; HANNA, M. Comparison of viscosity characteristics of soybean oils with a mineral oil two-stroke engine lubricant. *Transactions ASAE*. **44**: 1403, 2001.

FERRARI, A.R.; OLIVEIRA, V.S.; SEABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Quim. Nova*. **28**: 19, 2005.

HAALAND, P.D. *Experimental Design in Biotechnology*. New York: Marcel Dekker, 1989.

HARRIS, D.C. *Análise Química Quantitativa*. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

HOLANDA, A. Biodiesel e inclusão social. *Cadernos de Altos Estudos*. n.01, 1ª ed., Câmara dos Deputados – Coordenação de Publicações: Brasília, 2004.

IBGE. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acessado em: 15 de janeiro 2008.

KNOTHER, G. Analyzing biodiesel: standards and others methods. *A&G*. **12**: 22, 2002.

LIMA, H. [http:// http://www.infc.org.br/Blog/Blogger/Category/Biodiesel](http://www.infc.org.br/Blog/Blogger/Category/Biodiesel). Acessado em 21 de janeiro de 2008.

LIN, S.S. *Fats and oils oxidation*. In: WAN, P.J. (Ed.). Introduction to fats and oils technology. Champaign: AOCS, cap.12, p.211-231, 1991.

MAGALHÃES, J.P.A.; KUPERMAN, N.; MACHADO, R.C. In: Proálcool uma avaliação global, ASTEL LTDA: Rio de Janeiro, 1991.

MALACRIDA, C.R. Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê - óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. *Braz. J. Food Technol.* **6**: 245 2003.

MCCORMICK, R.L.; GRABOSKI, M.S.; ALLEMAN, T.L.; HERRING, A.M. Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine. *Envir. Sci. Technol.* **35**: 1742, 2001.

MARKLEY, K.S. *Fatty acids*. New York: Wiley, 1960, 668.

MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R.; SILVA, E.C.; LIMA, G.E.S.; COIMBRA, M.A.; SOLETTI, J.I.; CARVALHO, S.H.V. Ethanolysis of castor and cotton seed oil: a systematic study using classical catalysts. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **83**: 819, 2006.

MIC – Ministério da Indústria e Comércio. Produção de Combustíveis Líquidos a partir de Óleos Vegetais. Secretaria de Tecnologia Industrial: Brasília. 1985.

MONTEIRO, R.S.; SANTOS, R.T.P.; MONTEIRO Jr., N.; ARANDA, D.A.G. Biodiesel metílico e etílico de palma sobre ácido níobico. Resumos do 3º

Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador-BA, 2005, p.1-6.

MORRISON, R.T. & BOYD, R.N. *Química orgânica*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1973, p.1061.

MOTHÉ, C.G.; CORREIA, D.Z.; CASTRO, B.C.S.; CAETANO, M. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de mamona. *Revista Analytica*, **19**: 40, 2005.

MOURA, J.M.L.N.; GONÇALVES, L.A.G.; GRIMALDI, R.; SOARES, M.S.; RIBEIRO, A.P.B. Otimização das condições de produção de ésteres etílicos a partir de óleo de peixe com elevado teor de ácidos graxos ω -3. *Quim. Nova*. **29**: 956, 2006.

COSTA NETO, P.R.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P.; Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Quim. Nova*. **23**: 531, 2000.

OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J.V.; FACCIO, C.; MENONCIN, S.; AMROGINSKI, C. Influências das variáveis de processo na alcoólise enzimática de óleo de mamona. *Ciência Tecnologia Alimentos*. **24**: 178, 2004.

OTERA, J. Transesterification. *Chem. Rev.* **93**: 1449, 1993.

PARENTE, E.J.S. *Biodiesel – uma aventura tecnológica num país engraçado*. 1ª Tecbio, Fortaleza, 2003.

PIGHINELLI, A.L.M.T.; PARK, K.J.; RAUEN, A.M.; ANTONIASSI, R. Otimização da transesterificação de óleo de girassol. *Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*. Brasília-DF, v.02, p.90-95, 2006.

PIGHINELLI, A.L.M.T. Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catálise básica. Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, UNICAMP, 2007. Dissertação de mestrado, 80 p.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. *Planejamento de experimentos*. 1ª ed. Campinas: 2005.

RODRIGUES, M.M.; SCHNEIDER, R.C.S.; MARTINELLI, M.; CARAMÃO, E.B.; FERRÃO, M.F.; OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J.V. Caracterização do biodiesel de óleo de rícino produzido por biocatálise com enzima lipozyme IM. Resumos do II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Lavras-MG, 2005.

SAAD, E.B. et al. *Variação da qualidade do biodiesel em função da matéria-prima de origem vegetal*; In: CAMARA, Gil Miguel de Sousa e HEIFFIG, Lilia Sichmann. Agronegócio de plantas oleagionas: matérias-primas para biodiesel. Piracicaba: ESALQ/USP/LPV, 2006.

SALDANHA, G.; PONTELLI, G.C.; MORÓN-VILLARREYES, J.A.; CLEMENTIN, R.M.; D'OCA, M.G.M. Transesterificação alcalina do óleo de mamona: A neutralização in situ do processo. Resumos da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia-SP, 2006.

SARAMAGO, SF.P.; SILVA, N.P. Uma introdução ao estudo de superfícies de resposta. *Revista Horizonte Científico*. Ed nº 4. Universidade Federal de Uberlândia, 2005.

SCHUMACHER, L.G.; MARSHALL, W.; KRAHL, J.; WETHERELL, W.B.; GRABOWSKI, M.S. Biodiesel emissions data from series 60 ddc engines. *Transactions ASAE*. **44**: 1465, 2001.

SHISHIDO, R.; IRIE, O.; SHIBUYA, M. An efficient total synthesis of (-)-mintlactone and (+)-isomintlactone. *Tetrahed. Lett.* **33**: 4589, 1992.

SILVA, C.L.M. *Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol*. Campinas, Programa de Pós-graduação em Química, UNICAMP, 2005. Dissertação de mestrado, 64 p.

SILVA, C.C.M.; SILVA, M.V.L.; SANTOS Jr., J.R. *Estudo das características físico-químicas de ésteres etílicos obtidos a partir do óleo de mamona, Ricinus communis L.* Resumos da 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas-MG, 2005.

SILVA, N.L.; MACIEL, M.R.W.; BATISTELLA, C.B.; MACIEL Fo, R.M. Optimization of biodiesel production from castor oil. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **130**: 405, 2006.

SILVERSTAIN, R.; WEBSTER, F.X. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SMAOFD – Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. International Union of Pure and Applied Chemistry. 7^a ed. Boston, method 2507, IUPAC, 1987.

SOUSA, W.L.; FERRARI, R.A. Comparação físico-química de biodiesel de óleo de girassol lavado e destilado. *Série em Ciência e Tecnologia de Alimentos: Desenvolvimentos em Tecnologia de Alimentos*. **1**: 24, 2007.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.P.M. 70^o aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Quim. Nova*. **30**: 2068, 2007.

SYKES, P. *Guia de mecanismos de química orgânica*. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos. 1969, p.302.

TAVARES, M.L.A.; CONCEIÇÃO, M.M.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. Cinética do biodiesel de girassol e das misturas B5, B10, B15, B20, B25 e B50. *Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*. Brasília-DF, 2006, v.02, p.196-200.

TAVARES, M.L.A.; CONCEIÇÃO, M.M.; SILVA, M.C.D.; FERNANDES Jr. V.J.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. Estudo cinético do biodiesel de girassol. *Resumos do V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria*. 2006.

TECBIO. Disponível em: <http://www.tecbio.com.br/downloads/livro%20biodiesel.pdf>. Acessado em: 10 de agosto de 2007.

VARGAS, R.M.; SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R. Direct solid sampling by flame atomic absorption spectrometry: determination of manganese in coal samples. *J. Braz. Chem. Soc.* **9**: 199, 1998.

WRIGHT, H.J.; SEGUR, J.B.; CLARK, H.V.; COBURN, S.K.; LANGDON, E.E.; DUPUIS, R.N. *Oil & Soap*. **2**: 145, 1944.

ZAGONEL, G.F.; *Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino*. Curitiba, Programa de Pós-graduação em Química, UFPR, 2000. Dissertação de mestrado. 101 p.