

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**Estudo do efeito das misturas de óleos de pinhão  
manso, fritura e sebo bovino na produção de  
biodiesel**

**Doralice Chagas Tavares**

**2012**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DO EFEITO DAS MISTURAS DE ÓLEOS DE PINHÃO  
MANSO, FRITURA E SEBO BOVINO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**DORALICE CHAGAS TAVARES**

*Sob a Orientação da Professora*  
**Dr<sup>a</sup>. Marisa Fernandes Mendes**  
*e Co-orientação do Professor*  
**Ph.D. Hélio Fernandes Machado Júnior**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, Área de concentração em Tecnologia Química.

**Seropédica, RJ  
Agosto/2012**

664  
C289e  
T

Tavares, Doralice Chagas, 1986

Estudo do efeito das misturas de óleos de pinhão manso, de fritura e sebo bovino na produção de biodiesel/ Doralice Chagas Tavares– 2012.

129 f.: il.

Orientador: Marisa Fernandes Mendes

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Bibliografia: f. 118-122.

1. Biodiesel – Teses. 2. Biodiesel – Avaliação - Teses. 3. Recursos energéticos – Teses. 4. Radiação – Teses. I. Mendes, Marisa Fernandes. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DORALICE CHAGAS TAVARES**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química** no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Biocombustíveis.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

---

Marisa Fernandes Mendes. Prof. D.Sc. UFRRJ  
(Orientador)

---

Alexandre de Castro Leiras Gomes. Prof. D.Sc. UFRJ

---

Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti. D.Sc. INT

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por toda força e paz espiritual proporcionada a mim ao longo do desenvolvimento desta dissertação.

Aos meus avós, meus pais, meus irmãos, meus tios e primos por me ensinaram a: AMAR minha família, meus amigos e tudo que Deus me proporciona; RESPEITAR pois sem o respeito destruimos o outro; a LUTAR pois sem luta não à vitória; ACREDITAR em mim mesmo e verás que sou capaz, pois não importa aonde parei em que momento da vida eu cansei, o que importa é que sempre é possível recomeçar; RECOMEÇAR é dar uma nova chance a mim mesmo, porque toda vida tem um significado e não podemos escolher como nos sentimos, mas podemos escolher o que fazer a respeito; AGRADECER a Deus pela vida.

À minha família carioca que me recebeu em seu lar como uma filha e que me fez acreditar que o fruto da união do ser de cada um com o fazer, resulta em uma nova família, um novo lar, uma nova felicidade. E que cada um segue a sua vida, mas sempre olhando para trás para termos certeza de que o que iremos fazer no futuro é o certo.

Aos meus orientadores pela oportunidade de desenvolver este trabalho e por me ensinarem que seja o que fores, seja bom, que qualquer tarefa que desempenhes, faça-as com perfeição, que em qualquer lugar que estejas, estejas presente, que toda situação mostre-se eficiente e em que se preze tua atuação, faça-a de bom grado. Que em lugar de se orgulhar do que faz, medite se poderia fazer melhor e lembrar que o universo não pára sequer um instante e o trabalho é tarefa dignificante que eleva o homem em destreza e inteligência e faz com que seja criador de benefícios e cria em sua alma a compreensão do sacrifício para a criação de uma melhor realidade.

Aos amigos antigos, novos, de mestrado, de laboratório, de alojamento, de farras... Enfim, para todos aqueles presentes fisicamente ou em pensamento, agradeço por me fazerem sentir Vinicius de Moraes. “Mesmo que as pessoas mudem e suas vidas se reorganizem, os amigos devem ser amigos para sempre, mesmo que não tenham nada em comum, somente compartilhar as mesmas recordações, pois boas lembranças são marcantes, e o que é marcante nunca se esquece.”

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, que me acolheu e me proporcionou conquistar mais uma vitória que é me tornar Mestre.

Aos Laboratórios de Análises em Alimentos e Bebidas, Polímeros e Catálise pela ajuda na realização das análises.

À FAPERJ pelo apoio financeiro e à CAPES pela concessão da bolsa.

Por fim, à todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho, acreditaram em meu potencial e torceram pelo meu sucesso. Muito obrigada!

## RESUMO

TAVARES, Doralice Chagas. **Estudo do efeito das misturas de óleos de pinhão manso, fritura e sebo bovino na produção de biodiesel**, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Engenharia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

A discussão em torno das questões energéticas está cada vez mais em evidência. A dinâmica de esgotamento progressivo de reservas de energias não renováveis como o petróleo e o aquecimento global incentiva uma corrida por energias renováveis alternativas. Esta dinâmica busca viabilizar economicamente novas fontes energéticas por meio do progresso tecnológico. É neste contexto que vem crescendo o desenvolvimento do biodiesel como fonte de energia renovável. No caso da matriz energética brasileira, o biodiesel assume um papel promissor. O país tem em sua geografia grandes vantagens agrícolas, por estar situado em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais. Ligado a disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, torna-se o país com maior potencial para produção de energia renovável. Isso contribui para a geração de empregos no setor primário, que no Brasil é de suma importância para o desenvolvimento social e prioridade de nosso atual governo. Com isso, assegura o trabalho no campo, reduzindo o inchaço das grandes cidades e favorecendo o ciclo da economia auto-sustentável essencial para a autonomia do país. Além disso, o preço do diesel mineral na matriz energética é consideravelmente elevado se comparado com outros países. Sendo assim, o biodiesel tem um mercado potencial elevado no Brasil e as inovações tecnológicas a ele associadas podem aumentar a eficiência nos setores consumidores de diesel, sobretudo o setor de transportes. Portanto, este trabalho de dissertação tem como principais objetivos a avaliação da influência das principais variáveis de operação da reação de transesterificação usando como matéria-prima a mistura dos óleos de pinhão manso, de fritura e sebo bovino, em diferentes proporções (30/70, 50/50, e 70/30), na presença de metanol, na conversão reacional e a avaliação da influência de duas tecnologias de produção de biodiesel (convencional e microondas) na conversão da reação. Para uma melhor avaliação dos experimentos, foram realizados diferentes planejamentos de experimentos, de acordo com as variáveis de operação como tempo, razão molar, temperatura, proporção da mistura e concentração de catalisador. O melhor valor de rendimento obtido para a produção do biodiesel de fritura/sebo com a tecnologia convencional (BFSC) foi de 87,09% em massa, 99,20% em teor de ésteres com uma viscosidade de 5,42 mm<sup>2</sup>/s. Esse rendimento foi alcançado usando 0,5% de KOH, nas misturas de 70/30, com tempo de 3 horas, razão molar em condições de 9:1, a 70 °C. Na produção do biodiesel de fritura/sebo com o uso das microondas (BFSM) observou-se que com 1,5% de KOH, nas misturas de 70/30, com tempo 10 segundos, razão molar de 9:1, foi obtido um rendimento máximo de 88,87% em massa, 99,42 % em teor de ésteres e um biodiesel com viscosidade de 5,61 mm<sup>2</sup>/s. No biodiesel de fritura/pinhão manso utilizando a tecnologia convencional (BFPC) obteve-se o melhor rendimento em massa de 80,42%, em teores de ésteres de 99,99% usando 0,5% de KOH, nas misturas de 70/30, com tempo reacional de 3 horas, razão molar 9:1 a 70 °C. A melhor condição operacional para a produção de biodiesel de fritura/pinhão manso com o uso das microondas (BFPM) foi observado em: 1,5% de KOH, nas misturas de 30/70, com tempo de 10 segundos e razão molar de 9:1, com rendimento em massa, conversão em ésteres e viscosidade de 77,30%, 99,89% e 5,25 mm<sup>2</sup>/s, respectivamente.

**Palavras-chave:** Planejamento experimental, microondas, viscosidade

## ABSTRACT

TAVARES, Doralice Chagas. Study of the effect of mixtures of frying and jatropha oils, and beef tallow in biodiesel production, 2012. Dissertation (Master in Chemical Engineering, Chemical Engineering). Technology Institute, Department of Chemical Engineering, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

The discussion on energy issues are increasingly in evidence. The dynamics of gradual depletion of non-renewable energy reserves such as oil and global warming encourages a race to renewable energy alternatives. This dynamic search economically viable new energy sources through technological progress. In this context, it has increased the development of biodiesel as a renewable energy source. In the case of the Brazilian energy, biodiesel plays a promising role. The country has in its geography major agronomic advantages, being situated in a tropical area, with high brightness and mean annual temperatures. On water availability and regularity of rainfall, becomes the country with the highest potential for renewable energy production. This contributes to the generation of jobs in the primary sector, which in Brazil is of utmost importance to social development and priority of our current government. This ensures the work in the field, reducing the swelling of the big cities and favoring the cycle of self-supporting economy essential to the autonomy of the country. Moreover, the price of diesel fuel in the energy matrix is considerably high compared with other countries. Therefore, biodiesel has a higher potential market in Brazil and the technological innovations associated with it can increase the efficiency of diesel in the consumer sectors, especially the transportation sector. Therefore, this dissertation's main objective is the evaluation of the influence of the major operating variables of the transesterification reaction using as raw material mixtures of jatropha oil, frying oil and beef tallow in different proportions (30/70, 50/50, and 70/30) in the presence of methanol. Moreover, it was studied the technical viability of two different technologies for producing biodiesel (conventional, microwave) and their influence on the reaction conversion. For a better evaluation of the experiments, different schedules were performed, according to the operational variables such as time, molar ratios, temperature, proportion of mixture and catalyst concentration. The best yield value obtained for the production of biodiesel frying / sebum with the conventional technology (BFSC) was 87.09% by weight, 99.20% in content of esters, having a viscosity of 5.42 mm<sup>2</sup>/s. This performance was achieved using 0.5% KOH, mixtures of 70/30, with time of 3 hours, in terms of molar ratio 9:1 at 70 °C. In the production of biodiesel frying / sebum with the use of microwaves (BFSM) it was observed that with 1.5% KOH, mixtures of 70/30 at time 10 seconds, the molar ratio of 9:1, was obtained a maximum yield of 88.87% by weight, 99.42% by ester content and a viscosity of biodiesel 5.61 mm<sup>2</sup>/s. In biodiesel frying / Jatropha using conventional technology (BFPC), it was reached a best yield of 80.42% by weight, 99.99% in amounts of esters, using 0.5% of KOH, mixtures of 70/30, with 3 hours reaction time, molar ratio 9:1, at 70 °C. The best operational condition for the production of biodiesel from mixture of frying / jatropha with the use of microwaves (BFPM) was observed in 1.5% KOH, with mixtures of 30/70, 10 seconds of time and a molar ratio of 9:1, reaching a total biomass yield, conversion to esters and viscosity of 77.30%, 99.89% and 5.25 mm<sup>2</sup>/s respectively.

Keywords: Experimental design, microwave, viscosity

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Planejamento Fatorial $2^5$ para biodiesel metílico das misturas com a tecnologia convencional	27
Tabela 2 - Planejamento Fatorial $2^4$ para biodiesel metílico das misturas com a tecnologia de microondas.	27
Tabela 3 - Representa os índices de acidez das matérias primas antes e depois do pré-tratamento.	30
Tabela 4 - Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de fritura, sebo bovino e misturas.	31
Tabela 5 - Características físico-químicas do óleo de fritura, do sebo bovino e das misturas.	32
Tabela 6 - Caracterização dos constituintes do óleo de fritura, sebo bovino e das misturas por FT-IR	34
Tabela 7 - Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de fritura, pinhão manso e nas misturas.	35
Tabela 8 - Características físico-químicas do óleo de fritura, de pinhão manso e das misturas.	36
Tabela 9 - Caracterização dos constituintes do óleo de fritura, pinhão manso e das misturas por FT-IR	37
Tabela 10 - Matriz de planejamento fatorial $2^5$ para BFSC.	38
Tabela 11 - Efeitos para os fatores, coeficiente de regressão e os erros padrão correspondentes para o rendimento em massa de BFSC.	39
Tabela 12 - Análise de variância do modelo rendimento em massa de BFSC	41
Tabela 13 - Efeitos para os fatores, coeficiente de regressão e os erros padrão correspondentes para o rendimento em teor de ésteres para o BFSC	43
Tabela 14 - Análise de variância do modelo rendimento em teor de ésteres do BFSC.	44
Tabela 15 - Efeitos para os fatores, coeficiente de regressão e os erros padrão correspondentes para a viscosidade cinemática do BFSC	45
Tabela 16 - Análise de variância do modelo de viscosidade cinemática do BFSC.	47
Tabela 17 - Matriz de planejamento fatorial $2^4$ para BFSM.	49
Tabela 18 - Efeitos para os fatores, coeficientes de regressão e os erros padrão correspondentes para o rendimento em massa de BFSM.	50
Tabela 19 - Análise de variância do modelo rendimento em massa de BFSM.	51
Tabela 20 - Efeitos para os fatores, coeficientes de regressão e os erros padrão correspondentes para o rendimento em teor de ésteres para o BFSM.	53
Tabela 21 - Análise de variância do modelo teor de ésteres de BFSM.	54
Tabela 22 - Efeitos para os fatores, coeficiente de regressão e os erros padrão correspondentes para a viscosidade do BFSM.	56
Tabela 23 - Análise de variância do modelo de viscosidade cinemática do BFSM.	57
Tabela 24 - Matriz de planejamento fatorial $2^5$ para BFPC.	59
Tabela 25 - Efeitos para os fatores, coeficientes de regressão e os erros padrão correspondentes para o rendimento em massa de BFPC.	60
Tabela 26 - Análise de variância do modelo rendimento em massa de BFPC	62
Tabela 27 - Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para o rendimento em teor de ésteres para o BFPC.	64
Tabela 28 - Análise de variância do modelo de rendimento em teor de ésteres do BFPC.	65
Tabela 29 - Efeitos para os fatores, coeficiente de regressão e os erros padrão correspondentes para a viscosidade cinemática do BFPC.	66

Tabela 30 - Análise de variância do modelo de viscosidade cinemática do BFPC.	68
Tabela 31 - Matriz de planejamento fatorial $2^4$ para BFPM.	70
Tabela 32 - Efeitos para os fatores, coeficientes de regressão e os erros padrão correspondentes para o rendimento em massa de BFPM.	71
Tabela 33 - Análise de variância do modelo rendimento em massa de BFPM	72
Tabela 34 - Efeitos para os fatores, coeficiente de regressão e os erros padrão correspondentes para a viscosidade do BFPM.	74
Tabela 35 - Análise de variância do modelo rendimento em massa de BFPM.	74
Tabela 36 - Efeitos para os fatores, coeficiente de regressão e os erros padrão correspondentes para a viscosidade do BFPM.	76
Tabela 37 - Análise de variância do modelo de viscosidade cinemática do BFPM.	77
Tabela 38 - Composição dos ésteres de ácidos graxos referente ao biodiesel metílico.	79
Tabela 39 - Caracterização dos constituintes do biodiesel metílico por FT-IR.	80

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama de blocos do processo de produção de biodiesel (MOURA, 2010).	3
Figura 2 - Arbustos de pinhão manso e frutos (www.rondoniaovivo.com, 2011).	6
Figura 3 - Frutos e sementes de pinhão manso (www.sementesagroboi.com.br, 2011).	6
Figura 4 - Esquema geral da reação de transesterificação (adaptada de ROSA, 2009).	9
Figura 5 - Equações da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo com metanol catalisada por hidróxido de potássio (MOURA, 2008).	10
Figura 6 - Equação principal da reação secundária durante transesterificação: reação de saponificação (MOURA, 2008).	11
Figura 7 - Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos livres	11
Figura 8 - Óleo de fritura doado pelo Restaurante Universitário	16
Figura 9 - Sementes de pinhão manso doadas pela NNE Minas Agro Florestal LTDA.	16
Figura 10 - Sebo bovino na temperatura ambiente (a) e a 50 °C (b)	17
Figura 11 - Processo de Produção do Biodiesel (adaptada de Moura, 2010)	18
Figura 12 – Foto da prensa (SCOTT TECH ERT6011 NS 186-8) utilizada na prensagem das sementes de pinhão-manso	18
Figura 13 - Aparato experimental utilizado para reação de transesterificação alcalina convencional	19
Figura 14 - Reação de transesterificação com utilização de forno de microondas	20
Figura 15 - Separação de fases entre biodiesel e glicerol	21
Figura 16 - Processo de lavagem do biodiesel	21
Figura 17 - Molécula modelo de triglicerídeo (MOURA, 2010)	34
Figura 18 - Gráfico de Pareto para a análise do rendimento em massa considerando a produção de BFSC	40
Figura 19 - Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus valores observados no experimento para o rendimento em massa do BFSC.	41
Figura 20 - Variação do rendimento em massa do BFSC (%) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar; (d) da temperatura	42
Figura 21 - Gráfico de Pareto para a análise do teor de ésteres considerando a produção de BFSC.	44
Figura 22 - Variação da conversão em ésteres do BFSC (%) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar; (d) da temperatura	45
Figura 23 - Gráfico de Pareto para a análise da viscosidade cinemática considerando a produção de BFSC	47
Figura 24 - Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus	48
Figura 25 - Viscosidade cinemática do BFSC (mm <sup>2</sup> /s) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar; (d) da temperatura	49
Figura 26 - Gráfico de Pareto para a análise do rendimento em massa considerando a produção de BFSM.	51
Figura 27 - Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus valores observados no experimento para o rendimento em massa do BFSM.	52
Figura 28 - Variação do rendimento em massa do BFSM (%) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar	53
Figura 29 - Gráfico de Pareto para o teor de ésteres considerando a produção de BFSM	54
Figura 30- Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus	55
Figura 31 - Variação da conversão em ésteres do BFSM (%) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar	56

Figura 32 - Gráfico de Pareto para a análise da viscosidade cinemática considerando a produção de BFSM.	57
Figura 33 - Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus	58
Figura 34 - Viscosidade cinemática do BFSM ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar	59
Figura 35 - Gráfico de Pareto para a análise do rendimento em massa considerando a produção de BFPC	61
Figura 36 - Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus valores observados no experimento para o rendimento em massa do BFPC.	62
Figura 37 - Variação do rendimento em massa do BFPC (%) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar; (d) da temperatura	63
Figura 38 - Gráfico de Pareto para a análise do teor de ésteres considerando a produção de BFPC.	64
Figura 39 - Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus	65
Figura 40 - Variação da conversão em ésteres do BFPC (%) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar; (d) da temperatura.	66
Figura 41 - Gráfico de Pareto para a análise da viscosidade cinemática considerando a produção de BFPC	67
Figura 42 - Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus	68
Figura 43 - Viscosidade cinemática do BFPC ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar; (d) da temperatura.	69
Figura 44 - Gráfico de Pareto para a análise do rendimento em massa considerando a produção de BFPM.	71
Figura 45 - Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus valores observados no experimento para o rendimento em massa do BFPM.	72
Figura 46 - Variação do rendimento em massa do BFPM (%) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar.	73
Figura 47 - Gráfico de Pareto para a análise teor de ésteres considerando a produção de BFPM.	74
Figura 48 - Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus	75
Figura 49 - Variação da conversão em ésteres do BFPM (%) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar.	76
Figura 50 - Gráfico de Pareto para viscosidade cinemática do BFPM.	77
Figura 51 - Viscosidade cinemática do BFPM ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar.	78
Figura 52 - Cromatograma do biodiesel metílico.	79
Figura 53 - Espectro de absorção no infravermelho do biodiesel metílico.	80
Figura 54 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do biodiesel metílico.	81

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	<b>2</b>
<b>2.1</b>	<b>Breve Histórico Sobre o Biodiesel</b>	<b>2</b>
<b>2.2</b>	<b>Processo de Produção do Biodiesel</b>	<b>3</b>
2.2.1	Matérias Primas Utilizadas para Produção de Biodiesel	3
2.2.1.1	Óleo residual de cozinha	4
2.2.1.2	Sebo bovino	5
2.2.1.3	Pinhão manso ( <i>Jatropha curcas</i> L.)	6
2.2.2	Processos de extração do óleo vegetal	7
2.2.2.1	Extração Artesanal	7
2.2.2.2	Extração Mecânica	7
2.2.2.3	Extração por Solvente	8
2.2.3	Preparação da matéria prima	8
2.2.4	Reação de transesterificação	8
2.2.4.1	Transesterificação alcalina convencional	10
2.2.4.2	Transesterificação alcalina com uso de radiação de microondas	13
2.2.5	Considerações Finais	15
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>16</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiais</b>	<b>16</b>
<b>3.2</b>	<b>Metodologia Experimental</b>	<b>17</b>
3.2.1	Processo de extração do óleo de pinhão manso	17
3.2.2	Neutralização do óleo de pinhão manso e do sebo bovino	18
3.2.3	Preparo da solução alcóxida	19
3.2.4	Reação de transesterificação alcalina convencional	19
3.2.5	Reação de transesterificação alcalina com utilização de radiação de microondas	20
3.2.6	Separação de fases e purificação	20
<b>3.3</b>	<b>Análises e Caracterizações</b>	<b>21</b>
3.3.1	Análise Cromatográfica	21
3.3.2	Índice de Refração	22
3.3.3	Índice de Saponificação	22
3.3.4	Índice de Iodo	23
3.3.5	Viscosidade Cinemática	23
3.3.6	Densidade	24
3.3.7	Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)	24
3.3.8	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- <sup>1</sup> H)	24
3.3.9	Índice de Acidez	25
3.3.10	Índice de Peróxidos	26
3.3.11	Teor de Umidade e Matéria Volátil	26
3.3.12	Planejamento Experimental	26

3.3.12.1	Efeito dos Fatores e Análise dos Resíduos	28
3.3.12.2	Metodologia de Superfície de Resposta	29
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>30</b>
<b>4.1</b>	<b>Pré-tratamento do Sebo Bovino e do Óleo de Pinhão manso</b>	<b>30</b>
<b>4.2</b>	<b>Caracterização dos Óleos de Fritura e do Sebo Bovino (OFS)</b>	<b>30</b>
4.2.1	Composição Química de OFS	30
4.2.2	Análise Físico-química do OFS	32
4.2.3	Análises Qualitativas por FT-IR do OFS	33
4.2.4	Análises Qualitativas por RMN - <sup>1</sup> H do OFS	34
<b>4.3</b>	<b>Caracterização dos Óleos de Fritura e do Pinhão manso (OFP)</b>	<b>35</b>
4.3.1	Composição Química de OFP	35
4.3.2	Análise Físico-química do OFS	35
4.3.3	Análises Qualitativas por FT-IR do OFP	37
4.3.4	Análises Qualitativas por RMN - <sup>1</sup> H do OFP	37
<b>4.4</b>	<b>Variáveis Analisadas da Reação de Transesterificação Alcalina</b>	<b>37</b>
4.4.1	Biodiesel Metílico de Misturas de Óleos de Fritura e Sebo Bovino Utilizando a Tecnologia Convencional (BFSC)	38
4.4.1.1	Rendimento em massa para o BFSC	39
4.4.1.2	Conversão em ésteres para o BFSC	43
4.4.1.3	Viscosidade Cinemática do BFSC	45
4.4.2	Biodiesel Metílico de Misturas do Óleo de Fritura e Sebo Bovino utilizando Microondas (BFSM)	49
4.4.2.1	Rendimento em massa para o BFSM	50
4.4.2.2	Conversão em ésteres para o BFSM	53
4.4.2.1	Viscosidade cinemática do BFSM	56
4.4.3	Biodiesel Metílico de Misturas de Óleos de Fritura e Pinhão Manso Utilizando a Tecnologia Convencional (BFPC)	59
4.4.3.1	Rendimento em massa para o BFPC	60
4.4.3.2	Conversão em ésteres para o BFPC	63
4.4.3.1	Viscosidade Cinemática do BFPC	66
4.4.4	Biodiesel Metílico de Misturas do Óleo de Fritura e Pinhão Manso utilizando Microondas (BFPM)	69
4.4.4.1	Rendimento em massa para o BFPM	70
4.4.4.2	Conversão em ésteres para o BFPM	73
4.4.4.1	Viscosidade cinemática do BFPM	76
4.4.5	Caracterizações do biodiesel metílico	78
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	<b>82</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>84</b>
<b>7</b>	<b>ANEXO I</b>	<b>90</b>
<b>7.1</b>	<b>Espectros de absorção no infravermelho</b>	<b>90</b>

<b>8</b>	<b>ANEXO II</b>	<b>95</b>
<b>8.1</b>	<b>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H)</b>	<b>95</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A economia mundial está cada vez mais dependente do mercado de energia. Uma economia em crescente desenvolvimento provavelmente está envolvida com um aumento da demanda por energia. Sendo assim, a matriz energética e a dinâmica de busca por novas fontes de energia tornam-se essenciais para os agentes econômicos, sejam estas empresas, governo ou indivíduos.

Atualmente, a discussão em torno das questões energéticas encontra-se cada vez mais em evidência. A dinâmica de esgotamento progressivo de reservas de energias não renováveis como o petróleo e o aquecimento global incentiva uma corrida por energias renováveis alternativas. Esta dinâmica busca viabilizar economicamente novas fontes energéticas por meio do progresso tecnológico. É neste contexto que, é crescente o desenvolvimento do biodiesel como fonte de energia renovável.

No caso da matriz energética brasileira, o biodiesel assume um papel promissor. O país tem em sua geografia grandes vantagens agrícolas, por estar situado em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais. Ligado a disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, torna-se o país com grande potencial para produção de energia renovável. Isso contribui para a geração de empregos no setor primário, que no Brasil é de suma importância para o desenvolvimento social e prioridade de nosso atual governo. Com isso, assegura o trabalho no campo, reduzindo o inchaço das grandes cidades e favorecendo o ciclo da economia auto-sustentável essencial para a autonomia do país.

O Brasil é um país que detém de vastas plantações de oleaginosas e, conseqüentemente, usufrui de uma diversidade de opções para produção de biodiesel a partir de oleaginosas como palma, babaçu, soja, girassol, amendoim, mamona e dendê. Em 2004, o Congresso Nacional aprovou a Medida Provisória 214, abrindo a possibilidade do uso do biodiesel fora do campo de pesquisa, com fins efetivos de uso em larga escala. Posteriormente, em 2005, a lei Nº 11.097 regularizou a introdução do mesmo no território brasileiro, estipulando a meta de 5% de adição do produto ao óleo diesel em um prazo máximo de 8 a 9 anos. Conseqüentemente, grandes investimentos foram realizados nessa área, principalmente nas regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste.

Além disso, o preço do diesel mineral na matriz energética é consideravelmente elevado se comparado com outros países. Sendo assim, o biodiesel tem um mercado potencial elevado no Brasil e as inovações tecnológicas a ele associadas podem aumentar a eficiência nos setores consumidores de diesel, sobretudo o setor de transportes. Portanto, este trabalho tem como principais objetivos a avaliação da influência das principais variáveis de operação da reação de transesterificação dos óleos de pinhão manso, de fritura, sebo bovino, na presença de metanol, na conversão reacional e a avaliação da influência de duas tecnologias para fins de produção de biodiesel (convencional e microondas) na conversão da reação.

Para isso, essa dissertação foi dividida em mais quatro capítulos, sendo no capítulo II apresentada uma revisão de literatura, o capítulo III relata todos os materiais e métodos utilizados, assim como descreve os planejamentos experimentais adotados. No capítulo IV encontram-se os resultados e suas discussões e comparações, abordando-se as sugestões para trabalhos futuros no capítulo V.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo tem o propósito de ilustrar os aspectos históricos e teóricos mais importantes para a compreensão do processo de produção do biodiesel e dos principais vegetais que norteiam o presente trabalho. Serão apresentadas as matérias-primas utilizadas no processo produtivo, a motivação por escolhê-las, bem como um estudo cronológico com referências encontradas na literatura sobre os métodos de produção do biodiesel utilizando o aquecimento convencional e aquecimento por radiação de microondas.

### 2.1 Breve Histórico Sobre o Biodiesel

O biodiesel pode ser definido como um combustível constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos principalmente da reação da transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool (metanol ou etanol), em presença de um catalisador. Os triglicerídeos provêm de fontes renováveis, como óleos e gorduras vegetais e animais, entre as mais usadas. Atualmente, se apresenta como substitutivo ao diesel de origem fóssil, já que tem propriedades semelhantes, não sendo, portanto, necessário modificar a estrutura física dos motores nos quais é utilizado (ÁVILA, 2009).

No final do século XVIII, Rudolph Diesel apresentou o primeiro motor que utilizava material vegetal, o óleo de amendoim “in natura”, como combustível, demonstrando o potencial dos óleos vegetais como fonte de energia. O uso do óleo de amendoim caiu em desuso devido ao crescimento de indústria química, provocando a perda de interesse nos biocombustíveis.

Na metade da década de 70, o mundo presenciou uma crise energética, resultado de conflitos políticos nos principais países fornecedores de petróleo, levando a uma reativação das pesquisas quanto ao uso de combustíveis renováveis que possam substituir os fósseis. Durante o período da Segunda Guerra Mundial (1939-1945), por exemplo, muitos governos tiveram suas rotas marítimas de abastecimento de petróleo fechadas e tiveram que adotar o óleo vegetal como combustível de emergência. Porém, com o fim da guerra, as indústrias de produção de óleo não possuíam uma base tecnológica adequada, minimizando a utilização desses combustíveis. Contudo, a utilização de óleos vegetais como combustível trouxe uma importante contribuição para o meio científico, aumentando o número de pesquisas sobre o assunto (SILVA FILHO, 2009).

No Brasil, a proposta de substituição de combustível de origem fóssil por combustíveis obtidos a partir de biomassa existe desde 1920. A grande motivação para essa substituição foi a crise do petróleo, na década de 70, que fez com que o governo federal a criasse o Programa Nacional do Álcool – Pro-Álcool, o qual tornou realidade a substituição da gasolina pelo álcool combustível. Os testes realizados com diferentes proporções de mistura de biodiesel no diesel combustível mostraram resultados técnicos viáveis. Contudo, dois fatores paralisaram o avanço do uso comercial do biodiesel no Brasil e no mundo: a redução do preço do petróleo e o elevado custo de produção em relação ao diesel (OSAKI e BATALHA, 2011).

Paralelamente ao surgimento do Pró-Álcool cogitou-se sobre o lançamento de um programa alternativo com o intuito de se produzir outro combustível proveniente de fontes renováveis, porém, a base de matérias-primas oleaginosas visando a substituição parcial do diesel de petróleo ou petrodiesel, na matriz veicular de combustíveis. Inicialmente, esse programa foi chamado de “Pró-Óleo” por uns, ou de “Pró-Diesel” por outros (CÂMARA, 2006).

Na época, muitos estudos e projetos de pesquisas foram desenvolvidos em institutos e universidades brasileiras, com destaque para o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) do Estado de São Paulo e para a Universidade Federal do Ceará, focando matérias-primas potenciais para a produção de biodiesel (PARENTE, 2003).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em novembro de 2004, editou as Resoluções ANP nº 41 e nº 42, as quais estabeleceram, respectivamente, a obrigatoriedade de autorização da ANP para a atividade de produção do biodiesel, e as especificações técnicas para a produção e comercialização do biodiesel. O Governo Federal promulgou em janeiro de 2005, a Lei do Biodiesel, que introduz o biodiesel na matriz energética brasileira e amplia o escopo de atuação da ANP, que passou a regulamentar também as atividades de produção e comercialização de biocombustíveis. Além disso, essa lei fixou percentuais mínimos obrigatórios de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado aos consumidores finais, determinando que o percentual de adição mínimo deverá ser de 2,0% (v/v) de 2008 a 2012, atingindo 5,0% (v/v) até 2013 (ANP, 2011).

Hoje, o Brasil conta com diversas empresas produtoras de biodiesel em várias regiões do país, conforme dados da ANP.

## 2.2 Processo de Produção do Biodiesel

Atualmente, o biodiesel é produzido mundialmente em larga escala através da transesterificação de triacilglicerídeos, que compreende os óleos e gorduras vegetais e animais, com um álcool (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador (usualmente alcalino) para formar, majoritariamente, ésteres monoalquílicos, que compõem o biodiesel, e glicerol (VARGAS *et al.*, 1998).

O processo de produção de biodiesel, partindo de uma matéria prima graxa qualquer, envolve as etapas operacionais mostradas na Figura 1.

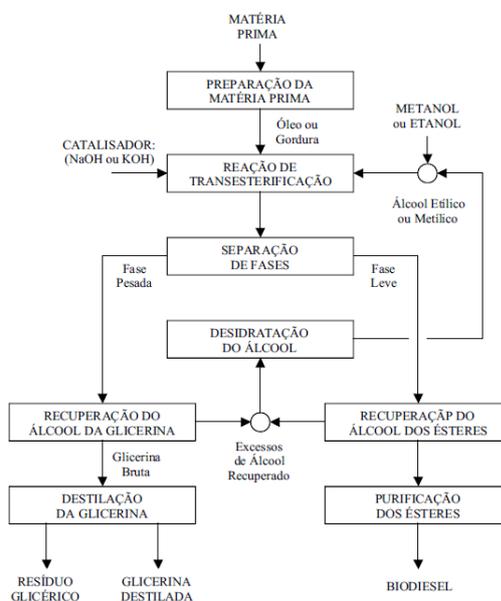


Figura 1- Diagrama de blocos do processo de produção de biodiesel (MOURA, 2010).

### 2.2.1 Matérias Primas Utilizadas para Produção de Biodiesel

As matérias-primas para a produção de biodiesel são: óleos e gorduras vegetais e animais, óleos e gorduras residuais. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de

triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos. O termo monoglicerídeo ou diglicerídeo é obtido da esterificação direta dos ácidos graxos, diferem pelo número de ésteres. No óleo de soja, o ácido predominante é o ácido oléico, no óleo de babaçu, o laúrico e no sebo bovino, o ácido esteárico (GAZZONI, 2012).

É de fundamental importância que se tenha uma visão geral acerca dos óleos vegetais potenciais na produção de biodiesel, principalmente com relação aos aspectos tecnológicos e econômicos. A escolha da matéria prima para a produção de biodiesel depende largamente de fatores geográficos. Dependendo da origem e da qualidade da matéria prima, mudanças no processo de produção podem ser necessárias (ROSA, 2009).

Apesar da riqueza e da diversidade de oleaginosas no país, o desenvolvimento tecnológico para elas é muito variável. Podem-se citar como principais oleaginosas com domínio tecnológico, o amendoim, algodão, mamona, soja, girassol, gergelim, canola e dendê. Como as principais oleaginosas com baixíssimo domínio tecnológico e/ou com exploração extrativista, têm-se: o pinhão manso, macaúba, babaçu, oiticica, etc. (MDIC, 2006).

Entre as gorduras animais, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outros, com potencial para produção de biodiesel. Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima. Os óleos de frituras representam um grande potencial de oferta. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados, revela um potencial de oferta no país superior a 30 mil toneladas por ano. Algumas possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são: lanchonetes e cozinhas industriais, indústrias onde ocorre a fritura de produtos alimentícios, os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa e águas residuais de processos de indústrias alimentícias (GAZZONI, 2012).

De acordo com as potencialidades das matérias-primas, neste trabalho foram utilizados o óleo de fritura, o sebo bovino e o óleo das sementes de pinhão manso como matérias-primas para produção de biodiesel.

### **2.2.1.1 Óleo residual de cozinha**

Os óleos e gorduras utilizados em fritura por imersão sofrem degradação por reações tanto hidrolíticas quanto oxidativas. Neste caso, a oxidação, que é acelerada pela alta temperatura do processo, é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas e organolépticas do óleo. Embora possível, a purificação destes óleos com materiais adsorventes não é considerada viável sob o ponto de vista econômico (COSTA NETO e FREITAS, 2006).

O óleo, depois de usado, torna-se um resíduo indesejado e sua reciclagem como matéria-prima para produção de um biocombustível alternativo não só retiraria do meio ambiente um poluente, mas também permitiria a geração de uma fonte alternativa de energia. Segundo Parente (2003), as possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são:

- as lanchonetes e as cozinhas industriais, comerciais e domésticas, onde são praticadas as frituras de alimentos;
- as indústrias nas quais processam frituras de produtos alimentícios, como amêndoas, tubérculos, salgadinhos e várias outras modalidades de petiscos;
- os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, que torna possível a extração de óleos e gorduras e
- águas residuais de processos de certas indústrias alimentícias, como as indústrias de pescados, de couro, etc.

Os óleos de frituras representam um potencial de oferta surpreendente, superando as mais otimistas expectativas. Tais óleos têm origem em determinadas indústrias de alimentos, nos restaurantes comerciais e institucionais, e ainda, nas lanchonetes (PARENTE, 2003).

Hoje, no Brasil, parte do óleo vegetal residual oriundo do consumo humano é destinada a fabricação de sabões e, em menor volume, à produção de biodiesel (NETO *et al.*, 2000). Entretanto, todos os dias esse resíduo é descartado de forma errônea em pias e vasos sanitários, indo parar no sistema de esgoto. A maior parte deste resíduo descartada na rede de esgotos ou em mananciais posteriormente são utilizados para o abastecimento humano, sendo considerado um crime ambiental. O descarte inadequado pode causar, além do entupimento dos encanamentos e filtros das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), o encarecimento do tratamento e ainda poluindo e desoxigenando a água.

A reciclagem, de um modo geral, vem se mostrando nos tempos atuais, cada vez mais necessária e vantajosa. Algumas empresas, no empenho de obter certificação ISO 9002 e, principalmente, a ISO 14001, por ser mais rigorosa na questão ambiental, precisam dar destinos adequados aos resíduos, ora por razões econômicas, ora por questões ambientais, na tentativa de reduzir o impacto ambiental causado pelo homem.

As grandes indústrias do ramo alimentício vendem o óleo usado para a produção de sabão, processo que pode ser conjugado com a obtenção do biodiesel, massa de vidraceiro, e imprópriamente aproveitado para a fabricação de ração animal. Contudo, os animais que se alimentam dessas rações são impróprios para o consumo humano. Experiências com cobaias mostram que a ingestão destas gorduras oxidadas trazem como consequência um aumento de peroxidação dos cromossomos (LIMA, 2005).

A utilização do óleo de fritura como matéria-prima para produção de biodiesel vem se mostrando, cada vez mais, viável e vantajosa, seja por razões econômicas ou ambientais (ZAHER *et al.*, 2003). As três principais vantagens de sua utilização são: o processo de produção do biodiesel não necessita da etapa de extração do óleo, reduzindo os custos do processo; por se tratar de um resíduo, os custos com matéria-prima são reduzidos; e favorece a redução da poluição do solo e do lençol freático com o descarte adequado deste resíduo.

### **2.2.1.2 Sebo bovino**

O sebo bovino é uma das matérias-primas mais baratas dentre as disponíveis, atualmente, para a produção de biodiesel no Brasil. Enquanto a mamona custa R\$ 4.100,00 por tonelada, o preço do sebo bovino é da ordem de R\$ 2.000,00 por tonelada (OLIVEIRA, 2004).

A oferta deste produto no Brasil é estimada em torno de 650 mil toneladas por ano. E com o avanço da produção de carne, o país tem quantidade suficiente para trabalhar com essa matéria-prima. Para ser utilizado na produção de biodiesel, o sebo deve estar líquido. O transporte da gordura até a indústria de biodiesel deve possuir sistema de aquecimento adequado, pois a 45 °C o sebo já se apresenta na fase sólida. O ponto de congelamento do sebo puro é de aproximadamente 12 °C (SBRT, 2006).

Na preparação da matéria-prima para sua transformação em biodiesel, visa-se obter condições favoráveis para a reação de transesterificação e assim alcançar a maior taxa de conversão possível. Primeiramente, a matéria prima deve ter o mínimo de umidade e acidez, o que pode ser realizado através dos processos de desumidificação e de neutralização. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol. As empresas que produzem biodiesel normalmente exigem de seus fornecedores o sebo nas condições ideais para a fabricação de biodiesel. Os tratamentos físico-químicos são realizados em graxarias, ou seja, dentro do próprio local de abate (MOURA, 2008).

Hanna *et al.* (1999) observaram que o sebo bovino líquido (à 50 °C) é insolúvel em solução metanólica de hidróxido de sódio. Quando a mistura Sebo-NaOH-MeOH foi transferida ao reator a uma elevada velocidade ativa, a conversão da gordura em ésteres só foi alcançada após certo tempo, considerando este o fator que realmente determina o rendimento de ésteres metílicos.

### 2.2.1.3 Pinhão manso (*Jatropha curcas* L.)

O pinhão manso pertence à família das euforbiáceas, a mesma da mamona, e é uma espécie nativa do Brasil. Pode ser cultivado em áreas de solos pouco férteis e de clima desfavorável à maioria das culturas alimentares tradicionais, como por exemplo, no Semi Árido nordestino. A oleaginosa é bastante resistente à seca e pouco suscetível a pragas e doenças. É um arbusto que pode atingir mais de 3 metros de altura em condições especiais. A Figura 2 ilustra o arbusto e os frutos do pinhão manso (MELO *et al.*, 2009).



Figura 2 - Arbustos de pinhão manso e frutos (www.rondoniaovivo.com, 2011).

Todas as partes da planta podem ser usadas para uma ampla gama de finalidades. O tronco pode ser usado como cobertura e proteção vegetal. A casca é rica em taninos que pode ser fonte de matéria-prima para a produção de um corante azul escuro. As folhas são utilizadas para a criação de *silks* para tinturaria. O látex tem propriedades medicinais e pesticidas, além de ser usado para a cicatrização de feridas. As flores atraem abelhas, o que confere a planta um potencial para a produção de mel (GUBITZ *et al.*, 1999).

Os frutos do pinhão manso são cápsulas que contêm em seu interior as sementes. As sementes são escuras quando maduras, dentro das quais se encontra uma amêndoa branca, conforme ilustrado na Figura 3. As sementes secas medem de 1,5 a 2 cm de comprimento, variando de acordo com as condições de cultivo (MELO *et al.*, 2009).



Figura 3 - Frutos e sementes de pinhão manso (www.sementesagroboi.com.br, 2011).

A semente de pinhão, que pesa de 0,551 a 0,797 g, pode ter, dependendo da variedade e dos tratos culturais, etc, de 33,7 a 45% de casca e de 55 a 66% de amêndoa. Nas sementes, segundo a literatura, são encontradas ainda, 7,2% de água, 37,5% de óleo e 55,3% de açúcar, amido, albuminóides e materiais minerais, sendo 4,8% de cinzas e 4,2% de nitrogênio (SILVEIRA, 1934 citado por ARRUDA *et al.*, 2004).

A produtividade do pinhão manso varia muito em função da região de plantio, método de cultivo e tratos culturais, idade da cultura, bem como da quantidade de chuva e da fertilidade do solo. Segundo Cáceres *et al.* (2007), a primeira colheita ocorre já no primeiro ano. De início é pequena e vai aumentando ao longo das sucessivas safras até estabilizar a produção entre os 5 e 6 anos. Poderá produzir, em média, 6 a 7 toneladas de amêndoas por hectare, sempre no primeiro semestre do ano, em três ou quatro colheitas. A colheita é feita, manualmente, fazendo-se vibrar o pé ou os ramos, o que provoca a queda dos frutos maduros. Recomenda-se colocar “panos” sobre o solo, semelhantes aos usados na colheita do café, para facilitar a coleta. Em seguida, são levados a um terreiro, ou secador, para completar a perda de umidade, antes de serem armazenados.

Cada semente do pinhão manso contém em média, 27,90 a 37,33% de óleo e na amêndoa se encontra de 5,5 a 7% de umidade e 52,54 a 61,72% de óleo. As sementes de pinhão manso enceram de 25 a 40% de óleo inodoro e fácil de extrair por pressão (SILVEIRA, 1934 citado por ARRUDA, 2004).

## **2.2.2 Processos de extração do óleo vegetal**

A extração de óleos vegetais pode ser através de diferentes processos de extração como: artesanal (fervura), prensagem hidráulica mecânica (hidráulica e contínua), por solvente e outros. Antes da extração é necessário o preparo da amostra, que inclui descascamento, limpeza, secagem, desintegração, floculação e condicionamento ou aquecimento. Estas operações dependem do tipo e da qualidade da matéria-prima (BRENNAN *et al.*, 1990; TANDY, 1991).

### **2.2.2.1 Extração Artesanal**

De uma forma geral na extração artesanal a polpa do fruto é submetida a um cozimento intensivo com água, separando o óleo sobrenadante. Em seguida, o óleo é seco em fogo baixo, utilizando um recipiente metálico (panela de alumínio) ou é separado por centrifugação até perda da opacidade devido à umidade. O óleo obtido é filtrado em papel de filtro de uso caseiro (DEUS, 2008).

### **2.2.2.2 Extração Mecânica**

A extração mecânica é a operação de separação de líquidos de sólidos pela aplicação de forças de compressão, e geralmente usada nas indústrias de alimentos e bebidas. Normalmente são necessários pré-tratamentos de despulpamento, redução de tamanho e aquecimento antes da separação do líquido para aumentar o rendimento (BRENNAN *et al.*, 1990).

A principal finalidade desta operação é a máxima separação de óleo, o que significa mínima matéria graxa no resíduo e perdas mínimas posteriores na purificação (RITTNER, 1996).

O líquido extraído é o produto de maior valor, no entanto, em alguns casos, o resíduo sólido da operação é relevante para o uso em alimentação animal ou para a obtenção de proteína, que pode ser utilizada como suplemento nutritivo na alimentação humana (ex.: proteína da soja). É de extrema importância que se evite a desnaturação das proteínas e a presença de solventes no resíduo sólido, sendo a prensagem hidráulica uma alternativa adequada neste caso (ORDÓÑEZ, 2005).

Para isto são utilizados equipamentos desde os rudimentares até instalações industriais. Nestas são conhecidos (RITTNER, 1996):

- prensas hidráulicas, mais utilizadas em instalações menores que não justificam a prensagem hidráulica contínua;
- prensas contínuas tipo “expeller”, que possuem maior capacidade, requerem menor investimento e menor mão-de-obra.

### **2.2.2.3 Extração por Solvente**

O processo constitui-se em duas etapas: uma primeira, rápida e fácil, de dissolução, e outra mais demorada, de difusão, e por isso, considerada a etapa limitante. Como resultado, tem-se uma extração com velocidade elevada no início e em seguida, decrescente, não se atingindo uma remoção completa, na prática (MORETTO e FETT, 1998).

A extração por solvente é uma operação de transferência de massa amplamente utilizada na indústria de alimentos para retirar o óleo de sementes/e ou polpas oleaginosas. Após terem seu tamanho reduzido, estas sementes são colocadas em contato com o solvente de maneira que ocorra a transferência do óleo da fase sólida para a fase líquida (PERRY e CHILTON, 1986).

Na operação de prensagem hidráulica, mesmo que realizada em dois estágios, a torta apresenta ainda cerca de 5-6% de óleo residual. Pela extração de óleo desta torta por solvente consegue-se reduzir esta quantidade para menos de 1%. Na extração por solvente com pré-prensagem hidráulica, portanto, a prensa é operada para gerar uma torta com 15-18% de óleo, e o restante, extraído por solvente. As partículas têm seu tamanho novamente reduzido antes de serem levadas ao extrator por solvente. O resíduo é moído e comercializado para alimentação animal (TANDY, 1991).

### **2.2.3 Preparação da matéria prima**

Os procedimentos referentes à preparação da matéria prima para a sua conversão em biodiesel visam criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão.

Segundo Parente (2003), faz-se necessário que a matéria prima tenha o mínimo de umidade e de acidez, o que é possível submetendo-a a um processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e das condições da matéria graxa empregada como matéria prima.

### **2.2.4 Reação de transesterificação**

A reação de transesterificação é vista, de maneira geral, como o processo químico mais viável em todo o mundo para a produção do biodiesel. Consiste em reagir um

triacilglicerídeos com um álcool inferior, na presença de um catalisador, resultando na produção de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (denominado de biodiesel) e glicerol. Esta transformação ocorre em três etapas seqüenciais: inicialmente, as moléculas de triacilglicerídeos são convertidas em diacilglicerídeos, depois em monoacilglicerídeos e, finalmente, em glicerol, produzindo um mol de éster a cada etapa reacional e liberando a glicerina como co-produto, que possui um alto valor agregado, com importante aplicação comercial, por exemplo: nas indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos (ZHANG *et al.*, 2003).

O álcool, que é considerado o agente de transesterificação, deve conter até no máximo oito átomos de carbono em sua cadeia. No entanto, devido às propriedades conferidas ao produto, os álcoois metílico e etílico, são os agentes de transesterificação mais empregados no processo (BARNWAL e SHARMA, 2005). Observa-se, em decorrência da estequiometria da reação, que teoricamente, a partir de um mol de triglicerídeos são obtidos três moles de ésteres (Figura 4). Apesar da estequiometria geral da equação requerer três moles do monoálcool para cada mol de triglicerídeo, a reversibilidade das reações exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento em monoálcoois (SUAREZ *et al.*, 2007).

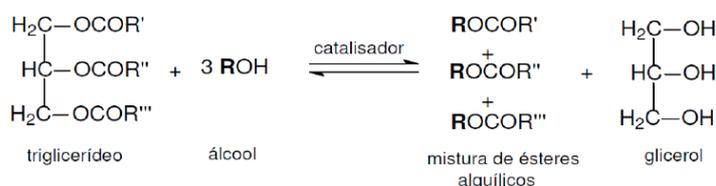


Figura 4 - Esquema geral da reação de transesterificação (adaptada de ROSA, 2009).

Os ésteres formados são relativos à conformação da cadeia do triglicerídeo. Por exemplo, uma trioleína poderá formar uma dioleína, uma monooleína ou etil oleato. Os triglicerídeos possuem cadeia de ácidos graxos de 8 a 20 átomos de carbono. Alguns parâmetros são de fundamental importância na reação de transesterificação, entre eles destacam-se:

- o teor de ácidos graxos livres nos óleos é fator importante na reação catalisada por bases (por exemplo, NaOH). O conteúdo de água dos reagentes deve ser muito baixo, pois pode alterar a rota da reação (hidrólise), o que aumentaria a viscosidade final do produto, dificultando o processo de separação;
- o efeito da relação molar entre os reagentes está associado ao tipo de catalisador e ao tipo de óleo que é empregado na reação. Na catálise alcalina, utilizando óleo de soja e butanol, por exemplo, é requerida uma relação de óleo/butanol de 1:6, enquanto para atingir a mesma conversão com catalisador ácido, necessita-se de uma razão molar óleo:butanol de 1:30 (FUKUDA *et al.*, 2001);
- o tempo é outro parâmetro importante e que, em geral, tem efeito positivo sobre a conversão da reação. As reações são rápidas se a dispersão é boa e atingem conversões superiores a 95% em cerca de 30 minutos quando catalisadas por álcalis (OLIVEIRA *et al.*, 2005) e
- o efeito da temperatura é variável em função do tipo de óleo e do catalisador empregado, situando, em geral, o valor ótimo próximo à temperatura normal de ebulição do álcool, no caso das reações catalisadas por ácidos e bases.

### 2.2.4.1 Transesterificação alcalina convencional

Atualmente, a catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica predominante no meio industrial para a produção do biodiesel. Portanto, pode-se perfeitamente afirmar que esta rota tecnológica, por sua maior rapidez e simplicidade, ainda prevalece como a opção mais imediata e economicamente viável para a transesterificação de óleos e gorduras vegetais e animais (MA *et al.*, 1998).

Os hidróxidos de sódio e potássio são mais comumente empregados por apresentarem vantagens econômicas. Ainda que represente a rota tecnológica mais utilizada para a produção de biodiesel, o emprego de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) exige que a matéria-prima apresente baixa acidez para evitar o consumo improdutivo de álcali e a subsequente formação de sabões (MOURA, 2008).

As principais etapas da transesterificação dos óleos vegetais ou gorduras animais catalisada por bases são apresentadas na Figura 5. O primeiro passo é a reação da base com metanol, produzindo alcóxido (base conjugada) e água (ácido conjugado). O alcóxido, agindo como nucleófilo, ataca o átomo de carbono deficiente em elétrons do grupo carbonila do triacilglicerídeo, conduzindo à formação do intermediário tetraédrico; a ruptura da ligação entre carbono e oxigênio do glicerídeo no intermediário tetraédrico conduz ao produto carbonilado (éster metílico) e ao diacilglicerídeo, este último formado após a remoção do átomo de hidrogênio do metanol, obtendo o ânion metóxido, permitindo a continuidade do processo reacional. Diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo para a mistura de ésteres metílicos e glicerol (GERIS *et al.*, 2007).

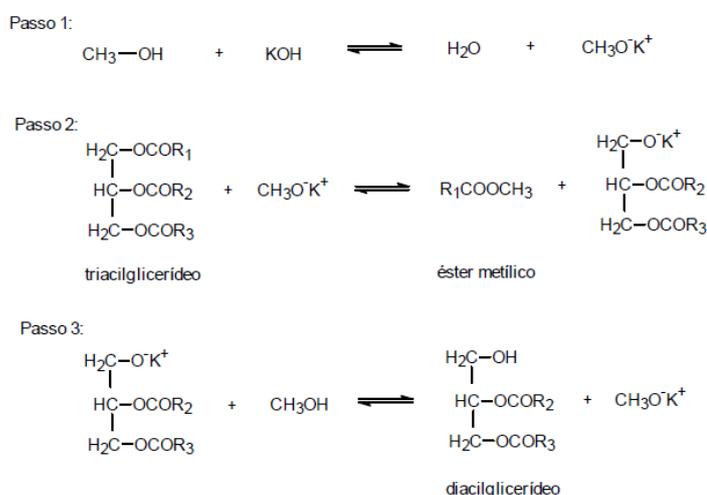


Figura 5 - Equações da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo com metanol catalisada por hidróxido de potássio (MOURA, 2008).

A reação do hidróxido de potássio com o álcool leva à formação de água e, na presença do catalisador básico, poderá levar à hidrólise de algum éster produzido, com conseqüente formação de sabão (Figura 6). Esta saponificação indesejável reduz o rendimento do éster e dificulta consideravelmente a recuperação do glicerol, devido à formação de emulsão. Além disso, o consumo do catalisador reduz a eficiência da reação gerando dificuldades de purificação, formação de emulsões e perdas de rendimento. Portanto, para uma transesterificação catalisada por bases, ambos os óleos ou gorduras e álcool devem ser isentos de água (GERIS *et al.*, 2007).

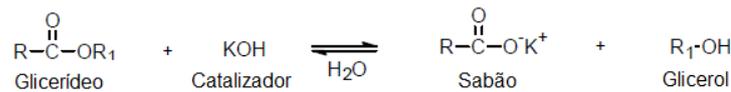


Figura 6 - Equação principal da reação secundária durante transesterificação: reação de saponificação (MOURA, 2008).

Para minimizar a possibilidade de que ocorrem reações secundárias as reações de transesterificação com catalisadores alcalinos, é necessário o uso de óleos ou gorduras com teores de água abaixo de 0,06% e teor de ácidos graxos livres abaixo de 0,5% (MA *et al.*, 1998). Uma das alternativas tecnológicas mais utilizadas para a redução do teor de ácidos graxos livres é a realização da reação de esterificação dos ácidos graxos livres com um álcool levando à formação de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e água como uma etapa de pré-tratamento.

O mecanismo da reação de esterificação proposto por Kulkarni e Dali (2006) é apresentado na Figura 7. Na etapa (a) ocorre a protonação do grupo carboxílico resultando na formação do carbocátion, tornando-o eletrofílico e susceptível ao ataque nucleofílico do álcool na etapa (b). Nesta etapa ocorre a formação de um intermediário tetraédrico que sofre um rearranjo intermolecular em (c) e que permite a eliminação de uma molécula de água (d). Na etapa (e) ocorre a desprotonação do éster formado e a recuperação do catalisador.

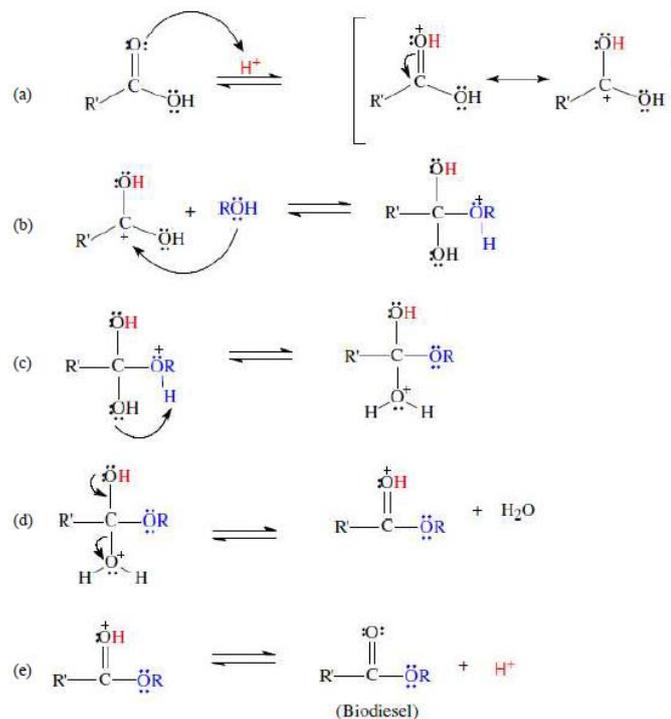


Figura 7 - Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos livres (KULKARNI e DALI, 2006).

Como a reação de transesterificação é uma reação reversível, a conversão dos triglicerídeos em ésteres dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos. De acordo com diversos autores (NETO *et al.*, 2000), as principais variáveis a serem otimizadas para obtenção dos melhores resultados são o tipo de catalisador e sua concentração inicial, razão molar óleo ou gordura/álcool, temperatura reacional, tempo de reação, teor de ácido graxo livre e umidade da matéria-prima e velocidade de agitação.

Segundo Monser (2008), é crescente interesse nos últimos anos, em investigar as propriedades de combustíveis gerados a partir de misturas de matérias-primas. Neste contexto, alguns resultados interessantes relacionados com a produção de biodiesel por metanólise de misturas de óleos vegetais tem sido publicados.

Nesta base, investigou-se a transesterificação de misturas de óleos na presença de etanol, a fim de obter alternativas para processos industriais na produção de biodiesel.

Marcêdo *et al.* (2009) estudaram a reação de transesterificação com metanol, utilizando o KOH como catalisador e mistura de óleos vegetais (mamona e babaçu). A proporção das misturas de óleo de mamona e óleo de babaçu foram 30/70, 50/50 e 70/30, respectivamente. As relações mássicas de álcool/catalisador foram de 22:1, 20:1 e 18:1 e a reação ocorreu à temperatura ambiente (25,5 °C) por 1 hora. Os resultados mostraram que quanto menor a quantidade de óleo de mamona presente na mistura, menor a viscosidade do biodiesel produzido, sendo o melhor resultado obtido foi com a proporção mássica 70/30 (babaçu/mamona), 22% de álcool obtendo uma viscosidade de 5,61 mm<sup>2</sup>/s, estando esse valor dentro das especificações da ANP.

Barbosa *et al.* (2010) investigaram os diversos fatores que influenciam a reação de transesterificação alcalina da mistura de óleo de mamona e óleo de soja utilizando KOH como catalisador. A proporção das misturas de óleo de soja e óleo de mamona foram 15/85, 25/75, 50/50 e 75/25, respectivamente. A razão molar de álcool/catalisador foi de 6:1 e o tempo reacional variou de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 h. O rendimento máximo de 88% foi obtido em uma concentração de 15/85 (soja/mamona) depois de 4 h de reação.

Qiu *et al.* (2011) estudaram os efeitos da razão molar de metanol/óleo, a temperatura, a quantidade de catalisador e o tempo de reação no rendimento do processo de transesterificação. A proporção das misturas de óleo de soja e óleo de colza foram 100/0, 75/25, 57/43, 50/50, 33/67, 20/80 e 0/100, respectivamente. O catalisador utilizado foi o NaOH variando sua concentração de 0,69%, 0,75%, 0,80%, 0,88%, 1% e 1,25%. A temperatura variou de 40, 50, 55, 60, 65 e 70 °C. O tempo de reação variou de 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 h. A fim de diminuir a temperatura operacional e melhorar o rendimento, um co-solvente (hexano) foi adicionado. Foi alcançado um rendimento de 94% com razão molar de metanol/óleo de 5:1, temperatura de reação de 55°C, 0,8% em peso de catalisador e tempo de reação 2 h.

Milli *et al.* (2011) realizaram o processo de transesterificação da mistura de sebo bovino com óleo de canola com proporções de 15/85, 30/70, 45/55, 60/40 e 75/25, e sebo bovino com óleo de algodão com proporções de 10/90, 20/80, 30/70 e 40/60. A reação aconteceu usando metanol na presença de 6 g de um catalisador básico (KOH) na temperatura de 60 °C por 30 minutos. O biodiesel foi caracterizado pelo índice de acidez, massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, ponto de entupimento de filtro a frio e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. As análises físico-químicas demonstraram que as misturas 30/70 (sebo/óleo de algodão), 40/60 (sebo/óleo de algodão) e 60/40 (sebo/óleo de canola) apresentaram a tendência de serem as melhores, evidenciando que o biodiesel obtido nessas condições pode ser usado como combustível alternativo em substituição ao óleo diesel. O biodiesel de sebo bovino apresenta a mais alta viscosidade cinemática e ponto de entupimento de filtro a frio. Este problema pode ser razoavelmente resolvido pela adição de óleo vegetal na matéria-prima, e tende a diminuir o custo de produção do biodiesel em relação ao feito com óleo vegetal puro.

Ponte *et al.* (2012) avaliaram misturas de óleo de mamona com canola e algodão em diferentes proporções mássicas para produção de biodiesel. As amostras de biodiesel foram obtidas a partir das reações de transesterificação metanólica com NaOH como catalisador. A relação mássica de álcool/óleo/catalisador (%m/m) de 20/100/0,6 foi submetida a agitação por 40 minutos, a 25 °C. O melhor resultado obtido foi com a mistura de 80% de canola e 20% de

mamona obtendo um rendimento de 94%p/p. Com relação a mistura de mamona e algodão foi obtido em rendimento de 94,6%p/p com uma mistura de 80% de algodão e 20% de mamona.

Moura *et al.* (2012) obtiveram um rendimento de 97,94% de biodiesel metílico com a mistura de 30/70 de óleo de mamona e soja. A transesterificação foi realizada com 1% NaOH em relação a massa de óleo, e uma razão molar de 6:1 de álcool/óleo, a 60 °C, seguida da adição de “on pot” do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ao meio reacional para a neutralização dos sabões do catalisador.

#### 2.2.4.2 Transesterificação alcalina com uso de radiação de microondas

Microondas (MO) são radiações eletromagnéticas não ionizantes com comprimento de onda da ordem de 1 a 30 cm e com frequência no intervalo amplo de 300 MHz a 300 GHz. Nos fornos de microondas domésticos e nos equipamentos para estudo científico de amostras, em geral é utilizada a frequência de 2,45 MHz e comprimento de onda de 12 cm, aproximadamente. No forno ou no reator de microondas, o aquecimento é seletivo em função de determinadas propriedades dielétricas do material a ser processado (AL-MAYMAN e ALZAHIRANI, 2003).

Diferentemente do aquecimento convencional, que é realizado por condução, irradiação e convecção, o aquecimento por microondas é também chamado de aquecimento dielétrico. Existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor. O primeiro deles é chamado de rotação de dipolo e relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que têm dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido, as moléculas voltam a um estado desordenado e a energia que foi absorvida para esta orientação é dissipada na forma de calor. O aquecimento por rotação dipolo é extremamente dependente da frequência do campo elétrico e do tempo necessário para que os dipolos retornem ao seu estado de desordem inicial (tempo de relaxação) (BARBOZA *et al.*, 2001).

O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, onde o calor é gerado através de perdas por fricção que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético. O fator de perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) mede a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor. A constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) da substância é uma medida que indica a sua polaridade. Já a razão  $\epsilon''/\epsilon'$  é numericamente igual a tangente  $\delta$ , sendo chamada de fator de dissipação. Este fator indica a habilidade de uma amostra converter radiação eletromagnética em calor, onde quanto maior este valor, mais a substância é aquecida pelas microondas (SANSEVERINO, 2002; HAYES, 2002).

Como citado anteriormente, o aquecimento convencional ocorre devido ao aquecimento do recipiente e a partir deste, por transferência de calor, o fluido é aquecido. Já para o aquecimento dielétrico, as radiações penetram no material de forma que a transferência de calor acontece desde o seio do material até a superfície do mesmo. Este tipo de transferência causa o aquecimento rápido e uniforme do fluido (KU *et al.*, 2002 citado por MELO, 2008). Desta forma, este tipo de aquecimento é bem diferente do convencional, no qual as taxas de aquecimento são mais lentas e dependem da condutividade térmica do material, das diferenças de temperatura criadas ao longo do material e das correntes convectivas. No caso particular de misturas, o aquecimento preferencial de certos componentes pode resultar na formação de pontos quentes no interior da amostra, ou seja, regiões cuja temperatura é nitidamente superior à temperatura média da amostra (BERLAN, 1995; STUERGA e GAILLARD, 1996).

A seletividade das microondas é utilizada para realizar reações catalíticas sobre suportes sólidos em ausência de solventes, diminuindo a degradação térmica do suporte

quando os mesmos possuem baixa capacidade de absorção de radiação (GRAEBIN e EIFLER-LIMA, 2005).

A aplicação da tecnologia microondas no processo de produção de biodiesel é assunto ainda bastante escasso na literatura científica e de patentes são incluindo poucos trabalhos que apresentam vantagens da aplicação das microondas baseadas no rápido aquecimento do meio reacional e na aceleração das reações. Dentre as distintas rotas de síntese de biodiesel, a esterificação e transesterificação empregando catalisadores heterogêneos e por rota não-catalítica são os sistemas onde se praticam as maiores temperaturas e para os quais o aquecimento dielétrico seria bastante promissor. Para os sistemas conduzidos a temperaturas mais moderadas, destacando-se nesta condição as reações de transesterificação via catálise homogênea básica, a tecnologia microondas poderia ser proveitosa no intuito de acelerar a cinética da reação e promover maior pureza no produto final (AZCAN e DANISMAN, 2008).

Na literatura envolvendo artigos científicos com foco na síntese de biodiesel, unicamente foram encontradas aplicações das microondas nas reações de transesterificação via catálise homogênea de óleos vegetais empregando alcoóis de cadeia curta (MELO, 2008), não existindo artigos relacionado a mistura de óleos vegetais.

Saifuddin e Chua (2004) fazem parte dos precursores em demonstrar resultados experimentais da utilização das microondas na síntese de ésteres de etila. Eles estudaram o óleo de fritura usado, NaOH como catalisador e excesso de etanol de 100% em relação às proporções estequiométricas. Os autores obtiveram rendimentos maiores que 90% com tempos reacionais de 3 minutos e temperaturas de 60 °C.

Dall'oglio *et al.* (2006) realizaram um estudo com catálise homogênea ácida nas reações de transesterificação assistidas por microondas. Apesar destes catalisadores apresentarem cinéticas mais lentas que os de natureza básica, os autores mostraram que reações de etanolise empregando ácido sulfúrico como catalisador podem atingir conversões superiores a 90% em tempos reacionais inferiores a 15 min quando submetidas às microondas. Os autores afirmam que este processo apresenta como vantagem a rápida conversão de ácidos graxos livres presentes no óleo vegetal, sendo então este processo uma boa alternativa para a obtenção de biodiesel a partir de cargas com altos índices de acidez.

Azcan e Danisman (2007 e 2008) apresentaram estudos experimentais comparando as taxas reacionais de transesterificações conduzidas em reator microondas e reator convencional. Estes estudos envolveram a síntese de ésteres de metila a partir de óleo de algodão e canola empregando KOH e NaOH como catalisadores. Os testes foram conduzidos com excesso de metanol (100% em relação às proporções estequiométricas), a 50 e 60 °C e tempos de 7 e 5 minutos para o óleo de algodão e de canola, respectivamente. A partir destas condições, os autores obtiveram rendimentos superiores a 90%. Descobertas semelhantes foram apresentadas por Hernando *et al.* (2007) para a reação de transesterificação do óleo de canola com metanol, NaOH como catalisador e metil-*t*-butil éter como solvente. Os autores empregaram um excesso de álcool de, aproximadamente, 700% e temperatura de 60 °C, obtendo rendimentos de 97% para o sistema microondas em tempo reacional de 1 min, e de 87% p/p em tempo reacional de 30 min para o sistema convencional.

Silva Filho (2009) utilizou um equipamento de microondas de uso doméstico, sem qualquer tipo de alteração, para melhorar a taxa de conversão da reação de transesterificação. Foi estudada a influência da concentração hidróxido de potássio como catalisador, 0,5, 1,0 e 2,0% p/p de KOH, e do tempo reacional, 10, 20 e 30 segundos, na conversão mássica e na viscosidade do biodiesel produzido. Os melhores resultados de conversão (97,08%) foram obtidos quando 1,0% p/p de KOH foi utilizado durante 10 segundos de reação. A relação molar metanol/óleo de 6:1 e a potência de 100% do equipamento de microondas foram mantidas constantes.

Suppalakpanya *et al.* (2010b) utilizaram o óleo de palma, oriundo do processo de esterificação. Os melhores resultados foram obtidos quando uma relação molar etanol/óleo de 8,5:1 foi utilizada com uma concentração de 1,5% p/p de KOH como catalisador durante 5 minutos de reação a uma potência de 70 W. O procedimento das duas etapas utilizado pelos autores forneceu um rendimento de 85% p/p, com um conteúdo de ésteres de 98,1% p/p.

Moura (2010) também utilizou equipamento de microondas de uso doméstico com potência de 100%. Estudou a variação da concentração de KOH entre 0,5 a 1,5% p/p, o tempo entre 10 a 35 segundos e a molar entre 4:1 a 9:1 de metanol/óleo. A partir dessas condições, o autor obteve uma conversão de 92% para o óleo de pinhão manso e de 99% para o óleo de fritura, com o tempo reacional de 30 e 20 segundos, respectivamente, numa relação de 6:1 de metanol/óleo e concentração de 1% de KOH.

### 2.2.5 Considerações Finais

De acordo com os trabalhos citados, vários parâmetros influenciam na reação de transesterificação alcalina homogênea envolvendo misturas de óleos vegetais. Quando utiliza-se o aquecimento, convencional os parâmetros em destaque são: relação molar álcool/óleo, misturas de óleos, tipo de catalisador, quantidade de ácidos graxos livres na matéria-prima, tempo de reação, temperatura de reação e presença de água no meio reacional. Já no processo com radiação de microondas como fonte energética, além destes mesmos parâmetros, deve-se otimizar a potência das microondas.

Dentre todos os trabalhos encontrados na literatura que empregam a tecnologia convencional e de microondas para produção de biodiesel, pode ser verificada a ausência de trabalhos que utilizem misturas de óleos de fritura com pinhão manso e fritura com sebo bovino como matérias-primas, consideradas como as matérias-primas mais críticas para a concorrência de reação.

Fica claro que, independente da forma de aquecimento adotada, para a produção de biodiesel faz se necessário o estudo e avaliação de diversos parâmetros operacionais que influenciam a conversão da reação e a pureza do biodiesel obtido. Este trabalho pretende atender as principais lacunas existentes nas tecnologias convencional e microondas, visando a obtenção de um combustível que atenda às normas estabelecidas pela ANP de maio de 2012.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo estão relacionados os equipamentos, materiais, reagentes, métodos para análise dos óleos, e utilizados para operações de transesterificação, decantação, purificação do biodiesel, e bem como o estudo do efeito da relação gordura/álcool, misturas dos óleos, teor do catalisador, temperatura, tempo de reação e os métodos de análises para o biodiesel nas condições otimizadas neste trabalho.

Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis, no Departamento de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, UFRRJ.

#### 3.1 Materiais

O óleo de fritura (Figura 8) utilizado neste trabalho foi doado pelo Restaurante Universitário da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. As sementes de pinhão manso (Figura 9) foram doadas pela NNE Minas Agro Florestal LTDA e o sebo bovino foi fornecido pela Biocapital Consultoria e Participações S.A. (Figura 10).



Figura 8 - Óleo de fritura doado pelo Restaurante Universitário



Figura 9 - Sementes de pinhão manso doadas pela NNE Minas Agro Florestal LTDA.

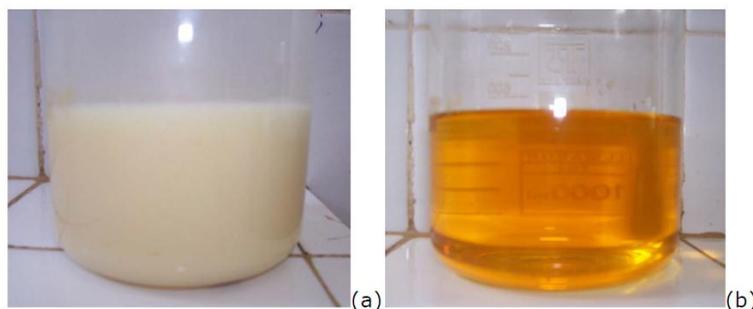


Figura 10 - Sebo bovino na temperatura ambiente (a) e a 50 °C (b)

Os reagentes químicos utilizados na elaboração desta dissertação foram:

- Álcool etílico absoluto P.A., 99,8% pureza. Vetec Química Fina Ltda;
- Álcool metílico P.A., 99,8% pureza, Vetec Química Fina Ltda;
- Hidróxido de potássio P.A., Vetec Química Fina Ltda;
- Ácido Sulfúrico P.A., Vetec Química Fina Ltda;
- Cloreto de Sódio P.A., ProAnalysis Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos;
- Hexano P.A., Vetec Química Fina Ltda;
- Éter Etílico P.A., Vetec Química Fina Ltda;
- Fenolftaleína pura, Vetec Química Fina Ltda;
- Ácido Acético Glacial, Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza 99,7%;
- Clorofórmio P.A., Quimex;
- Iodeto de Potássio, Vetec Química Fina Ltda;
- Amido Solúvel, Analyticals Montedision Farmacêutica Carlo Erba Divisão Química;
- Tiosulfato de Sódio, Analyticals Montedision Farmacêutica Carlo Erba Divisão Química;
- Ácido clorídrico, Vetec Química Fina Ltda.

### 3.2 Metodologia Experimental

O processo de produção do biodiesel através da reação de transesterificação, a partir das misturas de óleos, é apresentado na Figura 11 o mesmo envolvem as seguintes etapas operacionais: preparo das sementes, extração do óleo, preparo da matéria-prima (neutralização), preparo das misturas, preparo da solução alcóxida, reação de transesterificação, separação de fases, purificação dos produtos e a recuperação do álcool. Realizou-se um Delineamento Fatorial Fracionado (DFF) aplicável à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) para cada tecnologia (convencional e microondas).

#### 3.2.1 Processo de extração do óleo de pinhão manso

Cerca de 20 kg de sementes de pinhão manso foram prensadas em uma mini prensa SCOTT TECH ERT6011 NS 186 com processamento de 50 kg/h de matéria-prima (Figura 12). Terminado o processamento, o óleo bruto e as tortas obtidas foram pesados. O óleo foi filtrado e armazenado para utilização na reação de transesterificação e análises necessárias. O rendimento obtido foi de aproximadamente 3 litros de óleos de pinhão manso.

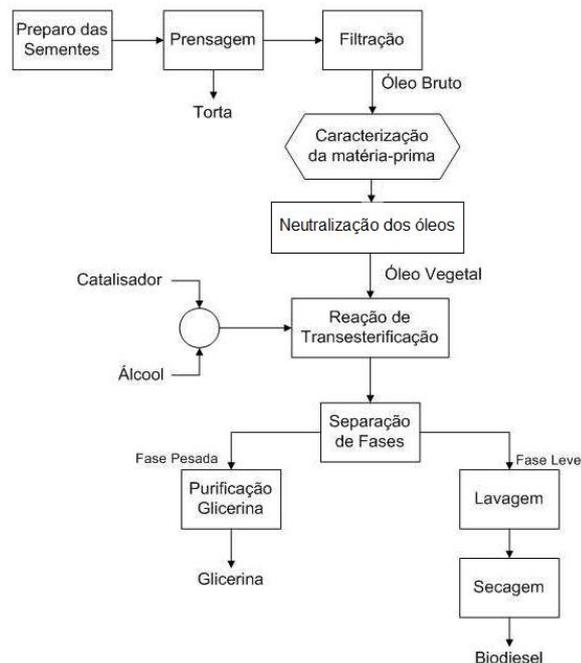


Figura 11 - Processo de Produção do Biodiesel (adaptada de MOURA, 2010)



Figura 12 – Foto da prensa (SCOTT TECH ERT6011 NS 186-8) utilizada na prensagem das sementes de pinhão-mansão

### 3.2.2 Neutralização do óleo de pinhão manso e do sebo bovino

A redução do índice de acidez é feita durante o pré-tratamento da matéria-prima, onde os ácidos graxos livres são esterificados na presença de um catalisador ácido, geralmente  $H_2SO_4$ . Posteriormente, os triglicerídeos foram transesterificados na presença do catalisador alcalino. A especificidade do tratamento depende da natureza e das condições da matéria graxa empregada como matéria-prima (GHADGE e RAHEMAN, 2005; RAMADHAS *et al.*, 2005; BERCHMANS e HIRATA, 2008; LU *et al.*, 2009).

O pré-tratamento do óleo de pinhão manso e do sebo bovino foi feito através de uma esterificação ácida para reduzir o teor de ácido graxo livre para valores menores que 2%. A esterificação ácida foi realizada com 0,5% de  $H_2SO_4$  como catalisador, numa concentração ótima 6:1 de metanol/óleo, a 45 °C em 1 hora de reação (SULISTYO *et al.*, 2008).

### 3.2.3 Preparo da solução alcóxida

Para a realização da reação de transesterificação faz-se necessário o preparo da solução alcóxida. Após a determinação da quantidade de óleo a ser utilizada na reação podem ser determinadas, de acordo com a concentração de catalisador e razão molar entre o óleo e o álcool, as massas dos demais reagentes.

O alcóxido de potássio foi formado através da solubilização do hidróxido com o metanol em quantidades pré-determinadas. No aquecimento convencional e de microondas, foram preparadas soluções alcóxidas com concentrações de catalisador (KOH) de 0,5, 1,0 e 1,5% p/p de óleo e relações molares álcool/óleo de 3:1, 6:1 e 9:1.

### 3.2.4 Reação de transesterificação alcalina convencional

O aparato experimental utilizado para a reação de transesterificação alcalina convencional apresentado na Figura 13 é composto por um balão de fundo redondo de 500 mL com três entradas, um condensador, um termômetro, um banho térmico e um agitador mecânico.

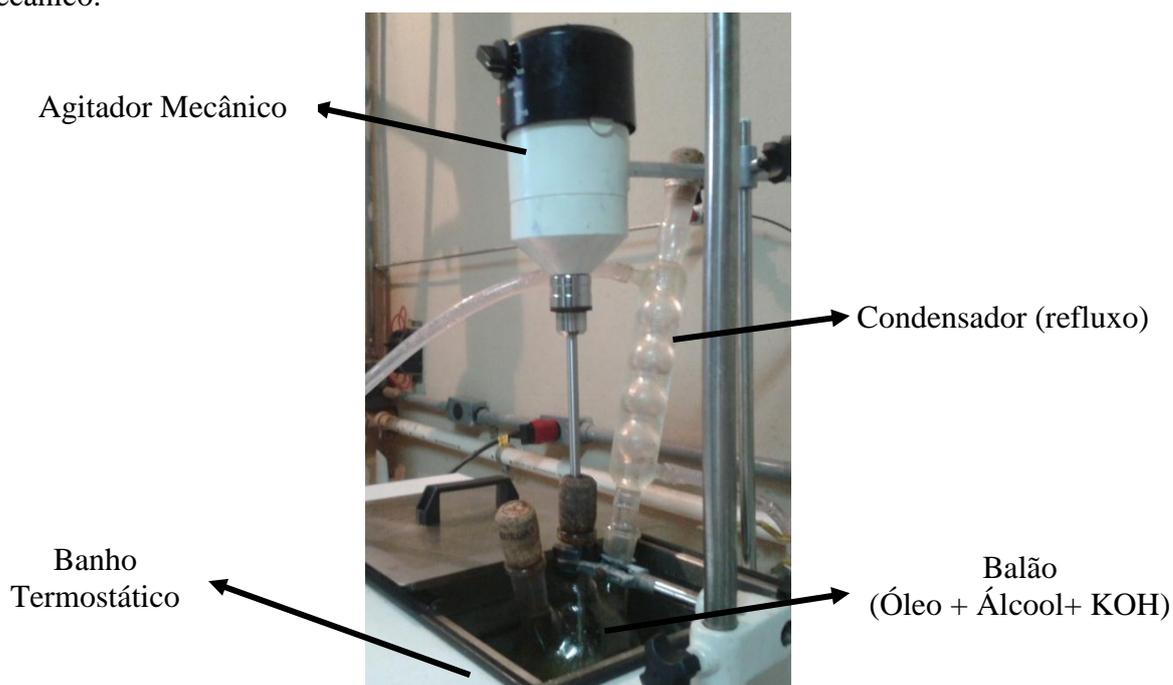


Figura 13 - Aparato experimental utilizado para reação de transesterificação alcalina convencional

A massa de óleo foi pesada, adicionada ao balão e aquecida com o auxílio do banho, até o alcance da temperatura desejada (70, 85 e 100 °C). Em seguida, a solução alcóxida preparada, foi adicionada no balão ao óleo e o sistema foi mantido sob uma agitação de 510 rpm em tempos que variaram entre 30 min, 1 h e 30 min e 3 h. Após um tempo pré-determinado, a reação foi interrompida com a imersão do balão em um banho de gelo e os produtos obtidos foram levados para as etapas de separação e purificação.

### 3.2.5 Reação de transesterificação alcalina com utilização de radiação de microondas

A massa de óleo foi pesada e adicionada a um balão de fundo chato de 1000 mL. A solução alcóxida preparada foi adicionada no balão ao óleo e levado ao forno microondas de uso doméstico (Figura 14) que foi utilizado a uma potência fixa de 100% e em tempos que variaram entre 10, 22 e 35 segundos. Após o tempo pré-determinado, a reação foi interrompida com a retirada do balão do forno e os produtos obtidos foram levados para as etapas de separação e purificação.

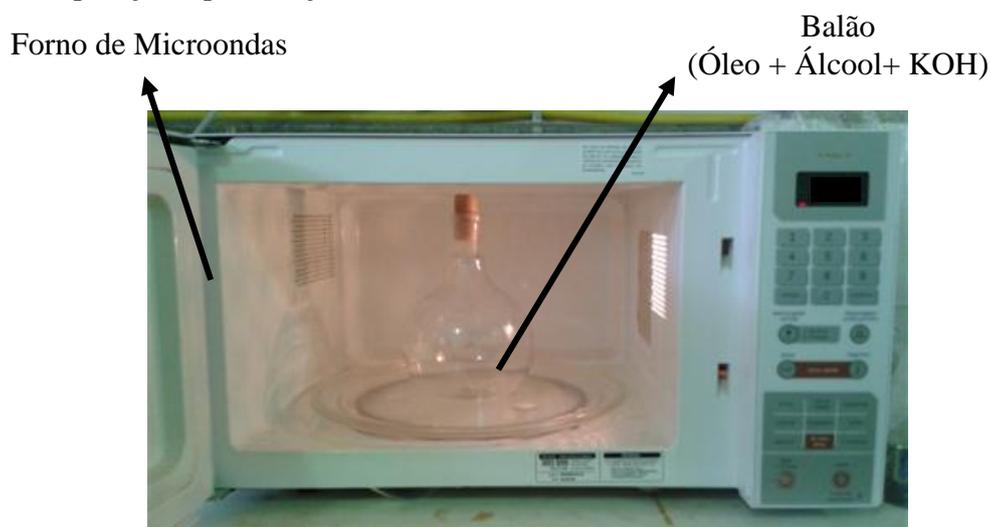


Figura 14 - Reação de transesterificação com utilização de forno de microondas

### 3.2.6 Separação de fases e purificação

Os produtos obtidos pela tecnologia de microondas foram levados a uma centrífuga (Nova Técnica, modelo NT 820) por 15 minutos a uma velocidade de 3000 rpm para separação das fases. Na tecnologia convencional, os produtos obtidos foram levados diretamente a um funil de decantação, onde permaneceram por 24 h até a completa separação das fases.

Na Figura 15 pode ser observada nitidamente as duas fases formadas: uma menos densa e clara, rica em ésteres e outra mais densa e escura, rica em glicerina.

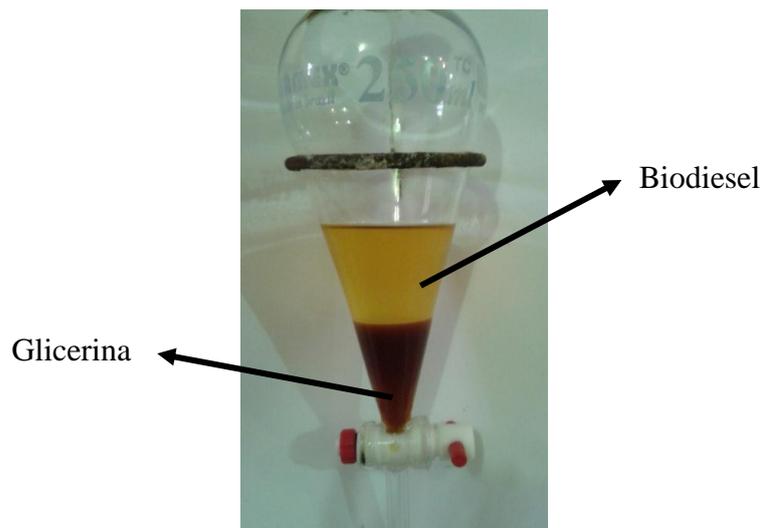


Figura 15 - Separação de fases entre biodiesel e glicerol

Após a separação das fases, o glicerol foi removido e a camada de ésteres formados foi lavada com uma solução de sulfato de sódio 5% p/p, como pode ser observado na Figura 16.

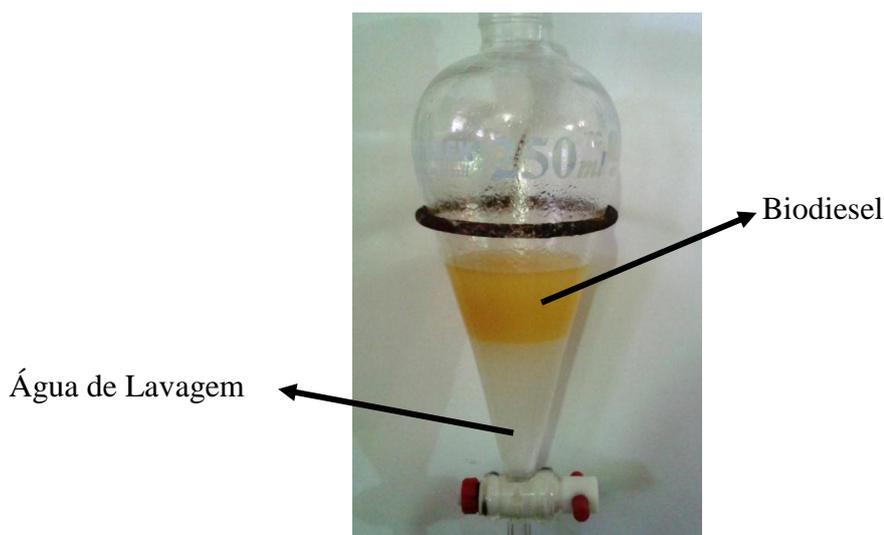


Figura 16 - Processo de lavagem do biodiesel

Após a etapa de lavagem, o biodiesel foi seco em estufa, por cerca de 1 h, a 105 °C e, em seguida, foi filtrado com sulfato de sódio anidro. Posteriormente, foi feita a caracterização do biodiesel formado.

### 3.3 Análises e Caracterizações

Para caracterizar as matérias-primas e o biodiesel foram realizadas diversas análises de acordo com as metodologias a seguir.

#### 3.3.1 Análise Cromatográfica

A caracterização dos óleos de pinhão manso, de fritura e sebo bovino foi realizada a partir da identificação e quantificação dos ácidos graxos por cromatografia gasosa. Para evitar

o entupimento da coluna cromatográfica, foi realizada a etapa de derivatização dos óleos, seguindo a metodologia de Hartman e Lago (1973).

Foi colocado em um tubo de ensaio, com tampa de rosca, 200 a 500 mg da amostra lipídica a ser saponificada e 3 mL de solução metanólica de hidróxido de sódio 0,5 M, então a reação de saponificação ocorreu por cerca de 5 minutos em banho-maria. Logo, em seguida, o tubo foi resfriado e foram adicionados 5 mL de reagente de metilação, que foi aquecido, sob refluxo, por 5 minutos. Após o resfriamento, foram adicionados 8 mL de solução saturada de cloreto de sódio. Os ésteres metílicos formados migraram para a camada superior e foram solubilizados pela adição de 2 mL de hexano.

Os ésteres metílicos obtidos foram injetados em um cromatógrafo gasoso, localizado no Laboratório de Análises de Alimentos e Bebidas, no Departamento de Tecnologia de Alimentos, no Instituto de Tecnologia da UFRRJ (LAAB/DTA/IT/UFRRJ), INTECROM G 8000 equipado com uma coluna CP-CIL 88 FAME (100 m de comprimento x 0,25 mm x 0,20 µm de espessura de filme) e um detector FID. As condições de operação cromatográficas foram as seguintes: temperatura inicial de 140 °C, taxa de aquecimento de 4 °C/min, temperatura final de 240 °C, temperatura do injetor de 250 °C, temperatura do detector de 280 °C, tempo inicial de 5 min, tempo final de 40 min, pressão da coluna de 70 kPa, split 1:50, gás de arraste hélio com vazão de 1 mL/min, ar sintético com vazão de 300 mL/min, nitrogênio com vazão de 30 mL/min e volume de injeção de 1 µL.

O biodiesel também foi analisado por cromatografia gasosa (CG), mas antes do mesmo ser injetado no cromatográfico foi necessário filtrar cada amostra com a unidade filtrante HV Millex em PVDF com membrana durapore 0,45 U de poro, 13 mm não estéril, para reter partículas que pudessem danificar o aparelho.

### 3.3.2 Índice de Refração

O índice de refração de uma substância é uma propriedade física útil na caracterização e identificação de líquidos, ou para indicar a sua pureza. Ela é a relação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz na substância testada. É característico para cada óleo e está relacionado com o grau de saturação das ligações, mas é afetado por outros fatores tais como: teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico.

A determinação do índice de refração seguiu o método AOCS Cc 7-25 (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1993) em que foi utilizado um refratômetro de Abbé acoplado a um banho (modelo Haake K15) mantendo a temperatura em 40 °C para as amostras de óleo de pinhão manso, óleo de fritura e sebo bovino.

### 3.3.3 Índice de Saponificação

O índice de saponificação é a massa (mg) de hidróxido de potássio necessária para saponificar um grama de amostra, o mesmo é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos. Portanto, quanto menor o tamanho da cadeia do ácido graxo, maior a quantidade de hidróxido de potássio necessária para a reação e, consequentemente, maior será o índice de saponificação.

Aproximadamente, 2 g de amostra e 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4,0% foram adicionados em um erlenmeyer de 250 mL com junta esmerilhada. A mistura foi aquecida, sob refluxo, por 30 minutos, até o término da reação de saponificação. Em seguida, a solução foi resfriada e titulada com uma solução de ácido clorídrico 0,5 M,

utilizando solução alcoólica de fenolftaleína a 1% como indicador, até o desaparecimento total da coloração rosa.

O índice de saponificação (IS) foi determinado de acordo com a equação 1.

$$IS = \frac{(B - A) \times f \times 28,05}{P} \quad (1)$$

sendo B é o volume em mL de ácido clorídrico gasto na titulação de uma amostra em branco (sem amostra), A é o volume em mL de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra lipídica, *f* é o fator de correção da solução de ácido clorídrico e P é a massa em gramas de amostra.

### 3.3.4 Índice de Iodo

O índice de iodo (IO) reflete o número de gramas de iodo absorvido por 100 g de gordura ou óleo. Induz o grau de insaturação dos ácidos graxos presentes no óleo ou na gordura.

O método utilizado mede a composição de ácidos graxos insaturados obtidos a partir da análise por cromatografia gasosa (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005). O índice de iodo do óleo de pinhão manso, do óleo de fritura e do sebo bovino foi determinado de acordo com a Equação 2, com base na norma AOCS Cd 1c-85 (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1993).

$$IO = 0,95 \times A + 0,860 \times B + 1,732 \times C + 2,616 \times D + 0,785 \times E + 0,723 \times F \quad (2)$$

sendo A é % de ácido palmitoleico, B é % de ácido oléico, C é % de ácido linoléico, D é % de ácido linolênico, E é % de ácido linoleico, F é % de ácido erúico e IO é o índice de iodo.

### 3.3.5 Viscosidade Cinemática

Viscosimetria é um segmento da mecânica dos fluidos que consiste na prática experimental de medir a resposta reológica dos fluidos ao escoamento sob gravidade. Os principais fatores que afetam a medida da viscosidade são: natureza físico-química do líquido, a composição da mistura, temperatura, pressão, taxa de cisalhamento, tempo e campo elétrico (BARNES *et al.*, 1991).

As medidas viscosimétricas foram realizadas em um viscosímetro de rotina, Cannon-Fenske, que é um viscosímetro capilar de vidro, de volume constante. A determinação experimental consiste em medir o tempo *t* requerido para que um determinado volume do líquido escoe, sob gravidade, através do tubo capilar entre as duas marcas de calibração.

O viscosímetro permanece imerso em um banho termostático a 40 °C, com uma variância máxima de 0,02 °C. A partir do capilar escolhido e, conseqüentemente, da sua constante '*k*' e do tempo em segundos, medido experimentalmente, a viscosidade cinemática pode ser calculada a partir da equação 3:

$$\mu = k \times t \quad (3)$$

sendo  $\mu$  é a viscosidade cinemática, *t* o tempo de escoamento da amostra e *k* a constante do capilar.

### 3.3.6 Densidade

A densidade é uma grandeza física definida como a quantidade de massa existente num dado volume. No caso dos triglicerídeos, quanto menor for o seu peso molecular e mais alto for o seu grau de insaturação, menor será sua densidade.

A determinação da densidade dos óleos de pinhão manso, de fritura, sebo bovino e das misturas foi realizada utilizando um densímetro digital (Gehaka modelo DSL 920) que apresenta o erro experimental em  $10^{-5}$ .

### 3.3.7 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. Essa técnica estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo.

A energia denominada infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de número de onda entre  $14290$  e  $200\text{ cm}^{-1}$ , sendo a região mais utilizada para caracterização de compostos orgânicos a entre  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ . A radiação infravermelha causa alteração nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas. Assim, o espectro na região entre  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , normalmente, apresenta bandas de absorção em vez de linhas, isso porque, para cada mudança de nível vibracional está associada uma série de transições rotacionais (BARBOSA, 2007).

O equipamento utilizado para a obtenção dos espectros no infravermelho foi um espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IT) da Marca Thermo Electron Corporation (Modelo Nicolet 6700 FT-IR). A amostragem foi realizada em uma janela de brometo de potássio (KBr), na qual, de 1 a 2 mg da amostra a ser analisada foi homogeneamente misturada com cerca de 200 mg de KBr. A mistura foi, então, colocada em um acessório próprio e comprimida em uma prensa a, aproximadamente,  $1,575 \times 10^5\text{ kg cm}^2$ . Este procedimento resultou na formação de uma pastilha transparente com 13 mm de diâmetro e, aproximadamente, 2 mm de espessura utilizada nas amostragens.

### 3.3.8 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- $^1\text{H}$ )

A ressonância magnética é uma técnica que permite determinar propriedades de uma substância através da correlação da energia absorvida contra a frequência, na faixa de megahertz (MHz). A técnica usa as transições entre níveis de energia rotacionais dos núcleos componentes das espécies (átomos ou íons) contidas na amostra. Isso acontece necessariamente sob a influência de um campo magnético e sob a concomitante irradiação de ondas de rádio na faixa de frequências acima citada.

Segundo Barbosa (2007), certos elementos químicos, como o hidrogênio, apresentam núcleo que giram em torno de um eixo como se fossem ímãs. Esses compostos quando são submetidos a um campo magnético muito forte e simultaneamente se irradia o composto com energia eletromagnética, como resultado os núcleos podem absorver energia num processo

denominado ressonância magnética. A radiação utilizada no espectrômetro de RMN possui comprimento de onda altíssimo (da ordem de metros) e baixa energia (da ordem de  $10^{-6}$  kcal/mol). A absorção desta radiação pelos núcleos desses elementos é quantificada e produz um espectro característico. Esta absorção não ocorre a menos que a frequência da radiação e a intensidade do campo magnético tenham valores bem definidos.

Numa molécula, alguns núcleos de hidrogênio estão em regiões de densidade eletrônica maior do que em outros; por isso, os núcleos (prótons) absorvem energia em campos magnéticos de intensidades ligeiramente diferentes. Os sinais destes prótons, assim, aparecem em diferentes posições no espectro de RMN apresentando um deslocamento químico diferente.

O equipamento utilizado para a obtenção dos espectros do RMN  $^1\text{H}$  foi um espectrômetro Bruker, operando a 400 MHz. As amostras foram solubilizadas em cloforômio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) em tubos de 5 mm e, posteriormente colocadas em acessório próprio para a realização da análise, no qual pode ser obtido os valores de deslocamentos químicos em parte por milhão (ppm). As informações obtidas num espectro de RMN- $^1\text{H}$  são:

- número de sinais: indica o número de hidrogênios com ambientes químicos diferentes;
- a área de cada sinal: é proporcional ao número de hidrogênios de cada tipo de ambiente;
- a posição dos sinais (deslocamento químico): diz o ambiente químico de cada hidrogênio;
- a forma do sinal (singleto, dubleto, tripleto, etc.): indica o número de hidrogênios vizinhos ao núcleo considerado;
- a distância entre as linhas do sinal (constante de acoplamento): informa a intensidade da interação do spin do núcleo considerado em relação aos seus vizinhos.

### 3.3.9 Índice de Acidez

A reação de hidrólise dos triglicerídeos resulta na presença de ácidos graxos livres nos óleos e gorduras. Um alto teor de ácidos graxos livres nos óleos e gorduras é um indicador de sua baixa qualidade e pode diminuir o rendimento em ésteres alquílicos na reação de transesterificação para produção de biodiesel.

A acidez livre de uma gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, razão pela qual não é uma constante ou característica, mas, sim, uma variável intimamente relacionada com: a natureza e a qualidade da matéria-prima, a qualidade e o grau de pureza da gordura, o processamento e as condições de conservação da gordura (MORETTO e FETT, 1998).

O índice de acidez é definido como a massa (mg) de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de óleo ou gordura.

O procedimento utilizado foi de acordo com o método AOCS Cd 3d-63 (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1993) na qual, cerca de 5 g do óleo foram diluídos em 50 mL de uma solução diluente contendo álcool etílico 95 °GL e éter etílico na proporção 1:1. A solução lipídica foi titulada com NaOH a 0,01 M, utilizando uma solução alcoólica de fenolftaleína 1% como indicador.

Através do volume gasto de hidróxido de potássio na neutralização da amostra, o índice de acidez (IA) é calculado pela equação 4.

$$IA = \frac{V \times M \times f \times 0,0561 \times 1000}{P} \quad (4)$$

sendo  $V$  é o volume em mL de NaOH gasto na titulação,  $M$  é a molaridade da solução de NaOH,  $f$  é o fator de correção da solução de NaOH e  $P$  é a massa em gramas de amostra.

### 3.3.10 Índice de Peróxidos

O índice de peróxido é utilizado para medir o estado de oxidação de óleos e gorduras. Esse índice nos óleos não deve ultrapassar o valor de 10 meq/1000 g de amostra, pois estes valores indicam uma baixa possibilidade de deterioração oxidativa (MALACRIDA e JORGE, 2003).

A metodologia utilizada foi de acordo com o método AOCS Cd 8-53 (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1993). Cerca de 5 g do óleo foram diluídos em 30 mL de uma solução de ácido acético e clorofórmio na proporção. Logo, em seguida, adicionou-se 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio. A solução foi mantida no escuro, pois o calor e luz provocam o aumento da oxidação, por 1 minuto e sob agitação ocasional. Após esse tempo, adicionou-se 30 mL de água destilada para cessar a reação e 1 mL de solução de amido indicador. Titulou-se a solução com tiossulfato de sódio 0,01 M até o desaparecimento da coloração azul. Através do volume gasto de tiossulfato de sódio, o índice de peróxidos (IP) foi determinado pela equação 5.

$$IP = \frac{V \times M \times f \times 1000}{P} \quad (5)$$

sendo  $V$  é o volume em mL de tiossulfato de sódio,  $M$  é a molaridade da solução de tiossulfato de sódio,  $f$  é o fator de correção da solução de tiossulfato de sódio e  $P$  é a massa em gramas de amostra.

### 3.3.11 Teor de Umidade e Matéria Volátil

A determinação da umidade foi efetuada através método AOCS Bc 2-49 (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1993) que consiste na perda de umidade por dessecação em estufa. Cerca de 5 g de cada amostra foi pesada em cadinhos de porcelana e aquecidas a 130 °C em estufa (Brasdonto, modelo 3). Após o aquecimento, as amostras foram imediatamente tampadas e resfriadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente e, em seguida, foram novamente analisadas. O teor de umidade e matéria volátil foi determinado pela equação 6.

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{\text{Perda de peso}}{\text{Peso da amostra}} \times 100 \quad (6)$$

### 3.3.12 Planejamento Experimental

Para uma avaliação mais precisa da influência de uma determinada variável sobre o rendimento da reação no processo de produção do biodiesel metílico, realizou-se um delineamento fatorial fracionado (DFF) para cada tecnologia avaliada: convencional e microondas.

Os fatores avaliados estatisticamente, ou seja, as variáveis independentes foram: razão gordura:álcool, misturas dos óleos, quantidade de KOH, tempo de reação e temperatura. O

DFE para a tecnologia convencional foi aplicável à metodologia de superfície de resposta (MSR)  $2^5$  com ensaios (2 x 2 x 2 x 2 x 2) e 4 pontos centrais (PC), totalizando 36 experimentos. Já o DFE, para a tecnologia de microondas, foi aplicável à MSR  $2^4$  com ensaios (2 x 2 x 2 x 2) e 4 pontos centrais (PC), totalizando 20 experimentos.

Os experimentos foram realizados segundo uma matriz de planejamento, obtendo três respostas, ou seja, três variáveis dependentes: o rendimento de biodiesel em massa, o rendimento em ésteres obtidos por análise cromatográfica e a viscosidade.

Os efeitos das variáveis e os respectivos erros foram calculados a um limite de confiança de 95%. Realizou-se também, a análise de resíduos através do teste de significância do ajuste do modelo, baseados na análise de variância (ANOVA), para verificar a qualidade desse ajuste. Em seguida, obteve-se o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), que fornece a variação dos resultados previstos e obtidos e calcularam-se ainda os valores de F do Teste de Fisher para avaliar a significância do modelo.

As curvas de contorno e as superfícies de respostas foram obtidas para definir as faixas ótimas operacionais de cada variável.

Para a realização dos experimentos do planejamento fatorial, foram utilizados os parâmetros com seus limites de variação mínimos e máximos. Os parâmetros foram escolhidos de acordo com Moura (2010), sendo os valores das variáveis independentes selecionadas para cada processo seguem nas Tabela 1 e Tabela 2.

Tabela 1 - Planejamento Fatorial  $2^5$  para biodiesel metílico das misturas com a tecnologia convencional

Varáveis independentes para Tecnologia Convencional	Níveis		
	-1	0	1
Temperatura (°C)	70	85	100
Concentração (KOH)	0,5	1,5	1
Mistura	30/70	50/50	70/30
Tempo (h)	0,5	1,75	3
Razão Molar	3:1	6:1	9:1

Tabela 2 - Planejamento Fatorial  $2^4$  para biodiesel metílico das misturas com a tecnologia de microondas.

Varáveis independentes para Tecnologia de Microondas	Níveis		
	-1	0	1
Concentração (KOH)	0,5	1,5	1
Mistura	30/70	50/50	70/30
Tempo (s)	10	22	35
Razão Molar	3:1	6:1	9:1

### 3.3.12.1 Efeito dos Fatores e Análise dos Resíduos

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 7, 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).

$$\text{Efeito Principal} = \frac{2 \cdot (\sum y_{+} - \sum y_{-})}{n} \quad (7)$$

A estimativa do efeito da interação das variáveis “X<sub>1</sub>” e “X<sub>2</sub>”, por exemplo, foi fornecida pela média da diferença entre as médias do efeito da variável “X<sub>1</sub>” em relação ao nível alto (+) e ao nível baixo (-) da variável “X<sub>2</sub>”, de acordo com a Equação 8.

$$X_1 X_2 = \frac{2 \cdot (\sum y_{++} - \sum y_{--}) - (\sum y_{+-} - \sum y_{-+})}{n} \quad (8)$$

Para a estimativa do desvio padrão dos ensaios experimentais (desvio padrão associado a uma observação), a partir dos pontos centrais, utilizou-se a Equação 9, em que N é o número de ensaios no ponto central utilizados para a estimulação do desvio padrão de cada ensaio, y<sub>i</sub> são as respostas dos ensaios e y é a média das respostas dos ensaios realizados no ponto central.

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N - 1}} \quad (9)$$

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 10, onde a<sub>i</sub> são constantes da combinação linear e σ<sub>i</sub> são desvios padrões de cada ensaio:

$$\sigma = \sqrt{\sum_i a_i^2 \cdot \sigma_i^2} \quad (10)$$

Para cada combinação de níveis na matriz de planejamento para o biodiesel metílico 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 11, na qual o θ é o coeficiente de regressão do modelo, t é o grau de liberdade a 95% e EP(θ) é o erro padrão.

$$IC(\theta)_{95\%} = \theta \pm [t \cdot EP(\theta)] \quad (11)$$

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.

### 3.3.12.2 Metodologia de Superfície de Resposta

A superfície de resposta foi estimada pela Equação 12, em que  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  são as variáveis referentes aos fatores  $\beta_0$  (ponto de interseção),  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e  $\beta_3$  (referentes aos efeitos lineares) e  $\beta_{12}$ ,  $\beta_{13}$  e  $\beta_{23}$  (referentes aos efeitos de interação duas a duas) são os coeficientes de regressão obtidos pelo método de mínimos quadrados.

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_3 \cdot x_3 + \beta_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + \beta_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + \beta_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (12)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados todos os resultados das análises químicas do óleo de pinhão manso extraído por prensagem contínua, do óleo de fritura, do sebo bovino e do biodiesel obtido pelas diferentes tecnologias. Também são apresentados os resultados do planejamento obtido através das três variáveis dependentes: viscosidade, rendimento de biodiesel em massa, obtido por análise gravimétrica e rendimento em ésteres, por análise cromatográfica.

### 4.1 Pré-tratamento do Sebo Bovino e do Óleo de Pinhão manso

As caracterizações físico-químicas do sebo bovino e do pinhão manso foram realizadas determinando-se alguns parâmetros, mediante as especificações das normas da ABNT publicadas para óleos e gorduras.

A literatura indica que as condições ideais para a produção de biodiesel, no que se refere à acidez, devem apresentar valores abaixo de 2,0 mg de KOH/g. Os resultados da Tabela 3 mostram que o sebo bovino e de pinhão manso antes do pré-tratamento não estão dentro desses limites, portanto faz-se necessário a neutralização.

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos no processo de esterificação do sebo bovino e do pinhão manso. O percentual de acidez dos óleos neutralizados foram de 1,74 mg KOH/g para o sebo e de 3,95 mg KOH/g para o pinhão manso.

Tabela 3 - Representa os índices de acidez das matérias primas antes e depois do pré-tratamento.

<b>Matérias Primas</b>	<b>Índice de Acidez (mg KOH/g) da matéria prima bruta</b>	<b>Índice de Acidez (mg KOH/g) da matéria prima com o pré-tratamento</b>
Sebo	8,46	1,74
Pinhão Manso	8,78	3,95

Tanto o sebo bovino quanto o pinhão manso tiveram sua acidez reduzida. Através do tratamento empregado o pinhão-manso não atingiu a faixa de acidez desejada (menor que 2,0 mg KOH.g<sup>-1</sup>); esse desempenho pode estar relacionado às condições reacionais e ao teor de umidade presente matéria prima. Segundo Krause (2008), a catálise ácida é satisfatória para óleos com alto teor de ácidos graxos livres e água, o rendimento obtido é muito elevado (99%), mas a reação é lenta, sendo necessárias temperaturas elevadas (acima de 100 °C) e mais de 3 horas para alcançar o referido rendimento. Além disso, é necessário usar um grande excesso de álcool para garantir a reação.

### 4.2 Caracterização dos Óleos de Fritura e do Sebo Bovino (OFS)

#### 4.2.1 Composição Química de OFS

As misturas foram submetidas a uma metanólise em meio alcalino e os ésteres obtidos foram analisados por cromatografia gasosa.

A Tabela 4 apresenta o teor de ácidos graxos presentes nas misturas. Os valores obtidos da composição química, em termos de ácidos graxos do óleo fritura, do sebo bovino e das misturas estão de acordo com os dados da literatura para a composição média dos óleos (KRAUSE, 2008; MOURA, 2008; MOURA, 2010).

De acordo com Pighinelli (2007), o peso molecular dos óleos pode ser calculado com base na composição em ácidos graxos dos óleos demonstrados pela Equação 13.

$$PM_{\text{óleo}} = 3 \cdot \sum_{i=1}^i (AG_i \cdot PM_{AG_i}) \cdot PM_G - 3 \cdot PM_{\text{água}} \quad (13)$$

sendo  $PM_{\text{óleo}}$  o peso molecular do óleo em g/mol,  $AG_i$  a quantidade do ácido graxo  $i$  na molécula,  $PM_{AG_i}$  o peso molecular do ácido graxo  $i$  em g/mol,  $PM_G$  o peso molecular de uma molécula de glicerol e  $PM_{\text{água}}$  o peso molecular da água perdida na formação dos triglicerídeos.

Tabela 4 - Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de fritura, sebo bovino e misturas.

Ácidos Graxos								
Simbologia	Nome IUPAC	Nome Trivial	Massa Molar	Fritura (%)	Sebo (%)	70/30* (%)	50/50** (%)	30/70*** (%)
C 14:0	Ác. Tetradecanóico	Ác. Mirístico	242,39	2,92	2,27	0,63	1,20	1,48
C 16:0	Ác. Hexadecanóico	Ác. Palmítico	270,44	18,23	23,71	14,25	17,08	18,84
C 18:0	Ác. Octadecanóico	Ác. Estearico	298,50	1,66	16,25	7,15	-	11,89
C 18:1	Ác. 9-octadecenóico	Ác. Oléico	296,48	19,49	34,96	27,37	10,31	30,55
C 18:2	Ác. 9,12-octadecadienóico	Ác. Linoléico	294,47	49,65	12,54	47,99	31,69	29,56
C 18:3	Ác. Octadecatrienóico	Ác. Linolênico	292,45	6,52	-	4,66	0,29	2,49
C 20:0	Ác. Eicosanóico	Ác. Araquidônico	326,55	-	-	0,31	32,30	2,84

\*70/30 - Mistura composta por 70% de óleo de fritura e 30% de sebo bovino

\*\*50/50 - Mistura composta por 50% de óleo de fritura e 50% de sebo bovino

\*\*\*30/70 - Mistura composta por 30% de óleo de fritura e 70% de sebo bovino

Com base nos valores da Tabela 4 foi possível determinar que o peso molecular do óleo de fritura é 820,13 g/mol, do sebo bovino é 840,59 g/mol, da mistura 70/30 é 827,00 g/mol, da mistura 50/50 é 821,57 g/mol e da mistura 30/70 é 837,14 g/mol. Esses valores estão de acordo com Krause (2008), Magalhães (2010) e Milli *et al.* (2011).

Na mistura com 50% de matérias primas, detectou-se grande concentração do ácido araquidônico, isso pode ser explicado devido a polimerização da mistura em virtude do armazenamento. Observou-se ainda que a composição química dos óleos e das misturas é baseada, principalmente, nos ácidos graxos palmítico, oléico e 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. E em geral 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. Por outro lado, uma cadeia mais insaturada eleva a fluidez (parâmetro

relacionado com a viscosidade e a cristalização) do combustível (LIN, 1991; NETO *et al.*, 2000; ALBUQUERQUE, 2006).

#### 4.2.2 Análise Físico-química do OFS

Após o pré-tratamento realizou-se a caracterização físico-química dos óleos e das misturas 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. A Tabela 5 apresenta os resultados médios das análises físico-químicas dos óleos e das misturas, visto que os mesmos foram realizados em triplicata.

Tabela 5 - Características físico-químicas do óleo de fritura, do sebo bovino e das misturas.

Características	Fritura	Sebo	70/30*	50/50**	30/70***
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,54	1,74	0,55	1,45	1,67
Índice de Iodo (gI <sub>2</sub> /100g)	180,81	63,57	167,3	128,60	96,45
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	197,90	197,90	191,40	192,10	192,40
Teor de Umidade (%)	0,19	0,18	0,19	0,18	0,18
Índice de Peróxidos (meq/1000g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	909,68	902,31	905,52	906,04	906,29
Viscosidade Cinemática à 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	36,41	46,99	42,16	43,09	46,61
Índice de Refração à 25°C	1,481	1,462	1,454	1,460	1,476

\*70/30 - Mistura composta por 70% de óleo de fritura mais 30% de sebo bovino

\*\*50/50 - Mistura composta por 50% de óleo de fritura mais 50% de sebo bovino

\*\*\*30/70 - Mistura composta por 30% de óleo de fritura mais 70% de sebo bovino

O teor de umidade da matéria-prima utilizada para produção de biodiesel deve ser o menor possível, pois assim como a presença de ácidos graxos livres provoca a formação de reações secundárias. A presença de água no meio reacional promove a hidrólise dos ésteres formados, aumentando o teor de ácidos graxos livres e, conseqüentemente, aumenta a produção de sabão. De acordo com Ma *et al.* (1999), Berchmans e Hirata (2008) e Silva Filho (2009), o teor de água deve estar abaixo de 0,06%. O teor de umidade para o óleo de fritura, sebo e das misturas foram entre 0,19 e 0,18%p/p, portanto estão acima dos valores recomendado.

O índice de acidez de um óleo vegetal é um importante indicador de sua qualidade e está diretamente ligado às formas de armazenamento, condições de extração e manuseio. Segundo Schuchardt *et al.* (1998), quando a matéria-prima apresenta elevada acidez, o processo de produção de biodiesel, utilizando catalisadores alcalinos, passa a competir com reações secundárias como a reação de saponificação e a reação de neutralização dos ácidos graxos livres reduzindo, assim, o rendimento da reação. De acordo com Canakci e Gerpen (2001) e Berchmans e Hirata (2008), o índice de acidez na matéria-prima não deve ultrapassar 2,0 mg KOH.g<sup>-1</sup>, ou seja, 1% p/p. O sebo bovino passou por um processo de neutralização para atingir a acidez ideal. O sebo chegou ao laboratório com um índice de acidez de 8,46 mg KOH/g, e com a realização da neutralização ácida, o mesmo foi reduzido para 1,74 mg KOH/g. Krause (2008) realizou seus experimentos com sebo bovino com acidez de 5,4 mg KOH/g, no entanto Milli *et al.* (2011) trabalhou com misturas de sebo bovino, canola e algodão com índices de acidez menores que 1 mg KOH/g.

Já o índice de refração, que está relacionado com o grau de insaturação das moléculas e pode ser influenciado pela oxidação do óleo, para o óleo de fritura e sebo a 40 °C e das

misturas ficaram entre 1,461 e 1,482. Tais valores encontram-se de acordo com Pereira (2009) e Moura (2010) que relataram um valor de 1,469 a 25 °C, para o óleo de fritura (soja) e Moura (2008), Krause (2008) e Milli *et al.* (2011) que identificaram um índice de refração de 1,458 a 40 °C para o sebo bovino.

A densidade dos triglicerídeos apresenta uma pequena relação com o peso molecular e com o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes. Uma relação estreita entre a densidade e os índices de saponificação e de iodo dos óleos. As densidades do óleo de fritura, do sebo e das misturas foram determinadas entre 909,68 e 902,31kg/m<sup>3</sup> e estão de acordo com a literatura (MOURA, 2008; SAHOO e DAS, 2009; DIVAKARA *et al.*, 2010).

Os óleos e as misturas não apresentaram valores no índice de peróxido, indicando um estado de oxidação de óleos e gorduras dentro do limite esperado, pois segundo Malacrida e Jorge (2003), os óleos não devem ultrapassar 10 meq.1000 g<sup>-1</sup>.

A viscosidade cinemática apresentou valores entre 42 e 47 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, correspondendo ao parâmetro permitido pela ANP N° 14. De acordo com Moretto e Fett (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 (IS) é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos. Indica que, quanto maior o tamanho da cadeia do ácido graxo, menor será o índice de saponificação do óleo. O IS encontrado para os óleos e misturas foi de 192 a 198 mg KOH.g<sup>-1</sup>. Esses resultados estão de acordo com os valores obtidos por Wyatt *et al.* (2005), Kucek *et al.* (2007), Krause (2008) e Moura (2010).

O índice de iodo dos óleos e das misturas foram encontrados entre 63 e 181 g I<sub>2</sub>/100 g. De acordo com Pereira (2007), quando maior o índice de iodo, maior será o número de insaturações e, com isso, maior é a tendência a oxidação do óleo vegetal e de seu biodiesel. Foram relatados na literatura um valor de índice de iodo para o óleo de fritura (soja) entre 69 e 143 g I<sub>2</sub>/100 g (DEMIRBAS, 2002; SILVA *et al.*, 2010).

#### 4.2.3 Análises Qualitativas por FT-IR do OFS

A espectroscopia de absorção no infravermelho foi utilizada para identificar a natureza química dos constituintes dos óleos de fritura, do sebo bovino e das misturas. Os espectros do óleo de fritura, do sebo bovino e das misturas são apresentados no ANEXO I, para o óleo de fritura, para o sebo, para a mistura 30/70, para a mistura 50/50 e para a mistura 70/30.

De acordo com Barbosa (2007), a radiação infravermelha, ao incidir sobre um determinado composto orgânico, causa alterações nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas. Essas alterações dão origem a absorções de energia características para cada tipo de ligação presente nos grupos funcionais da molécula. Quando a alteração ocorre no sentido de provocar um aumento ou diminuição do comprimento de uma determinada ligação, ou seja, ocorre compressão ou estiramento da ligação, o processo é denominado estiramento ou vibração. Quando ocorre apenas variação do ângulo da ligação, o processo é denominado deformação angular. Os grupamentos característicos que foram identificados para o óleo de fritura, sebo e suas misturas assim como suas respectivas faixas de absorção estão listados na Tabela 6.

Observa-se que na região de 2975 a 2840 cm<sup>-1</sup> tem a existência das bandas de absorção correspondentes ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H dos grupamentos CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>. A existência de tais grupamentos também é confirmada pela presença das bandas de absorção em torno de 1465 e em 1370 cm<sup>-1</sup> correspondentes às deformações angulares simétricas da ligação C-H. A presença de longas cadeias carbônicas é verificada pela vibração do fragmento [CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, sendo n≥4, que ocorre em 723,3 cm<sup>-1</sup>. A existência das duplas ligações

(C=C) é confirmada pela banda de absorção aproximadamente 3008,9 cm<sup>-1</sup>. As bandas de absorção em 1750-1725 cm<sup>-1</sup> e em 1275-1185 cm<sup>-1</sup> representam o estiramento C=O característico dos triglicerídeos e dos ésteres.

Tabela 6 - Caracterização dos constituintes do óleo de fritura, sebo bovino e das misturas por FT-IR

Grupo Característico	Atribuição	Comprimento de onda cm <sup>-1</sup>					Literatura <sup>a</sup>
		Fritura	Sebo	70/30*	50/50**	30/70***	
-HC=CH-	vCH	3008,9	3006,9	3006,9	3008,9	3008,9	3020
-CH <sub>3</sub>	v <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> ; v <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>	2925,9	2924	2925,9	2925,9	2925,9	2975-2865
	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>	1463,9	1462	1460,1	1462	1462	1465-1440
	δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>	1377,1	1375,2	1373,3	1373,3	1373,3	1390-1370
-CH <sub>2</sub> -	v <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	2854,6	2854,6	2854,6	2854,6	2854,4	2870-2840
	ρ[CH <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	723,3	723,3	723,3	723,3	723,3	725-720
-C=O	v <sub>as</sub> C-O	1163,1	1170,8	1165	1165	1165	1180-1160
	vC=O	1745,5	1745,5	1745,5	1745,5	1745,5	1750-1725
	vC-CO-O	1238,3	1238,3	1236,3	1236,3	1236,3	1275-1185

\*70/30 - Mistura composta por 70% de óleo de fritura mais 30% de sebo bovino

\*\*50/50 - Mistura composta por 50% de óleo de fritura mais 50% de sebo bovino

\*\*\*30/70 - Mistura composta por 30% de óleo de fritura mais 70% de sebo bovino

<sup>a</sup>MOURA (2008) e MOURA (2010)

#### 4.2.4 Análises Qualitativas por RMN - <sup>1</sup>H do OFS

Através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H) também foi possível identificar os componentes dos óleos de fritura, sebo bovino e das misturas. Na Figura 17 é ilustrada uma molécula modelo de triglicerídeo utilizada para identificar os átomos de hidrogênio existentes na molécula, sendo R a cadeia carbônica do triglicerídeo.

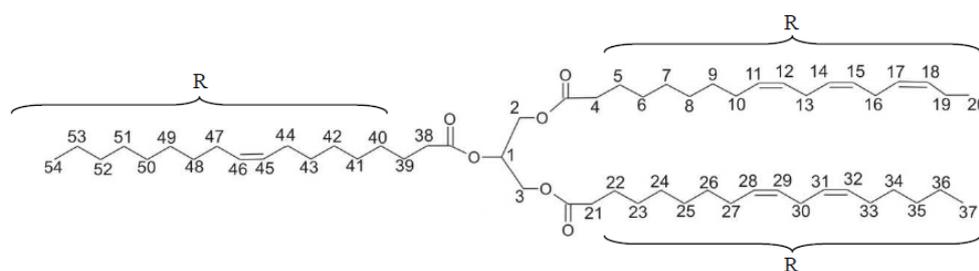


Figura 17 - Molécula modelo de triglicerídeo (MOURA, 2010)

Nas Figuras B1, B2, B3, B4, B5 do Anexo II são apresentados os espectros de RMN - <sup>1</sup>H para o óleo de fritura, sebo bovino e misturas, respectivamente. Pode-se observar também uma expansão dos picos de ressonância na forma de duplos dupletos referente aos hidrogênios glicerínicos, característicos dos triglicerídeos, na faixa de 4,28 a 4,05 ppm.

É possível notar a presença do pico de ressonância na forma de um multipletto entre 5,39 e 5,23 ppm referente aos hidrogênios vinílicos (H<sub>11</sub>, H<sub>12</sub>, H<sub>14</sub>, H<sub>15</sub>, H<sub>17</sub>, H<sub>18</sub>, H<sub>28</sub>, H<sub>29</sub>, H<sub>31</sub>, H<sub>32</sub>, H<sub>45</sub> e H<sub>46</sub>) e ao hidrogênio glicerínico (H<sub>1</sub>). Entre 4,29 e 4,05 é observada a presença dos duplos dupletos referente aos hidrogênios glicerínicos (H<sub>2a</sub>, H<sub>2b</sub>, H<sub>3a</sub> e H<sub>3b</sub>), característicos

dos triglicerídeos. A presença dos hidrogênios *bis*-alílicos (H<sub>13</sub>, H<sub>16</sub> e H<sub>30</sub>) é comprovada pelo pico de ressonância na forma de tripleto entre 2,80 e 2,74 ppm.

Os hidrogênios *a*-carbonílicos (H<sub>4</sub>, H<sub>21</sub> e H<sub>38</sub>) são representados pelo tripleto entre 2,29 e 2,33 ppm. Um pico de ressonância em forma de multipletto é observado entre 2,04 e 1,97 ppm e representa os hidrogênios alílicos (H<sub>10</sub>, H<sub>19</sub>, H<sub>27</sub>, H<sub>33</sub>, H<sub>44</sub> e H<sub>47</sub>).

Os hidrogênios *b*-carbonílicos (H<sub>5</sub>, H<sub>22</sub> e H<sub>39</sub>) são representados pelo multipletto entre 1,58 e 1,50 ppm. A presença de longas cadeias carbônicas é verificada pelo pico em forma de multipletto entre 1,33 e 1,21 ppm que representa todos os hidrogênios metilênicos existentes na cadeia. O multipletto que ocorre entre 0,87 e 0,66 ppm representa os hidrogênios metílicos (H<sub>20</sub>, H<sub>37</sub> e H<sub>54</sub>).

#### 4.3 Caracterização dos Óleos de Fritura e do Pinhão manso (OFP)

##### 4.3.1 Composição Química de OFP

O teor de ácidos graxos presentes no óleo de fritura, pinhão manso e nas misturas estão representados na Tabela 7. Os valores obtidos da composição química, em termos de ácidos graxos do óleo fritura e pinhão manso, estão de acordo com os dados da literatura para a composição média dos óleos (GUBTIZ, 1998; PEREIRA, 2009; MOURA, 2010, LEE *et al.*, 2011).

O peso molecular (PM) foi determinado através dos valores da Tabela 7, em que os PMs do óleo de fritura é 820,13 g/mol, do pinhão manso é 848,904 g/mol, da mistura 70/30 é 831,147 g/mol, da mistura 50/50 é 830,742 g/mol e da mistura 30/70 é 835,708 g/mol. A composição química dos óleos e das misturas é composta, principalmente, dos ácidos graxos oléico e linoléico.

Tabela 7 - Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de fritura, pinhão manso e nas misturas.

Ácidos Graxos								
Simbologia	Nome IUPAC	Nome Trivial	Massa Molar	Fritura (%)	Pinhão manso (%)	70/30* (%)	50/50** (%)	30/70*** (%)
C 14:0	Ác. Tetradecanóico	Ác. Mirístico	242,39	2,92	-	0,09	0,09	0,8
C 16:0	Ác. Hexadecanóico	Ác. Palmítico	270,44	18,23	13,2	12,57	13,2	13,85
C 18:0	Ác. Octadecanóico	Ác. Esteárico	298,50	1,66	5,34	4,39	4,71	5,00
C 18:1	Ác. 9-octadecenóico	Ác. Oléico	296,48	19,49	35,65	28,76	30,83	33,5
C 18:2	Ác. 9,12-octadecadienóico	Ác. Linoléico	294,47	49,65	42,79	47,99	45,92	43,54
C 18:3	Ác. Octadecatrienóico	Ác. Linolênico	292,45	6,52	3,40	4,39	3,52	6,52
C 20:0	Ác. Eicosanóico	Ác. Araquidónico	326,55	-	0,9	0,03	0,27	0,24

\*70/30 - Mistura composta por 70% de óleo de fritura e 30% de pinhão manso

\*\*50/50 - Mistura composta por 50% de óleo de fritura e 50% de pinhão manso

\*\*\*30/70 - Mistura composta por 30% de óleo de fritura e 70% de pinhão manso

##### 4.3.2 Análise Físico-química do OFS

A Tabela 8 apresenta os resultados médios das análises físico-químicas dos óleos e das respectivas misturas, visto que os mesmos foram medidos em triplicata.

Tabela 8 - Características físico-químicas do óleo de fritura, de pinhão manso e das misturas.

Características	Fritura	Pinhão manso	70/30*	50/50**	30/70***
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,54	3,95	2,07	2,56	2,98
Índice de Iodo (gI <sub>2</sub> /100g)	181,34	185,45	182,43	183,89	184,78
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	197,90	199,56	198,46	198,98	198,07
Teor de Umidade (%)	0,19	0,33	0,27	0,21	0,31
Índice de Peróxidos (meq/1000g)	0,00	1,04	0,45±1,98	0,56	0,79
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	909,68	900,67	903,9±0,01	905,78	908,65
Viscosidade Cinemática à 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	36,41	30,18	36,12±0,32	32,07	30,62
Índice de Refração à 25°C	1,48	1,46	1,47	1,47	1,46

\*70/30 - Mistura composta por 70% de óleo de fritura mais 30% de pinhão manso

\*\*50/50 - Mistura composta por 50% de óleo de fritura mais 50% de pinhão manso

\*\*\*30/70 - Mistura composta por 30% de óleo de fritura mais 70% de pinhão manso

O teor de umidade para o óleo de fritura, pinhão manso e das misturas estão entre 0,19 e 0,33% p/p e não estão de acordo com os valores recomendados na literatura de Ma e Hanna (1999), Berchmans e Hirata (2008), Silva Filho (2009) e Lee *et al.* (2011).

O pinhão manso também passou por um processo de neutralização para atingir a acidez ideal. Inicialmente, o óleo do pinhão manso estava com um índice de acidez de 8,78 mg KOH/g e, após o processo de neutralização ácida, o mesmo reduziu para 3,95 mg KOH/g. Diferentemente do sebo bovino, o óleo do pinhão manso não atingiu o índice de acidez desejado (< 2,0 mg KOH/g).

O índice de refração obtido para o óleo de fritura, pinhão manso e misturas estão entre 1,46 e 1,48 e a densidade está entre 900,67 e 909,68 kg/m<sup>3</sup>, tais resultados estão de acordo com os valores obtidos por (MOURA, 2010).

O índice de peróxidos (IP) obtidos para o óleo do pinhão manso e para as misturas estão entre 1,04 e 0,45 meq/1000g. Esses valores estão de acordo com Moura (2010).

Os resultados de viscosidade a 40 °C do óleo de fritura, pinhão manso e das misturas estão entre 36,41 e 30,18 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Esses resultados estão de acordo com os valores obtidos por Silva Filho (2009) e Pereira (2009).

O óleo de pinhão manso e as misturas apresentaram um índice de saponificação entre 197,90 e 199,56 mg KOH/g óleo; esses resultados estão de acordo com os valores obtidos por Silva Filho (2009) e Divakara *et al.* (2010).

O valor do índice de iodo encontrado para o óleo de pinhão manso e misturas estão entre 181,34 e 185,45 g I<sub>2</sub>/100g. Foram relatados na literatura um valor de índice de iodo para o óleo de pinhão manso entre 92 e 121,60 gI<sub>2</sub>/100g (PEREIRA, 2009; DIVAKARA *et al.*, 2010).

#### 4.3.3 Análises Qualitativas por FT-IR do OFP

Os espectros do pinhão manso e das misturas são apresentados no ANEXO I através das Figura A1, A6, A7, A8 e A9. A Tabela 9 lista os grupamentos característicos que foram identificados para os óleos e respectivas misturas.

Tabela 9 - Caracterização dos constituintes do óleo de fritura, pinhão manso e das misturas por FT-IR

Grupo Característico	Atribuição	Comprimento de onda cm <sup>-1</sup>					Literatura <sup>a</sup>
		Fritura	Pinhão manso	70/30*	50/50**	30/70***	
-HC=CH-	vCH	3008,9	3006,9	3006,9	3006,9	3006,9	3020
-CH <sub>3</sub>	v <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> ; v <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>	2925,9	2925,9	2925,9	2925,9	2925,9	2975-2865
	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>	1463,9	1458,1	1458,1	1456,2	1458,1	1465-1440
	δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>	1377,1	1369,4	13,69,4	1369,4	1369,4	1390-1370
-CH <sub>2</sub> -	v <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	2854,6	2856,5	2856,5	2856,5	2856,5	2870-2840
	ρ[CH <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	723,3	721,3	721,3	721,3	721,3	725-720
-C=O	v <sub>as</sub> C-O	1163,1	1165	1165	1165	1165	1180-1160
	vC=O	1745,5	1743,6	1745,5	1745,5	1745,5	1750-1725
	vC-CO-O	1238,3	-	1236,3	-	1236,3	1275-1185

\*70/30 - Mistura composta por 70% de óleo de fritura mais 30% de sebo bovino

\*\*50/50 - Mistura composta por 50% de óleo de fritura mais 50% de sebo bovino

\*\*\*30/70 - Mistura composta por 30% de óleo de fritura mais 70% de sebo bovino

<sup>a</sup>BARBOSA (2007) e MOURA (2010)

#### 4.3.4 Análises Qualitativas por RMN - <sup>1</sup>H do OFP

Estão representados no Anexo II através das Figuras B1, B6, B7, B8 e B9 os espectros de RMN - <sup>1</sup>H para o óleo de fritura, pinhão manso e as misturas. A expansão dos picos de ressonância na forma de duplos dupletos referente aos hidrogênios glicéricos, característicos dos triglicerídeos, na faixa de 4,28 a 4,05 ppm também são detectados.

#### 4.4 Variáveis Analisadas da Reação de Transesterificação Alcalina

Os resultados obtidos dos diferentes processos de produção de biodiesel foram analisados através do rendimento de biodiesel em massa (%R), o teor de éster (%E) e viscosidade cinemática. O rendimento de biodiesel em massa (%R) foi definido de acordo com a Equação 14:

$$\%R = \frac{m_{biod} \cdot MM_{\text{óleo}}}{m_{\text{óleo}} \cdot MM_{biod}} \cdot 100 \quad (14)$$

sendo m<sub>biod</sub> a massa do biodiesel purificado, MM<sub>óleo</sub> a massa molar média das misturas dos óleos, MM<sub>biod</sub> a massa molar média do biodiesel e m<sub>óleo</sub> a massa das misturas dos óleos.

O rendimento em ésteres (% E), ou seja, o teor de ésteres é definido como a soma do percentual de todos os ésteres metílicos obtidos por análise cromatográfica. Apesar de um excesso de álcool ter sido utilizado na reação, apenas 3 mols foram efetivamente utilizados na reação produzindo 1 mol de glicerol e 3 mols de ésteres.

A viscosidade cinemática foi calculada de acordo com a Equação 3 dada em mm<sup>2</sup>/s. O capilar utilizado foi o mesmo para todas as amostras para evitar erros no planejamento experimental.

Os resultados do rendimento em massa, do teor em ésteres e de viscosidade serão apresentados para cada mistura estudada e para cada tecnologia aplicada. Para cada caso, serão avaliados os resultados segundo o planejamento experimental abordado, avaliando a influência das variáveis independentes e seus comportamentos nos gráficos de superfície. Para um melhor entendimento, tais abordagens serão feitas para cada variável de resposta.

#### 4.4.1 Biodiesel Metílico de Misturas de Óleos de Fritura e Sebo Bovino Utilizando a Tecnologia Convencional (BFSC)

O BFSC teve como matriz do planejamento experimental o fatorial 2<sup>5</sup> com quatro pontos centrais, totalizando 36 experimentos. Os resultados são apresentados, para cada experimentos na Tabela 10.

Tabela 10 - Matriz de planejamento fatorial 2<sup>5</sup> para BFSC.

Parâmetro de extrusão													
Ordem	Variáveis codificadas					Variáveis independentes					Variáveis dependentes (rendimento)		
	X1	X2	X3	X4	X5	X1	X2	X3	X4	X5	*R (%)	**E (%)	***μ
1	-1	-1	-1	-1	-1	0,5	30/70	0,5	3:1	70	71,73	97,49	11,24
2	-1	-1	-1	1	-1	0,5	30/70	0,5	9:1	70	81,09	99,03	6,20
3	-1	-1	1	-1	-1	0,5	30/70	3	3:1	70	80,11	99,07	25,62
4	-1	-1	1	1	-1	0,5	30/70	3	9:1	70	79,87	98,99	5,72
5	-1	1	-1	-1	-1	0,5	70/30	0,5	3:1	70	82,06	99,20	18,96
6	-1	1	-1	1	-1	0,5	70/30	0,5	9:1	70	78,06	99,25	8,68
7	-1	1	1	-1	-1	0,5	70/30	3	3:1	70	74,71	99,39	17,95
8	-1	1	1	1	-1	0,5	70/30	3	9:1	70	87,09	99,20	5,42
9	1	-1	-1	-1	-1	1,5	30/70	0,5	3:1	70	45,99	97,48	8,09
10	1	-1	-1	1	-1	1,5	30/70	0,5	9:1	70	72,21	99,09	5,28
11	1	-1	1	-1	-1	1,5	30/70	3	3:1	70	62,75	98,96	19,89
12	1	-1	1	1	-1	1,5	30/70	3	9:1	70	74,59	99,15	5,30
13	1	1	-1	-1	-1	1,5	70/30	0,5	3:1	70	68,09	99,32	7,69
14	1	1	-1	1	-1	1,5	70/30	0,5	9:1	70	72,52	99,11	5,54
15	1	1	1	-1	-1	1,5	70/30	3	3:1	70	56,30	99,11	7,87
16	1	1	1	1	-1	1,5	70/30	3	9:1	70	78,50	99,10	5,46
17	-1	-1	-1	-1	1	0,5	30/70	0,5	3:1	100	74,59	98,08	9,57
18	-1	-1	-1	1	1	0,5	30/70	0,5	9:1	100	28,54	98,99	7,90
19	-1	-1	1	-1	1	0,5	30/70	3	3:1	100	86,51	99,27	14,80
20	-1	-1	1	1	1	0,5	30/70	3	9:1	100	79,57	99,14	8,37
21	-1	1	-1	-1	1	0,5	70/30	0,5	3:1	100	58,40	99,26	37,84
22	-1	1	-1	1	1	0,5	70/30	0,5	9:1	100	66,63	99,61	14,06
23	-1	1	1	-1	1	0,5	70/30	3	3:1	100	83,37	99,12	17,32
24	-1	1	1	1	1	0,5	70/30	3	9:1	100	80,71	99,57	7,21
25	1	-1	-1	-1	1	1,5	30/70	0,5	3:1	100	55,87	98,75	10,16
26	1	-1	-1	1	1	1,5	30/70	0,5	9:1	100	58,45	97,23	5,70
27	1	-1	1	-1	1	1,5	30/70	3	3:1	100	60,01	99,09	8,82
28	1	-1	1	1	1	1,5	30/70	3	9:1	100	75,73	99,17	5,77
29	1	1	-1	-1	1	1,5	70/30	0,5	3:1	100	67,12	98,11	9,17
30	1	1	-1	1	1	1,5	70/30	0,5	9:1	100	75,29	99,46	5,58

31	1	1	1	-1	1	1,5	70/30	3	3:1	100	67,45	99,02	10,60
32	1	1	1	1	1	1,5	70/30	3	9:1	100	58,40	99,39	5,85
33	0	0	0	0	0	1	50/50	1,75	6:1	85	77,12	98,05	5,74
34	0	0	0	0	0	1	50/50	1,75	6:1	85	77,40	98,01	5,96
35	0	0	0	0	0	1	50/50	1,75	6:1	85	77,00	98,06	5,87
36	0	0	0	0	0	1	50/50	1,75	6:1	85	76,93	98,07	5,80

\*R = Rendimento de biodiesel em massa

\*\*E = Teor de ésteres

\*\*\* $\mu$  = Viscosidade Cinemática (mm<sup>2</sup>/s)

#### 4.4.1.1 Rendimento em massa para o BFSC

Os efeitos principais, coeficientes de regressão, interações e erro padrão, foram calculados em função do rendimento em massa para o BFSC e estão presentes na Tabela 11.

Tabela 11 - Efeitos para os fatores, coeficiente de regressão e os erros padrão correspondentes para o rendimento em massa de BFSC.

Fatores	Efeito	Coefficiente de Regressão	Erro Padrão	tcal*	Valor p**
<b>Média</b>	70,854	70,854	0,035	2052,730	<0,0001
<b>Efeitos principais</b>					
X <sub>1</sub> :KOH	-8,986	-4,493	0,073	-122,718	<0,0001
X <sub>2</sub> :Mistura	4,193	2,097	0,073	57,266	<0,0001
X <sub>3</sub> :Tempo	8,064	4,032	0,073	110,136	<0,0001
X <sub>4</sub> :Razão molar	3,262	1,631	0,073	44,548	<0,0001
X <sub>5</sub> :Temperatura	-5,564	-2,782	0,073	-75,993	<0,0001
<b>Interações</b>					
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	0,566	0,283	0,073	7,725	0,005
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	-5,791	-2,895	0,073	-79,083	<0,0001
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	7,002	3,501	0,073	95,625	<0,0001
X <sub>1</sub> X <sub>5</sub>	3,986	1,993	0,073	54,432	<0,0001
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-5,769	-2,885	0,073	-78,793	<0,0001
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	1,701	0,850	0,073	23,226	<0,0001
X <sub>2</sub> X <sub>5</sub>	0,569	0,285	0,073	7,776	0,004
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	2,144	1,072	0,073	29,286	<0,0001
X <sub>3</sub> X <sub>5</sub>	5,293	2,647	0,073	72,289	<0,0001
X <sub>4</sub> X <sub>5</sub>	-7,012	-3,506	0,073	-95,762	<0,0001

\* tcal = 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, todos os valores de "p" indicam que os fatores X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> e X<sub>5</sub> e as interações X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>3</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>4</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>5</sub>, X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, X<sub>2</sub>X<sub>4</sub>, X<sub>2</sub>X<sub>5</sub>, X<sub>3</sub>X<sub>4</sub>, X<sub>3</sub>X<sub>5</sub> e X<sub>4</sub>X<sub>5</sub> são estatisticamente significativos a 95%, pois estão dentro do esperado com valores menores que 0,05 (Tabela 11).

A representação desses dados está apresentada pelo diagrama de Pareto (Figura 18). Esses efeitos padronizados (ou valor de t<sub>cal</sub>) são calculados para cada variável e interação entre as mesmas pela Equação 15, onde  $\theta$  é valor do efeito e EP( $\theta$ ) é erro padrão do efeito.

$$t_{calc} = \frac{\theta}{EP(\theta)} \quad (15)$$

As alturas das barras fornecem os resultados dos efeitos das variáveis e estão dispostas de modo decrescente conforme a Figura 18. 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 a Figura 18, é possível afirmar, a partir do modelo linear, que as variáveis  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$  e  $X_5$  e as interações  $X_1X_2$ ,  $X_1X_3$ ,  $X_1X_4$ ,  $X_1X_5$ ,  $X_2X_3$ ,  $X_2X_4$ ,  $X_2X_5$ ,  $X_3X_4$ ,  $X_3X_5$  e  $X_4X_5$  ultrapassaram o valor de  $p = 0,05$ , no nível de confiança 95%, comprovando que são valores estatisticamente significativos. Nota-se que a variável KOH é a que mais influencia no processo de produção de BFSC para o rendimento em massa de biodiesel seguido da temperatura. Contudo, essa influencia é negativa, ou seja, diminuindo o valor dessa variável maior será o rendimento em massa. Moura (2008) também encontrou o catalisador como a variável que mais interfere no rendimento em massa do biodiesel metílico de sebo ocorrendo também de forma inversa (valor negativo do coeficiente). Já Magalhães (2010) verificou que em maiores quantidades de catalisador e excesso de etanol, o rendimento em massa chega a 92,95% para misturas de sebo e soja. De acordo com os resultados obtidos por Encinar *et al.* (2005), o aumento na concentração inicial de KOH de 0,5% para 1,0% ocasiona um aumento na conversão reacional, porém concentrações maiores que 1,0% de KOH favorecem a formação de emulsões e dificultam o processo de separação dos ésteres diminuindo o rendimento reacional.

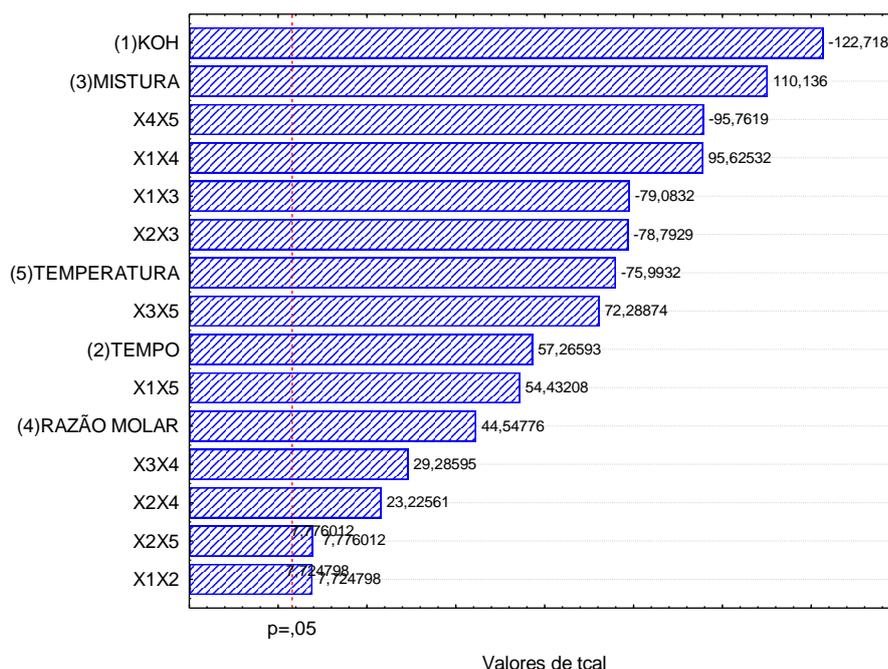


Figura 18 - Gráfico de Pareto para a análise do rendimento em massa considerando a produção de BFSC

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

Para avaliar a qualidade do ajuste do modelo, utilizou-se os dados da Tabela 12. Através do teste F, observou-se que a análise de regressão foi significativa, visto que o valor  $F_{cal}(2,55) > F_{tab}(2,20)$ . 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, expressa-se o  $R^2$  em termos de porcentagem, ou seja, significa quanto em porcentagem

os resultados podem ser explicados (SARAMAGO e SILVA, 2005). O modelo que representa o rendimento em massa do BFSC teve  $R^2$  igual a 0,657 (66%).

Tabela 12 - Análise de variância do modelo rendimento em massa de BFSC

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Valor de F	
				Calc	Tab
Regressão ( R )	3376,052	15	225,070	2,55	2,20
resíduo ( r )	1761,923	20	88,096		
Falta de ajuste	1761,794	17			
Erro puro	0,129	3			
TOTAL	5137,975	35			
$R^2$	0,657				

A Figura 19 apresenta a distribuição dos resíduos (valores preditos pelo modelo versus valores observados) e observa-se que os mesmos apresentam uma grande variação entre si.

Após a realização dos experimentos e análise de resíduo, uma MSR foi executada para otimização do processo de produção do BFSC. Baseou-se na construção de modelos matemáticos empíricos que empregam funções polinomiais lineares que deram condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até sua otimização. A Equação 16 é o modelo codificado obtido que descreve as superfícies de resposta para o rendimento em massa do BFSC.

$$\begin{aligned}
 y = & 70,854 - 4,493 \cdot X_1 + 2,097 \cdot X_2 + 4,032 X_3 + 1,631 \cdot X_4 - 2,782 \cdot X_5 + 0,283 \cdot X_1 X_2 - 2,895 \cdot X_1 X_3 \\
 & + 3,501 \cdot X_1 X_4 + 1,993 \cdot X_1 X_5 - 2,885 \cdot X_2 X_3 + 0,850 \cdot X_2 X_4 + 0,285 \cdot X_2 X_5 + 1,072 \cdot X_3 X_4 \\
 & + 2,647 \cdot X_3 X_5 - 3,506 \cdot X_4 X_5
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

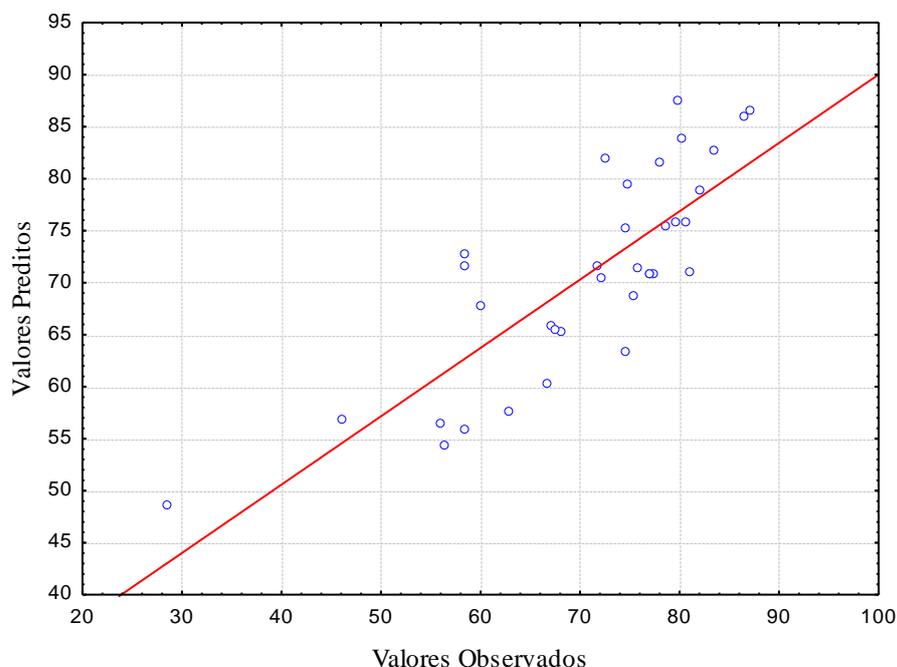


Figura 19 - Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus valores observados no experimento para o rendimento em massa do BFSC.

A superfície de resposta define as condições mais adequadas que maximizam o rendimento em massa do BFSC (Figura 20). A Figura 20a representa a variação do rendimento em massa do BFSC (%) em função da concentração de catalisador e do tipo de mistura. Observaram-se rendimentos superiores a 80% em teor de massa, com a mistura 70/30 e 0,5% de catalisador. A variação do rendimento em massa do BFSC (%) em função do tempo e do tipo de mistura do BFSC está representada na Figura 20b. Constataram-se rendimentos superiores a 74% em teor de massa, na mistura 70/30 em 3 horas de reação. A Figura 20c representa a variação do rendimento em massa do BFSC (%) em função da razão molar e do tipo de mistura do BFSC observaram-se rendimentos superiores a 76% em teor de massa, numa de mistura 70/30 para uma razão molar de 9:1. A variação do rendimento em massa do BFSC (%) em função da temperatura e do tipo de mistura do BFSC está representada na Figura 20d e pode-se verificar rendimentos superiores a 74% em massa, para a mesma mistura, a 70 °C. Dias *et al.* (2008) e Magalhães (2010) tiveram rendimento médio inferiores a 70% em teor de massa para o biodiesel etílico de sebo e soja. Krause (2008) observou que quanto maior a quantidade de metanol e maior o tempo de reação maior será o rendimento em massa para o biodiesel metílico de sebo. Os dois comportamentos observados pelos autores acima corroboram com os dados analisados para o BFSC.

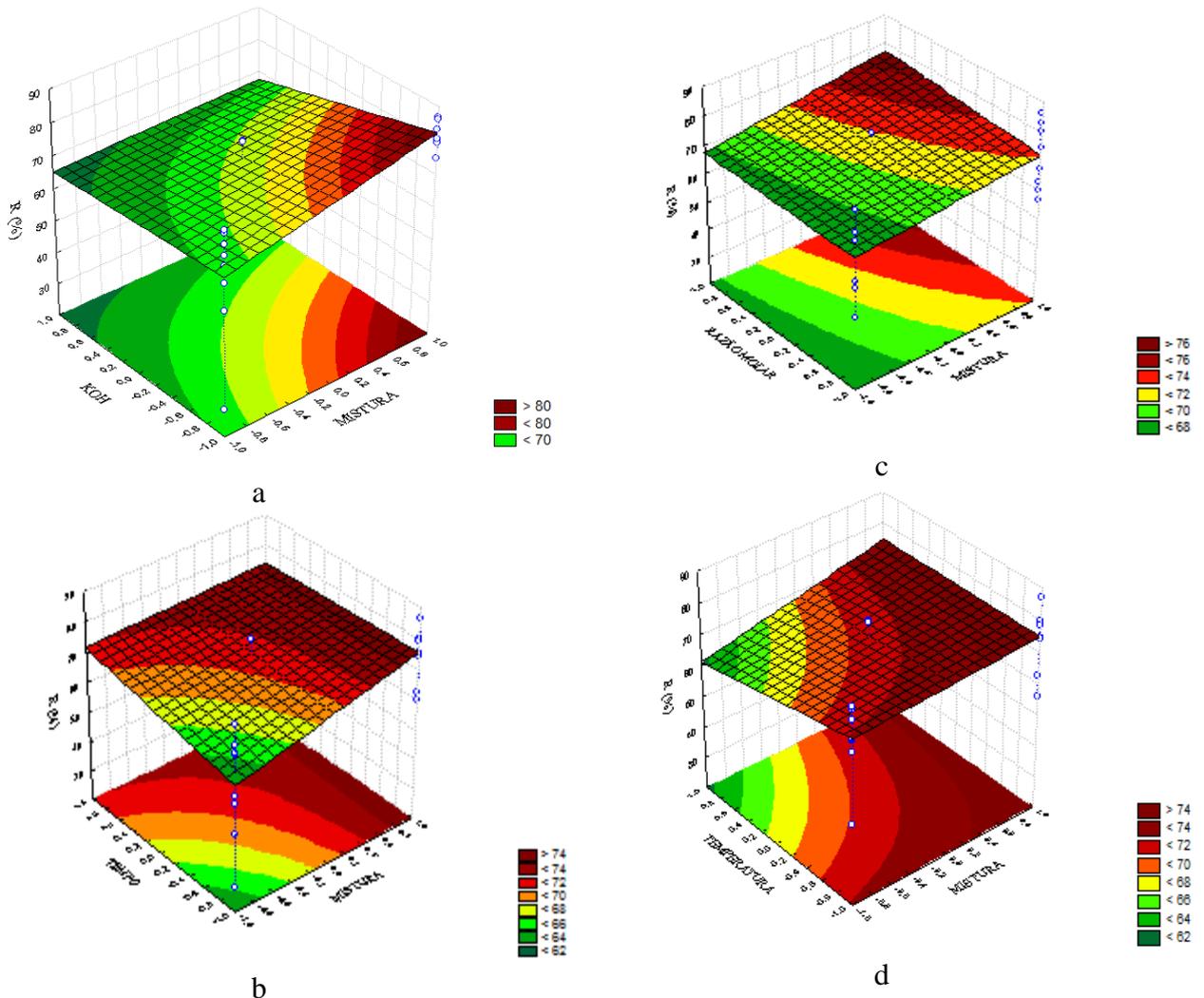


Figura 20 - Variação do rendimento em massa do BFSC (%) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar; (d) da temperatura

#### 4.4.1.2 Conversão em ésteres para o BFSC

Para a produção do BFSC a matriz de planejamento obteve como variável de resposta o teor de ésteres, em que os efeitos principais dos fatores,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  e  $X_4$  e para a interação  $X_1X_2$ ,  $X_1X_3$ ,  $X_1X_4$ ,  $X_1X_5$ ,  $X_2X_3$ ,  $X_2X_5$ ,  $X_3X_4$ ,  $X_3X_5$  e  $X_4X_5$  foram estatisticamente significativos (Tabela 13). Portanto, os fatores que mais influenciaram foram a concentração de catalisador, a mistura, tempo de reação e a razão molar. A variável  $X_5$  e a interação  $X_2X_4$  não foram significativas.

Tabela 13 - Efeitos para os fatores, coeficiente de regressão e os erros padrão correspondentes para o rendimento em teor de ésteres para o BFSC

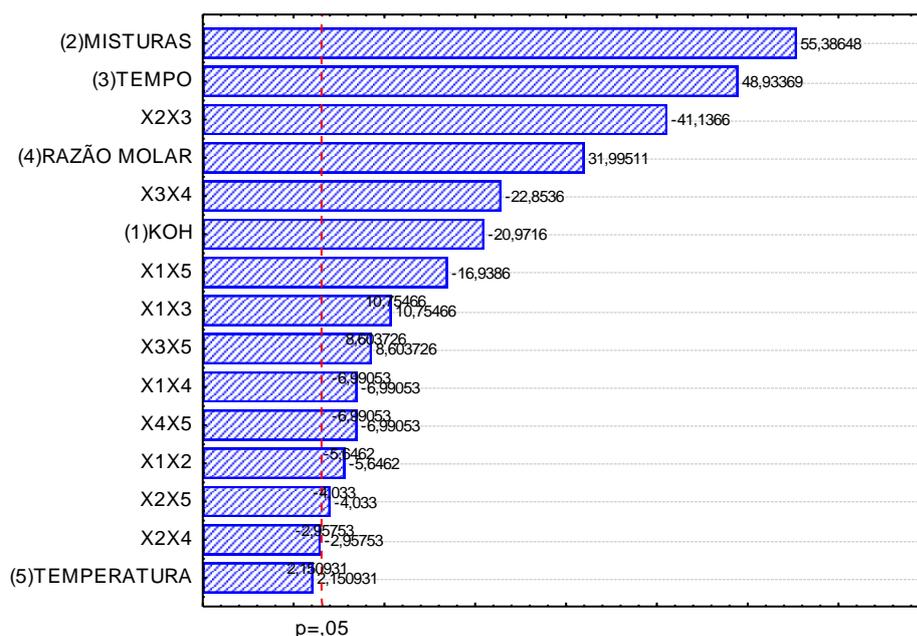
Fatores	Efeito	Coefficiente de regressão	Erro Padrão	tcal*	Valor p**
<b>Média</b>	<b>98,844</b>	<b>98,844</b>	<b>0,004</b>	<b>22550,380</b>	<b>&lt;0,0001</b>
<b>Efeitos principais</b>					
$X_1$ :KOH	-0,195	-0,097	0,009	-20,972	<0,0001
$X_2$ :Mistura	0,515	0,258	0,009	55,386	<0,0001
$X_3$ :Tempo	0,455	0,228	0,009	48,934	<0,0001
$X_4$ :Razão molar	0,298	0,149	0,009	31,995	<0,0001
$X_5$ : Temperatura	0,020	0,010	0,005	2,150	0,121
<b>Interações</b>					
$X_1X_2$	-0,053	-0,026	0,009	-5,646	0,011
$X_1X_3$	0,100	0,050	0,009	10,755	0,002
$X_1X_4$	-0,065	-0,032	0,009	-6,991	0,006
$X_1X_5$	-0,158	-0,079	0,009	-16,939	<0,0001
$X_2X_3$	-0,383	-0,191	0,009	-41,137	<0,0001
$X_2X_4$	-0,027	-0,014	0,005	-2,96	0,060
$X_2X_5$	-0,038	-0,019	0,009	-4,033	0,027
$X_3X_4$	-0,212	-0,106	0,009	-22,854	<0,0001
$X_3X_5$	0,080	0,040	0,009	8,604	0,003
$X_4X_5$	-0,065	-0,033	0,009	-6,991	0,006

\* tcal = valor de influência no processo (estatística do teste)

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

O gráfico de Pareto do BFSC está representado na Figura 21, o mesmo demonstra que a mistura é o que mais produz efeito significativo nas respostas do teor de ésteres. Contudo, essa influência é positiva, isto é, em misturas de 30/70, o rendimento da reação aumenta.

A análise de variância para o presente modelo (Tabela 14), por meio do teste F, indicou que a regressão não foi significativa visto que o valor do  $F_{cal}$  (2,06) menor que do  $F_{tab}$  (2,20). O coeficiente de correlação para o teor de éster teve um valor igual a 0,486 (49%), portanto a modelagem necessita de ajuste. A necessidade do ajuste no modelo também pode ser constatada através dos valores previstos e os valores observados, pois os mesmos não estão distribuídos uniformemente.



Valore de tcal

Figura 21 - Gráfico de Pareto para a análise do teor de ésteres considerando a produção de BFSC.

Tabela 14 - Análise de variância do modelo rendimento em teor de ésteres do BFSC.

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Valor de F	
				Calc	Tab
Regressão ( R )	6,762	11	0,615	2,06	2,22
resíduo ( r )	7,162	24	0,2984		
Falta de ajuste erro puro	7,159	17			
TOTAL	13,923	35			
R <sup>2</sup>	0,486				

As condições que maximizam o teor de ésteres do BFSC estão representadas na Figura 22. Pode-se observar-se que quando foi utilizado uma menor quantidade de catalisador (0,5%) em mistura de 70/30 obtêm-se uma conversão em teor de ésteres maiores que 99,1% (Figura 22a). Para tempos reacionais maiores (3 horas) em misturas de 70/30 observam-se rendimentos em teor de ésteres superiores a 99% (Figura 22b). Razões molares de 9:1 álcool/óleo em misturas de 70/30 indicaram conversões em teor de ésteres superiores a 99,1% (Figura 22c). A uma temperatura de 70 °C com uma proporção de 70/30, resulta em um biodiesel com teor de ésteres acima de 99,1% (Figura 22d).

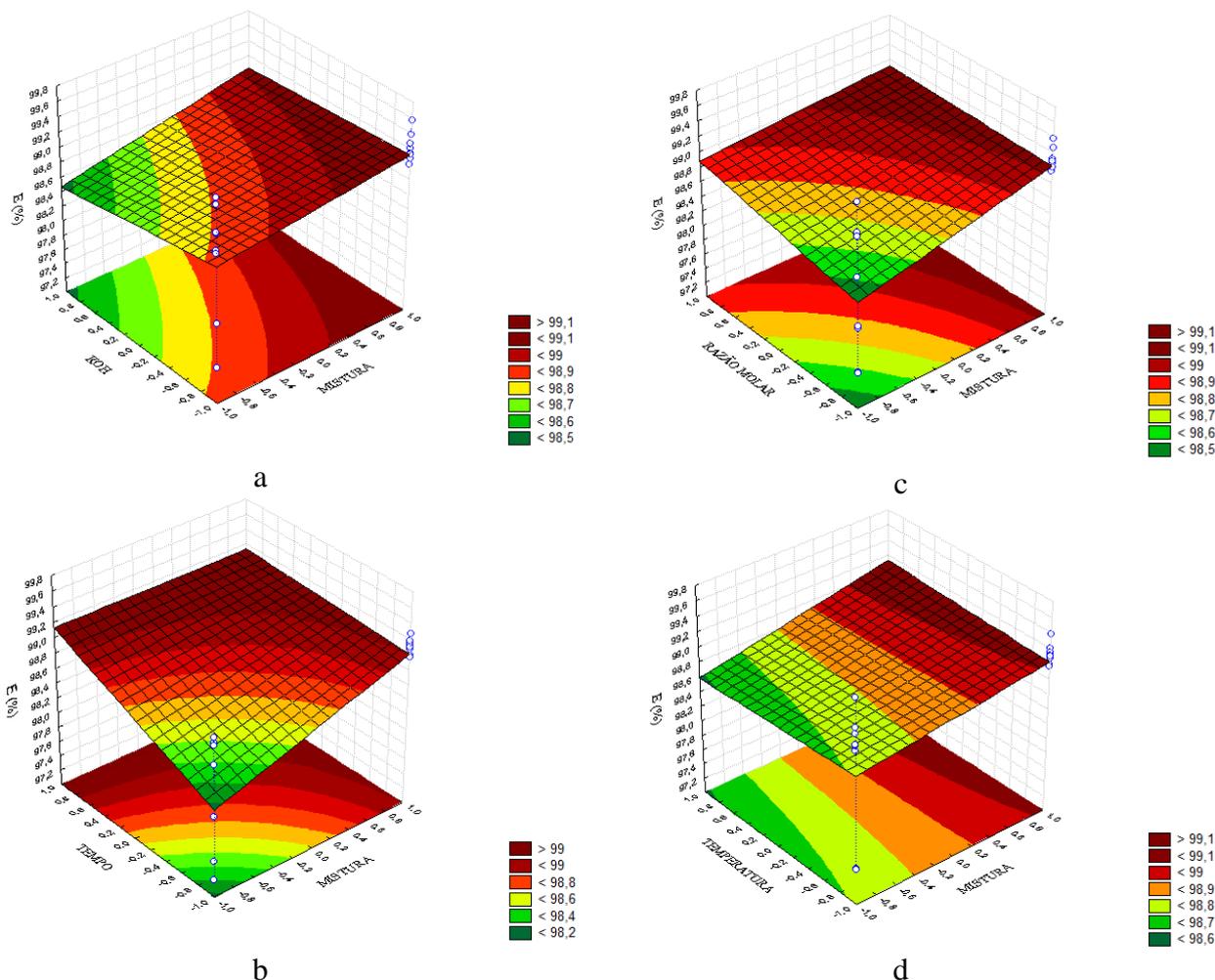


Figura 22 - Variação da conversão em ésteres do BFSC (%) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar; (d) da temperatura

#### 4.4.1.3 Viscosidade Cinemática do BFSC

A viscosidade cinemática obtida pelo planejamento como variável de resposta, teve como efeitos significativos as variáveis,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_4$  e  $X_5$  e as interações  $X_1X_2$ ,  $X_1X_3$ ,  $X_1X_4$ ,  $X_1X_5$ ,  $X_2X_3$ ,  $X_2X_4$ ,  $X_2X_5$ ,  $X_3X_4$ ,  $X_3X_5$  e  $X_4X_5$  (Tabela 15). Apenas a variável  $X_3$  (tempo) não teve valor significativo para a viscosidade, pois a mesma está mais ligada à razão molar e concentração de catalisador.

Tabela 15 - Efeitos para os fatores, coeficiente de regressão e os erros padrão correspondentes para a viscosidade cinemática do BFSC

Fatores	Efeitos	Coefficientes de regressão	Erro Padrão	tcal*	Valor p**
Média	10,194	10,194	0,016	646,247	<0.0001
<b>Efeitos principais</b>					
$X_1$ :KOH	-5,631	-2,815	0,017	-168,266	<0.0001
$X_2$ :Mistura	1,673	0,837	0,017	50,003	<0.0001
$X_3$ :Tempo	0,019	0,010	0,017	0,583	0,601

X <sub>4</sub> :Razão molar	-7,972	-3,986	0,017	-238,231	<0.0001
X <sub>5</sub> :Temperatura	0,863	0,432	0,017	25,797	<0.0001
<b>Interações</b>					
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	-3,079	-1,540	0,017	-92,019	<0.0001
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	1,525	0,762	0,017	45,557	<0.0001
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	3,246	1,623	0,017	96,987	<0.0001
X <sub>1</sub> X <sub>5</sub>	-1,297	-0,648	0,017	-38,751	<0.0001
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-3,750	-1,875	0,017	-112,048	<0.0001
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	-0,728	-0,364	0,017	-21,755	<0.0001
X <sub>2</sub> X <sub>5</sub>	2,894	1,447	0,017	86,490	<0.0001
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	-1,249	-0,625	0,017	-37,332	<0.0001
X <sub>3</sub> X <sub>5</sub>	-2,675	-1,337	0,017	-79,923	<0.0001
X <sub>4</sub> X <sub>5</sub>	0,742	0,371	0,017	22,174	<0.0001

\*t<sub>cal</sub> = valor de influência no processo (estatística do teste)

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

A Figura 23 demonstra que a razão molar é a variável que mais produz efeito significativo na viscosidade. Contudo, essa influência é negativa, isto é, sob razões molares menores, a viscosidade cinemática aumenta. A reação de transesterificação de óleos vegetais é uma reação de equilíbrio cineticamente favorecida quando um excesso de álcool é utilizado.

Moura (2010) observa que o menor valor de viscosidade é obtido quando uma relação molar metanol/óleo de 6:1 é utilizada tanto para o biodiesel metílico do óleo de pinhão manso quanto para biodiesel metílico do óleo de fritura. Esses resultados mostram que quando são utilizadas as relações molares de 4:1 e 5:1, a reação de transesterificação não é completa gerando um produto final com alto teor de triglicerídeos e intermediários, o que implica em um aumento na viscosidade do biodiesel formado.

Esse comportamento é realmente observado nos resultados dos experimentos nos pontos centrais que também corroboram com Krause (2008). Todos os experimentos realizados com a razão molar de 3:1 apresentaram os maiores valores de viscosidade, estando fora do limite estabelecido pela ANP. Valores de viscosidade que caracterizam a presença de biodiesel foram observados também na região de 9:1.

A análise de variância para o presente modelo (Tabela 16), por meio do teste F, indicou que a regressão foi significativa visto que o valor do F<sub>cal</sub> (4,36) maior que do F<sub>tab</sub> (2,20). O coeficiente de correlação para a viscosidade teve um valor igual a 0,743 (74%), portanto a modelagem não necessita de ajuste. A ausência de ajuste no modelo também pode ser constatada através dos valores preditos e os valores observados, pois os mesmos estão distribuídos uniformemente (Figura 24).

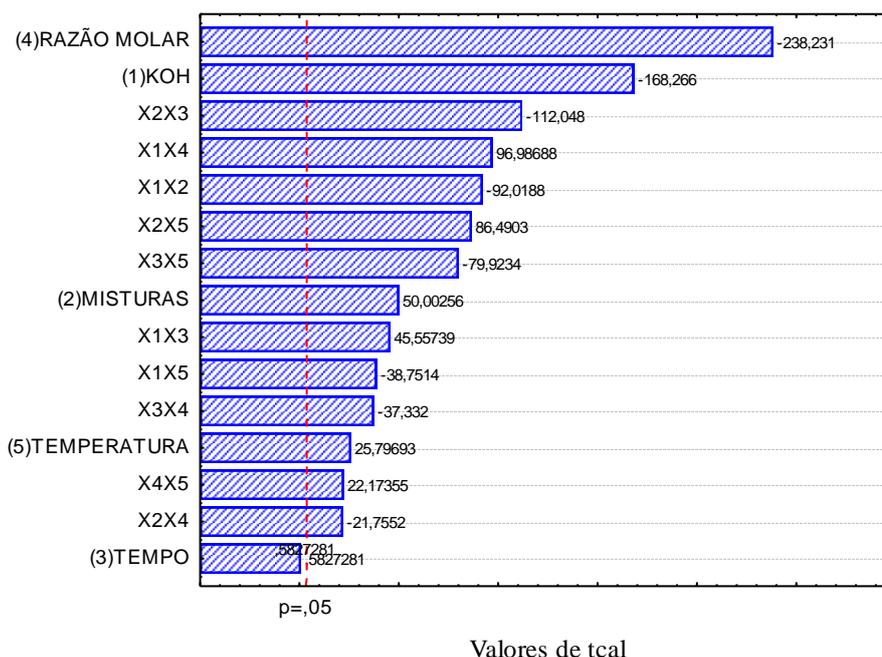


Figura 23 - Gráfico de Pareto para a análise da viscosidade cinemática considerando a produção de BFSC

Tabela 16 – Análise de variância do modelo de viscosidade cinemática do BFSC.

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Valor de F	
				Calc	Tab
Regressão ( R )	1240,430	14	88,602	4,36	2,20
resíduo ( r )	426,899	21	20,328		
Falta de ajuste	426,872	17			
erro puro	0,0269	3			
TOTAL	1667,329	35			
R <sup>2</sup>	0,743				

A Equação 17 é o modelo codificado obtido que descreve as superfícies de resposta para a viscosidade cinemática do BFSC.

$$y = 10,194 - 2,815 \cdot X_1 + 0,837 \cdot X_2 - 3,986 \cdot X_4 + 0,432 \cdot X_5 - 1,540 \cdot X_1X_2 + 0,762 \cdot X_1X_3 + 1,623 \cdot X_1X_4 - 0,648 \cdot X_1X_5 - 1,875 \cdot X_2X_3 + 1,447 \cdot X_2X_5 - 0,367 \cdot X_2X_4 - 0,625 \cdot X_3X_4 - 1,337 \cdot X_3X_5 + 0,371 \cdot X_4X_5 \quad (17)$$

Pode-se observar que quando se utiliza uma maior quantidade de catalisador (1,5%) na mistura 70/30 obtêm-se uma viscosidade cinemática menor que 10 mm<sup>2</sup>/s (Figura 25a). Para tempo reacional maiores (30 min), com as mesmas misturas, observam-se viscosidades cinemáticas menores que 8 mm<sup>2</sup>/s (Figura 25b). Em razões molares de 9:1 álcool/óleo, em misturas de 30/70, verificam-se valores de viscosidade cinemática inferiores a 10 mm<sup>2</sup>/s (Figura 25c). À temperatura de 100 °C com uma proporção de 30/70, obteve-se um biodiesel com viscosidade menor que 9 mm<sup>2</sup>/s (Figura 25d).

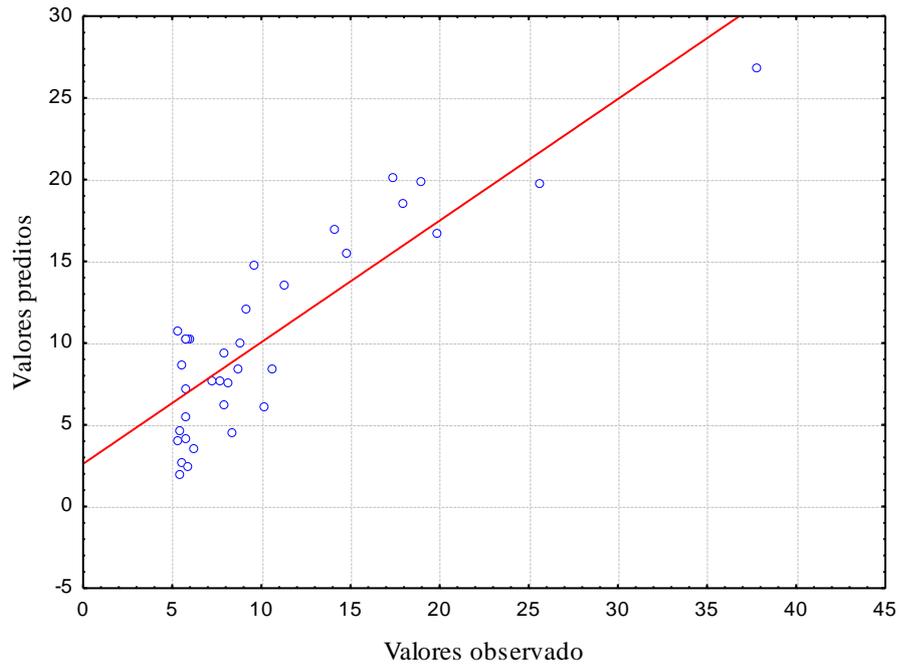
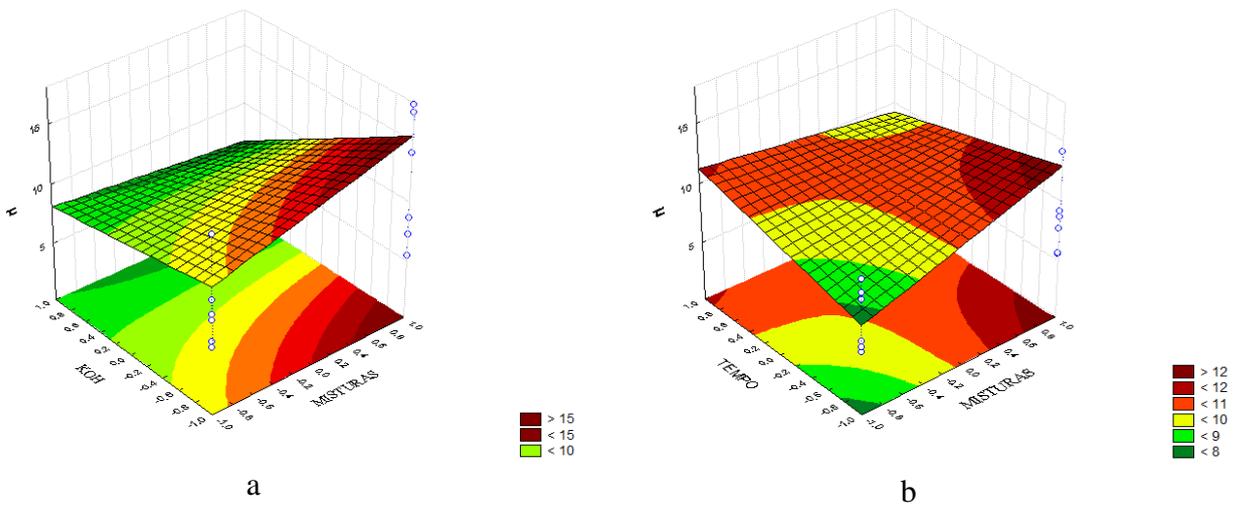


Figura 24 - Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus valores observados no experimento para viscosidade cinemática do BFSC.



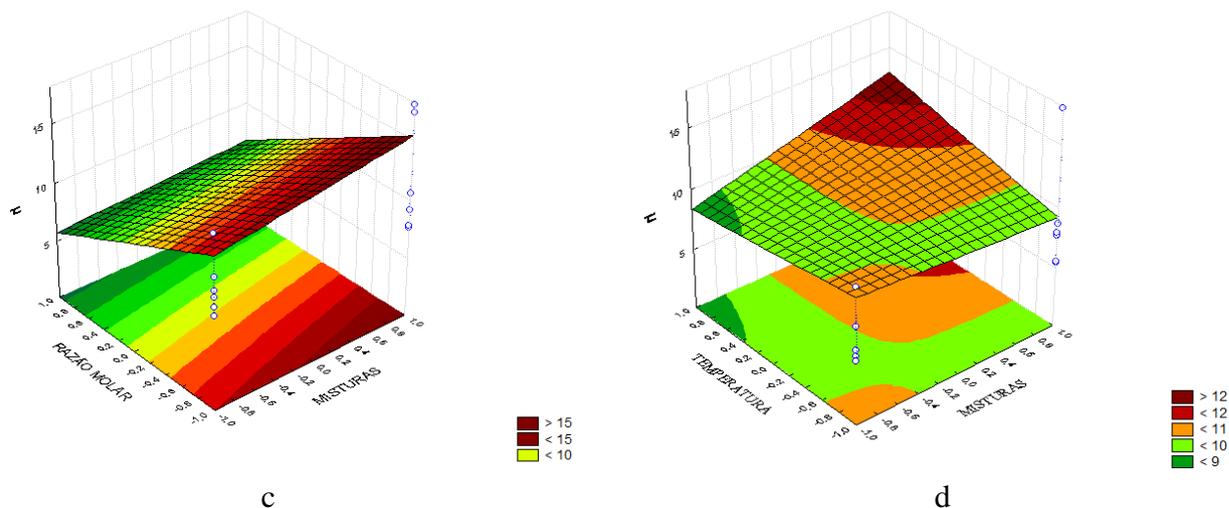


Figura 25 - Viscosidade cinemática do BFSC ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar; (d) da temperatura

Analisando de forma geral o comportamento da produção do BFSC, as variáveis que mais influenciam no processo são: a concentração de catalisador, mistura e razão molar. O tempo é a segunda variável mais significativa na maioria dos parâmetros observados (%R e %E). Comportamentos semelhantes também foram observados em trabalhos de Charoenchaitrakool e Thienmethangkoon (2011) que usou óleo de fritura, Krause (2008) que utilizou sebo, Chaves (2008) que avaliou óleo de girassol, Magalhães (2010) que estudou misturas de sebo e óleo de soja e Milli *et al.* (2011) que usou misturas de sebo e canola e sebo e algodão. Outra observação pertinente é que nas variáveis %R e %E, as misturas 70/30 tiveram melhores rendimentos, corroborando com Milli *et al.* (2011) e Magalhães (2010).

#### 4.4.2 Biodiesel Metílico de Misturas do Óleo de Fritura e Sebo Bovino utilizando Microondas (BFSM)

O biodiesel metílico das misturas do óleo de fritura e sebo bovino produzido utilizando as microondas (BFSM) teve como matriz do planejamento experimental o fatorial  $2^4$  com quatro pontos centrais, totalizando em 20 experimentos. As variáveis independentes utilizadas para os níveis  $-1$  e  $+1$  e as variáveis dependentes estão representadas na Tabela 17, assim como os rendimentos obtidos e as viscosidades.

Tabela 17 - Matriz de planejamento fatorial  $2^4$  para BFSM.

Parâmetro de extrusão												
Ordem	Variáveis codificadas				Variáveis independentes				Variáveis dependentes (rendimento)			
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	*R (%)	**E (%)	***μ	
1	-1	-1	-1	-1	0,5	30/70	10	3:1	81,17	97,33	13,68	
2	-1	-1	-1	1	0,5	30/70	10	9:1	81,04	99,13	7,04	
3	-1	-1	1	-1	0,5	30/70	35	3:1	70,84	98,75	9,96	
4	-1	-1	1	1	0,5	30/70	35	9:1	65,98	99,06	9,77	

5	-1	1	-1	-1	0,5	70/30	10	3:1	70,20	99,19	13,57
6	-1	1	-1	1	0,5	70/30	10	9:1	75,95	99,33	6,56
7	-1	1	1	-1	0,5	70/30	35	3:1	88,57	99,15	9,31
8	-1	1	1	1	0,5	70/30	35	9:1	75,78	99,43	6,97
9	1	-1	-1	-1	1,5	30/70	10	3:1	51,14	99,09	7,19
10	1	-1	-1	1	1,5	30/70	10	9:1	84,90	99,18	5,39
11	1	-1	1	-1	1,5	30/70	35	3:1	62,56	99,11	6,24
12	1	-1	1	1	1,5	30/70	35	9:1	59,17	99,11	5,83
13	1	1	-1	-1	1,5	70/30	10	3:1	68,23	99,11	7,33
14	1	1	-1	1	1,5	70/30	10	9:1	88,87	99,42	5,61
15	1	1	1	-1	1,5	70/30	35	3:1	60,88	99,26	7,90
16	1	1	1	1	1,5	70/30	35	9:1	85,00	98,42	5,70
17	0	0	0	0	1	50/50	22,5	6:1	80,30	99,14	6,72
18	0	0	0	0	1	50/50	22,5	6:1	78,90	99,13	6,96
19	0	0	0	0	1	50/50	22,5	6:1	75,63	99,10	7,06
20	0	0	0	0	1	50/50	22,5	6:1	78,56	99,04	7,04

\*R = Rendimento de biodiesel em massa

\*\*E = Teor de ésteres

\*\*\* $\mu$  = Viscosidade Cinemática (mm<sup>2</sup>/s)

#### 4.4.2.1 Rendimento em massa para o BFSM

Os efeitos principais, coeficientes de regressão, interações e erro padrão assim como, os valores calculados em função do rendimento em massa para o BFSM, são apresentados na Tabela 18, essa também apresenta os valores de  $p < 0,05$  em que os fatores  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  e  $X_4$  e as interações  $X_1X_2$ ,  $X_1X_4$ ,  $X_2X_3$  e  $X_3X_4$  são estatisticamente significativos a 95%. Já as interações  $X_1X_4$  e  $X_2X_4$  apresentaram  $p > 0,05$  e, portanto, não foram significativas.

Observando o gráfico da Figura 26, é possível afirmar que a partir do modelo linear, as variáveis  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  e  $X_4$  e as interações  $X_1X_2$ ,  $X_1X_4$ ,  $X_2X_3$  e  $X_3X_4$  ultrapassaram o valor de  $p = 0,05$ , no nível de confiança de 95%, comprovando que são valores estatisticamente significativos. Nota-se que a interação KOH e a razão molar é a que mais influencia no processo de produção de BFSM para o rendimento em massa de biodiesel. Entretanto, essa influencia é positiva, isto é, elevando-se essa interação, o rendimento da reação aumenta devido à facilidade de separação das fases biodiesel/glicerina e ao excesso de álcool que facilita a formação de ésteres.

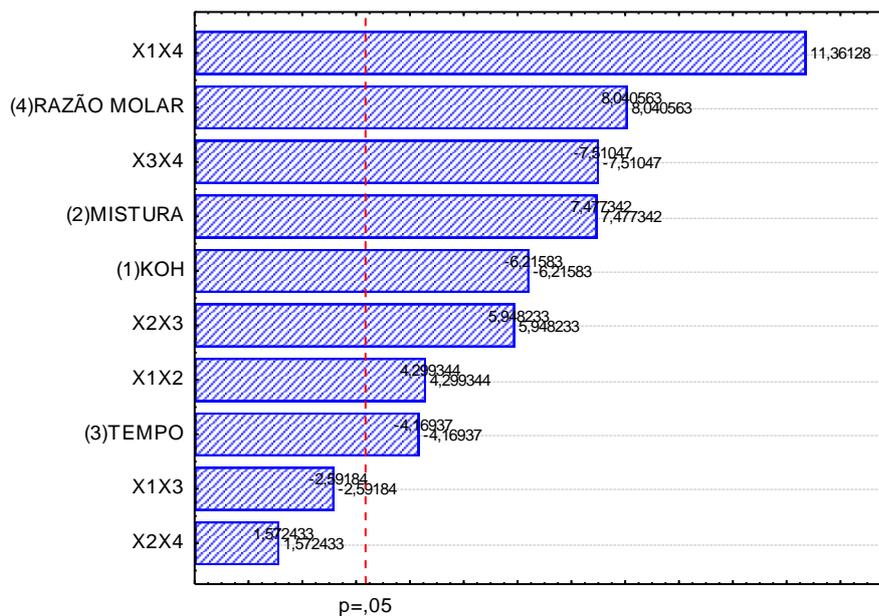
Tabela 18 - Efeitos para os fatores, coeficientes de regressão e os erros padrão correspondentes para o rendimento em massa de BFSM.

Fatores	Efeitos.	Coefficientes de Regressão	Erro Padrão	tcal*	Valor p**
<b>Média</b>	74,284	74,284	0,439	169,326	<0.0001
$X_1$ :KOH	-6,098	-3,049	0,981	-6,216	0,008
$X_2$ :Mistura	7,335	3,668	0,981	7,477	0,005
$X_3$ :Tempo	-4,090	-2,045	0,981	-4,169	0,025
$X_4$ :Razão molar	7,888	3,944	0,981	8,041	0,004
<b>Interações</b>					
$X_1X_2$	4,218	2,109	0,981	4,299	0,023

X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	-2,543	-1,271	0,981	-2,592	0,081
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	11,145	5,573	0,981	11,361	0,001
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	5,835	2,918	0,981	5,948	0,010
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	1,543	0,771	0,981	1,572	0,214
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	-7,368	-3,684	0,981	-7,510	0,005

\* tcal = valor de influência no processo (estatística do teste)

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



Valores de tcal

Figura 26 - Gráfico de Pareto para a análise do rendimento em massa considerando a produção de BFSM.

Para avaliar a qualidade do ajuste do modelo, utiliza-se os dados da Tabela 19. Portanto, pelo teste F observou-se que a análise de regressão foi significativa, visto que o valor de F<sub>calc</sub> (4,90) > F<sub>tab</sub> (2,95) e que não há necessidade de um ajuste no modelo.

A Figura 27 apresenta a distribuição dos resíduos (valores preditos pelo modelo versus valores observados). Verifica-se que os valores em média estão próximos e os desvios entre eles estão distribuídos normalmente, ou seja, os desvios positivos e negativos estão na mesma proporção, não havendo um comportamento tendencioso.

Tabela 19 - Análise de variância do modelo rendimento em massa de BFSM.

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Valor de F	
				Calc	Tab
Regressão ( R )	1636,367	8	204,546	4,90	2,95
resíduo ( r )	458,765	11	41,706		
Falta de ajuste	447,217	6			
erro puro	11,547	3			
TOTAL	2095,132	19			
R <sup>2</sup>	0,781				

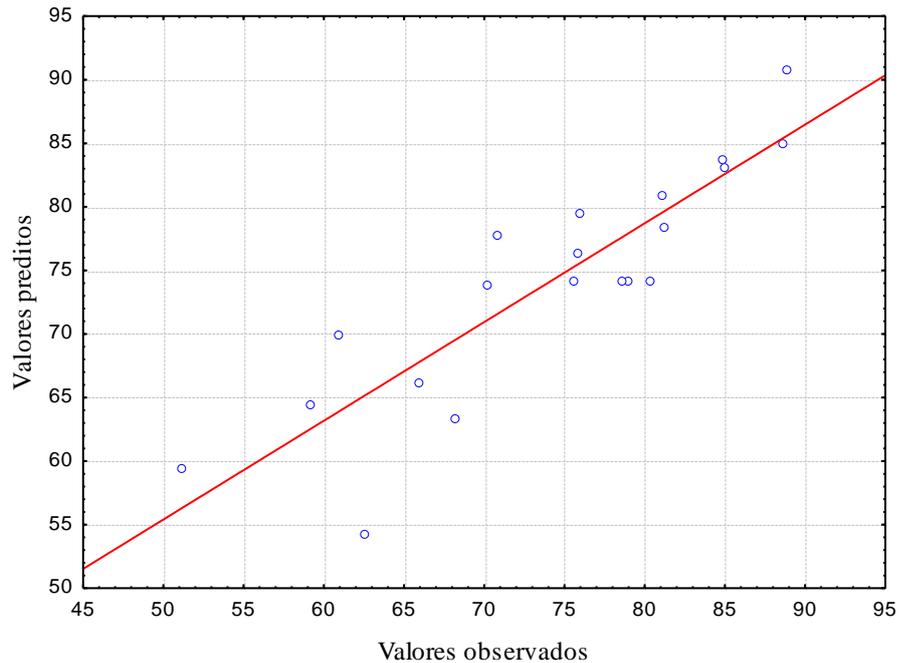


Figura 27 - Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus valores observados no experimento para o rendimento em massa do BFSM.

A Equação 18 é o modelo codificado obtido que descreve as superfícies de resposta para o rendimento em massa do BFSM.

$$\begin{aligned}
 y = & 74,189 - 3,049 \cdot X_1 + 3,668 \cdot X_2 - 2,045 \cdot X_3 + 3,944 \cdot X_4 + 2,109 \cdot X_1 X_2 + 5,573 \cdot X_1 X_4 \\
 & + 2,918 \cdot X_2 X_3 - 3,684 \cdot X_3 X_4
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

A Figura 28a representa a variação do rendimento (%) em função da concentração de catalisador e do tipo de mistura. Observaram-se rendimentos superiores a 75% em massa, uma de mistura 70/30 e 0,5% de catalisador. A Figura 28b representa a variação do rendimento (%) em função do tempo e do tipo de mistura. Constataram-se rendimentos superiores a 75% em massa, usando o mesmo tipo de mistura em 35 segundo de reação. A Figura 28c mostra a variação do rendimento (%) em função da razão molar e do tipo de mistura. Observaram-se rendimentos superiores a 80% em massa, para o mesmo tipo de mistura usando a razão molar de 9:1.

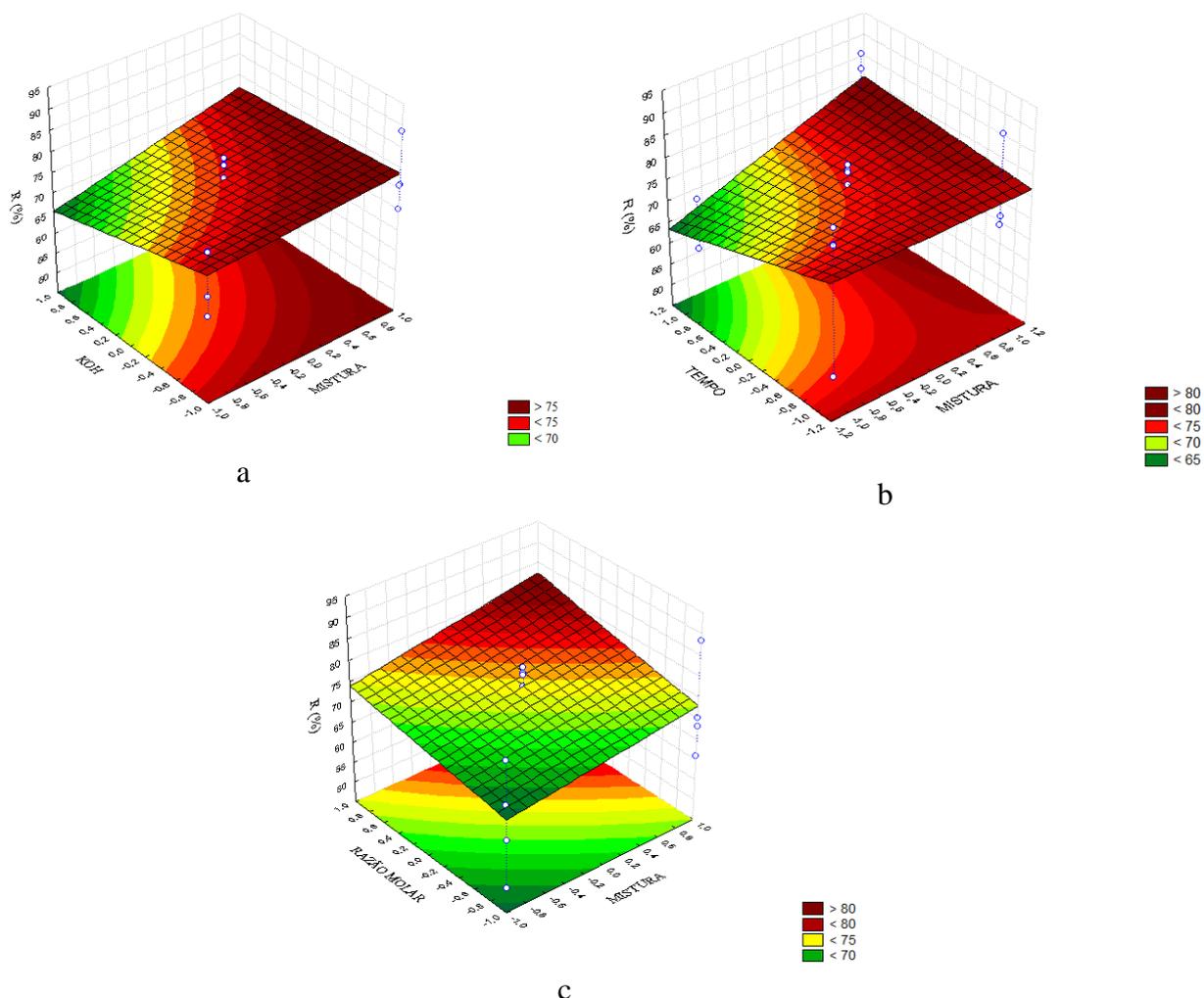


Figura 28 - Variação do rendimento em massa do BFSM (%) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar

Com isso, conclui-se que a princípio, a melhor mistura é a 70/30, operando com razão molar de 9:1, 0,5% de catalisador, em 35 segundos, para a obtenção do maior rendimento em massa de biodiesel.

#### 4.4.2.2 Conversão em ésteres para o BFSM

Na matriz de planejamento para a produção do BFSM, tendo como variável de resposta o teor de ésteres, identificou-se os efeitos principais dos fatores,  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_4$  e para a interação  $X_1X_2$ ,  $X_1X_3$ ,  $X_1X_4$ ,  $X_2X_3$ ,  $X_2X_4$  e  $X_3X_4$  que foram estatisticamente significativos (Tabela 20); a variável  $X_3$  novamente não apresentou efeito significativo. Os coeficientes positivos das variáveis KOH, mistura e razão molar demonstram um favorecimento no percentual de ésteres.

Tabela 20 - Efeitos para os fatores, coeficientes de regressão e os erros padrão correspondentes para o rendimento em teor de ésteres para o BFSM.

Fatores	Efeitos	Coefficientes de regressão	Erro Padrão	tcal*	Valor p*
Média	99,024	99,024	0,010	9841,084	<0.0001
Efeitos principais					

X <sub>1</sub> :KOH	0,166	0,083	0,022	7,389	0,005
X <sub>2</sub> :Mistura	0,319	0,159	0,022	14,167	0,001
X <sub>3</sub> :Tempo	0,064	0,159	0,022	2,833	0,066
X <sub>4</sub> :Razão molar	0,261	0,131	0,022	11,611	0,001
<b>Interações</b>					
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	-0,389	-0,194	0,022	-17,278	<0.0001
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	-0,289	-0,144	0,022	-12,833	0,001
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	-0,371	-0,186	0,022	-16,500	<0.0001
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-0,261	-0,131	0,022	-11,611	0,001
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	-0,289	-0,144	0,022	-12,833	0,001
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	-0,324	-0,162	0,022	-14,389	0,001

\* t<sub>cal</sub> = valor de influência no processo (estatística do teste)

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

O gráfico de Pareto (Figura 29) demonstra que a interação teor de KOH e mistura é a que mais produz efeito significativo no teor de ésteres. Já a variável que mais influencia no processo para o teor de ésteres é a mistura, esse comportamento pode está vinculado a qualidade da matéria prima.

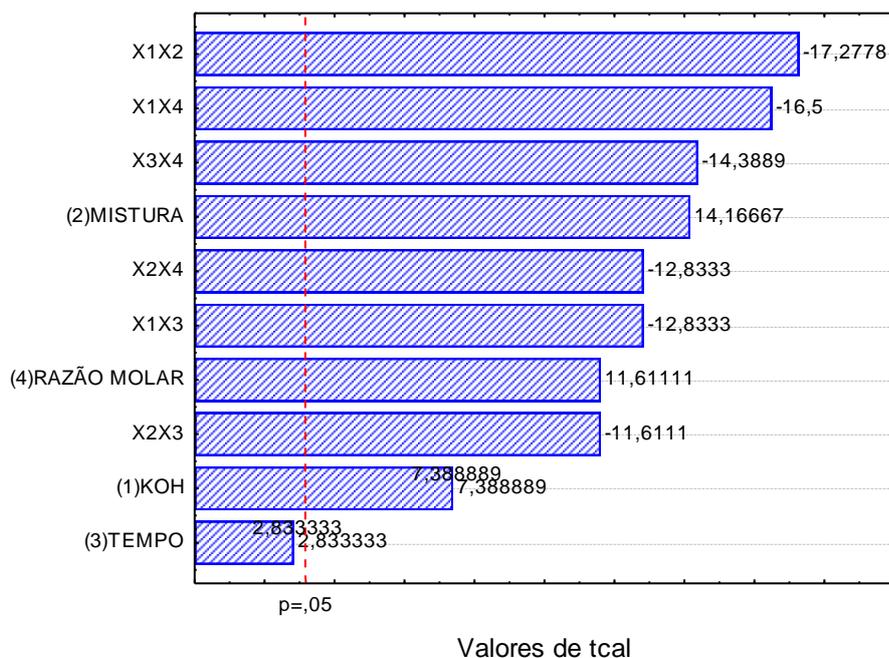


Figura 29 - Gráfico de Pareto para o teor de ésteres considerando a produção de BFSM

A análise de variância para o presente modelo (Tabela 21), por meio do teste F, indicou que a regressão foi significativa visto que o valor do F<sub>cal</sub> (6,58) é maior que do F<sub>tab</sub> (3,02).

Tabela 21 - Análise de variância do modelo teor de ésteres de BFSM.

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Valor de F	
				Calc	Tab
Regressão ( R )	3,352	9	0,372	6,581	3,020
resíduo ( r )	0,566	10	0,057		
Falta de ajuste	0,560	5			
erro puro	0,006	3			

TOTAL	3,918	19
R <sup>2</sup>	0,855	

O coeficiente de correlação para o teor de ésteres exibiu um valor igual a 0,855 (85%). Observa-se no gráfico de distribuição de resíduos (Figura 30), que é possível constatar que os valores preditos e os valores observados estão distribuídos uniformemente.

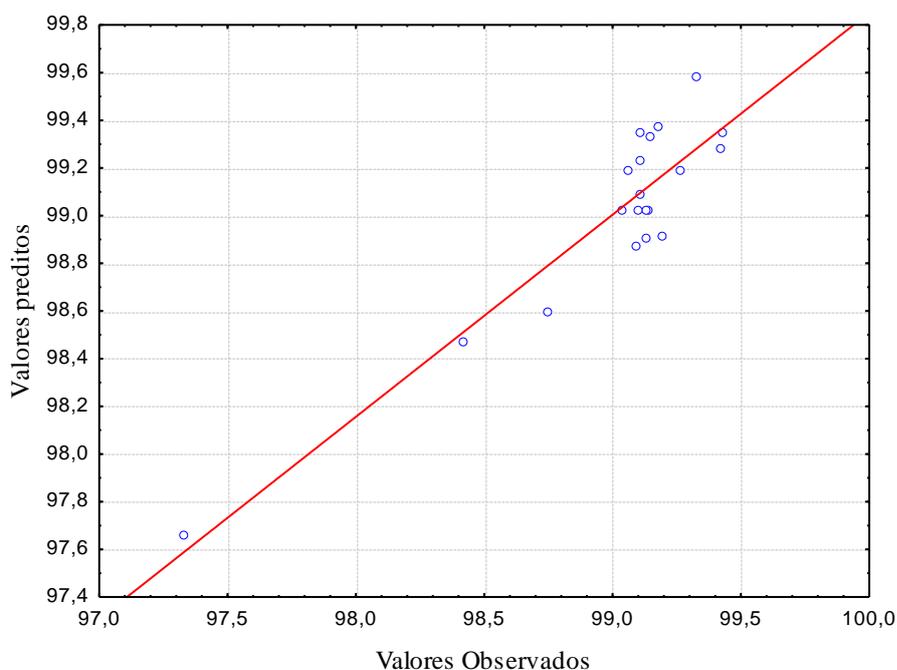


Figura 30- Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus valores observados no experimento para o teor de ésteres do BFSM.

A Equação 19 é o modelo codificado obtido que descreve as superfícies de resposta para a conversão do teor de ésteres do BFSM.

$$y = 99,024 + 0,083 \cdot X_1 + 0,159 \cdot X_2 + 0,131 \cdot X_4 - 0,194 \cdot X_1X_2 - 0,144 \cdot X_1X_3 - 0,186 \cdot X_1X_4 - 0,131 \cdot X_2X_3 - 0,144 \cdot X_2X_4 - 0,162 \cdot X_3X_4 \quad (19)$$

As superfícies de respostas permitem a definição das condições mais adequadas que maximizam o teor de ésteres do BFSM (Figura 31). Foram observados maiores valores dos teores de ésteres de BFSM quando foi utilizada uma menor quantidade de catalisador numa mistura 70/30, resultando em um biodiesel com teor de ésteres acima de 99,2% (Figura 31a). No estudo da interação entre tempo de reação e das misturas quanto menor o tempo reacional e maior a quantidade de óleo de fritura na mistura, têm-se um biodiesel com teor de ésteres acima de 99,2% (Figura 31b). No estudo da interação entre razão molar e percentual de misturas quando se utilizam razões molares menores, com uma proporção de 70/30 de fritura/sebo, resulta um biodiesel com teor de ésteres acima de 99,1% (Figura 31c).

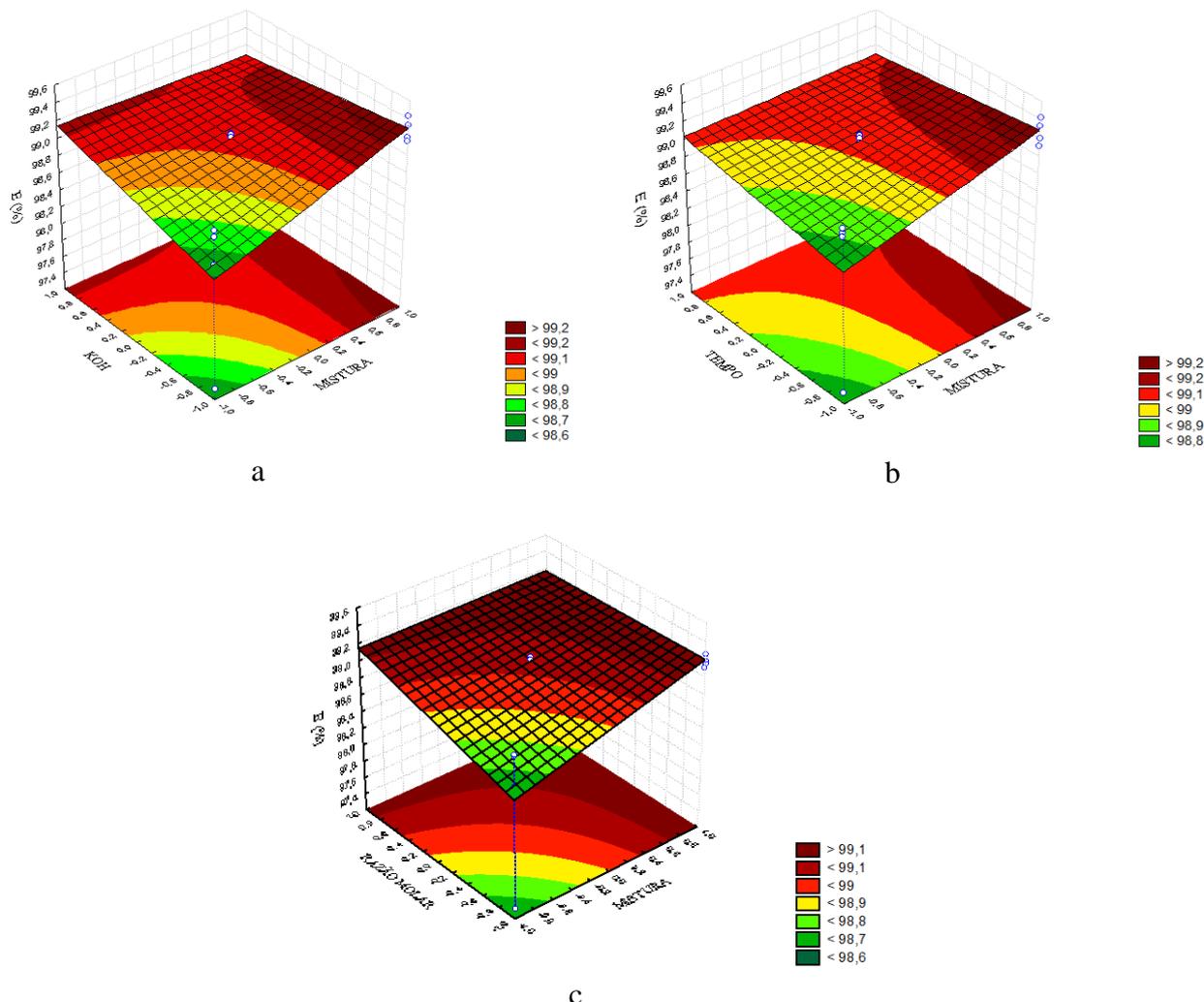


Figura 31 - Variação da conversão em ésteres do BFSM (%) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar

#### 4.4.2.1 Viscosidade cinemática do BFSM

Para a viscosidade do biodiesel produzido com essas misturas, as variáveis,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  e  $X_4$  e as interações  $X_1X_2$ ,  $X_1X_3$ ,  $X_1X_4$ ,  $X_2X_4$  e  $X_3X_4$  (Tabela 22) apresentaram efeitos significativos pelo planejamento e apenas a interação  $X_2X_3$  não teve efeito significativo.

Tabela 22 - Efeitos para os fatores, coeficiente de regressão e os erros padrão correspondentes para a viscosidade do BFSM.

Fatores	Efeitos	Coefficientes de regressão	Erro Padrão	tcal*	Valor p*
<b>Média</b>	<b>7,792</b>	<b>7,792</b>	<b>0,035</b>	<b>223,223</b>	<b>&lt;0.0001</b>
<b>Efeitos principais</b>					
$X_1$ :KOH	-3,209	-1,604	0,039	-41,112	<0.0001
$X_2$ :Mistura	-0,269	-0,134	0,039	-3,443	0,041
$X_3$ :Tempo	-0,586	-0,293	0,039	-7,511	0,005
$X_4$ :Razão molar	-2,789	-1,394	0,039	-35,731	<0.0001
<b>Interações</b>					

$X_1X_2$	0,741	0,371	0,039	9,497	0,002
$X_1X_3$	0,624	0,312	0,039	7,992	0,004
$X_1X_4$	1,256	0,628	0,039	16,096	0,001
$X_2X_3$	-0,211	-0,106	0,078	-2,707	0,073
$X_2X_4$	-0,529	-0,264	0,039	-6,775	0,007
$X_3X_4$	1,504	0,752	0,039	19,267	<0.0001

\* tcal = valor de influência no processo (estatística do teste)

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

A concentração de KOH seguido da razão molar são as variáveis que mais causam efeitos significativos nas respostas de viscosidade (Figura 32). Esse efeito causado pelas variáveis  $X_1$  e  $X_4$  são negativo, pois quanto menor a concentração de KOH e a razão molar maior será a viscosidade cinemática do biodiesel. Segundo Moura (2010), o aumento da concentração inicial de catalisador implica em um aumento na disponibilidade do metóxido e, por consequência, há um aumento da quantidade de produtos formados no mesmo intervalo de tempo diminuindo, assim, a viscosidade do biodiesel. Em relação a razão molar, a reação de transesterificação de óleos vegetais é uma reação de equilíbrio cineticamente favorecida quando um excesso de álcool é utilizado (KRAUSE, 2008).

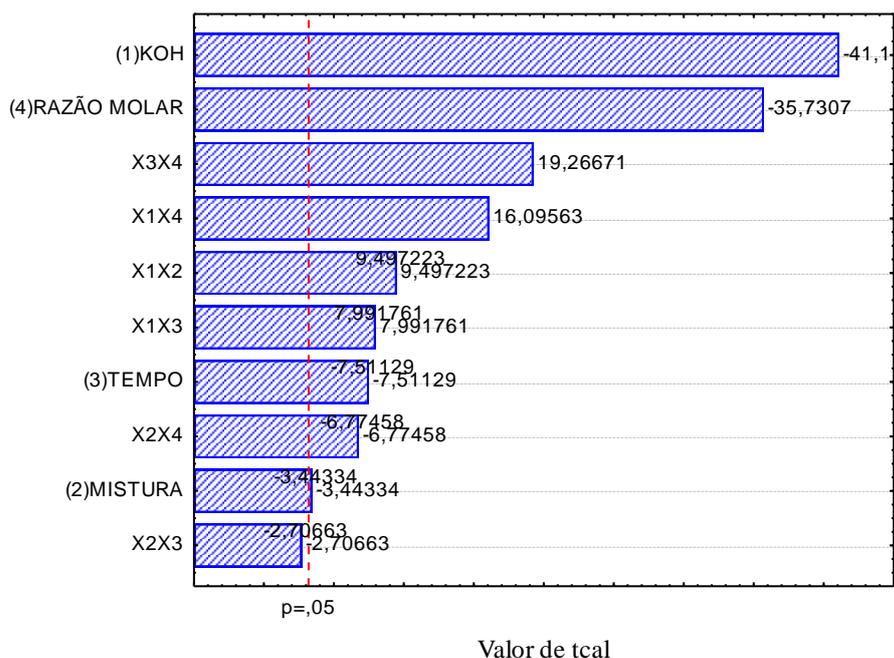


Figura 32 - Gráfico de Pareto para a análise da viscosidade cinemática considerando a produção de BFSM.

A Tabela 23 analisa a variância para o presente modelo, por meio do teste F que, indicou que a regressão foi significativa, visto que o valor do  $F_{cal}$  (8,69) maior que do  $F_{tab}$  (3,02). O coeficiente de correlação do modelo para a viscosidade teve um valor igual a 0,887 (89%). Observa-se que, para a mesma mistura, utilizada para a produção de biodiesel, usando a tecnologia convencional, as variáveis que mais influenciaram a viscosidade foram também a concentração de KOH e razão molar.

Tabela 23 - Análise de variância do modelo de viscosidade cinemática do BFSM.

Valor de F

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Calc	Tab
Regressão ( R )	94,365	9	10,485	8,69	3,02
resíduo ( r )	12,060	10	1,206		
Falta de ajuste erro puro	11,987	6			
	0,073	3			
TOTAL	106,425	19			
R <sup>2</sup>	0,887				

A Figura 33 mostra a distribuição dos resíduos para os valores experimentais e preditos de viscosidade, comprovando a boa correlação do modelo escolhido.

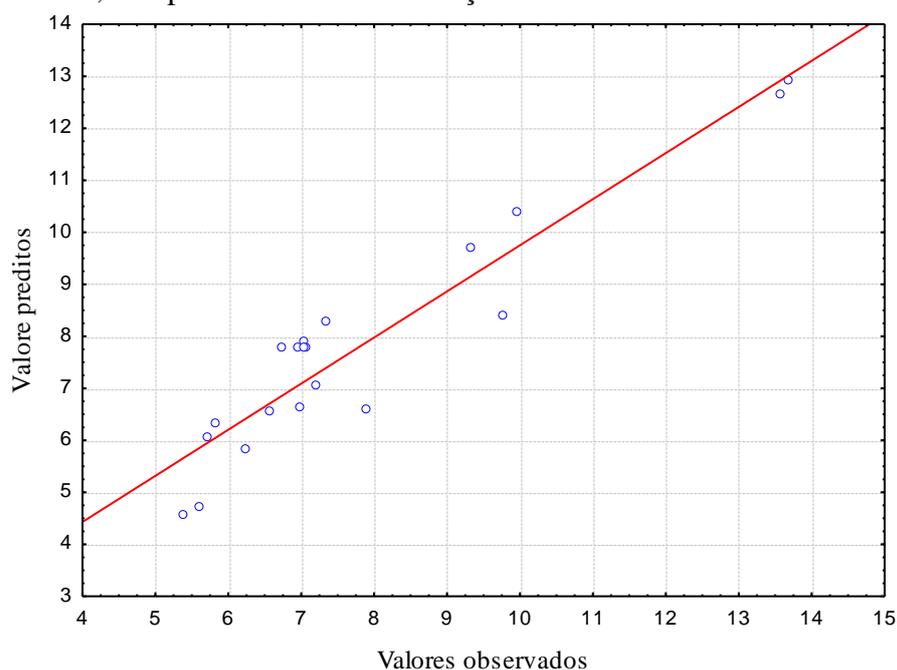


Figura 33 - Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus valores observados no experimento para viscosidade cinemática do BFSM.

A Equação 20 é o modelo codificado obtido que descreve as superfícies de resposta para a viscosidade cinemática do BFSC.

$$y = 7,792 - 1,604 \cdot X_1 - 0,134 \cdot X_2 - 0,293 \cdot X_3 - 1,394 \cdot X_5 + 0,371 \cdot X_1 X_2 + 0,312 \cdot X_1 X_3 + 0,628 \cdot X_1 X_4 - 0,264 \cdot X_2 X_4 + 0,752 \cdot X_3 X_4 \quad (20)$$

Através dos gráficos de superfícies, pode-se observar que quando se utiliza maior quantidade de catalisador (1,5%) em mistura de 30/70 a viscosidade diminui chegando a valores inferiores a 6 mm<sup>2</sup>/s (Figura 34a). Para tempos reacionais maiores (35 segundos) com misturas de 70/30 observam-se viscosidades cinemáticas menores que 7,5 mm<sup>2</sup>/s (Figura 34b). Em razões molares de 9:1 álcool/óleo em misturas de 70/30 verifica-se valores de viscosidade cinemática inferiores a 6 mm<sup>2</sup>/s (Figura 34c).

Esses resultados comprovam mais uma vez que as melhores viscosidades são obtidas nos maiores tempos reacionais com maiores razões molares.

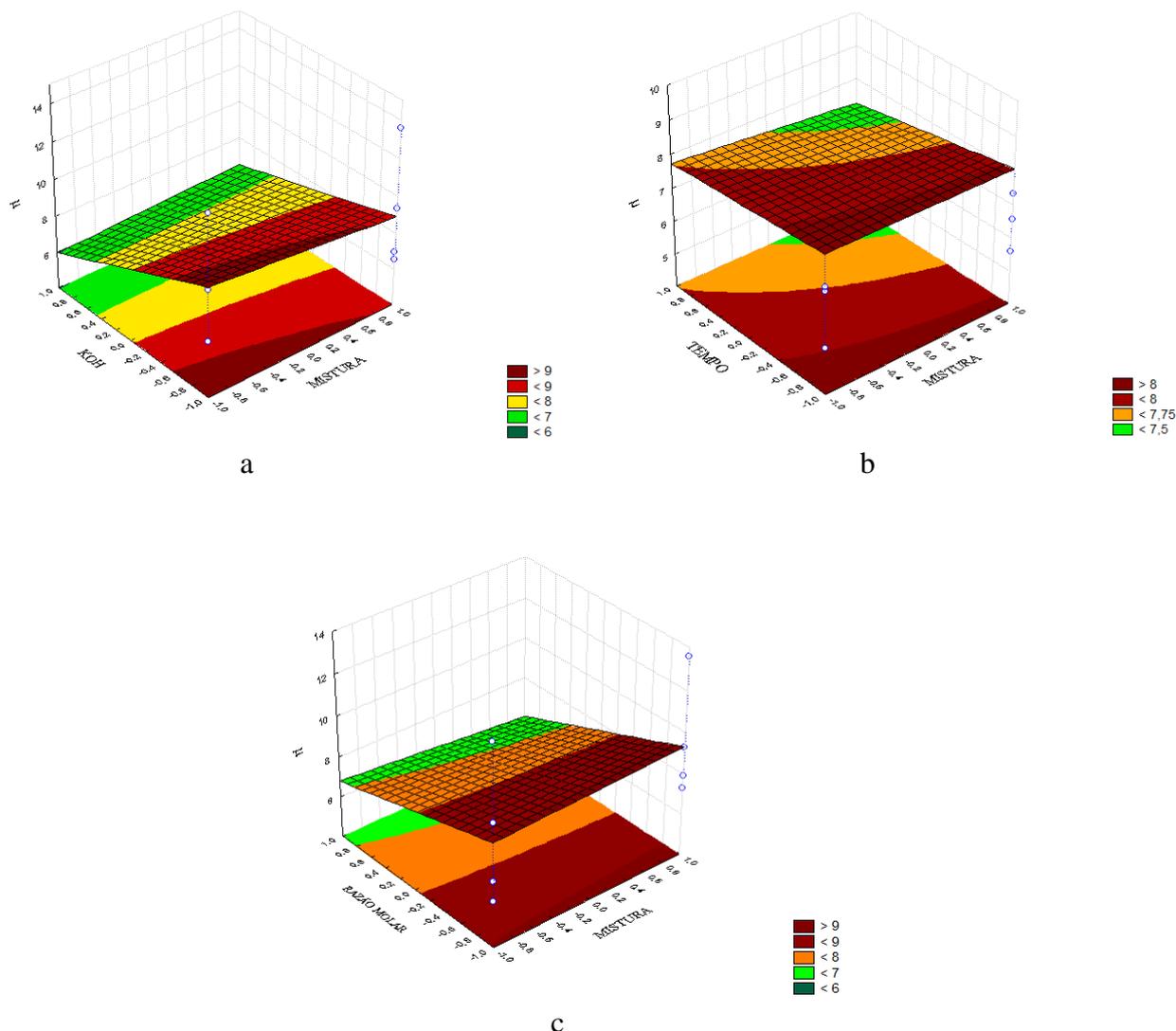


Figura 34 - Viscosidade cinemática do BFSM (mm<sup>2</sup>/s) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar

Na tecnologia de microondas pode-se verificar que, de modo geral, as variáveis que mais influenciaram nesse processo foram: razão molar, misturas e KOH. Esse comportamento foi semelhante à tecnologia convencional.

#### 4.4.3 Biodiesel Metílico de Misturas de Óleos de Fritura e Pinhão Manso Utilizando a Tecnologia Convencional (BFPC)

A matriz do planejamento experimental fatorial  $2^5$  com quatro pontos centrais e os rendimentos obtidos para o BFPC estão apresentados na Tabela 24. Em geral, pode-se observar que %R, %E e  $\mu$  obtidos tiveram melhores resultados em razões molares 9:1 e nos pontos centrais.

Tabela 24 - Matriz de planejamento fatorial  $2^5$  para BFPC.

Parâmetro de extrusão													
Ordem	Variáveis codificadas					Variáveis independentes					Variáveis dependentes (rendimento)		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	*R (%)	**E (%)	*** $\mu$

1	-1	-1	-1	-1	-1	0,5	30/70	0,5	3:1	70	74,54	99,05	23,52
2	-1	-1	-1	1	-1	0,5	30/70	0,5	9:1	70	72,43	99,93	6,06
3	-1	-1	1	-1	-1	0,5	30/70	3	3:1	70	68,12	99,02	15,36
4	-1	-1	1	1	-1	0,5	30/70	3	9:1	70	79,41	99,9	5,15
5	-1	1	-1	-1	-1	0,5	70/30	0,5	3:1	70	74,25	99,7	10,97
6	-1	1	-1	1	-1	0,5	70/30	0,5	9:1	70	70,59	99,79	5,75
7	-1	1	1	-1	-1	0,5	70/30	3	3:1	70	70,57	99,69	12,11
8	-1	1	1	1	-1	0,5	70/30	3	9:1	70	80,42	99,99	5,16
9	1	-1	-1	-1	-1	1,5	30/70	0,5	3:1	70	73,84	99,62	7,67
10	1	-1	-1	1	-1	1,5	30/70	0,5	9:1	70	57,93	99,79	10,88
11	1	-1	1	-1	-1	1,5	30/70	3	3:1	70	65,58	99,78	6,52
12	1	-1	1	1	-1	1,5	30/70	3	9:1	70	75,22	99,91	5,10
13	1	1	-1	-1	-1	1,5	70/30	0,5	3:1	70	66,18	99,71	6,72
14	1	1	-1	1	-1	1,5	70/30	0,5	9:1	70	69,77	99,82	5,10
15	1	1	1	-1	-1	1,5	70/30	3	3:1	70	48,8	99,04	6,99
16	1	1	1	1	-1	1,5	70/30	3	9:1	70	59,07	99,8	5,12
17	-1	-1	-1	-1	1	0,5	30/70	0,5	3:1	100	78,78	99,08	24,67
18	-1	-1	-1	1	1	0,5	30/70	0,5	9:1	100	69,1	99,91	13,93
19	-1	-1	1	-1	1	0,5	30/70	3	3:1	100	74,66	99,01	17,03
20	-1	-1	1	1	1	0,5	30/70	3	9:1	100	72,62	99,89	24,89
21	-1	1	-1	-1	1	0,5	70/30	0,5	3:1	100	77,07	99,73	18,46
22	-1	1	-1	1	1	0,5	70/30	0,5	9:1	100	79,29	99,82	8,18
23	-1	1	1	-1	1	0,5	70/30	3	3:1	100	69,86	99,79	18,29
24	-1	1	1	1	1	0,5	70/30	3	9:1	100	72,23	99,97	6,29
25	1	-1	-1	-1	1	1,5	30/70	0,5	3:1	100	58,55	99,65	7,34
26	1	-1	-1	1	1	1,5	30/70	0,5	9:1	100	54,16	99,91	5,56
27	1	-1	1	-1	1	1,5	30/70	3	3:1	100	53,92	99,81	7,36
28	1	-1	1	1	1	1,5	30/70	3	9:1	100	45,45	99,92	5,58
29	1	1	-1	-1	1	1,5	70/30	0,5	3:1	100	68,15	99,81	10,80
30	1	1	-1	1	1	1,5	70/30	0,5	9:1	100	71,78	99,91	5,01
31	1	1	1	-1	1	1,5	70/30	3	3:1	100	52,49	99,53	11,23
32	1	1	1	1	1	1,5	70/30	3	9:1	100	72,74	99,89	5,08
33	0	0	0	0	0	1	50/50	1,75	6:1	85	74,33	99,86	5,40
34	0	0	0	0	0	1	50/50	1,75	6:1	85	76,2	99,87	5,67
35	0	0	0	0	0	1	50/50	1,75	6:1	85	74,04	99,85	5,39
36	0	0	0	0	0	1	50/50	1,75	6:1	85	75,7	99,86	5,38

\*R = Rendimento de biodiesel em massa

\*\*E = Teor de ésteres

\*\*\* $\mu$  = Viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>/s)

#### 4.4.3.1 Rendimento em massa para o BFPC

A Tabela 25 mostra os efeitos principais, coeficientes de regressão, interações e erro padrão, que foram calculados em função do rendimento em massa para o BFPC, como nos casos anteriores.

Tabela 25 - Efeitos para os fatores, coeficientes de regressão e os erros padrão correspondentes para o rendimento em massa de BFPC.

Fatores	Efeito.	Coefficiente de Regressão	Erro Padrão	tcal**	Valor p**
<b>Média</b>	<b>68,829</b>	<b>68,829</b>	<b>0,174</b>	<b>394,816</b>	<b>&lt;0.0001</b>
<b>Efeitos principais</b>					
X <sub>1</sub> :KOH	-11,894	-5,947	0,370	-32,163	<0.0001
X <sub>2</sub> :Mistura	1,809	0,905	0,370	4,893	0,016

X <sub>3</sub> :Tempo	-3,453	-1,727	0,370	-9,337	0,003
X <sub>4</sub> :Razão molar	1,678	0,839	0,370	4,538	0,020
X <sub>5</sub> :Temperatura	-2,242	-1,121	0,370	-6,062	0,009
<b>Interações</b>					
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	1,232	0,616	0,370	3,331	0,045
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	-2,433	-1,217	0,370	-6,579	0,007
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	0,648	0,324	0,185	1,753	0,178
X <sub>1</sub> X <sub>5</sub>	-2,652	-1,326	0,370	-7,171	0,006
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-2,909	-1,455	0,370	-7,867	0,004
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	4,387	2,193	0,370	11,862	0,001
X <sub>2</sub> X <sub>5</sub>	5,237	2,618	0,370	14,161	0,001
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	4,967	2,483	0,370	13,431	0,001
X <sub>3</sub> X <sub>5</sub>	-1,911	-0,955	0,370	-5,166	0,014
X <sub>4</sub> X <sub>5</sub>	-1,192	-0,596	0,370	-3,223	0,048

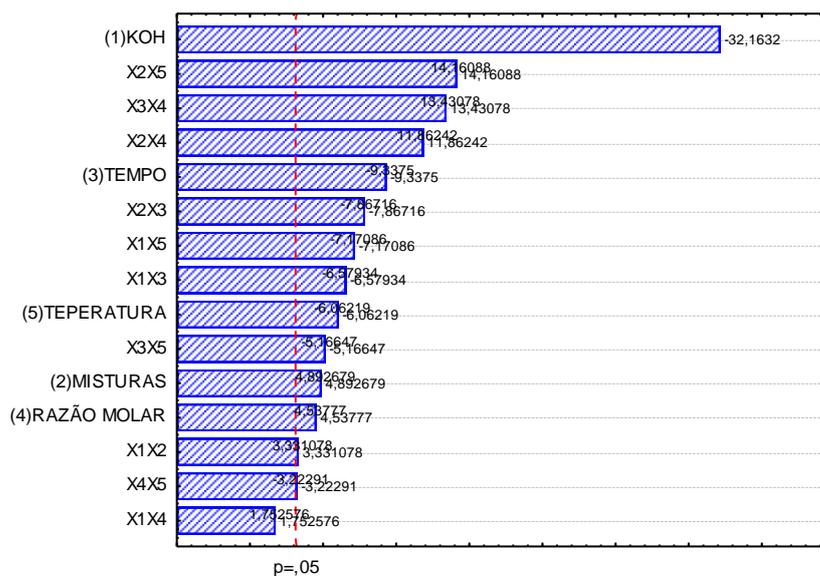
\*tcal = valor de influência no processo (estatística do teste)

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

Os valores de "p" na Tabela 25 indicam que os fatores X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> e X<sub>5</sub> e as interações X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>3</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>5</sub>, X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, X<sub>2</sub>X<sub>4</sub>, X<sub>2</sub>X<sub>5</sub>, X<sub>3</sub>X<sub>4</sub>, X<sub>3</sub>X<sub>5</sub> e X<sub>4</sub>X<sub>5</sub> são estatisticamente significativos a 95%, pois estão dentro do esperado com valores menores que 0,05 e apenas a interação X<sub>1</sub>X<sub>4</sub> não foi significativa.

O gráfico da Figura 35 afirma, a partir do modelo linear, que as variáveis X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> e X<sub>5</sub> e as interações X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>3</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>5</sub>, X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, X<sub>2</sub>X<sub>4</sub>, X<sub>2</sub>X<sub>5</sub>, X<sub>3</sub>X<sub>4</sub>, X<sub>3</sub>X<sub>5</sub> e X<sub>4</sub>X<sub>5</sub> ultrapassaram o valor de p = 0,05, no nível de confiança 95%, comprovando que são valores estatisticamente significativos.

Através da Figura 35 observa-se que a variável KOH é a que mais influencia no processo de produção de BFPC para o rendimento em massa de biodiesel. Esse comportamento também foi observado no BFSC em rendimentos em massa. Observou-se também que em ambos a influência negativa, ou seja, diminuindo o valor dessa variável, maior será o rendimento em massa.



Valores de tcal

Figura 35 - Gráfico de Pareto para a análise do rendimento em massa considerando a produção de BFPC

Para avaliar a qualidade do ajuste do modelo, utilizaram-se os dados da Tabela 26. Através do Teste F observou-se que a análise de regressão foi significativa, visto que o valor  $F_{cal}(4,01) > F_{tab}(2,20)$ .

Tabela 26 - Análise de variância do modelo rendimento em massa de BFPC

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Valor de F	
				Calc	Tab
Regressão ( R )	2114,250	14	151,018	4,01	2,20
resíduo ( r )	790,789	21	37,657		
Falta de ajuste	787,507	17			
erro puro	3,282	3			
TOTAL	2905,038	35			
R <sup>2</sup>	0,727				

Mais uma vez, a Figura 36 apresenta a distribuição dos resíduos, e verifica-se que os valores calculados em média estão próximos aos valores observados e distribuídos uniformemente.

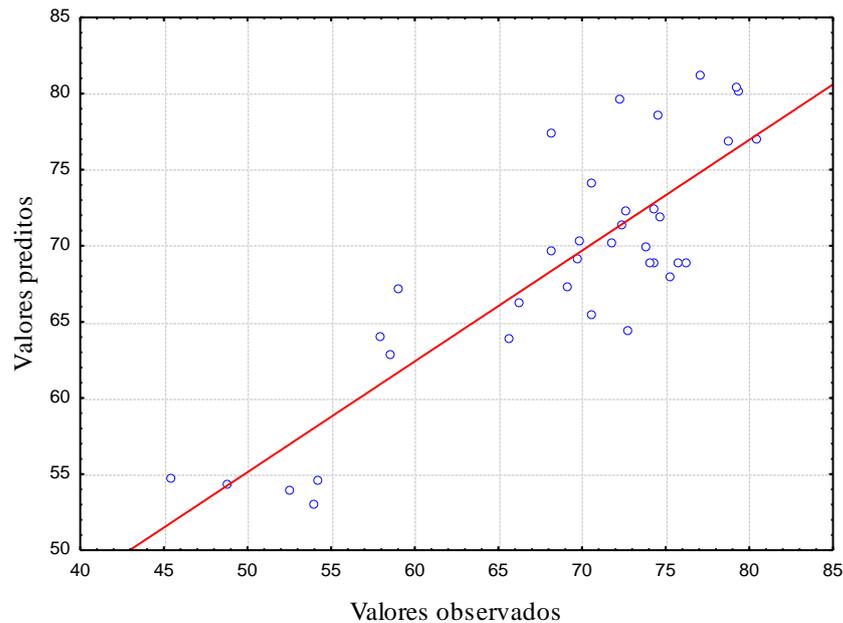


Figura 36 - Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus valores observados no experimento para o rendimento em massa do BFPC.

A Equação 21 é o modelo codificado obtido que descreve as superfícies de resposta para o rendimento em massa do BFPC.

$$y = 68,829 - 5,947 \cdot X_1 + 0,905 \cdot X_2 - 1,727 \cdot X_3 + 0,839 \cdot X_4 - 1,121 \cdot X_5 + 0,616 \cdot X_1X_2 - 1,217 \cdot X_1X_3 - 1,326 \cdot X_1X_5 - 1,455 \cdot X_2X_3 + 2,193 \cdot X_2X_4 + 2,618 \cdot X_2X_5 + 2,483 \cdot X_3X_4 - 0,955 \cdot X_3X_5 - 0,596 \cdot X_4X_5 \quad (21)$$

A superfície de resposta define as condições mais adequadas que maximizam o rendimento em massa do BFPC. A Figura 37a representa a variação do rendimento em massa do BFPC (%) em função da concentração de catalisador e do tipo de mistura. Observaram-se rendimentos superiores a 75% em teor de massa, com a mistura 70/30 em 0,5% de catalisador. A variação do rendimento em massa do BFPC (%) em função do tempo e do tipo de mistura

do BFPC está representada na Figura 37b. Constataram-se rendimentos superiores a 72% em teor de massa, com mesmo tipo de mistura em 30 minutos de reação. A Figura 37c representa a variação do rendimento em massa do BFPC (%) em função da razão molar e do tipo de mistura do BFPC, e rendimentos superiores a 72% em teor de massa, numa mistura 70/30 com uma razão molar de 9:1 foram alcançados. A variação do rendimento em massa do BFPC (%) em função da temperatura e do tipo de mistura do BFPC está representada na Figura 37d e pode-se verificar rendimentos superiores a 71% em teor de massa, em uma mistura 70/30, a 70 °C.

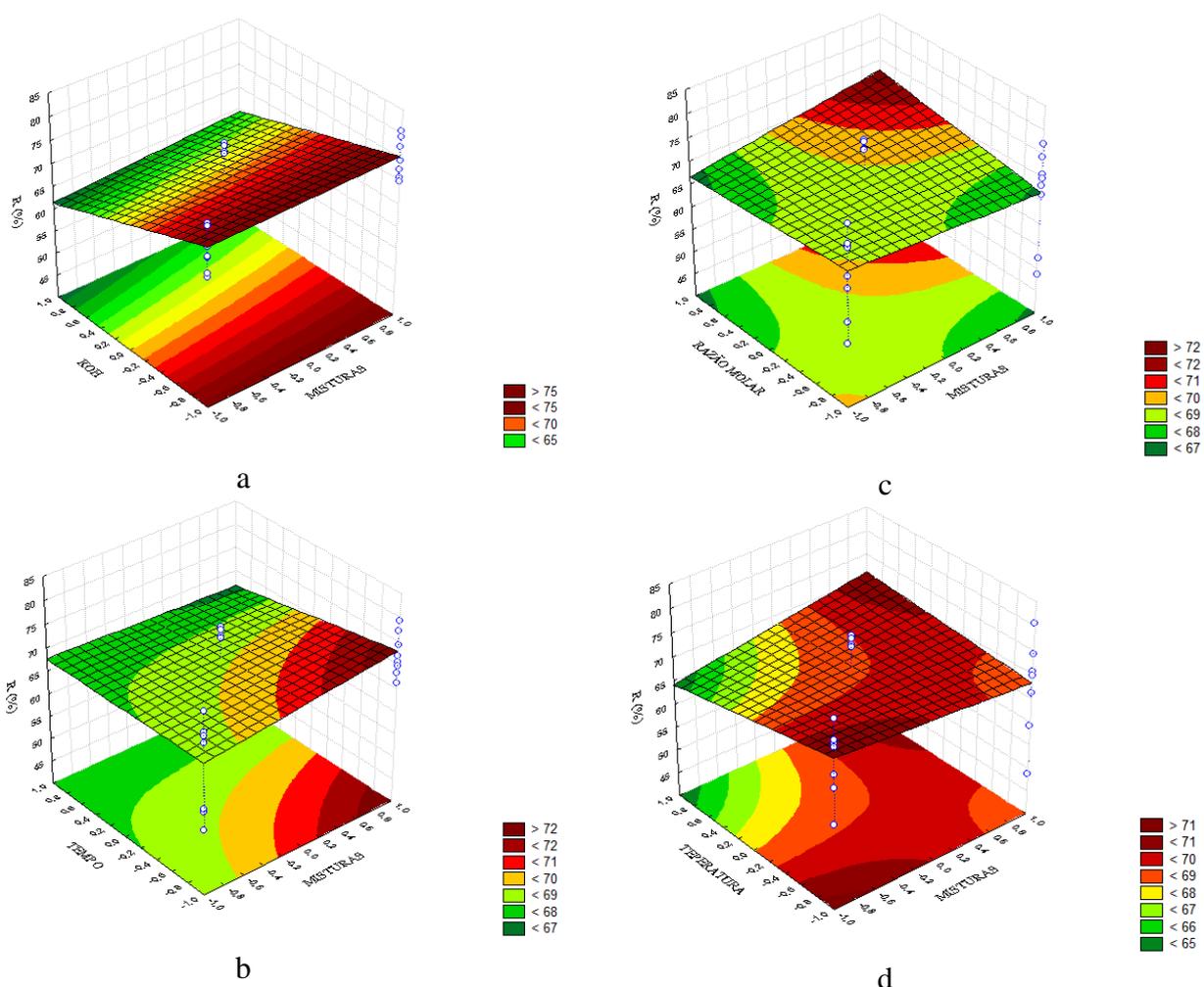


Figura 37 - Variação do rendimento em massa do BFPC (%) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar; (d) da temperatura

#### 4.4.3.2 Conversão em ésteres para o BFPC

Para a produção do BFPC, a matriz de planejamento obteve como variável de resposta o teor de ésteres, em que os efeitos principais dos fatores,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$  e  $X_5$  e para as interações  $X_1X_2$ ,  $X_1X_3$ ,  $X_1X_4$ ,  $X_1X_5$ ,  $X_2X_3$ ,  $X_2X_4$ ,  $X_2X_5$ ,  $X_3X_4$ ,  $X_3X_5$  e  $X_4X_5$  foram estatisticamente significativos, ou seja, todas as variáveis e interações foram significativas.

A Tabela 27 representa os efeitos para os fatores, coeficientes de regressão e os erros padrão correspondentes para o rendimento em teor de ésteres para o BFPC.

O gráfico de Pareto do BFPC está representado na Figura 38. O mesmo demonstra que a razão molar é a variável que mais produz efeito significativo nas respostas do teor de ésteres, seguida da mistura. Contudo, essa influência é positiva, isto é, elevando-se a razão molar, o rendimento da reação aumenta.

Tabela 27 - Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes para o rendimento em teor de ésteres para o BFPC.

Fatores	Efeito	Coefficiente de regressão	Erro Padrão	tcal*	Valor p*
<b>Média</b>	<b>99,711</b>	<b>99,711</b>	<b>0,001</b>	<b>73272,607</b>	<b>&lt;0.0001</b>
<b>Efeitos principais</b>					
X <sub>1</sub> :KOH	0,102	0,051	0,003	35,291	<0.0001
X <sub>2</sub> :Mistura	0,113	0,057	0,003	39,188	<0.0001
X <sub>3</sub> :Tempo	-0,018	-0,009	0,003	-6,279	0,008
X <sub>4</sub> :Razão molar	0,383	0,192	0,003	132,718	<0.0001
X <sub>5</sub> :Temperatura	0,068	0,034	0,003	23,599	<0.0001
<b>Interações</b>					
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	-0,223	-0,112	0,003	-77,293	<0.0001
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	-0,049	-0,025	0,003	-17,104	<0.0001
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	-0,133	-0,067	0,003	-46,116	<0.0001
X <sub>1</sub> X <sub>5</sub>	0,052	0,026	0,003	17,970	<0.0001
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-0,056	-0,028	0,003	-19,269	<0.0001
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	-0,134	-0,067	0,003	-46,549	<0.0001
X <sub>2</sub> X <sub>5</sub>	0,046	0,023	0,003	15,805	0,001
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	0,067	0,033	0,003	23,166	<0.0001
X <sub>3</sub> X <sub>5</sub>	0,017	0,008	0,003	5,846	0,010
X <sub>4</sub> X <sub>5</sub>	-0,032	-0,016	0,003	-11,042	0,002

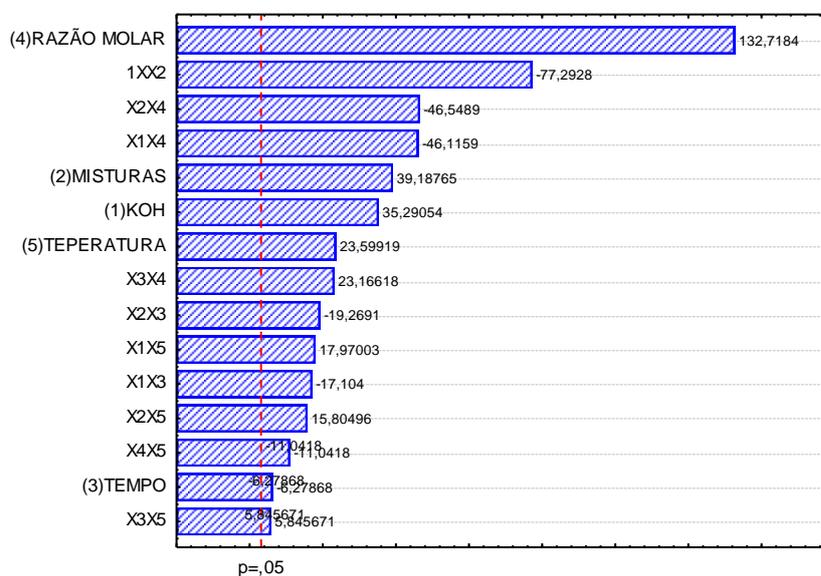


Figura 38 - Gráfico de Pareto para a análise do teor de ésteres considerando a produção de BFPC.

A análise de variância para o presente modelo (Tabela 28), por meio do teste F, indicou que a regressão foi significativa visto que o valor do  $F_{cal}$  (3,96) é maior que do  $F_{tab}$  (2,20). O coeficiente de correlação para o teor de éster teve um valor igual a 0,747 (75%),

portanto a modelagem não necessita de ajuste. É possível constatar também que os valores previstos e os valores observados estão distribuídos uniformemente em torno da reta (Figura 39).

Tabela 28 - Análise de variância do modelo de rendimento em teor de ésteres do BFPC.

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Valor de F	
				Calc	Tab
Regressão ( R )	2,213	15	0,148	3,96	2,20
resíduo ( r )	0,7459	20	0,03729		
Falta de ajuste	0,745659	17			
erro puro	<0.00012	3			
TOTAL	2,958	35			
R <sup>2</sup>	0,748				

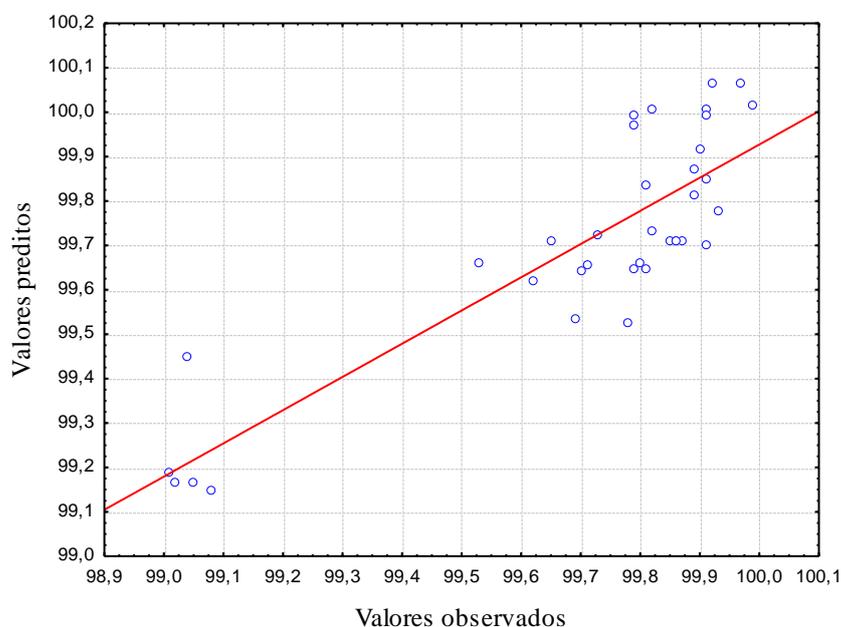


Figura 39 - Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus valores observados no experimento para o teor de ésteres do BFPC.

A Equação 22 é o modelo codificado obtido que descreve as superfícies de resposta para a conversão do teor de ésteres do BFPC.

$$\begin{aligned}
 y = & 99,711 + 0,051 \cdot X_1 + 0,057 \cdot X_2 + 0,009 \cdot X_3 + 0,194 \cdot X_4 + 0,034 \cdot X_5 - 0,112 \cdot X_1 X_2 - 0,025 \cdot X_1 X_3 - \\
 & - 0,067 \cdot X_1 X_4 + 0,026 \cdot X_1 X_5 - 0,028 \cdot X_2 X_3 - 0,067 \cdot X_2 X_4 + 0,023 \cdot X_2 X_5 + \\
 & + 0,033 \cdot X_3 X_4 + 0,008 \cdot X_3 X_5 - 0,016 \cdot X_4 X_5
 \end{aligned} \quad (22)$$

As condições que maximizam o teor de ésteres do BFSC estão representados na Figura 40. No estudo da interação entre misturas e KOH quando se utiliza misturas 70/30 e 0,5% de catalisador, resulta um biodiesel com teor de ésteres acima de 99,8% (Figura 40a). Obteve-se também um rendimento máximo (acima de 99,8%) da combinação da mistura de 70/30 e em

menores tempos reacionais (Figura 40b). Com a interação mistura e razão molar, obteve-se rendimentos acima de 99,99% em misturas de 70/30 e razões molares de 9:1 (Figura 40c). Figura 40d representa a interação da mistura e da temperatura, observou-se rendimentos acima de 99,8% em misturas de 70/30 em temperaturas mais elevadas.

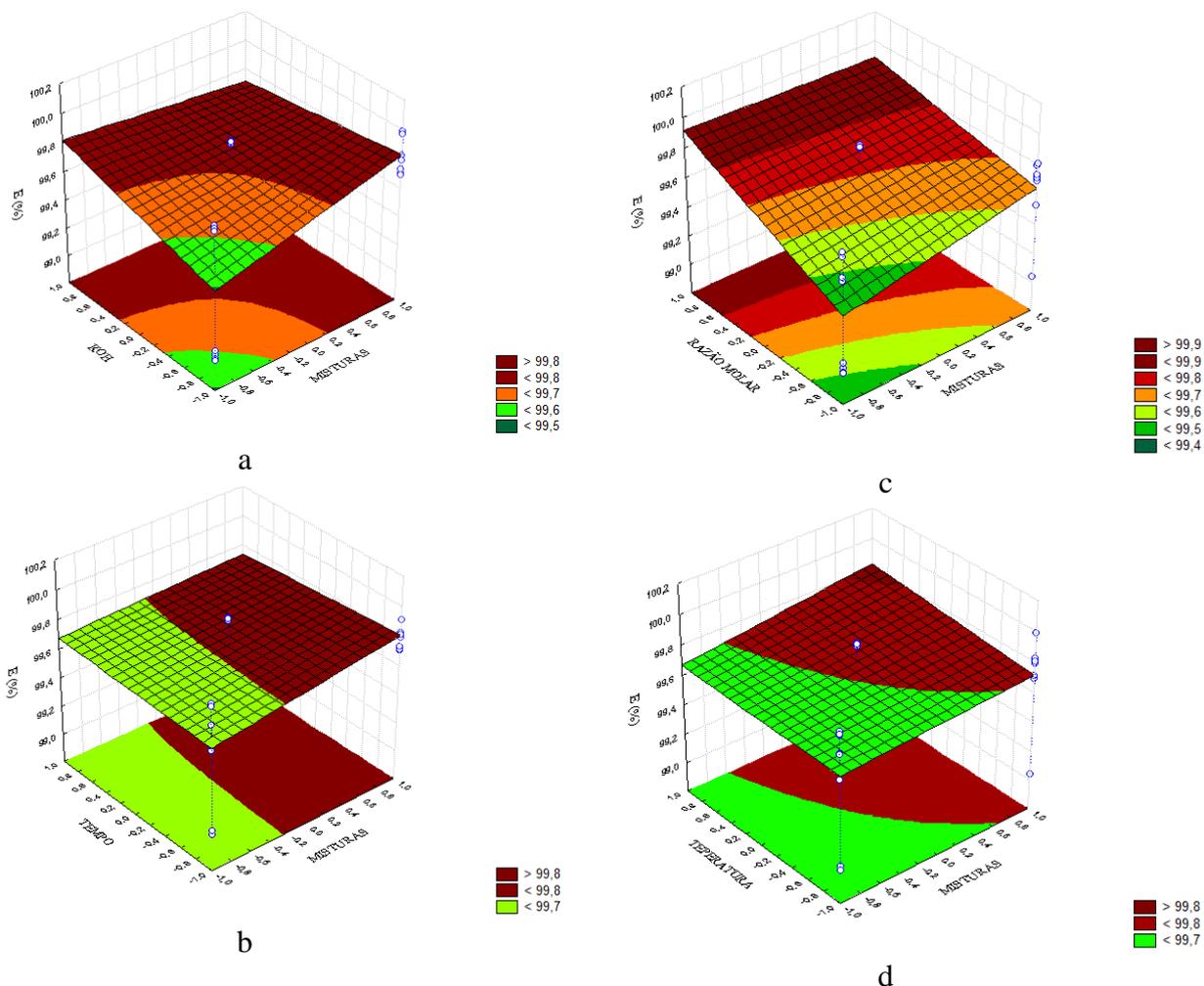


Figura 40 - Variação da conversão em ésteres do BFPC (%) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar; (d) da temperatura.

#### 4.4.3.1 Viscosidade Cinemática do BFPC

No planejamento, a variável de resposta, viscosidade cinemática, teve como efeitos significativos as variáveis,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$  e  $X_5$  e as interações  $X_1X_2$ ,  $X_1X_4$ ,  $X_1X_5$ ,  $X_2X_3$ ,  $X_2X_4$ ,  $X_3X_4$  e  $X_3X_5$  (Tabela 29). As interações  $X_1X_3$ ,  $X_2X_5$  e  $X_4X_5$  não tiveram valor significativo.

Tabela 29 - Efeitos para os fatores, coeficiente de regressão e os erros padrão correspondentes para a viscosidade cinemática do BFPC.

Fatores	Efeitos	Coefficientes de regressão	Erro Padrão	tcal*	Valor p**
Média	9,714	9,714	0,023	415,627	<0.0001

<b>Efeitos principais</b>					
X <sub>1</sub> :KOH	-6,485	-3,243	0,025	-130,795	<0.0001
X <sub>2</sub> :Mistura	-2,835	-1,418	0,025	-57,178	<0.0001
X <sub>3</sub> :Tempo	-0,835	-0,418	0,025	-16,841	<0.0001
X <sub>4</sub> :Razão molar	-5,138	-2,569	0,025	103,617	<0.0001
X <sub>5</sub> :Temperatura	3,220	1,610	0,025	64,943	<0.0001
<b>Interações</b>					
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	2,840	1,420	0,025	57,279	<0.0001
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	0,072	0,036	0,0248	1,462	0,240
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	2,988	1,494	0,025	60,254	<0.0001
X <sub>1</sub> X <sub>5</sub>	-2,738	-1,369	0,025	-55,212	<0.0001
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	0,745	0,373	0,025	15,026	0,001
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	-1,098	-0,549	0,025	-22,135	<0.0001
X <sub>2</sub> X <sub>5</sub>	-0,042	-0,021	0,0248	-0,857	0,454
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	1,073	0,536	0,025	21,631	<0.0001
X <sub>3</sub> X <sub>5</sub>	1,060	0,530	0,025	21,379	<0.0001
X <sub>4</sub> X <sub>5</sub>	0,055	0,027	0,0248	1,109	0,348

\*t<sub>cal</sub> = valor de influência no processo (estatística do teste)

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

A Figura 41 demonstra que a concentração de catalisador seguido da temperatura são os que mais produzem efeitos significativos nas respostas de viscosidade. No entanto, essa influência também é negativa, pois em razões molares menores a viscosidade cinemática aumenta e esse comportamento também foi observado na mistura OFS.

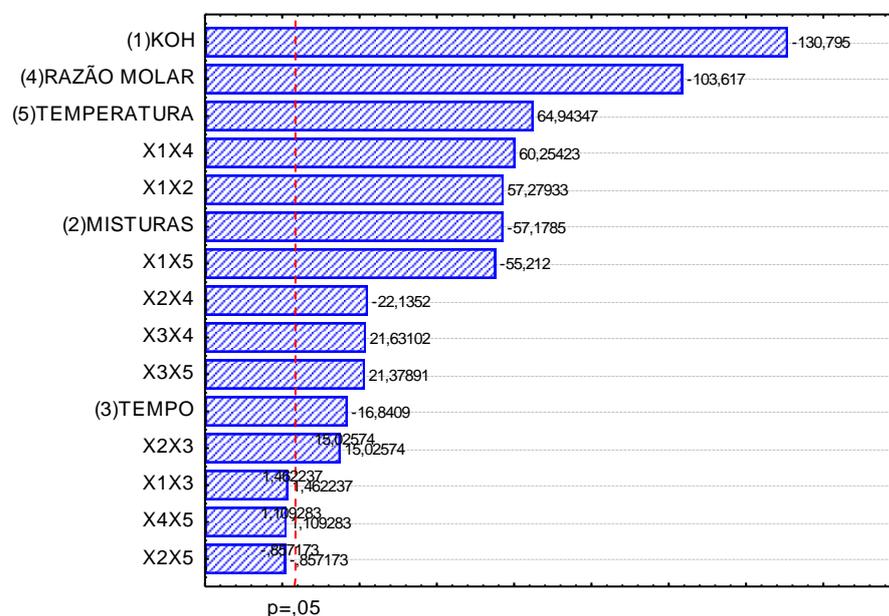


Figura 41 - Gráfico de Pareto para a análise da viscosidade cinemática considerando a produção de BFPC

A análise de variância para o presente modelo (Tabela 30), por meio do teste F, indicou que a regressão foi significativa visto que o valor do F<sub>cal</sub> (5,53) maior que do F<sub>tab</sub>

(2,20). O coeficiente de correlação para a viscosidade teve um valor igual a 0,743 (74%), representando um bom ajuste.

Tabela 30 - Análise de variância do modelo de viscosidade cinemática do BFPC.

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Valor de F	
				Calc	Tab
Regressão ( R )	928,641	12	77,387	5,53	2,20
resíduo ( r )	322,056	23	14,002		
Falta de ajuste	321,997	17			
erro puro	0,059	3			
TOTAL	1250,697	35			
R <sup>2</sup>	0,743				

A Figura 42 mostra que os valores previstos e os valores observados estão distribuídos uniformemente, mostrando que o planejamento escolhido conseguiu representar adequadamente o comportamento da viscosidade.

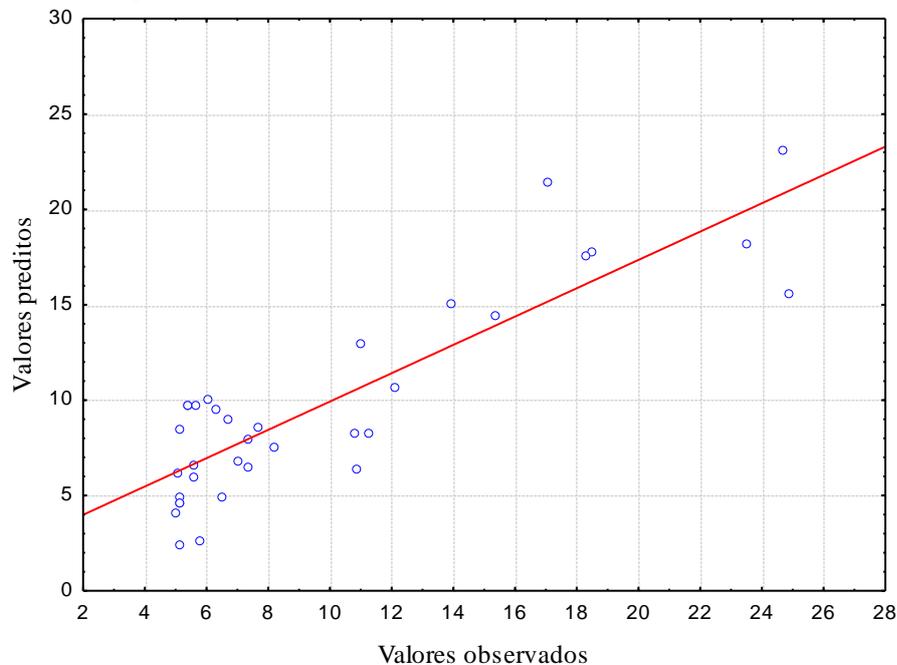


Figura 42 - Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus valores observados no experimento para viscosidade cinemática do BFPC.

O modelo codificado obtido que descreve as superfícies de resposta para a viscosidade cinemática do BFPC estão representados através da Equação 23.

$$y = 9,714 - 3,243 \cdot X_1 - 1,418 \cdot X_2 - 0,418 \cdot X_3 - 2,569 \cdot X_4 + 1,610 \cdot X_5 + 1,420 \cdot X_1 X_2 + 1,494 \cdot X_1 X_4 - 1,369 \cdot X_1 X_5 + 0,373 \cdot X_2 X_3 - 0,549 \cdot X_2 X_4 + 0,536 \cdot X_3 X_4 + 0,530 \cdot X_3 X_5 \quad (23)$$

Na Figura 43a pode-se observar que quando se utiliza maior quantidade de catalisador (1,5%) em mistura de 30/70 obtêm uma viscosidade cinemática menor que 8 mm<sup>2</sup>/s. Para tempos reacionais menores (30 min) em misturas de 70/30 observam-se viscosidades cinemáticas menores que 9 mm<sup>2</sup>/s (Figura 43b). Em razões molares de 9:1 álcool/óleo em

misturas de 70/30 verificam-se valores de viscosidade cinemática inferiores a 6 mm<sup>2</sup>/s (Figura 43c). A temperatura de 70 °C, com uma proporção de 70/30, resulta em um biodiesel com viscosidade menores que 7 mm<sup>2</sup>/s e esse comportamento pode ser observado na Figura 43d.

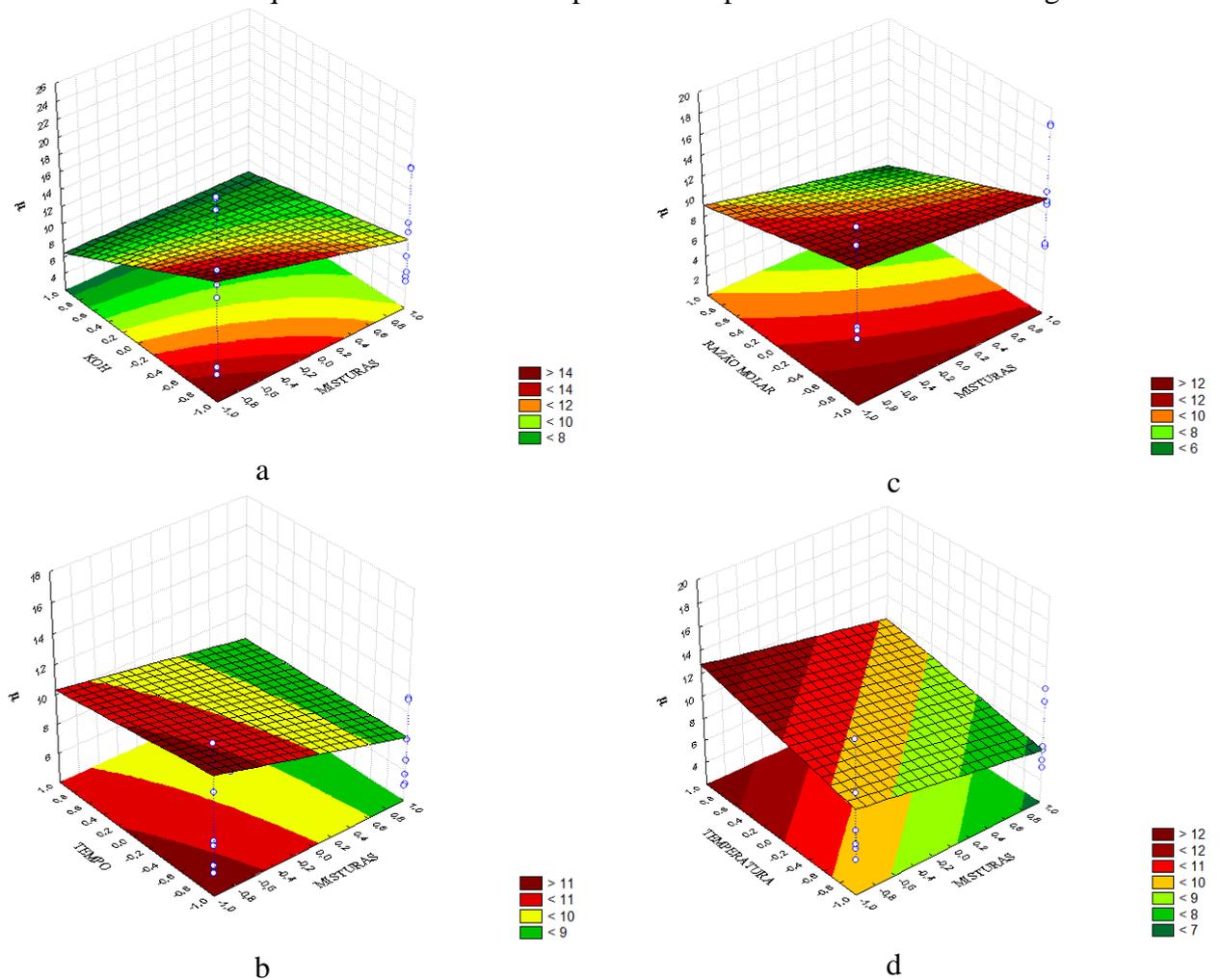


Figura 43 - Viscosidade cinemática do BFPC (mm<sup>2</sup>/s) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar; (d) da temperatura.

#### 4.4.4 Biodiesel Metílico de Misturas do Óleo de Fritura e Pinhão Manso utilizando Microondas (BFPM)

O biodiesel metílico das misturas do óleo de fritura e pinhão manso utilizando microondas (BFPM) também teve como matriz do planejamento experimental o fatorial 2<sup>4</sup> com quatro pontos centrais, totalizando em 20 experimentos. A Tabela 31 apresenta as variáveis independentes utilizadas para os níveis -1 e +1 e as variáveis dependentes, como rendimento em massa, teor de éster e viscosidade cinemática. Observa-se que não foi possível obter rendimentos em massa acima de 80%, por outro lado os teores de ésteres tiveram bons resultados. Já com relação à viscosidade os resultados que enquadram-se nas normas da ANP foram observados nos ensaios 10, 12, 14, 16.

Tabela 31 - Matriz de planejamento fatorial  $2^4$  para BFPM.

Parâmetro de extrusão											
Ordem	Variáveis codificadas				Variáveis independentes				Variáveis dependentes (rendimento)		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	*R (%)	**E (%)	***μ
1	-1	-1	-1	-1	0,5	30/70	10	3:1	57,57	99,11	9,69
2	-1	-1	-1	1	0,5	30/70	10	9:1	67,76	99,9	6,08
3	-1	-1	1	-1	0,5	30/70	35	3:1	77,94	99,72	15,40
4	-1	-1	1	1	0,5	30/70	35	9:1	63,28	99,9	7,12
5	-1	1	-1	-1	0,5	70/30	10	3:1	58,47	99,59	11,41
6	-1	1	-1	1	0,5	70/30	10	9:1	73,66	99,89	13,48
7	-1	1	1	-1	0,5	70/30	35	3:1	73,43	99,65	17,82
8	-1	1	1	1	0,5	70/30	35	9:1	79,84	99,99	8,54
9	1	-1	-1	-1	1,5	30/70	10	3:1	70,65	99,21	7,08
10	1	-1	-1	1	1,5	30/70	10	9:1	77,30	99,89	5,25
11	1	-1	1	-1	1,5	30/70	35	3:1	62,34	99,16	6,91
12	1	-1	1	1	1,5	30/70	35	9:1	70,35	99,89	5,12
13	1	1	-1	-1	1,5	70/30	10	3:1	59,89	99,31	20,04
14	1	1	-1	1	1,5	70/30	10	9:1	66,15	99,82	5,13
15	1	1	1	-1	1,5	70/30	35	3:1	42,08	99,38	9,18
16	1	1	1	1	1,5	70/30	35	9:1	70,02	99,8	5,59
17	0	0	0	0	1	50/50	22,5	6:1	69,06	99,84	6,66
18	0	0	0	0	1	50/50	22,5	6:1	69,22	99,83	6,77
19	0	0	0	0	1	50/50	22,5	6:1	70,28	99,77	6,66
20	0	0	0	0	1	50/50	22,5	6:1	69,16	99,84	6,80

\*R = Rendimento de biodiesel em massa

\*\*E = Teor de ésteres

\*\*\*μ = Viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>/s)

#### 4.4.4.1 Rendimento em massa para o BFPM

Os valores calculados dos efeitos principais, coeficientes de regressão, interações e erro padrão em função do rendimento em massa para o BFPM, seguem na Tabela 32.

Os valores de "p" na Tabela 32 indicam que os fatores X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> e X<sub>4</sub> e as interações X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>3</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>4</sub>, X<sub>2</sub>X<sub>4</sub> e X<sub>3</sub>X<sub>4</sub> são estatisticamente significativos a 95%, apenas a interação X<sub>2</sub>X<sub>3</sub> não foi significativa.

O Gráfico de Pareto (Figura 44) obtido no planejamento experimental, para o rendimento em massa do BFSM, afirma que as variáveis X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> e X<sub>4</sub> e a interação X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>3</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>4</sub>, X<sub>2</sub>X<sub>4</sub> e X<sub>3</sub>X<sub>4</sub> ultrapassaram o valor de p = 0,05, no nível de confiança 95%, comprovando que são valores estatisticamente significativos.

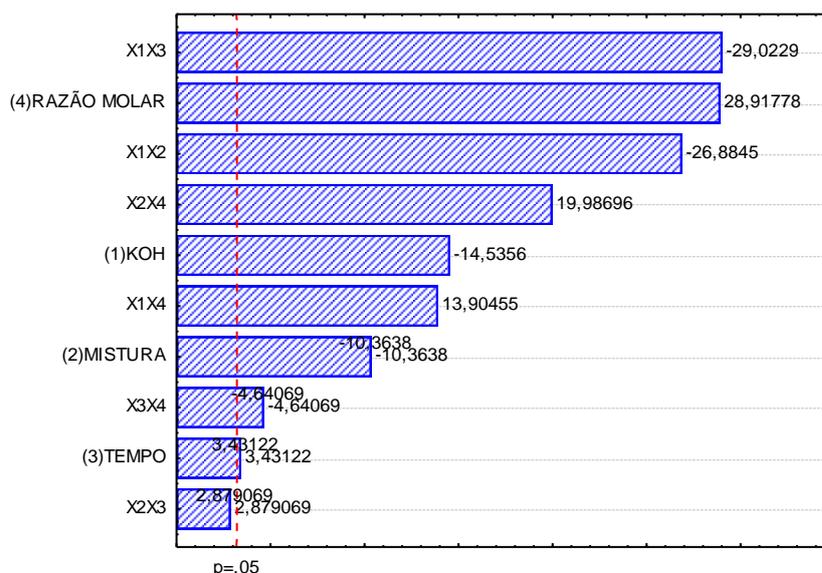
Segundo o gráfico, a interação entre a quantidade de catalisador e o tempo é a variável que mais interfere no rendimento seguido da razão molar. A interação influencia de forma inversa (valor negativo do coeficiente), ou seja, quanto maior a interação, menor é o rendimento. Já a razão molar teve influencia positiva e quando comparado ao BFSM observa-se um comportamento semelhante ao BFSM.

Tabela 32 - Efeitos para os fatores, coeficientes de regressão e os erros padrão correspondentes para o rendimento em massa de BFPM.

Fatores	Efeito.	Coefficiente de regressão	Erro Padrão	tcal*	Valor p*
<b>Média</b>	<b>67,423</b>	<b>67,423</b>	<b>0,128</b>	<b>528,526</b>	<b>0,000</b>
<b>Efeitos principais</b>					
X <sub>1</sub> :KOH	-4,146	-2,073	0,285	-14,536	0,001
X <sub>2</sub> :Mistura	-2,956	-1,478	0,285	-10,364	0,002
X <sub>3</sub> :Tempo	0,979	0,489	0,285	3,431	0,042
X <sub>4</sub> :Razão molar	8,249	4,124	0,285	28,918	0,000
<b>Interações</b>					
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	-7,669	-3,834	0,285	-26,884	0,000
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	-8,279	-4,139	0,285	-29,023	0,000
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	3,966	1,983	0,285	13,905	0,001
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	0,821	0,411	0,143	2,879	0,064
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	5,701	0,411	0,285	19,987	0,000
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	-1,324	2,851	0,285	-4,641	0,019

\* tcal = valor de influência no processo (estatística do teste)

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



Valores de tcal

Figura 44 - Gráfico de Pareto para a análise do rendimento em massa considerando a produção de BFPM.

Para se avaliar a qualidade do ajuste de um modelo utilizou-se a análise de variância demonstrada na Tabela 33. O valor calculado de F foi de 3,92, enquanto que o F tabelado é 3,02, indicando uma regressão significativa.

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual a 0,779, o que significa que 78% das variações no rendimento em massa do biodiesel são explicados pelo modelo ajustado. A comparação das respostas observadas com os valores previstos pelo modelo é outra forma de analisarmos a qualidade do ajuste do modelo estudado. Na Figura 45, os valores previstos versus valores observados revelam que os mesmos estão próximos da reta vermelha e, além disso, os desvios entre eles estão distribuídos normalmente, ou seja, os desvios positivos e negativos estão na mesma proporção, não há, portanto um comportamento tendencioso, indicando que este é um bom modelo.

Tabela 33 - Análise de variância do modelo rendimento em massa de BFPM

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Valor de F	
				Calc	Tab
Regressão ( R )	1091,761	9	121,307	3,92	3,02
resíduo ( r )	309,369	10	30,937		
Falta de ajuste	308,392	6			
erro puro	0,976	3			
TOTAL	1401,129	19			
R <sup>2</sup>	0,779				

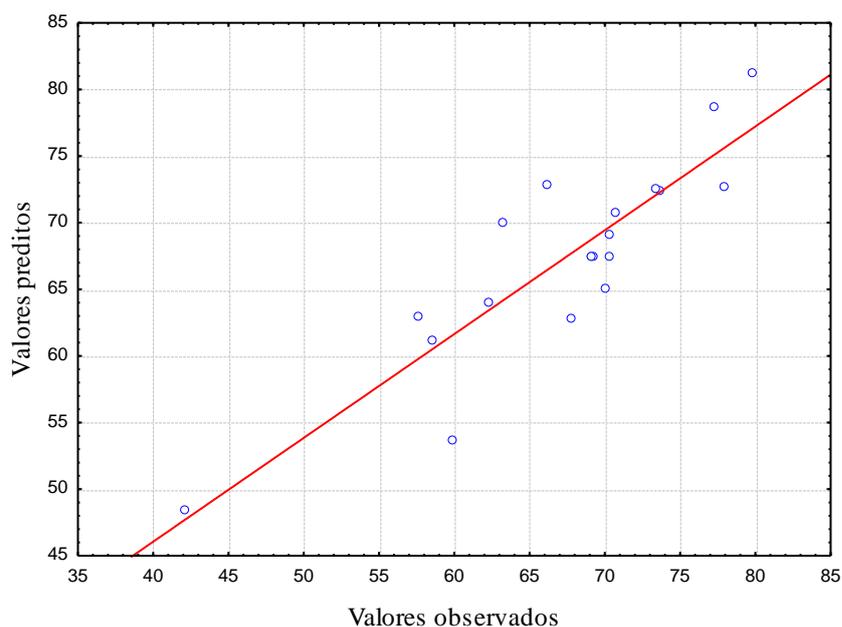


Figura 45 - Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus valores observados no experimento para o rendimento em massa do BFPM.

O modelo aqui estudado segue a seguinte expressão geral (Equação 24), para as quatro variáveis:

$$y = 67,423 - 2,073 \cdot X_1 - 1,478 \cdot X_2 + 0,489 \cdot X_3 + 4,124 \cdot X_4 - 3,834 \cdot X_1 X_2 - 4,139 \cdot X_1 X_3 + 1,983 \cdot X_1 X_4 + 0,411 \cdot X_2 X_4 + 2,851 \cdot X_3 X_4 \quad (24)$$

Para as variáveis estudadas que apresentaram influência no processo de produção do BFPM, plotaram-se as retas de contorno com suas respectivas superfícies de respostas do rendimento em massa do BFPM, para observação das melhores faixas das variáveis de respostas.

A Figura 46a representa a variação do rendimento em massa do BFPM (%) em função da concentração de catalisador e do tipo de mistura. Os rendimentos observados foram superiores a 70% em massa, com a mistura 70/30, usando 0,5% de catalisador. A Figura 46b representa a variação do rendimento em massa do BFPM (%) em função do tempo e do tipo de mistura. Os rendimentos constatados foram superiores a 68%, com a mistura 70/30, em 35 segundo de reação. A Figura 46c representa a variação do rendimento em massa do BFPM

(%) em função da razão molar e do tipo de mistura. Os rendimentos foram superiores a 70% em massa, em uma mistura 70/30 e razão molar de 9:1.

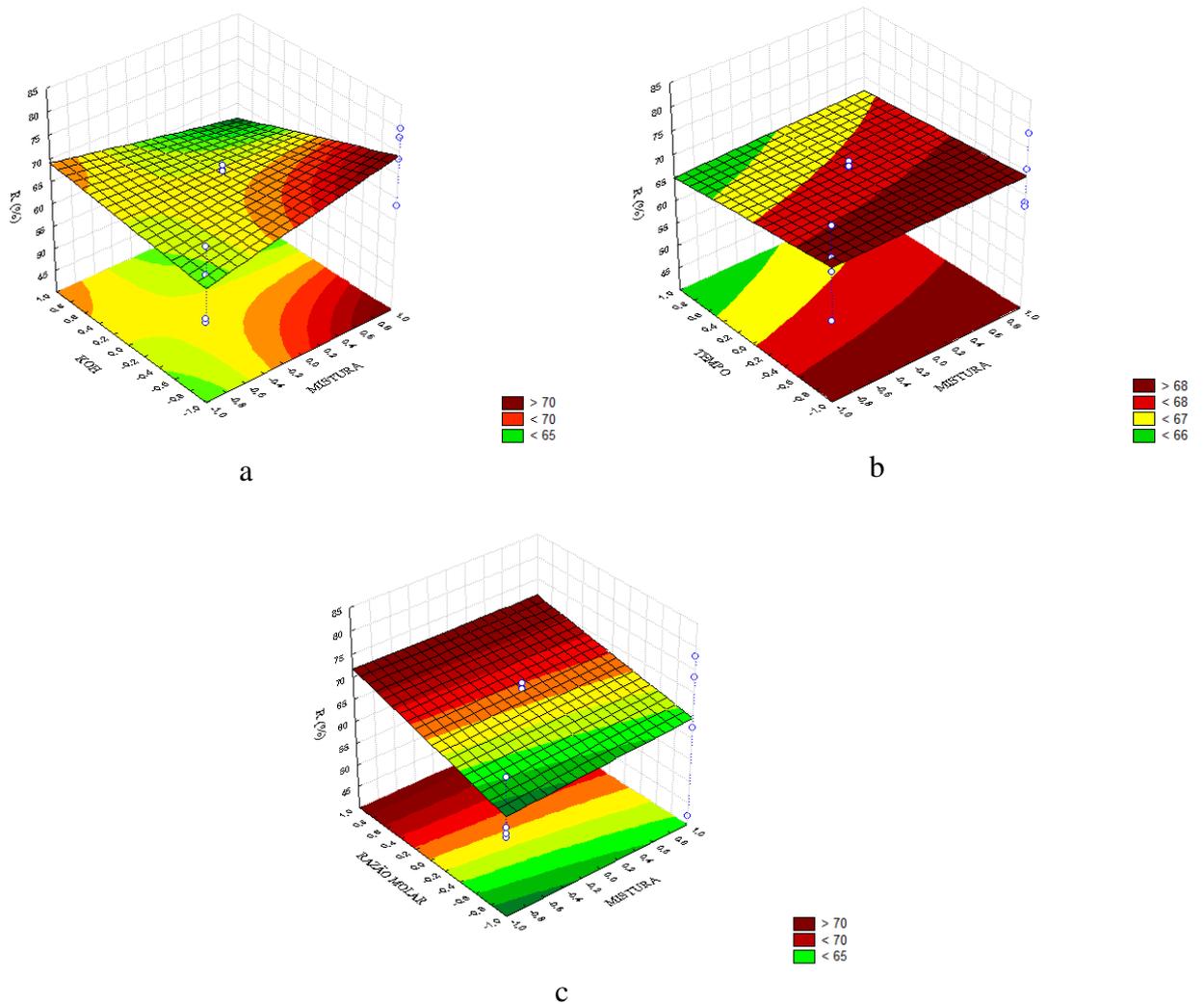


Figura 46 - Variação do rendimento em massa do BFPM (%) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar.

#### 4.4.4.2 Conversão em ésteres para o BFPM

Os principais efeitos assim como as interações que influenciaram a produção de BFPM, para a resposta do teor de ésteres, encontram-se ilustrados na Tabela 34.

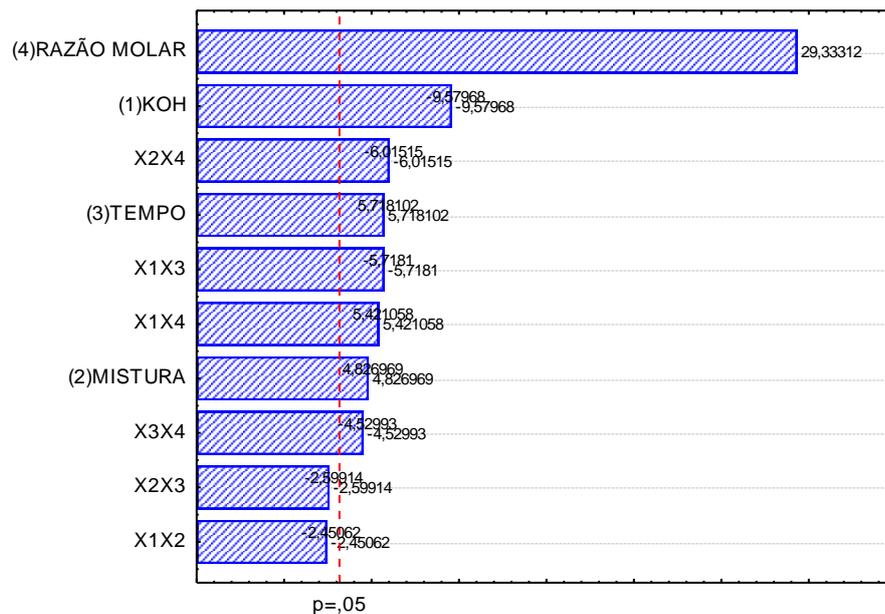
A estimativa dos parâmetros:  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  e  $X_4$  e as interações  $X_1X_3$ ,  $X_1X_4$ ,  $X_2X_4$  e  $X_3X_4$  influenciam significativamente, a um limite de confiança de 95%, visto que o valor de  $p$  foi menor que 0,05. As interações  $X_1X_2$  e  $X_2X_3$  não tiveram efeito significativo ( $p > 0,005$ ). Com maior ênfase aos efeitos é a razão molar seguida do KOH, visto que a razão molar tem uma influência positiva na resposta e o KOH tem uma influencia negativa. Portanto para ter melhores conversões em teores de ésteres para a mistura OFP, faz-se necessário um aumento da razão molar e uma redução da concentração de catalisador. A influência dessas variáveis pode ser visualizada pelo diagrama de Pareto, conforme a Figura 47.

Tabela 34 - Efeitos para os fatores, coeficiente de regressão e os erros padrão correspondentes para a viscosidade do BFPM.

Fatores	Efeitos	Coefficientes de regressão	Erro Padrão	tcal*	Valor p*
<b>Média</b>	<b>9,037</b>	<b>9,037</b>	<b>0,016</b>	<b>552,078</b>	<b>&lt;0.0001</b>
<b>Efeitos principais</b>					
X <sub>1</sub> :KOH	-3,155	-1,578	0,018	-86,201	<0.0001
X <sub>2</sub> :Mistura	3,568	1,784	0,018	97,472	<0.0001
X <sub>3</sub> :Tempo	-0,310	-0,155	0,018	-8,470	0,003
X <sub>4</sub> :Razão molar	-5,153	-2,576	0,018	-140,777	<0.0001
<b>Interações</b>					
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	0,327	0,164	0,018	8,948	0,003
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	-2,365	-1,183	0,018	-64,617	<0.0001
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	-0,378	-0,189	0,018	-10,314	0,002
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-1,923	-0,961	0,018	-52,527	<0.0001
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	-1,275	-0,638	0,018	-34,836	<0.0001
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	-0,583	-0,291	0,018	-15,915	0,001

\* tcal = valor de influência no processo (estatística do teste)

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



Valores de tcal

Figura 47 - Gráfico de Pareto para a análise teor de ésteres considerando a produção de BFPM.

Observou-se que no modelo empírico, com coeficiente de correlação de 0,865, foi satisfatório pois o  $F_{cal}$  (8,78) foi maior que o  $F_{tab}$  (2,95) para a resposta em teor de ésteres, demonstrando que o modelo representou bem os dados experimentais (Tabela 35). Isso pode ser verificado através da Figura 48.

Tabela 35 - Análise de variância do modelo rendimento em massa de BFPM.

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Valor de F	
				Calc	Tab

Regressão ( R )	1,292	8	0,161	8,78	2,95
resíduo ( r )	0,202	11	0,018		
Falta de ajuste	0,199	6			
erro puro	0,003	3			
TOTAL	1,494	19			
R <sup>2</sup>	0,865				

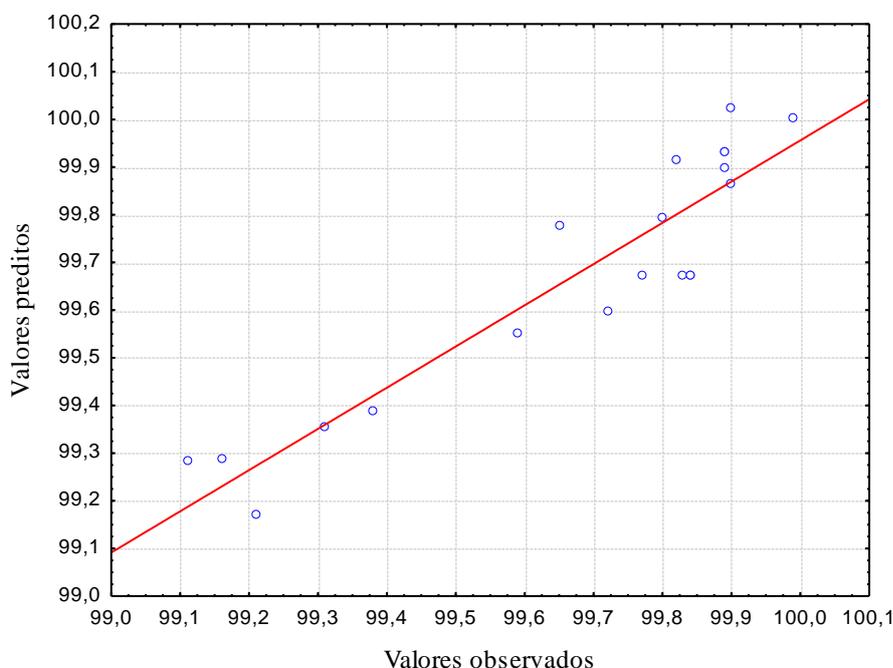


Figura 48 - Distribuição dos resíduos: valores preditos pelo modelo versus valores observados no experimento para o teor de ésteres do BFSM.

A Equação 25 é o modelo codificado obtido que descreve as superfícies de resposta para a conversão do teor de ésteres do BFPM.

$$y = 99,675 - 0,081 \cdot X_1 + 0,041 \cdot X_2 + 0,048 \cdot X_3 + 0,247 \cdot X_4 - 0,048 \cdot X_1 X_3 + 0,046 \cdot X_1 X_4 - 0,051 \cdot X_2 X_4 - 0,038 \cdot X_3 X_4 \quad (25)$$

Como a superfície de resposta permite a definição das condições mais adequadas que maximizam o rendimento, plotou-se as superfícies de resposta assim como as curvas de contorno para a resposta do teor de ésteres.

Observou-se maiores valores dos teores de ésteres de BFPM quando utiliza-se 0,5% de KOH na mistura de 70/30, resultando em um biodiesel com teor de ésteres acima de 99,8% (Figura 49a). No estudo da interação entre tempo de reação e das misturas, quanto maior o tempo reacional e maior a quantidade de óleo de fritura na mistura, tem-se um biodiesel com teor de ésteres acima de 99,7% (Figura 49b). No estudo da interação entre razão molar e percentual de misturas quando se utiliza razões molares de 9:1 em proporções de 70/30, resulta em um biodiesel com teor de ésteres acima de 99,9% (Figura 49c).

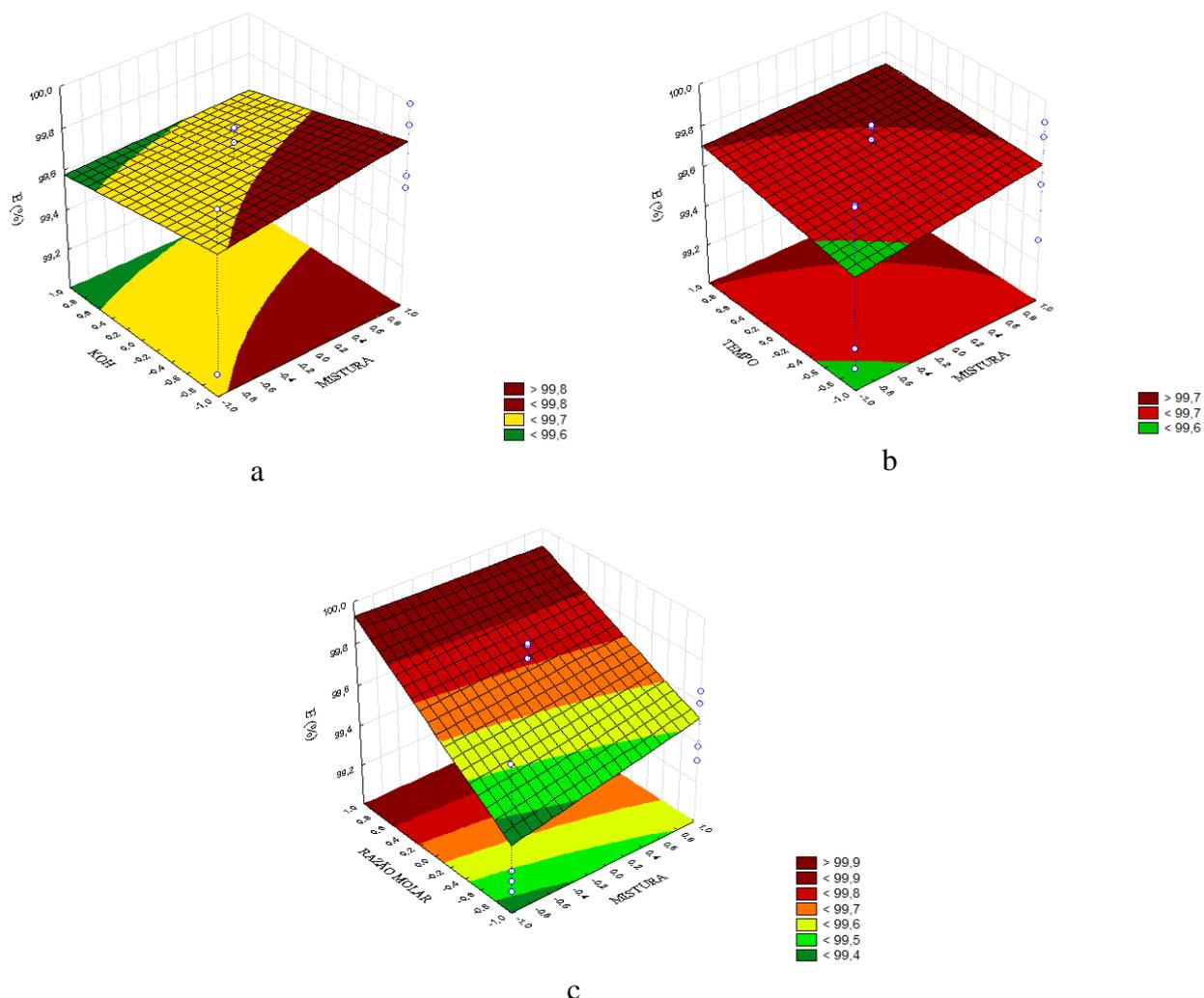


Figura 49 - Variação da conversão em ésteres do BFPM (%) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar.

#### 4.4.4.1 Viscosidade cinemática do BFPM

As variáveis e interações que tiveram efeitos significativos para a viscosidade cinemática foram:  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $X_1X_2$ ,  $X_1X_3$ ,  $X_1X_4$ ,  $X_2X_3$ ,  $X_2X_4$  e  $X_3X_4$  (Tabela 36).

Tabela 36 - Efeitos para os fatores, coeficiente de regressão e os erros padrão correspondentes para a viscosidade do BFPM.

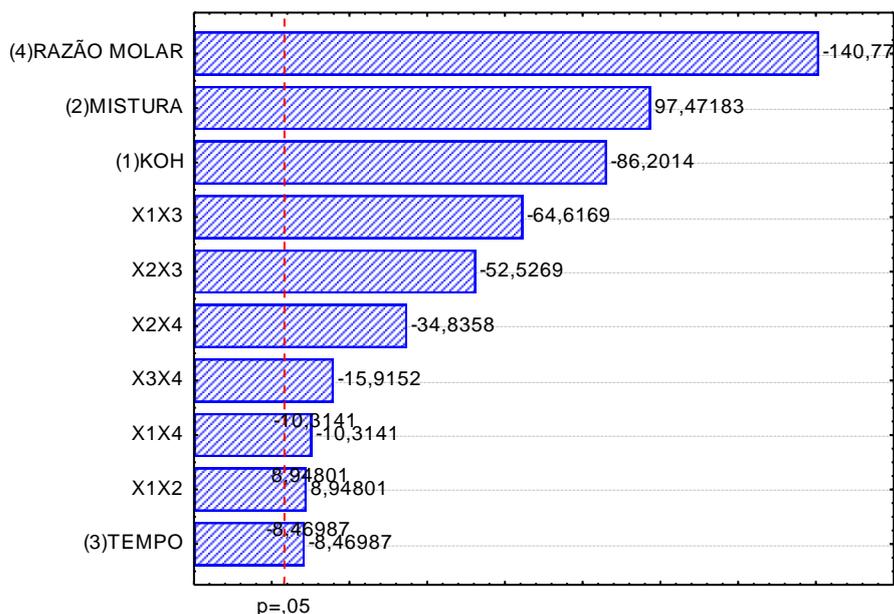
Fatores	Efeitos	Coefficientes de regressão	Erro Padrão	tcal*	Valor p*
<b>Média</b>	<b>9,037</b>	<b>9,037</b>	<b>0,016</b>	<b>552,078</b>	<b>&lt;0,0001</b>
<b>Efeitos principais</b>					
$X_1$ :KOH	-3,155	-1,578	0,018	-86,201	<0,0001
$X_2$ :Mistura	3,568	1,784	0,018	97,472	<0,0001
$X_3$ :Tempo	-0,310	-0,155	0,018	-8,470	0,003
$X_4$ :Razão molar	-5,153	-2,576	0,018	-140,777	<0,0001
<b>Interações</b>					
$X_1X_2$	0,327	0,164	0,018	8,948	0,003
$X_1X_3$	-2,365	-1,183	0,018	-64,617	<0,0001

$X_1X_4$	-0,378	-0,189	0,018	-10,314	0,002
$X_2X_3$	-1,923	-0,961	0,018	-52,527	<0,0001
$X_2X_4$	-1,275	-0,638	0,018	-34,836	<0,0001
$X_3X_4$	-0,583	-0,291	0,018	-15,915	0,001

\* tcal = valor de influência no processo (estatística do teste)

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

A razão molar é a variável que apresenta o maior efeito significativo na viscosidade cinemática, seguida da mistura (Figura 50). O efeito causado pela razão molar é negativo, pois quanto menor a razão molar usada maior será a viscosidade cinemática do biodiesel produzido. Já o efeito causado pela mistura é positivo, pois quanto maior a concentração de óleo de fritura (70/30), maior será a viscosidade cinemática.



Valores de tcal

Figura 50 - Gráfico de Pareto para viscosidade cinemática do BFPM.

A análise da variância para o presente modelo, por meio do teste F, indicou que a regressão não foi significativa visto que o valor do  $F_{cal}$  (1,82) é menor que do  $F_{tab}$  (3,14). Isso implica que o planejamento escolhido ou as variáveis analisadas não apresentaram o efeito esperado e os resultados são apresentados na Tabela 37.

Tabela 37 - Análise de variância do modelo de viscosidade cinemática do BFPM.

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Valor de F	
				Calc	Tab
Regressão ( R )	243,317	10	24,332	1,82	3,14
resíduo ( r )	120,490	9	13,388		
Falta de ajuste	120,474	6			
erro puro	0,016	3			
TOTAL	363,807	19			
R <sup>2</sup>	0,669				

Através dos gráficos de superfícies, pode-se observar que quando utiliza maior quantidade de catalisador (1,5%) em mistura de 30/70 a viscosidade diminui chegando a valores inferiores a 6 mm<sup>2</sup>/s (Figura 51a). Para tempo reacional maiores (35 segundos) em misturas de 30/70 observa-se viscosidades cinemáticas menores que 7 mm<sup>2</sup>/s (Figura 51b). Em razões molares de 9:1 em misturas de 30/70, verifica-se viscosidade cinemática inferiores a 6 mm<sup>2</sup>/s (Figura 51c).

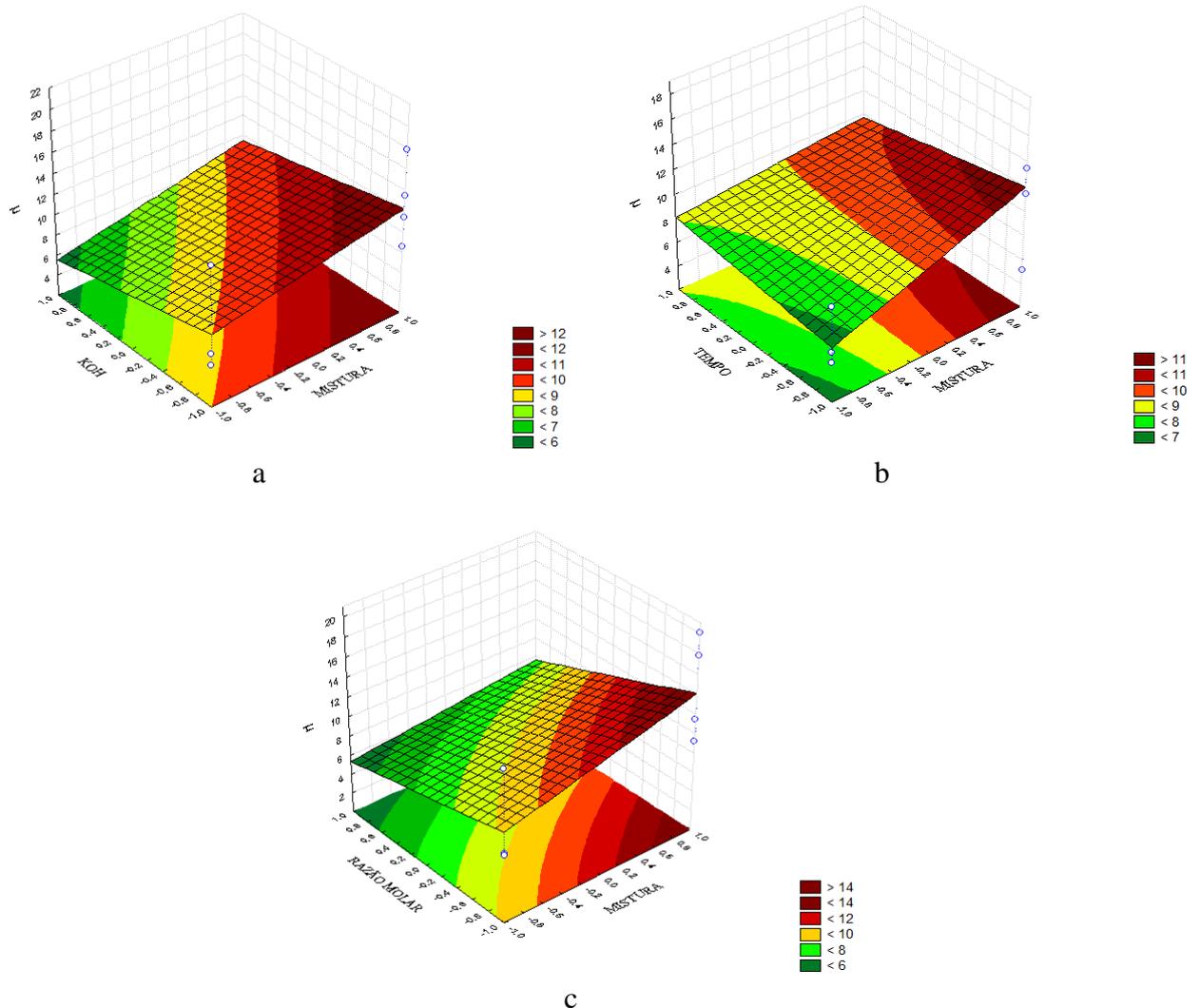


Figura 51 - Viscosidade cinemática do BFPM (mm<sup>2</sup>/s) em função do tipo de mistura e; (a) da concentração de catalisador; (b) do tempo; (c) da razão molar.

#### 4.4.5 Caracterizações do biodiesel metílico

De acordo com os resultados obtidos, as condições ótimas para a produção do biodiesel foi com a tecnologia de microondas usando a mistura 70/30 de fritura e sebo em 10 segundos de reação, com 1,5% de KOH e com razão molar de 9:1.

O biodiesel metílico das misturas otimizado pelo planejamento fatorial, foi analisado por CG-MS, conforme Figura 52.

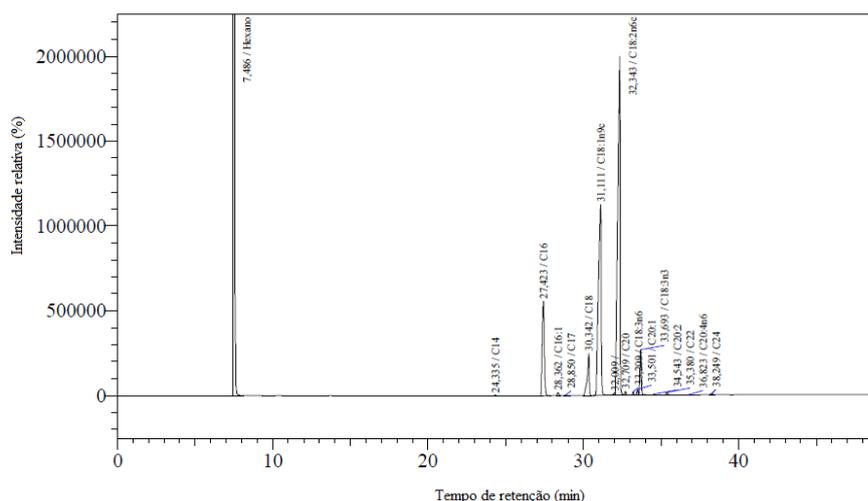


Figura 52 – Cromatograma do biodiesel metílico.

O percentual dos ésteres do biodiesel metílico, respectivamente, encontram-se na Tabela 38. Pode-se observar uma maior predominância do ácido linoléico, seguido do ácido oleico; esses resultados corroboram com os apresentados por Moura (2010).

Tabela 38 - Composição dos ésteres de ácidos graxos referente ao biodiesel metílico.

<b>Ácidos Graxos</b>				
<b>Simbologia</b>	<b>Nome IUPAC</b>	<b>Nome Trivial</b>	<b>Massa Molar (%)</b>	<b>Biodiesel Metílico (%)</b>
C 16:0	Ác, Hexadecanóico	Ác, Palmítico	270,44	12,01
C 18:0	Ác, Octadecanóico	Ác, Esteárico	298,50	4,83
C 18:1	Ác, 9-octadecenóico	Ác, Oléico	296,48	31,33
C 18:2	Ác, 9,12-octadecadienóico	Ác, Linoléico	294,47	46,01
C 18:3	Ác, Octadecatrienóico	Ác, Linolênico	292,45	3,63

A espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR) foi utilizada para identificar a natureza química dos constituintes do biodiesel produzido nas condições ótimas de operação e o espectro obtido é ilustrado na Figura 53.

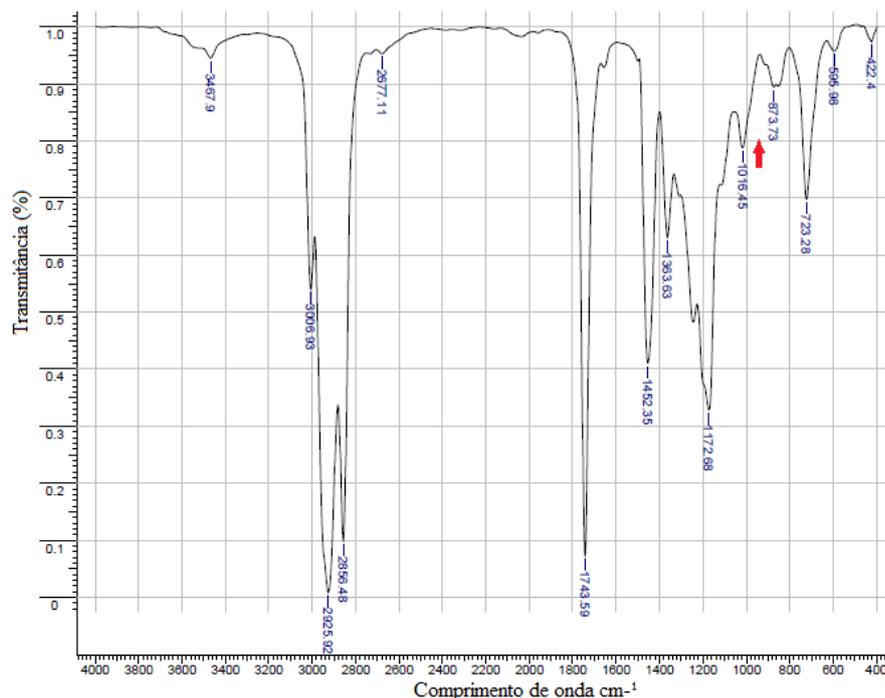


Figura 53 - Espectro de absorção no infravermelho do biodiesel metílico.

Os grupamentos característicos que foram identificados para o biodiesel, assim como suas respectivas faixas de absorção estão listados na Tabela 39.

Tabela 39 - Caracterização dos constituintes do biodiesel metílico por FT-IR.

Grupo Característico	Atribuição	Comprimento de onda $\text{cm}^{-1}$	
		Biodiesel Metílico	Literatura <sup>a</sup>
-HC=CH-	$\nu_{\text{CH}}$	3006,9	3020
	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ; $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$	2925,9	2975-2865
-CH <sub>3</sub>	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1452,3	1465-1440
	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	1363,6	1390-1370
-CH <sub>2</sub> -	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$	2856,5	2870-2840
	$\rho[\text{CH}_2]_n$	723,3	725-720
-C=O	$\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$	1172,7	1180-1160
	$\nu\text{C}=\text{O}$	1743,6	1750-1725

<sup>a</sup>MOURA (2008) e MOURA (2010)

Observa-se que na região de 2925 a 2856  $\text{cm}^{-1}$  a existência das bandas de absorção correspondentes ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H dos grupamentos CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>. A existência de tais grupamentos também é confirmada pela presença das bandas de absorção em 1452 e em 1363  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes às deformações angulares da ligação C-H. A presença de longas cadeias carbônicas é verificada pela vibração do fragmento [CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, sendo  $n \geq 4$ , que ocorre em 723,3  $\text{cm}^{-1}$ . A existência das duplas ligações (C=C) é confirmada pela banda de absorção em 3006,9  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 1743,6  $\text{cm}^{-1}$  e em 1172  $\text{cm}^{-1}$  representa o estiramento C=O presente nos ésteres.

De acordo com Silva (2005), as bandas de absorção que aparecem com baixa intensidade em torno de 960  $\text{cm}^{-1}$  e 1020  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico da ligação C-O característica de ésteres. Porém, esta região de absorção é muito

complexa sendo necessária a utilização de outra metodologia para a identificação correta dos ésteres metílicos. Através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN -  $^1\text{H}$ ) foi possível identificar os componentes do biodiesel metílico produzido nas condições ótimas de operação.

De acordo com a Figura 54, pode ser comprovada a formação de ésteres metílicos pela presença do pico de ressonância na forma de um singletto em 3,66 ppm que representa os hidrogênios metoxílicos ( $\text{H}_a$ ). Também pode ser observado que o pico em torno de 5,34 ppm, referente ao hidrogênio glicerínico ( $\text{H}_1$ ) e os duplos dupletos entre 4,26 e 4,06 referente aos hidrogênios glicerínicos ( $\text{H}_{2a}$ ,  $\text{H}_{2b}$ ,  $\text{H}_{3a}$  e  $\text{H}_{3b}$ ), praticamente não existem comprovando o baixo teor de triglicerídeos no produto final. Os demais hidrogênios geram sinais com mesmo deslocamento químico e possuem, conseqüentemente, as mesmas atribuições que os hidrogênios da mistura.

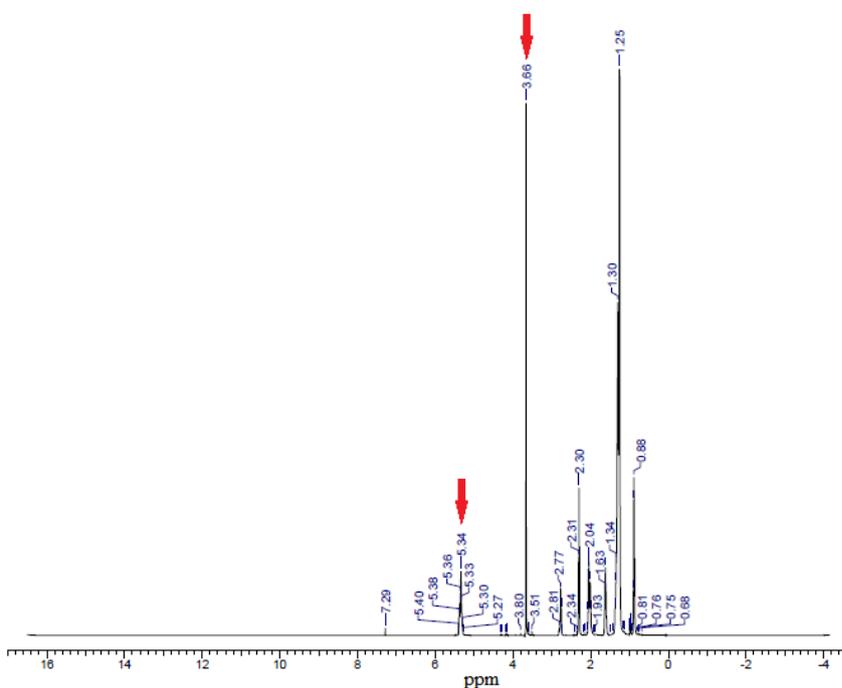


Figura 54 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel metílico.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Esta dissertação teve como objetivo principal o estudo do efeito das misturas de óleos de fritura, pinhão manso e sebo bovino, como matérias primas, na produção de biodiesel, aplicando um delineamento fatorial rotacional para o processo convencional e para o processo utilizando irradiação por microondas. Este estudo estatístico mostrou-se uma eficiente ferramenta para a avaliação dos parâmetros que exercem maior influência sobre o processo de transesterificação metílica dessas misturas.

Aplicando as duas tecnologias, foi possível tecnicamente produzir biodiesel, porém, os resultados obtidos com microondas não puderam ser comparados, visto que não se encontram pesquisas envolvendo tais misturas.

O melhor valor de rendimento obtido para a produção do BFSC foi de 87,09% em massa, 99,20% em teor de ésteres com uma viscosidade de 5,42 mm<sup>2</sup>/s. Esse rendimento foi alcançado em 0,5% de KOH, nas misturas de 70/30, com tempo de 3 horas, razão molar em condições de 9:1 a 70 °C. Todas as variáveis escolhidas mostraram-se significativas para o processo de produção, com a quantidade de catalisador sendo mais significativa principalmente quanto à conversão em massa e viscosidade.

Na produção do BFSM observou-se que com 1,5% de KOH, nas misturas de 70/30, com tempo 10 segundos, razão molar de 9:1, foi obtido um rendimento máximo de 88,87% em massa, 99,42 % em teor de ésteres e uma viscosidade de 5,61 mm<sup>2</sup>/s.

Comparando os resultados usando todas as misturas com as duas tecnologias estudadas, pode-se dizer que as mesmas condições de razão molar e tipo de mistura (quanto maior a concentração de óleo de fritura na mistura melhor o rendimento do biodiesel metílico) foram ideais. Portanto, para a mistura OFS foi possível obter biodiesel metílico e ambas as tecnologias tiveram altas conversões.

No BFPC obtiveram-se valores de viscosidade mais baixos em relação a mistura anteriormente estudada. O melhor rendimento tanto em massa (80,42%) quanto em teores de ésteres (99,99%) foi observado usando 0,5% de KOH, nas misturas de 70/30, com tempo reacional de 3 horas, razão molar 9:1 a 70 °C. Também foi observado que todas as variáveis foram estatisticamente significativas, sendo que a concentração de KOH e a razão molar foram mais evidenciadas.

Empregando a tecnologia de microondas, a melhor condição operacional para a produção de BFPM foi observada usando 1,5% de KOH, nas misturas de 30/70, com tempo de 10 segundos e razão molar de 9:1, em rendimento em massa, conversão em ésteres e viscosidade de 77,30%, 99,89 % e 5,25 mm<sup>2</sup>/s, respectivamente.

Também foi possível produzir biodiesel com a mistura de OFP, apesar dos rendimentos observados terem sido mais baixos quando comparados aos anteriores.

Conclui-se que na maioria dos experimentos, para todas as misturas, em todas as tecnologias, o teor de ésteres foi alcançado e correspondeu ao que a ANP N° 14 preconiza. As maiores conversões em massa de biodiesel foram alcançadas para a mistura óleo de fritura/sebo, devido aos altos índices de acidez e umidade verificados para a outra mistura. Para a tecnologia usando microondas, o tempo não foi uma variável significativa, como já era esperado, visto que o processo ocorre em segundos.

De forma geral, quanto maior a porcentagem de óleo de fritura, maior a razão molar e menor a quantidade de catalisador, maior a conversão em ésteres em todos os experimentos realizados.

Em relação a trabalhos futuros, pode-se sugerir:

- Fazer um novo planejamento experimental considerando os pontos axiais, de forma a comparar com os resultados encontrados nesse trabalho;
- Repetir os experimentos usando etanol, de forma a tornar o processo mais limpo;
- Realizar os melhores experimentos em escala maior, por exemplo, na usina de produção de biodiesel, instalada no mesmo laboratório e verificar os resultados em evidência;
- Promover uma mistura ternária entre os mesmos, aumentando a heterogeneidade da matéria prima para a produção de biodiesel.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBUQUERQUE, G. A. Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*), 2006, 100 p. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, João Pessoa, Paraíba.
- AL-MAYMAN, S. I.; AL-ZAHRANI, S. M. Catalytic Cracking of Gasoils in Electromagnetic Fields: Reactor Design and Performance; Fuel Processing Tec. 80 p. 169– 182, 2003.
- ANP - Agência Nacional de Petróleo nº 14, de 11.5.2012 - DUO 18.5.2012- Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?id=472>>. Acessado em 25 de setembro de 2012.
- AOCS - AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official methods and recommended practices, 4, ed, Champaign, v, 3, 1993.
- ARRUDA, F. P. de; BELTRÃO, N. E. de M.; ANDRADE, A. P, de; PEREIRA, W. E.; SEVERINO, L. S. Cultivo do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) como alternativa para o semi-árido Nordeste. Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas. Campina Grande, PB, v.8, n.1, p. 789-799. 2004.
- ÁVILA, A. A. A. Análise das potencialidades e barreiras referentes ao desenvolvimento e à implantação do biodiesel a partir de óleo de palma na Colômbia, 2009. Dissertação (Mestrado em Energia). Universidade de São Paulo, São Paulo.
- AZCAN, N.; DANISMAN, A. Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation. Fuel, v. 86, p. 2639-2644, 2007.
- AZCAN, N.; DANISMAN, A. Microwave Assisted Transesterification of Rapeseed Oil. Fuel, v 87, p 1781–1788, 2008.
- BARBOSA, D. C.; SERRA T. M.; MENEGHETTI S. M. P.; MENE M. R. Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils. Grupo de Catálise e Reatividade Química. Instituto de Química e Biotecnologia. Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL, 2010.
- BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no Infravermelho – na caracterização de compostos orgânicos. Editora UFV. 1ª Edição, 198p, 2007.
- BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M.; SABADINI, E. C. F. Aquecimento em forno de microondas/desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. Química Nova, v. 24, p. 901, 2001.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. An Introduction to Rheology. First Edition. New York. USA; Elsevier, 1991.
- BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P.; Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. Renewable and Sustainable Energy Reviews 9:363, 2005.
- BERCHMANS, H. J.; HIRATA, S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas L.* seed oil with a high content of free fatty acids. Bioresource Technology, v. 99. Issue 6, p. 1716- 1721, 2008.
- BERLAN, J. Microwaves in chemistry: another way of heating reaction mixtures. Radiation Physics and Chemistry. 5(4), p. 581, 1995.
- BRENNAN, J. G.; BUTTERS, J. R.; COWELL, N. D.; LILLEY, A. E. V. Food engineering operations. Linton Road. England: Elsevier Applied Science, 1990.
- CÁCERES, D. R.; PORTAS, A. A.; ABRAMIDES, J. E. Pinhão manso, 2007. Disponível em <[http://www.infobibos.com/Artigos/2007\\_3/pinhaomanso/index.htm](http://www.infobibos.com/Artigos/2007_3/pinhaomanso/index.htm)>. Acessado em 19 de setembro de 2011.
- CÂMARA, G. M. S. Potencial da cultura da soja como fonte de matéria-prima para o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. In: CÂMARA, G. M. S. e

- HEIFFIG, L. S. (coord.): Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel. Piracicaba: ESALQ, p. 123 – 153, 2006.
- CANAKCI, M.; GERPEN, J. V. The performance and emissions of a diesel engine fueled with biodiesel from yellow grease and soybean oil. Transactions ASAE. 44: 1429, 2001.
- CHAROENCHAITRAKOOL, M.; THIENMETHANGKON, J. Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process. DCE, Faculty of Engineering. Kasetsart University. Thailand, 2011.
- CHAVES, A. T. C. A. Otimização do processo de produção de biodiesel etílico do óleo de girassol (*Helianthus annuus*) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR), 2008. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, Paraíba.
- COSTA NETO, P. R.; FREITAS, R. J. S. Purificação de óleo de fritura. Boletim CEPPA 1996.14. 163, 2006.
- DALL'OGGIO, E. L.; GAROFALO, M. N.; SOUZA JR, P. T. Biodiesel production process using oils or animal fat and induction through microwaves. US 20070249851, 2006.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. Energy Conversion & Management. v. 43, p. 2349-2346, 2002.
- DEUS, T. N. Extração e caracterização de óleo do pequi (*Caryocar brasiliensis camb.*) para o uso sustentável em formulações cosmética óleo/água (o/a). 2008. Dissertação de Mestrado Multidisciplinar. Universidade Católica de Goiás.
- DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.. 2008. Comparison of performance of the different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. 87. 3572-3578.
- DIVAKARA, B. N.; UPADHYAYA, H. D.; WANI, S. P.; LAXMIPATHI GOWDA, C. L. Biology and genetic improvement of *Jatropha curcas L.*: A review. Applied Energy, v. 87, p. 732-742, 2010.
- ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; RODRYGUEZ-REINARES, A. Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 44, p. 5491–5499, 2005.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.
- GAZZONI, D. L. Matérias-Primas para produção de Biodiesel. Disponível em < [www.biodieselbr.com.br/plantas/oleaginosas.htm](http://www.biodieselbr.com.br/plantas/oleaginosas.htm) >. Acessado em 21 de maio de 2012.
- GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de Soja-Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. Química Nova. 30(5):1369-1373, 2007.
- GHADGE, S. V.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids. Biomass Bioenergy, v.28, p.601–5, 2005.
- GRAEBIN, C. S.; EIFLER-LIMA, V. L. O uso do forno de microondas na síntese orgânica em fase sólida. Química Nova. 28 (1), p. 73, 2005.
- GUBITZ, G. M.; MITTELBAACH, M.; TRABI, M. Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas L.*. Bioresource Technology, v.67, 73-82, 1999.
- HANNA, M. A. CLEMENTS, L. D.; MA, F. Biodiesel Fuel from Animal Fat. Ancillary Studies on Transesterification of Beef Tallow. Ind. Eng. Chem. Res. 37, 3768 3771, 1999.
- HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl esters from Lipids. Laboratory Practice. v. 22, no. 6, p. 475-476, 1973.
- HAYES, B. Microwave synthesis – Chemistry at the speed of light. CEM Publishing. Matthews, 2002.

- HERNANDO, J.; LETON, P.; MATIA, M. P.; NOVELLA, J. L.; ALVAREZ-BUILLA, J. Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves homogeneous batch and flow processes. *Fuel*. 86, p. 1641-1644, 2007.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4ª edição. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz. p. 1020, 2005.
- KRAUSE, L. C. Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal. Instituto de Química, 2008. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. Rio grande do Sul.
- KUCEK, K. T.; RAMOS, L. P.; OLIVEIRA, M. A. F. C.; WILHELM, H. M. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 84(4):385-392, 2007.
- KULKARNI, M. G.; DALI, A. K. Waste cooking oil – an economical source for biodiesel: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45. 2901, 2006.
- LEE, H. V.; YUNUS, R.; JUAN, J. C.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Process optimization design for jatropha-based biodiesel production using response surface methodology. *Fuel Processing Technology*, p.2420–2428, 2011.
- LIMA, J. R. O. Síntese e caracterização físico-química, térmica e espectroscópica de biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*), tucum (*Astrocaryum vulgare*), macaúba (*Acrocomia aculeata*) e soja (*Glycine max*) por rota alcalina metálica e etélica. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) Centro de Ciências Naturais. Universidade Federal do Piauí. Teresina, Brasil.
- 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.
- LU, H.; LIU, Y.; ZHOU, H.; YANG, Y.; CHEN, M.; LIANG, B. Production of biodiesel from *Jatropha curcas L.* oil. *Computers and Chemical Engineering*, v. 33, p. 1091-1096, 2009.
- MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. *Transactions of the ASAE*. v. 41, no. 5, p. 1261- 1264, 1998.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: a review. *Bioresource Technology*. 70:1-15, 1999.
- MACÊDO, L. S.; SILVA, J. G.; MELO, S. A. B. V.; TORRES, E. A. Produção de biodiesel a partir de misturas de óleo de mamona e óleo de babaçu com metanol via catálise alcalina. *Anais do VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*. Uberlândia, Minas Gerais, 2009.
- MAGALHAES, F. C. Blendas de sebo/soja para a produção de biodiesel: proposta de um processo e batelada homogêneo, 2010. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande- FURG. Programa de pós-graduação em química tecnológica e ambiental. Escola de química de alimentos. Rio Grande, Rio grande do Sul.
- MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê - óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. *Brazilian Journal of Food Technology*, v.6, n.2, p. 245-249, 2003.
- MDIC - Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. O Futuro da Indústria de Biodiesel. Coletânea de Artigos, Série Política Industrial. Tecnológica e de Comércio Exterior. nº 14. Brasília, DF, 2006.
- MELO, A. J. C.; BRANDER JR, A.; PACHECO, A. J. G. A.; SCHULER, B. A. R. P.; STRAGEVITCH, A. L. Avaliação Preliminar do Potencial do Pinhão Manso para a Produção de Biodiesel. Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco, 2009.

- MELO, C. A. R. DE JÚNIOR. Esterificação catalítica e não-catalítica para síntese de biodiesel em reator microondas. Dissertação submetida ao programa de pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes. Aracajú-SE, 2008.
- MILLI, B. B.; GRIPA, D. C.; SIMONELLI, G.; MARTINS, M. O. D. Produção de biodiesel a partir da mistura de sebo bovino com óleo vegetal. Enciclopedia Biosfera. Centro Científico Conhecer - Goiânia, vol.7, N.12, pag. 26, 2011.
- MORETTO, E.; FETT, R. Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo, Varela, p. 144, 1998.
- MOSER, B. R. Influence of blending canola, palm, soybean, and sunflower oil methyl esters on fuel properties of biodiesel. United States Department of Agriculture. Agricultural Research Service. National Center For Agricultural. August 25, 2008.
- MOURA, K. R. M. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (dccr) e a avaliação da estabilidade térmica. 2008. Tese de doutorado apresentada à Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, Paraíba.
- MOURA, B. S. Transesterificação alcalina de óleos vegetais para produção de biodiesel avaliação técnica e econômica. 2010. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.
- MOURA, R. R.; CALLEGARO, F. J. P.; GRANJÃO, V. de F.; DIAS, A. N.; PRIMEL, E. G.; D'OCA, M. G. M. Produção de ésteres metílicos da mistura mamona:soja pro transesterificação-esterificação e determinação dos teores de glicerol e glicerídeos. Anais do 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleo, Gorduras e Biodiesel, v. 2, p. 1017-1018, 2012.
- NETO, P. R. C.; 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. Química Nova, v. 23, nº 4, p. 531-537, 2000.
- OLIVEIRA, D.; DI LUCCIO, M.; FACCIO, C.; ROSA, C. D.; BENDER, J. P.; LIPKE, N.; AMROGINSKI, C.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. Optimization of alkaline transesterification of soybean oil and castor oil for biodiesel production. Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 121-124, p. 553-559, 2005.
- OLIVEIRA, L. B. Potencial de aproveitamento energético de lixo e de biodiesel de insumos residuais no Brasil. 2004. Tese em Planejamento Energético – Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE. Rio de Janeiro.
- ORDÓÑEZ, J. A. Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos, v.1, Porto Alegre: ARTMED, 2005.
- OSAKI, M.; BATALHA M.; O. Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: realidade e desafio. In: XLV Congresso SOBER “Estrutura, Evolução e Dinâmica dos Sistemas Agroalimentares e Cadeias Agroindustriais”. Disponível em: <<http://ageconsearch.umn.edu/bitstream/108146/2/171.pdf>>. Acesso em 17 de setembro de 2011.
- PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: [S,n,]. 2003, 66 p. Disponível em: <<http://www.tecbio.com.br/artigos/Livro-Biodiesel.pdf>>. Acesso em: 10 de Janeiro de 2012.
- PEREIRA, C. S. S. Avaliação de diferentes tecnologias na extração do óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*). 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, Rio de Janeiro.
- PEREIRA, F. E. A Biodiesel produzido a partir do óleo de sementes de *Mabea fistulifera Mart.*. 2007. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade de Federal de Viçosa, Minas Gerais.

- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. Manual de engenharia química, 5<sup>a</sup> Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1986.
- PIGHINELLI, A. L. M. T. Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catálise básica. 2007. Dissertação de mestrado. Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, UNICAMP. Campinas, São Paulo.
- PONTE, F. A. F.; VASQUES, R. B.; ROCHA, N. C.; MALVEIRA, J. Q.; ALBUQUERQUE, M. C. G. Produção de biodiesel a partir de misturas de óleos vegetais. Anais do 5<sup>o</sup> Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 8<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleo, Gorduras e Biodiesel, v. 2, p. 929-930, 2012.
- QIU, F.; LI Y.; YANG, D.; LI, X.; SUN, P. Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, China, 2011.
- RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. Fuel, v. 84, p. 335–340, 2005.
- RITTNER, H. Óleo de mamona e derivados. São Paulo: H. Rittner. 1996. 559 p, 1996.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos. 1<sup>a</sup> Ed. Campinas: 2005.
- ROSA C. D. Produção enzimática de biodiesel em modo contínuo em meio pressurizado. 2009. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Santa Catarina.
- SAHOO, P. K.; DAS, L. M. Process optimization for biodiesel production from Jatropha, Karanja and Polanga oils. Fuel, v. 88, p. 1588-1594, 2009.
- SAIFUDDIN, N.; CHUA, K. H. Production of ethyl ester (biodiesel) from used frying oil: optimization of transesterification process using microwave irradiation. Malaysian Journal of Chemistry. 6(1), p. 77-82, 2004.
- SANSEVERINO, A. M. Micro-ondas em Síntese Orgânica. Química Nova. 25(4), p. 660-667, 2002.
- SARAMAGO, SF. P.; SILVA, N. P. Uma introdução ao estudo de superfícies de resposta. Revista Horizonte Científico. Ed n<sup>o</sup> 4. Universidade Federal de Uberlândia, 2005.
- SBRT - Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, Fabricação do biodiesel a partir de sebo. Resposta Técnica. 2006. Disponível: [www.sbirt.ibict.br](http://www.sbirt.ibict.br). Acessado em 20 de maio de 2012.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHEL, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. J. Bras. Chem. Soc., v. 9, n<sup>o</sup>. 1, p. 199-210, 1998.
- SILVA, C. L. M. Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol. 2005. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- SILVA, C. C. C. M.; RIBEIRO, N, F, P,; SOUZA, M, M, V, M,; ARANDA, D, A, G. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hidrotalcites as catalyst. Fuel Processing Technology, v. 91, p. 205-210, 2010.
- SILVA FILHO, A. A. Produção de biodiesel pela transesterificação alcalina homogênea do óleo de soja refinado com metanol com irradiação de microondas, 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro.
- STUERGA, D.; GAILLARD, P. Microwave heating as a new way to induce localized enhancements of reaction rate. Non-isothermal and heterogeneous kinetics. Tetrahedron. 52 (15), p. 5505-5510, 1996.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S, M,P,; MENEGHETTI, M, R,; WOLF, C, R. Transformação de triglicérides em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. Quim. Nova. 30, 667, 2007.

- SULISTYO, H.; RAHAYU, S. S.; WINOTO, G.; SUARDJAJA, I. M. Biodiesel production from high iodine number candlenut oil. *World Academy of Science. Engineering and Technology* 48, 2008.
- SUPPALAKPANYA, K.; RATANAWILAI, S. B.; TONGURAI, C. Production of ethyl ester from esterified crude pal oil by microwave with dry washing bleaching earth. *Applied Energy*, v. 87, p. 2356-2359, 2010.
- TANDY, D. C. Oilseed extraction. In: WAN. P. J. *Introduction to fats and oils technology*. Champaign. Illinois: American Oil Chemists' Society, 1991.
- VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 9:199, 1998.
- WYATT, V. T.; HESS M. A.; DUNN, R. O.; FOGLIA, T. A.; HAAS, M. J.; MARMER, W. N. Fuel Properties and Nitrogen Oxide Emission Levels of Biodiesel Produced from Animal Fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 82: 585, 2005.
- ZAHER, F. A.; MEGAHED, O. A.; EL KINAWY, O. S. Utilization of used frying oil as diesel engine fuel. *Energy Sources*, v. 25, p. 819-826, 2003.
- ZHANG, Y.; DIBE, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*. 89:1-16, 2003.

#### Sites

[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)  
[www.ciflorestas.com.br/texto.php?p=macauba](http://www.ciflorestas.com.br/texto.php?p=macauba)  
[www.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br)  
[www.rondoniaovivo.com](http://www.rondoniaovivo.com)  
[www.sementesagroboi.com.br](http://www.sementesagroboi.com.br)  
[www.ciflorestas.com.br/texto](http://www.ciflorestas.com.br/texto)  
<http://sbrt.ibict.br/>  
<http://www.abnt.org.br/>

## 7 ANEXO I

### 7.1 Espectros de absorção no infravermelho

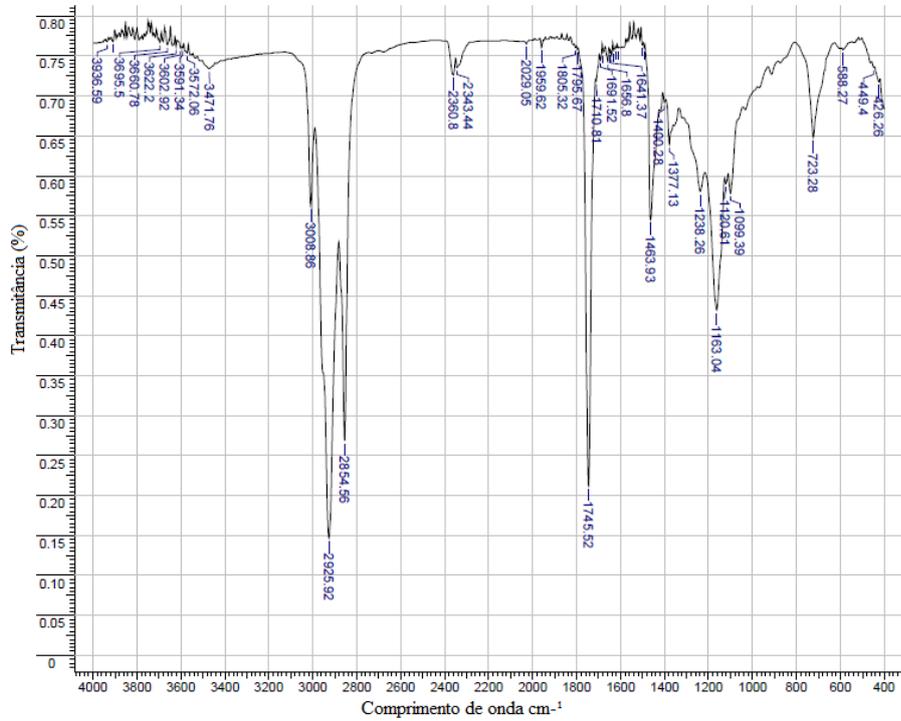


Figura A1 - Espectro de absorção no infravermelho do óleo de fritura.

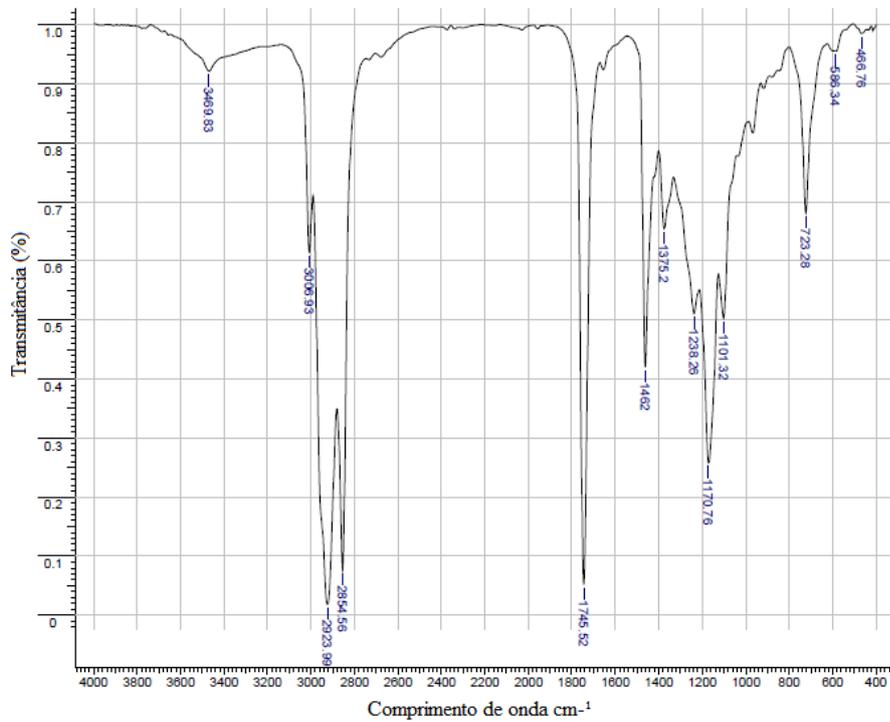


Figura A2 - Espectro de absorção no infravermelho do sebo bovino.

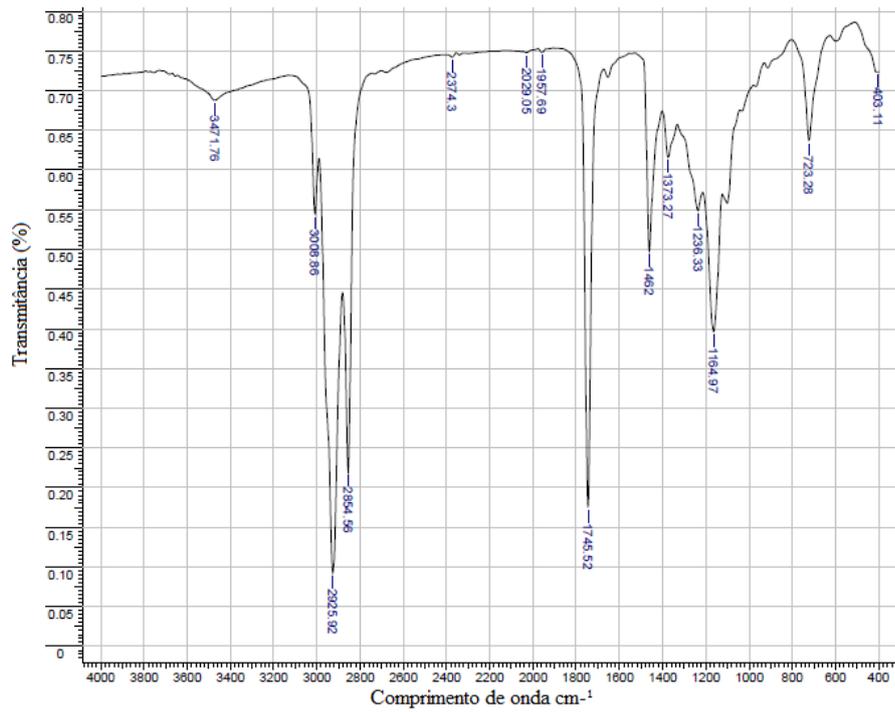


Figura A3 - Espectro de absorção no infravermelho da mistura 30/70 fritura/sebo.

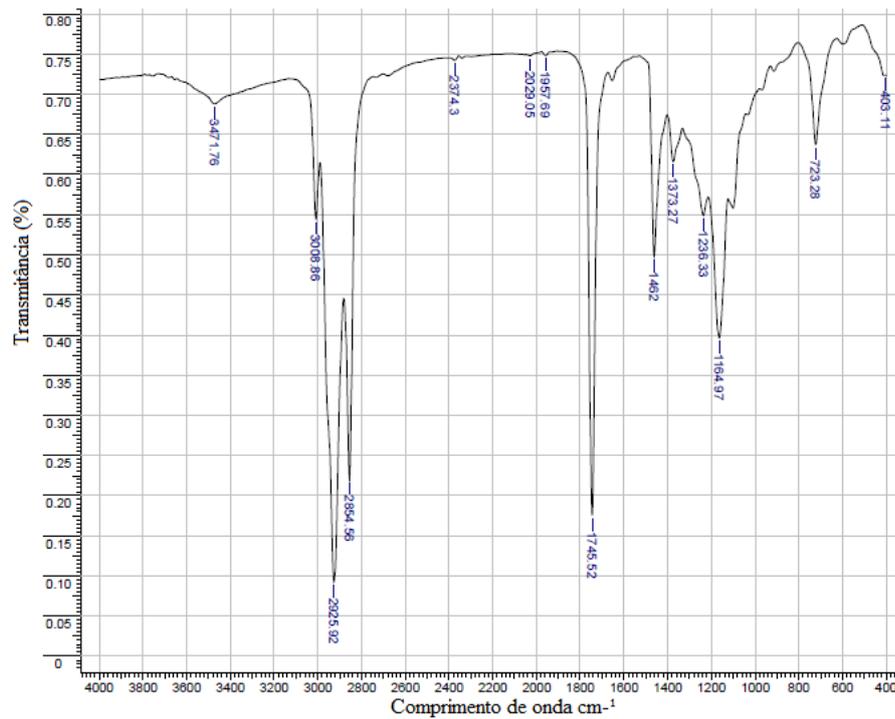


Figura A4 - Espectro de absorção no infravermelho da mistura 50/50 fritura/sebo.

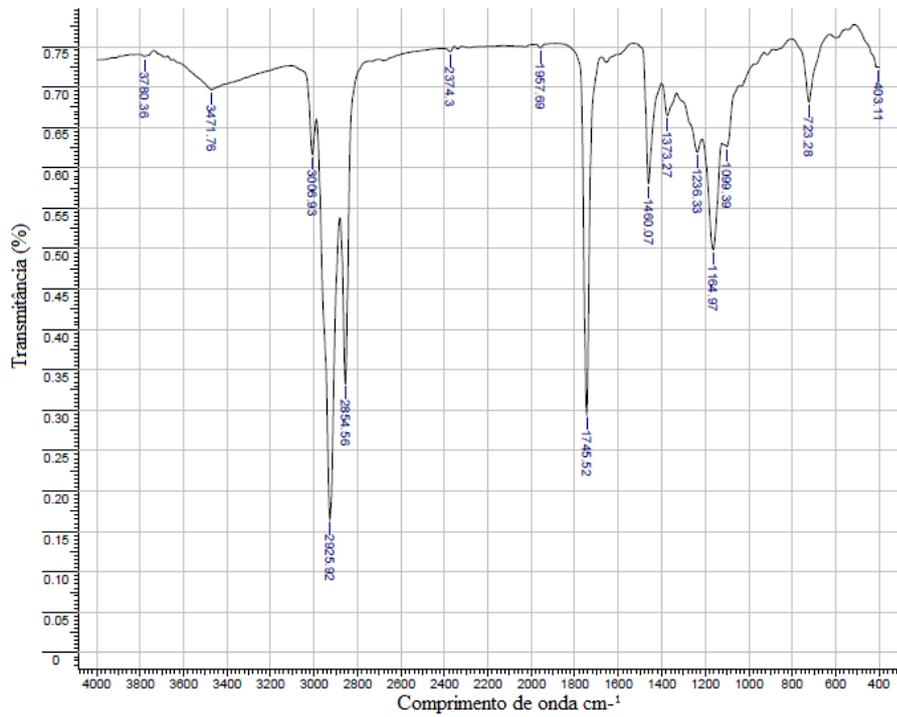


Figura A5 - Espectro de absorção no infravermelho da mistura 70/30 fritura/sebo.

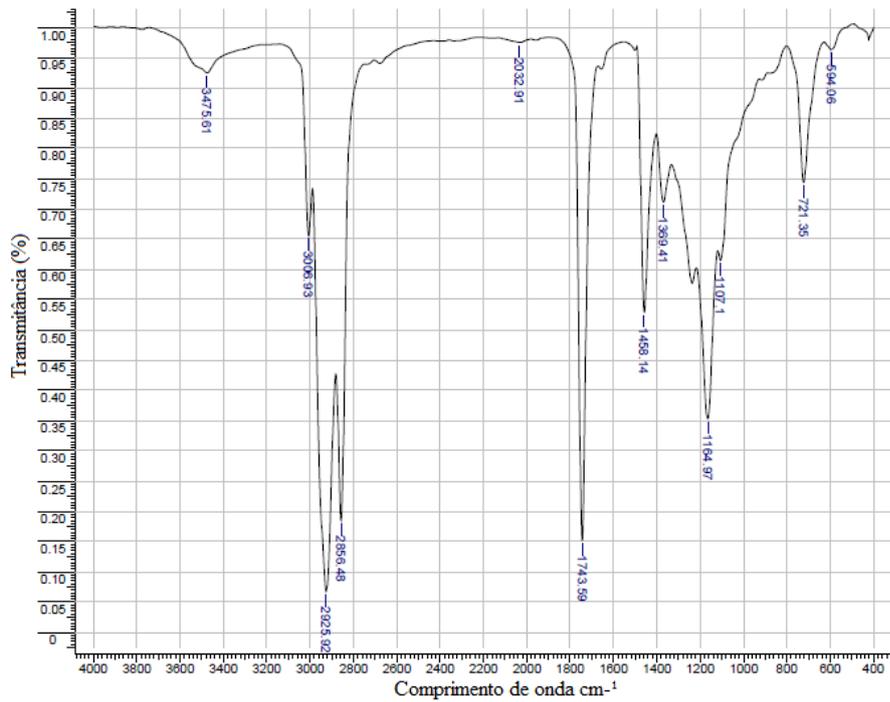


Figura A6 - Espectro de absorção no infravermelho do óleo de pinhão manso.

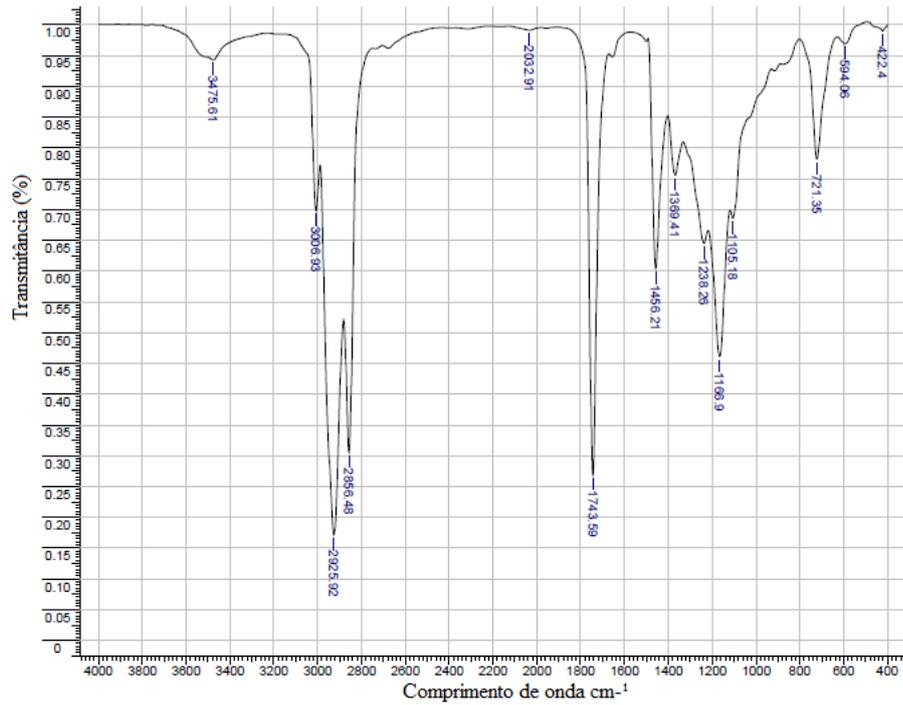


Figura A7 - Espectro de absorção no infravermelho da mistura 30/70 fritura/pinhão manso.

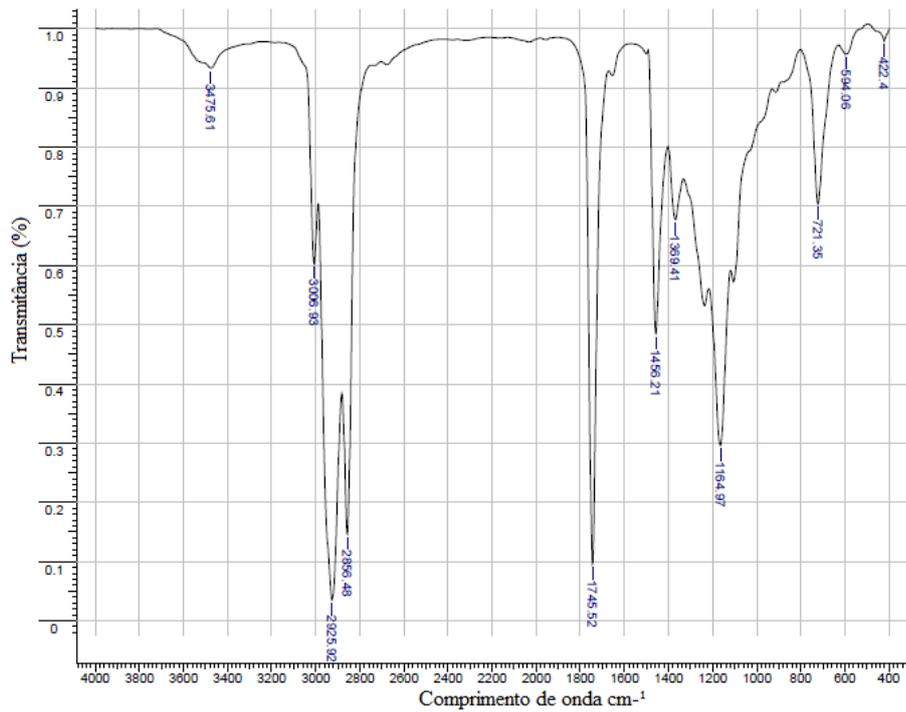


Figura A8 - Espectro de absorção no infravermelho da mistura 50/50 fritura/pinhão manso.

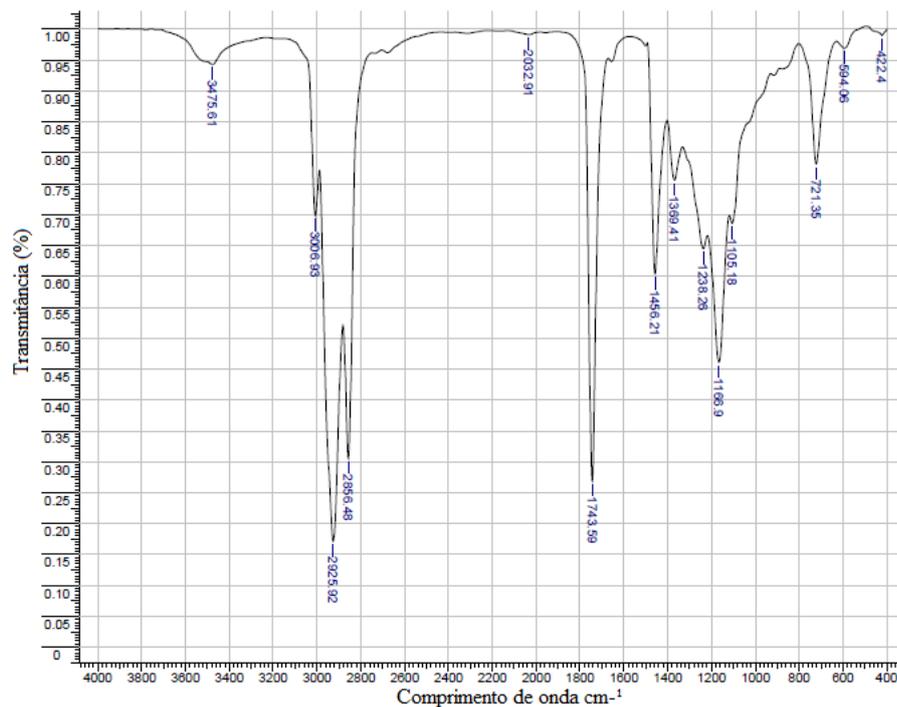


Figura A9 - Espectro de absorção no infravermelho da mistura 30/70 fritura/pinhão manso.

## 8 ANEXO II

### 8.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- $^1\text{H}$ )

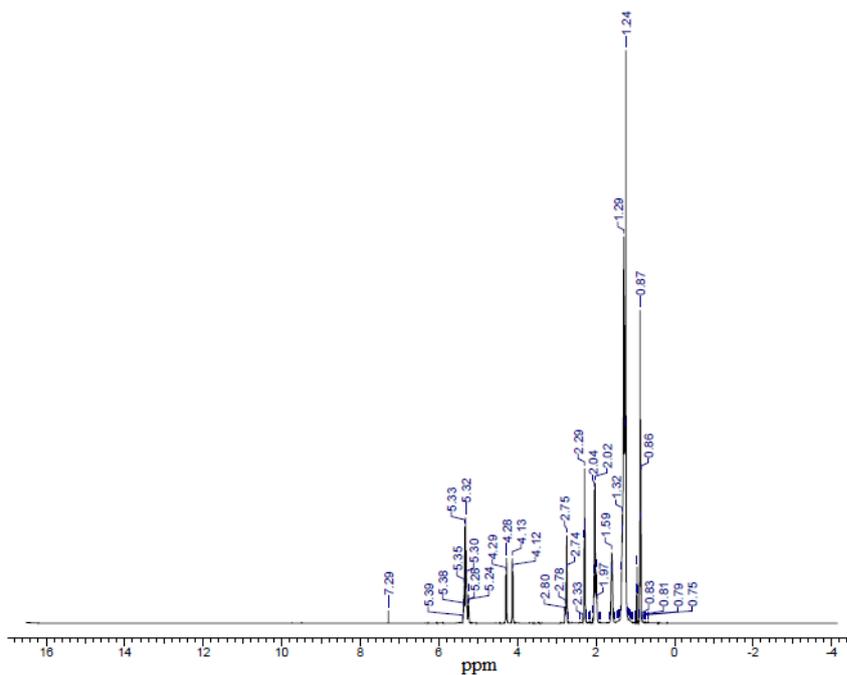


Figura B1 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de fritura.

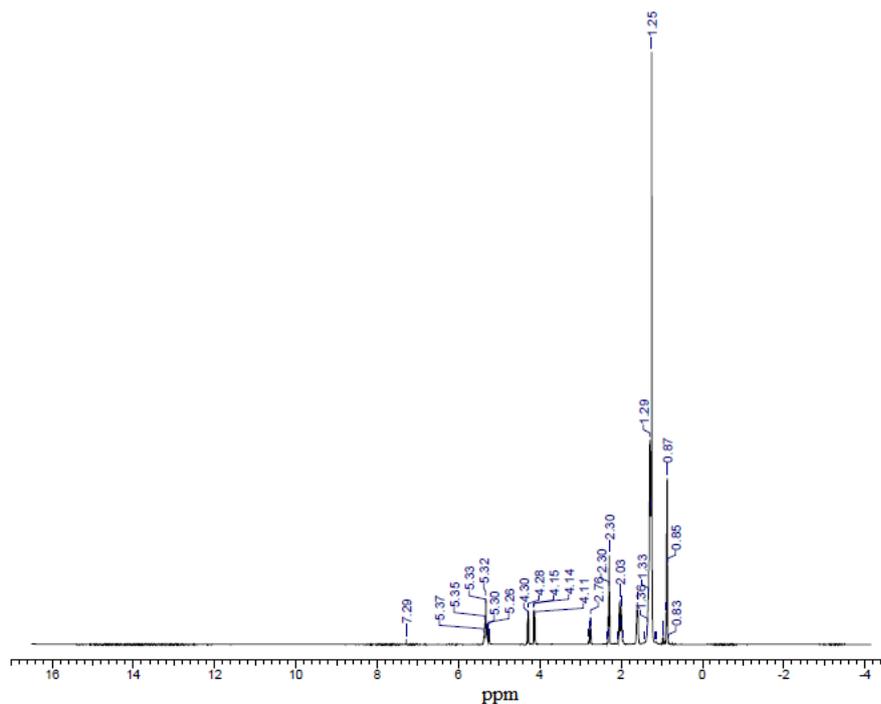


Figura B2 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do sebo bovino.

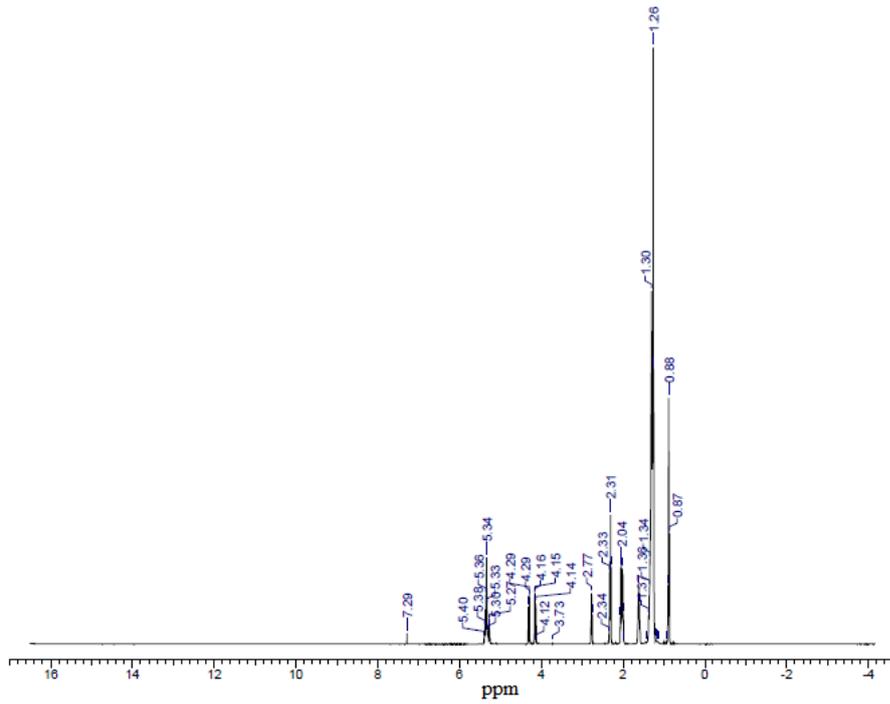


Figura B3 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da mistura 70/30 de fritura/sebo.

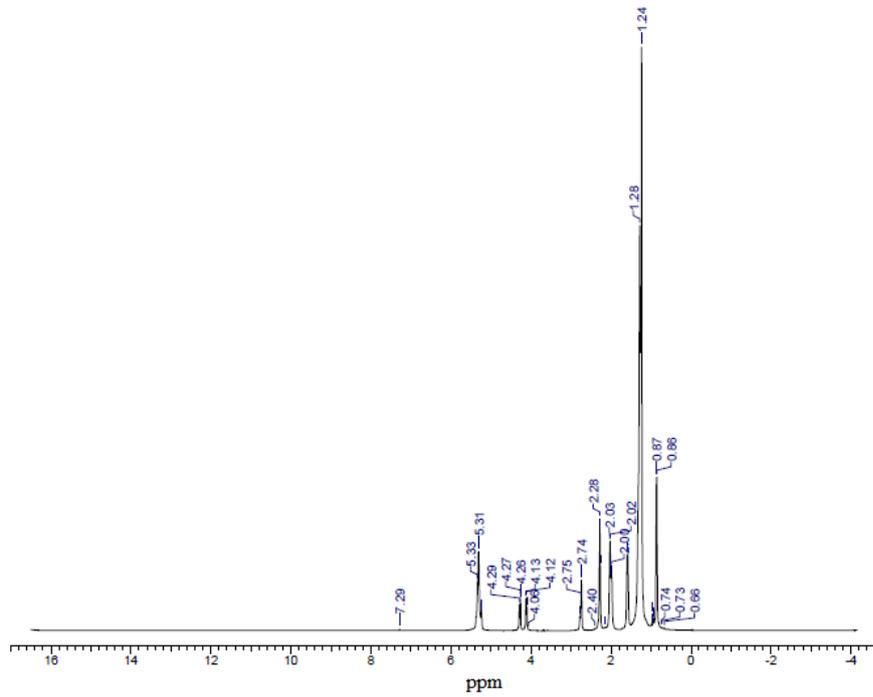


Figura B4 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da mistura de 50/50 fritura/sebo.

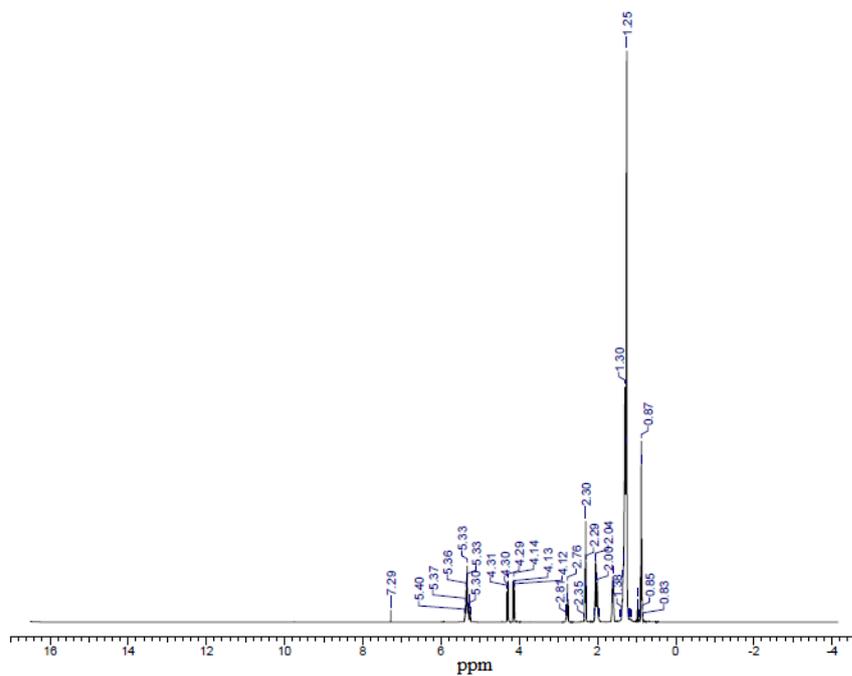


Figura B5 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da mistura 30/70 de fritura/sebo.

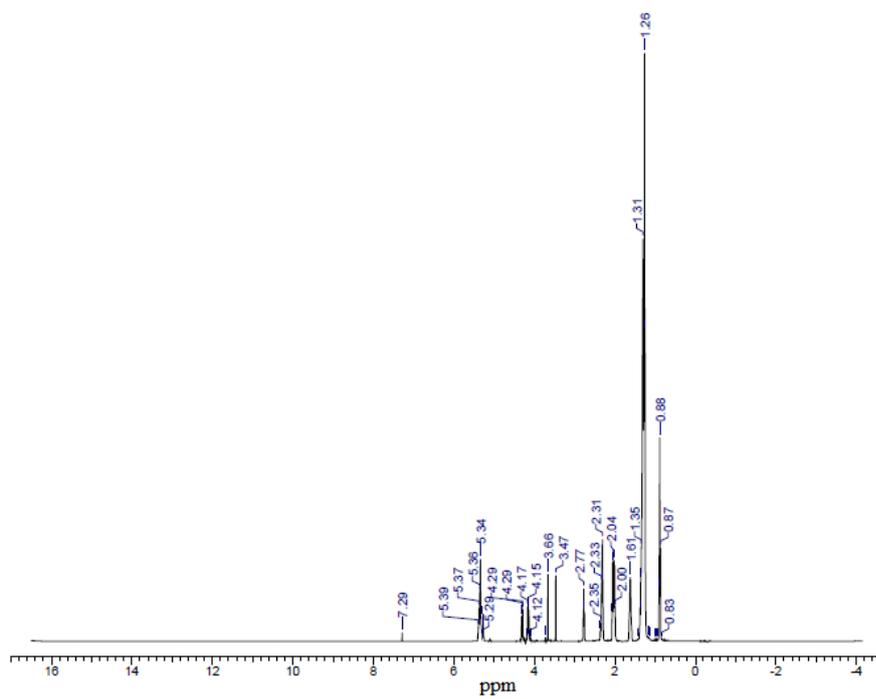


Figura B6 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de pinhão manso.

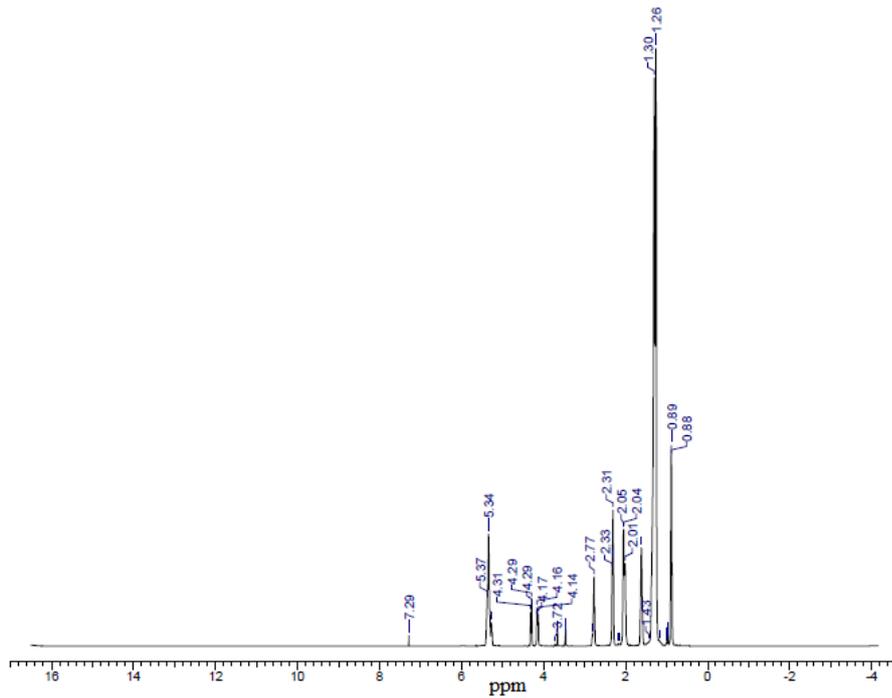


Figura B7 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da mistura 70/30 de fritura/pinhão manso.

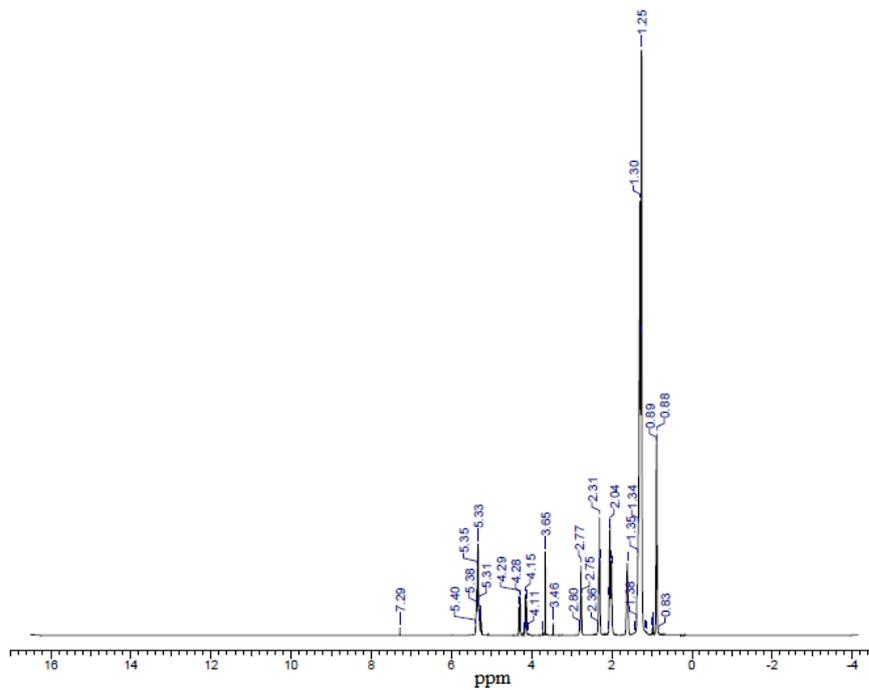


Figura B8 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da mistura 50/50 de fritura/pinhão manso.

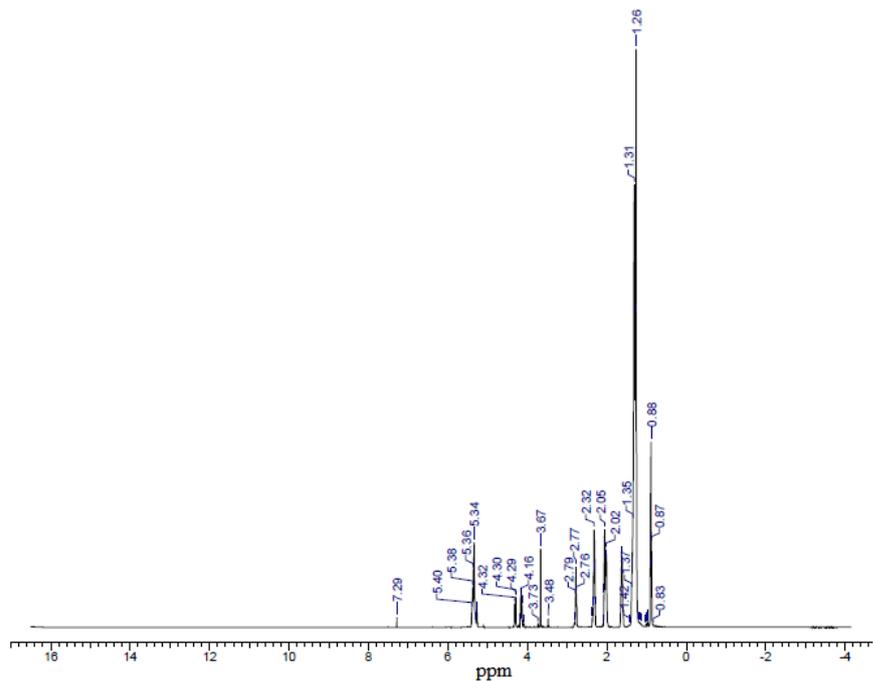


Figura B9 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da mistura 30/70 de fritura/pinhão manso.