



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JULIANE RESGES ORIVES

**OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO VEGETAL
E GORDURA ANIMAL:
OTIMIZAÇÃO MULTIRRESPOSTA UTILIZANDO
DELINEAMENTO DE MISTURAS SIMPLEX-CENTROIDE**

JULIANE RESGES ORIVES

**OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO VEGETAL
E GORDURA ANIMAL:
OTIMIZAÇÃO MULTIRRESPOSTA UTILIZANDO
DELINEAMENTO DE MISTURAS SIMPLEX-CENTROIDE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Estadual de Londrina como Requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Dionisio Borsato

Londrina
2014

**Catlogação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

O69o Orives, Juliane Resges.
Obtenção de biodiesel a partir de óleo vegetal e gordura animal :
otimização multirresposta utilizando delineamento de misturas
simplex-centroide / Juliane Resges Orives. – Londrina, 2014.
56 f. : il.

Orientador: Dionísio Borsato.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de
Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em
Química, 2014.
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica – Teses. 2. Biodiesel – Teses. 3.
Biocombustíveis – Teses. 4. Óleos vegetais como combustível –
Teses. 5. Mistura (Química) – Teses. I. Borsato, Dionísio. II.
Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas.
Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 546

JULIANE RESGES ORIVES

**OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO VEGETAL E
GORDURA ANIMAL: OTIMIZAÇÃO MULTIRRESPOSTA UTILIZANDO
DELINEAMENTO DE MISTURAS SIMPLEX-CENTROIDE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Estadual de Londrina como Requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Dionisio Borsato
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues
UNICENTRO – Guarapuava – PR

Prof a. Dr a. Ieda Spacino Scarminio
UEL – Londrina – PR

Londrina, 25 de fevereiro de 2014.

Dedico este trabalho à minha família, ao meu orientador e ao Diego meu companheiro de pesquisa.

AGRADECIMENTOS

A meus pais por todo o apoio que me deram, por terem vibrado a cada conquista e por todo o carinho, amor e dedicação, meu eterno agradecimento eu amo vocês.

A meus avós seu Jair e dona Cida que sempre me apoiaram e incentivaram, vibraram minhas vitórias, vocês são mais que avós são meus amigos, segunda mãe e segundo pai, muito obrigada!

Ao meu orientador Dionísio Borsato, que além de ser um excelente professor é antes de tudo amigo, nunca vou poder agradecer o suficiente tudo o que eu aprendi com o senhor, do seu lado eu aprendi o que significa orientar alguém, obrigada pelas broncas necessárias ao meu crescimento e aos elogios, por exaltar nossas evoluções fazendo sempre com que queiramos ser melhores no que fazemos. Obrigada pelo carinho e paciência e por essa relação de amizade que construímos nesses 5 anos, obrigada por tudo chefe!

Agradeço a minha irmã pelo companheirismo, por torcer pelo meu sucesso, a minha tia Denise por todo apoio e conversas, a tia Toninha pelo incentivo e carinho, aos meus amados primos Ulisses e Isadora pela companhia e amor.

Aos amigos conquistados durante o curso (Jaqueline, Rodolfo, Karina, Karime, Ronaldo, Matheus, Fabiano, Jhonatan, Felipe, Francimeire, Talita e Eduardo) pela amizade, pelo carinho, pelo incentivo, por todos os momentos maravilhosos de descontração e companheirismo no bar, vou levá-los sempre em meu coração.

Aos meus queridos amigos de turma (Hágata, Víncius, Mariana, João e Lucas) pelo companheirismo nas horas de estudo intermináveis na biblioteca, por sempre estarem dispostos a compartilhar o conhecimento. Em especial agradeço a Hágata por ser essa grande amiga, alguém que quero levar por toda a vida, nossa dupla sempre funcionou bem, quantas noites em claro, amiga sem você o mestrado com certeza teria sido muito mais difícil, continue com esse coração enorme que você tem, amo você obrigada por estar sempre a meu lado.

Aos companheiros de laboratório pelos momentos de descontração, ao Cezar e Tavares pela ajuda com os experimentos e principalmente ao Diego que se tornou um grande amigo ao longo do desenvolvimento deste trabalho, que deu

origem a duas dissertações de mestrado a minha como sendo a primeira parte do trabalho e a do Diego onde ele estudou a cinética da reação de oxidação do B100 obtido em meu trabalho, nos divertimos muito durante a execução deste trabalho e aprendemos muito juntos, sempre trocando informações, todas as etapas dos dois trabalhos foram realizadas por nós dois, te desejo muito sucesso meu amigo, e tenho certeza que você vai ter pois é um pesquisador cheio de vontade e interesse. A dona Ivanira pelos conselhos e paciência e ao professor Galão por toda ajuda e disposição.

Por fim, gostaria de agradecer a todos que contribuíram direta ou indiretamente para que esse trabalho fosse realizado.

*Milagres acontecem quando
a gente vai à luta.*

(O teatro Mágico)

ORIVES, Juliane Resges. **Obtenção de biodiesel a partir de óleo vegetal e gordura animal: otimização multirresposta utilizando delineamento de misturas simplex-centroide**. 56 f. Dissertação de Mestrado em Química - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

RESUMO

A qualidade do biodiesel é um fator determinante para sua comercialização e parâmetros como Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF) e Período de Indução (PI), que determinam sua operabilidade no motor em dias frios e tempo de estocagem, respectivamente, são importantes para a caracterização do produto final. Um biodiesel B100 foi formulado através de uma otimização multirresposta, onde o PEFF e o custo foram minimizados e PI e rendimento maximizados, por meio do delineamento simplex-centroide utilizando uma mistura de óleo de soja, sebo bovino e gordura de ave. A formulação ótima obtida indicou 50% de óleo de soja, 20% de sebo bovino e 30% de gordura de ave, com valores de PEFF de 1,92°C, custo de matéria prima de U\$903,87 ton⁻¹, PI de 8,28 h e rendimento de 95,68%. A validação foi realizada em triplicata e o teste *t* mostrou que não houve diferença entre os valores estimados e a média dos resultados obtidos experimentalmente, para nenhuma das variáveis dependentes, mostrando que a otimização conjunta é uma ferramenta eficiente na obtenção de um biodiesel que atenda às normas especificadas no que diz respeito ao PEFF e PI com maior rendimento e menor custo.

Palavras Chave: Óleo de soja. Sebo bovino. Gordura de ave. Período de Indução. Ponto de entupimento de filtro a frio.

ORIVES, Juliane Resges. **Obtaining biodiesel from vegetable oil and animal fat: multiresponse optimisation using simplex-centroid mixture design**. 56 p. Dissertação de Mestrado em Química - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

ABSTRACT

The quality of biodiesel is a determining factor in its commercialisation, and parameters such as the Cold Filter Plugging Point (CFPP) and Induction Period (IP) determine its operability in engines on cold days and storage time, respectively. These factors are important in characterization of the final product. A B100 biodiesel formulation was developed using a multiresponse optimisation, for which the CFPP and cost were minimized, and the IP and yield were maximized. The experiments were carried out according to a simplex-centroid mixture design using soybean oil, beef tallow, and poultry fat. The optimum formulation consisted of 50% soybean oil, 20% beef tallow, and 30% poultry fat and had CFPP values of 1.92 °C, raw material costs of US\$ 903.87 ton⁻¹, an IP of 8.28 h, and a yield of 95.68%. Validation was performed in triplicate and the t-test indicated that there were no difference between the estimated and experimental values for none of the dependent variables, thus indicating efficiency of the joint optimization in the biodiesel production process that met the criteria for CFPP and IP, as well as high yield and low cost.

Key words: Soybean oil. Beef tallow. Poultry fat. Induction period. Cold filter plugging point.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Reação de transesterificação.....	17
Figura 2 –	Delineamento simplex centróide para óleo de soja, sebo bovino e gordura de ave.....	26
Figura 3 –	Esquema de extração do sebo bovino em estufa.....	27
Figura 4 –	Amostras de biodiesel obtidas para cada ponto do delineamento e duas repetições do ponto central.....	28
Figura 5 –	Esquema básico de funcionamento do Rancimat para o teste de oxidação acelerada.....	29
Figura 6 –	Gráfico de Pareto ilustrando os termos significativos da Equação (3).....	35
Figura 7 –	Valores previstos versus valores observados para a variável rendimento da reação.....	36
Figura 8 –	Região de combinação entre as variáveis para o rendimento da reação (Y1).....	36
Figura 9 –	Gráfico de Pareto ilustrando os termos significativos da Equação (4).....	37
Figura 10 –	Valores previstos versus valores observados para a variável Período de Indução.....	38
Figura 11 –	Região de combinação entre as variáveis para o Período de Indução (Y2).....	39
Figura 12 –	Gráfico de Pareto ilustrando os termos significativos da Equação (5).....	40
Figura 13 –	Valores previstos versus valores observados para o Ponto de Entupimento de Filtro a Frio.....	41
Figura 14 –	Região de combinação entre as variáveis para o Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (Y3).....	41
Figura 15 –	Gráfico de Pareto ilustrando os termos significativos da Equação (6).....	42
Figura 16 –	Valores previstos versus valores observados para variável custo de matéria prima.....	43
Figura 17 –	Região de combinação entre as variáveis para o custo de matéria prima por tonelada (Y4).....	44

Figura 18 – Otimização multirresposta para as variáveis: rendimento, custo, Período de Indução e Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	45
Figura 19 – Perfil cromatográfico do biodiesel obtido utilizando a otimização multirresposta	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Índice de acidez das misturas de matéria prima utilizadas no delineamento experimental.....	31
Tabela 2 – Delineamento experimental de misturas e suas repostas obtidas para as variáveis dependentes.....	32
Tabela 3 – Análise de variância para a resposta rendimento da reação (Y1)	35
Tabela 4 – Análise de variância para a resposta PI (Y2).....	38
Tabela 5 – Análise de variância para a resposta PEFF (Y3).....	40
Tabela 6 – Formulações ótimas para cada variável dependente	44
Tabela 7 – Parâmetros de conformidade do biodiesel utilizado	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIE	Agência Internacional de Energia
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
EN	European Standard
G.L	Graus de Liberdade
IA	Índice de Acidez
MME	Ministério de Minas e Energia
NBR	Associação Brasileira de Normas Técnicas
p	p-valor
PEFF	Ponto de Entupimento de filtro a Frio
PI	Período De Indução
Q.M	Quadrado Médio
S.Q	Soma dos Quadrados

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	MATERIAIS E MÉTODOS	26
2.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	26
2.2	MODELO MATEMÁTICO	26
2.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	27
2.4	BIODIESEL	27
2.5	RENDIMENTO	28
2.6	ESTABILIDADE Á OXIDAÇÃO.....	29
2.7	PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO.....	29
2.8	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....	30
2.9	ANÁLISE DE CONFORMIDADE.....	30
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
3.1	MATÉRIA PRIMA	31
3.2	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA O RENDIMENTO, CUSTO, PERIODO DE INDUÇÃO E PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO	32
3.3	AJUSTE DO MODELO, ANÁLISE DA VARIÂNCIA E OTIMIZAÇÃO	34
3.4	OTIMIZAÇÃO MULTIRRESPOSTA E VALIDAÇÃO	44
	CONCLUSÃO	49
	REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

O uso do óleo diesel corresponde a 16,8% da matriz energética no Brasil, sendo o combustível que apresenta maior demanda mundial, este é usado principalmente no transporte doméstico e industrial (BRASIL: MME, 2010; CARVALHO et al., 2003). Em motores do ciclo diesel o combustível é vaporizado e misturado com o ar, e então é queimado pela ação da compressão exercida pelo pistão na câmara de combustão, enquanto que, em motores de ciclo Otto que utilizam como combustível gasolina ou álcool é necessário à produção de uma faísca elétrica para iniciar sua combustão após a compressão (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008).

Segundo LÔBO, FERREIRA e CRUZ (2009) as máquinas a diesel comparadas às demais de combustão interna são as que obtêm maiores rendimentos, concordando com OLIVEIRA, SUAREZ e SANTOS (2008) que dizem que o óleo a diesel tem alta eficiência, durabilidade e flexibilidade, e sendo assim uma maior potência é alcançada possibilitando a realização de trabalhos que necessitam de maior força de tração.

O óleo diesel pode ser classificado como uma mistura complexa constituída basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos, provenientes das frações de destilação do petróleo situadas entre 30°C e 450°C. Os hidrocarbonetos desta mistura são constituídos por moléculas de 9 a 40 átomos de carbono e por substâncias que têm em suas fórmulas enxofre, nitrogênio, oxigênio, entre outros (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 2009).

A projeção da Agência Internacional de Energia (AIE) diz que até 2030 o petróleo e demais combustíveis fósseis representarão ainda 80% da matriz energética mundial e que nos próximos 25 anos haverá aumento próximo de 50% no consumo de petróleo e na emissão de CO₂ (BRASIL: MME, 2011).

As pesquisas sobre energias renováveis tem se tornado cada vez mais atrativas devido à provável escassez dos combustíveis fósseis, aliada ainda a elevada emissão de poluentes associada ao seu uso (CARVALHO et al., 2003).

Durante muitos anos o preço dos combustíveis provenientes do petróleo e sua disponibilidade não favoreceram a pesquisa de fontes alternativas de combustíveis renováveis para a substituição do diesel (CHEN; LEE; CRAPO, 1993). Mas a situação vem mudando, pois é previsto que antes do esgotamento das

reservas o preço do petróleo ficará tão elevado que sua utilização como combustível não seria mais interessante, necessitando-se de recursos energéticos alternativos que permitam a substituição do petróleo (RATHAMANN et. al., 2005).

Além de todos esses fatores já citados a favor de uma busca por novos recursos naturais, sabe-se que os combustíveis derivados de petróleo liberam enxofre, substância associada ao fenômeno da chuva ácida e gás carbônico, principal causador do efeito estufa. Essas contribuições negativas alavancaram a busca por fontes de energias limpas e renováveis e o estudo de biocombustíveis tem se apresentado como uma alternativa viável para a atenuação destes problemas (KNOTHE, 2007).

O Brasil apresenta uma matriz energética que se destaca pela participação de energia renovável podendo chegar a cerca de 40% sendo, sem dúvida, uma das mais elevadas visto que a média mundial é de 13,3% de acordo com a Agência Internacional de Energia (AIE) (BRASIL: MME, 2011). O Brasil é considerado um paraíso para a produção de biomassa para fins alimentares, químicos e energéticos pela sua extensão territorial, associada às excelentes condições climáticas (HOLANDA, 2004).

A substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão pode ser feita pelo biodiesel, que se classifica como uma energia renovável moderna secundária, e é segundo definição dada pela *National Biodiesel Board* dos Estados Unidos, o derivado mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal (FERREIRA et al., 2008). Definição semelhante á dada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP) a qual diz que o biodiesel é um “combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais” (BRASIL, 2008).

A produção do biodiesel tem como principal objetivo a substituição gradual do óleo diesel, pois atualmente é utilizada uma mistura entre os dois componentes de 5% do biocombustível e 95 % de óleo diesel, o que vem incentivando a pesquisa e sua produção, pois se trata de um combustível com propriedades físicas semelhantes ao diesel de petróleo, podendo ser utilizado puro ou em diferentes proporções com o diesel sem nenhuma modificação mecânica nos motores e nas infraestruturas de armazenamento sendo capaz de substituir parcial

ou totalmente o diesel fóssil (ARICETTI; TUBINO, 2012; KARAVALAKIS; STOURNAS; KARONIS, 2010; ALMEIDA et al., 2011; ABBASZAADEH et al, 2012).

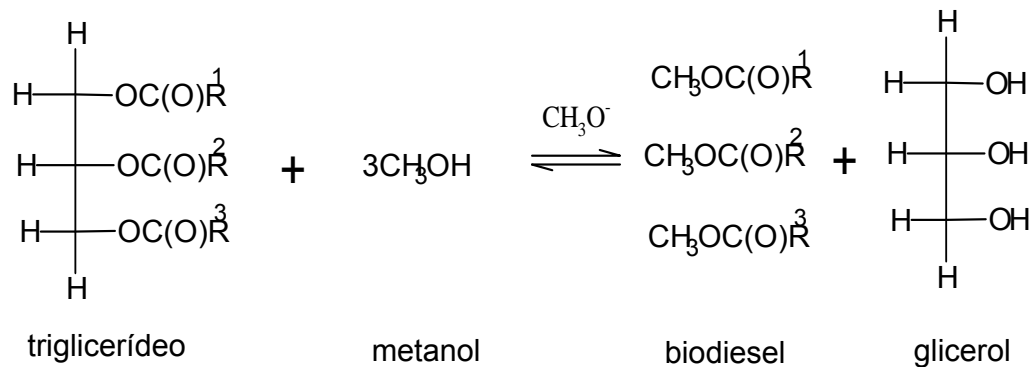
O biodiesel possui algumas características que representam vantagens sobre os combustíveis derivados do petróleo como alto número de cetano, maior ponto de fulgor, propriedade que lhe confere manuseio e armazenamento mais seguros, apresenta excelente lubricidade, além disso, é biodegradável e proveniente de fontes renováveis (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005; KNOTHE et al., 2006).

A verdadeira força motriz para a produção e consumo dos combustíveis limpos oriundos da biomassa, especialmente o biodiesel, se justifica principalmente por razões ambientais (HOLANDA, 2004). A produção de biodiesel traz também vantagens econômicas, pois estimula a produção e o cultivo de matérias-primas contribuindo para a criação de novos empregos na agricultura familiar (FERRARI; SOUZA, 2009; PINZI et al., 2011).

Apesar do promissor futuro do biodiesel, existem alguns obstáculos para sua comercialização como o preço da matéria-prima e os custos operacionais, além dos entraves tecnológicos que tem que ser vencidos, que vão desde a necessidade de encontrar uma matéria-prima, para extração do óleo, que seja viável econômica e tecnologicamente até a preocupação com a caracterização do produto final (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005; ARAUJO et al., 2011).

O biodiesel pode ser obtido a partir do craqueamento térmico, micro emulsificação ou por reações de transesterificações dos óleos vegetais e gorduras animais (DANTAS; SILVA; NETO, 2001; FUKUDA; KONDO; NODA, 2001). A transesterificação é atualmente o processo industrialmente mais viável e consiste na reação entre óleos vegetais e/ou gorduras animais, obtidos de diversas fontes, na presença de um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, com um catalisador, normalmente uma base forte, como hidróxido de sódio ou de potássio no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos com formação de glicerol como subproduto (MEHER et al., 2006; GERPEN, 2005; KNOTHE, 2005; LÔBO; FERREIRA; CRUZ 2009).

Figura 1 – Reação de transesterificação.



Fonte: FUKUDA; KONDO; NODA (2001).

Dentre os alcoóis empregados na transesterificação de óleos e gorduras, os mais utilizados são o metanol e o etanol. O metanol é mais amplamente empregado na produção de biodiesel e, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Comparando as duas rotas com relação ao rendimento, a rota etílica leva desvantagem devido ao etanol ser um agente solubilizante, entre o biodiesel e a glicerina, mais forte que o metanol desfavorecendo a reação direta de transesterificação (HOLANDA, 2004).

No Brasil a primeira patente utilizando catalisadores básicos ou ácidos, foi depositada em 1980 (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009). Catalisadores básicos são mais fáceis de manipular por encontrarem-se na forma de pastilhas, sendo também considerados homogêneos devido a sua solubilidade nos alcoóis (ARZAMENDI et al., 2008). A transesterificação ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos (FREEDMAN; BUTTERFIELD; PRYDE, 1986).

A produção do biodiesel gera para cada 90 m³ de biocombustível produzido por transesterificação, aproximadamente, 10 m³ de coproduto a chamada glicerina loira, onde a fase glicerínica sofre um tratamento ácido para neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos eventualmente formados no processo (MOTA; SILVA, GONÇALVES; 2009; BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011). Em geral, esta glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos. A glicerina purificada tem grande aplicação na indústria cosmética, higiene pessoal, fumo e medicamentos, e pode ser transformado em éteres, acetais

e ésteres com grandes aplicações sobretudo para o setor de combustíveis (MOTA; SILVA, GONÇALVES; 2009; BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

A ANP denominada Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis assumiu as atribuições de especificar e fiscalizar a qualidade dos biocombustíveis e garantir o abastecimento do mercado, em defesa do interesse dos consumidores a partir de 2005 quando a Lei nº 11.097 introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira (BRASIL, 2005).

Segundo LOBO e FERREIRA (2009) padrões de qualidade fixando teores limites dos contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção ou formados durante a estocagem devem ser monitorados, para que não prejudiquem a segurança no transporte e o desempenho e a integridade do motor.

Dependendo da eficiência do processo de produção do biodiesel podem estar presentes em maior ou menor quantidade: glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual resíduos de catalisadores e água. A absorção de umidade e os processos de degradação oxidativa durante o armazenamento do biodiesel contribuem para a presença de água, peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular (LOBO e FERREIRA 2009).

Ao contrário dos combustíveis fósseis que são relativamente inertes e mantêm as suas características essenciais pouco alteradas em longo prazo de estocagem, o biodiesel apresenta como desvantagens carências nas propriedades de fluxo a frio, e é mais suscetível à oxidação, pois possui em sua estrutura química elevada quantidade de ácidos graxos insaturados, principalmente os ácidos oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3), que são altamente propensos à degradação oxidativa e térmica (BORSATO et al., 2010; BORSATO et al., 2012; FERRARI; SOUZA, 2009; SANTOS et al., 2012).

A proporção relativa de diferentes ácidos graxos determina as propriedades do óleo permitindo prever as propriedades do biodiesel (FELIZARDO, 2006). Cadeias saturadas são mais difíceis de oxidar e têm número de cetano mais alto que as insaturadas. Um baixo número de cetano causa dificuldade de partida e deficiência no desempenho do motor, porém têm ponto de cristalização mais alto, a viscosidade e o ponto de fusão também são afetadas pela estrutura química (CANAKCI; GERPEN, 2001; BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 2009).

A viabilidade econômica do biodiesel é freada pelos altos preços das matérias-primas oleaginosas em maior extensão do que por limitações tecnológicas

ou do processamento (HASS et al., 2006). Há, portanto, segundo DABDOUB e BRONZEL (2009) uma necessidade de pesquisa e desenvolvimento no campo acadêmico e industrial na busca pelo recurso natural mais abundante e que melhor se adeque à produção de biodiesel, essa busca é dificultada pelo fato de que muitos óleos e gorduras, tem como resultado de sua transesterificação produtos que não se enquadram nas especificações de qualidade exigidas para sua comercialização como combustível.

O método de produção deve ser eficiente e as matérias primas de boa qualidade. O uso de biodiesel de qualidade inferior em motores pode provocar danos em bombas e em todo o sistema que entra em contato com o combustível (PAULA et al., 2011).

O teor de ácidos graxos livres influencia na transesterificação dos triglicerídeos, um alto índice de acidez no óleo poderá levar a formação de sabão, e a separação dos produtos será mais difícil, além de um rendimento mais baixo (BERCHMANS; HIRATA, 2008).

Se o óleo ou gordura escolhido tiver um alto teor de ácidos graxos livres recomenda-se a utilização de catalisadores ácidos, que têm cinética mais lenta, já que com o uso de catalisadores básicos haveria desperdício devido à reação de neutralização (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008)

Os processos para a produção de biodiesel e as matérias primas utilizadas dependem da região considerada, devendo ser levado em conta às possibilidades de geração de emprego, as diversidades sociais, econômicas e ambientais, que geram distintas motivações regionais para a sua produção e consumo (BALAT, 2011).

O biodiesel pode ser produzido a partir de várias oleaginosas destacam-se como principais fontes o dendê, o babaçu, a soja, o coco, o girassol, a colza e a mamona. É possível fazer misturas dos ésteres de várias origens na obtenção do biodiesel (COSTA; OLIVEIRA, 2006).

Segundo o Ministério de Minas e Energia (2013) em 2012 a produção de biodiesel utilizou 69,9% de óleo de soja seguido do sebo bovino com a participação de 14,7%. Devido à magnitude do cultivo de soja em solo brasileiro, é relativamente fácil reconhecer que é a principal matéria prima para a produção do biodiesel (DOMINGOS, et al., 2007). O óleo de soja apresenta uma significativa quantidade de ácidos graxos com alto grau de insaturação, que facilitam a oxidação

do biocombustível, alterando a qualidade do biodiesel e suas misturas, dificultando o armazenamento do mesmo, bem como a degradação das propriedades dos combustíveis tais como viscosidade cinemática e índice de acidez (KNOTHE, 2007).

Deve também ser levado em consideração o fato de que o uso de óleos vegetais como o de soja, devido à alta demanda exigida pela indústria de biodiesel, pode prejudicar os setores alimentícios, além disso, o uso de óleos refinados torna o produto final economicamente inviável, por agregar a ele o valor do refino do óleo (VÖLZ et AL, 2008). O maior obstáculo na comercialização do biodiesel são os altos custos das oleaginosas em maior extensão do que por limitações tecnológicas ou de processamento, tendo em vista à competição que o mercado externo da soja exerce sobre o preço do grão (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

Por este motivo diversas matérias primas incluindo qualquer óleo vegetal disponível, óleos de frituras usados, gorduras animais como sebo bovino, banha de porco, gordura de frango entre outras vem sendo bastante estudadas (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

A alta disponibilidade no mercado e baixo preço vêm chamando a atenção da indústria para a gordura animal já que o seu uso, em conjunto com o óleo de soja, para a produção do biodiesel pode diminuir o custo de produção, embora possa acarretar problemas no produto final (GELLER et al., 2010; MOTHÉ, 2005; COSTA et al, 2013).

A estabilidade à oxidação aumenta com a presença alta porcentagem de compostos saturados no biodiesel obtido de gordura animal, porém o PEFf também aumenta e como consequência o desempenho do motor pode diminuir (LEBEVEDAS, 2006).

O sebo bovino ocupa papel relevante no desenvolvimento e produção de biodiesel, é uma gordura de origem animal que se apresenta pastosa à temperatura ambiente, de cor esbranquiçada com odor característico, o qual pode ser extraído de qualquer parte do animal (MOURA, 2008).

O uso do sebo bovino na produção de biodiesel representa uma aplicação favorável ambientalmente, pois contribui para problemas de gestão de resíduos, já que as gorduras extras que não são utilizadas pela indústria de sabão, acabam sendo incineradas ou descartadas em aterros sanitários (GHAZAVI M; FALLAHIPANAH ; JESHVAGHANI , 2013; MATA et al, 2011).

Vários trabalhos têm sido realizados para estudar as propriedades do biodiesel de sebo, MOURA (2008) otimizou as condições reacionais do processo de obtenção do Biodiesel Metílico, a partir do sebo bovino, via catálise básica e avaliou a estabilidade térmica da matéria prima e do biodiesel, verificou que a metanólise do sebo bovino apresentou excelente viabilidade técnica e de fácil operação, apesar da acidez elevada da gordura, a condição otimizada para a produção do biodiesel metílico de sebo bovino, determinada pelo planejamento fatorial apresentou maior rendimento percentual em massa de 89,44% e ponto de entupimento do biodiesel igual a 7 °C.

Na cadeia produtiva de carne de ave é gerada como resíduo a gordura de ave, a qual apresenta excelente potencial para a produção de biodiesel (GOMES, 2008). A gordura de ave tem propriedades bastante semelhantes a óleos vegetais como o de soja, apresentando-se em estado líquido à temperatura ambiente, o que facilita a reação de transesterificação. Esta gordura apresenta geralmente valores de acidez baixos, possibilitando a sua produção por catálise básica (GOODRUM et al., 2003).

O baixo valor comercial da gordura de ave associado as suas propriedades físico-químicas apropriadas para a produção de biodiesel fazem desta matéria-prima uma excelente opção para a obtenção deste biocombustível. O Brasil é o terceiro produtor mundial de carne de aves e a maior parte da gordura obtida é utilizada pela indústria cosmética e na produção de ração animal, no entanto, cerca de 500 mil toneladas de gordura de aves são geralmente rejeitadas (RAMALHO et al, 2011; RAMALHO et al, 2012).

É de fundamental importância que a matéria prima escolhida seja de boa qualidade não comprometendo o produto final visto que o uso de biodiesel de qualidade inferior pode provocar danos no motor, bomba de combustível e todo o sistema que entra em contato com o combustível. Existe uma grande preocupação com a caracterização e qualidade do biocombustível, pois o mesmo deve estar em conformidade com as especificações brasileiras determinadas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) para ser um produto comercializável (PAULA, 2011).

A estabilidade de armazenagem de um combustível é a capacidade de resistir à mudança nas suas características físicas e químicas provocada pela sua interação com o ambiente (JAIN; SHARMA, 2011). A sensibilidade à oxidação varia dependendo da matéria-prima, sendo a oxidação decorrente da exposição ao ar

atmosférico um dos principais problemas a que está sujeito (DINKOV et al., 2009; LAPUERTA et al., 2012; TAN, 2002).

O processo de oxidação pode elevar a acidez do biocombustível, levar à formação de ácidos corrosivos que pode causar um maior desgaste nas bombas de combustível do motor e depósitos de produtos indesejáveis, como polímeros responsáveis por obstruírem os filtros de combustível e sistemas de injeção (DUNN, 2002; CANHA et al., 2012). Esses fatores acarretam em uma queda no desempenho do motor (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008).

A instabilidade é uma grande barreira para uma maior aceitação do biodiesel dificultando a expansão do mercado de biocombustíveis (ARICETTI; TUBINO, 2012). Manter a qualidade do biodiesel para uso generalizado como um combustível alternativo depende do desenvolvimento de tecnologias para aumentar a sua resistência à oxidação (DUNN, 2005; DINKOV et al., 2009; KIVEVELE et al., 2011).

A estabilidade oxidativa é, portanto, um parâmetro de grande importância para o controle da qualidade do biodiesel tanto para os produtores como os futuros consumidores (TANG et al., 2010). O processo de degradação oxidativa do biodiesel depende da natureza dos ácidos graxos utilizados na sua produção associado, principalmente, ao grau de insaturação dos ésteres que o compõem (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005; FERRARI; SOUZA, 2009; BORSATO et al., 2010).

Os métodos de determinação da estabilidade oxidativa surgiram numa tentativa de prever o tempo de armazenagem de óleos e gorduras, pois o acompanhamento das alterações ocorridas nestes produtos é lento nas condições de armazenamento e pode consumir grande quantidade de reagentes (FRANKEL, 1993).

Devido estes fatores, são realizados métodos de estabilidade oxidativa acelerada, como o Rancimat, que apresentam a validade restrita, pois o mecanismo de oxidação muda à medida que se submete a amostra ao aquecimento, à luz ou ao contato com metais, enquanto que os testes efetuados em temperatura ambiente aproximam-se da estocagem real. Porém, por proporcionarem resultados mais rápidos, os métodos acelerados reduzem o tempo de trabalho e o consumo de reagentes, enquanto, o método de estufa é o que apresenta menores limitações quando comparado com outros métodos (FRANKEL, 1991).

O Método Rancimat é regulamentado pelas normas EN 14214, EN 14112 e ASTM D 6751-11b. Estas normas especificam como limites mínimos de Período de Indução (IP) 3 h na norma americana e 6 h na europeia ambas a 110 °C (SANTOS et al., 2012; XIN; IMAHARA; SAKA, 2009).

O uso da gordura animal em conjunto com o óleo de soja para a produção do biodiesel é feito a fim de baratear o custo da produção, embora possa acarretar problemas no produto final, como a alteração do PEFF (CUNHA, 2008). O Ponto de Entupimento de Filtro a Frio é uma análise importante quando o combustível funciona em baixas temperaturas, pois isto influencia diretamente na operação do motor, o método NBR 14747 especifica um PEFF para cada estado do Brasil, que varia de acordo com as estações do ano, o valor mais baixo estipulado de 5° C é encontrado para a região Sul (CUNHA et al, 2009). As cadeias insaturadas têm menor tendência a se solidificar em temperaturas inferiores, como é o caso do biodiesel proveniente do óleo de soja e gordura de ave (GARCIA-MESA; CASTRO; VALCARCEL, 1993).

Promover misturas ternárias de óleo de soja, sebo bovino e gordura de ave pode ser a solução para obtenção de biodiesel com melhores características que o biodiesel de sebo bovino, ou gordura de ave, principalmente em relação à viscosidade, Ponto de Entupimento, acidez e estabilidade oxidativa (CUNHA, 2008).

Segundo CUNHA (2008) que estudou a caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, gordura de ave e óleo de soja o biodiesel originado das misturas das matérias-primas apresentou características semelhantes ou intermediárias ao biodiesel originado individualmente, mostrando ser possível utilizar este recurso para melhorar as propriedades do biodiesel. No caso particular do sebo bovino, o qual produz um biodiesel que possui PEFF muito elevado para ser utilizado em regiões com temperaturas baixas, este valor pode ser razoavelmente melhorado com a adição de óleo de soja ou mesmo gordura de ave.

O planejamento experimental é uma ferramenta utilizada para minimizar o número de experimentos e otimizar os processos, tendo como base a análise estatística (BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Delineamentos experimentais são vistos como uma tecnologia de qualidade para atingir excelência de um produto (MARCHI; BRESSIANI; BRESSIANI, 2010). Dentre os diversos delineamentos destaca-se o de misturas, onde dois ou mais componentes são misturados em várias proporções e as características dos produtos resultantes são

registradas. As respostas dependem, somente, das proporções dos componentes presentes na mistura e não da sua quantidade absoluta (SCHEFFÉ, 1968; CORNELL; DENG, 1982; CORNELL, 1990; BREITKREITZ ; JARDIM; BRUNS, 2009).

O desenvolvimento de um novo produto requer procedimentos de otimização que possam buscar melhores condições de processamento e formulação, com alta qualidade e baixo custo (ARTEGA ET AL, 1994; CASTRO et al, 2003).

A formulação ótima de um produto não é estritamente um problema tecnológico, tão pouco um problema comercial, somente. Em geral, ambas as áreas oferecem restrições que contribuem para determinar quais formulações são possíveis (GACULA JÚNIOR, 1993).

Para fazer bom uso dos métodos de otimização é necessário que os resultados sejam utilizados como ponto de partida para tomada de decisão. Os métodos de otimização têm sido aplicados de maneira variada na indústria de processos químicos, térmicos e gerenciamento para redução de custos (CHEN; LEE; CRAPO, 1993; DERRINGER; SUICH, 1980).

Em adição ao trabalho de Scheffé (1968), outros têm sido apresentados utilizando os delineamentos de misturas. Mais recentemente, Borsato et al. (2010) apresentaram uma análise da cinética da oxidação de biodiesel utilizando delineamento experimental de misturas e aplicando o delineamento simplex centróide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes. Maia et al. (2011), utilizando o mesmo delineamento, estudaram a eficiência de antioxidantes sintéticos, quando adicionados em biodiesel B100 derivado de óleo de soja.

Em relação à obtenção de formulações ótimas, os delineamentos de mistura, podem gerar várias respostas simultaneamente o que pode dificultar a interpretação da melhor solução (CHEN; LEE; CRAPO, 1993; ARTEAGA et al., 1994). Deringer e Suich (1980) sugeriram um método que para determinar a melhor combinação de múltiplas respostas, onde uma função compromisso define os intervalos desejáveis, essa abordagem é considerada um método de programação não linear para uma solução ótima a partir de uma combinação simultânea de modelos com restrições.

Softwares modernos podem facilitar enormemente o delineamento, execução e análise do experimento (ANDERSON-COOK et al., 2004). É necessário

reconhecer que pode haver perda de informação em qualquer região inscrita numa superfície de mistura quando comparada com a totalidade da região de interesse que não pode ser explorada (HARE, 1979).

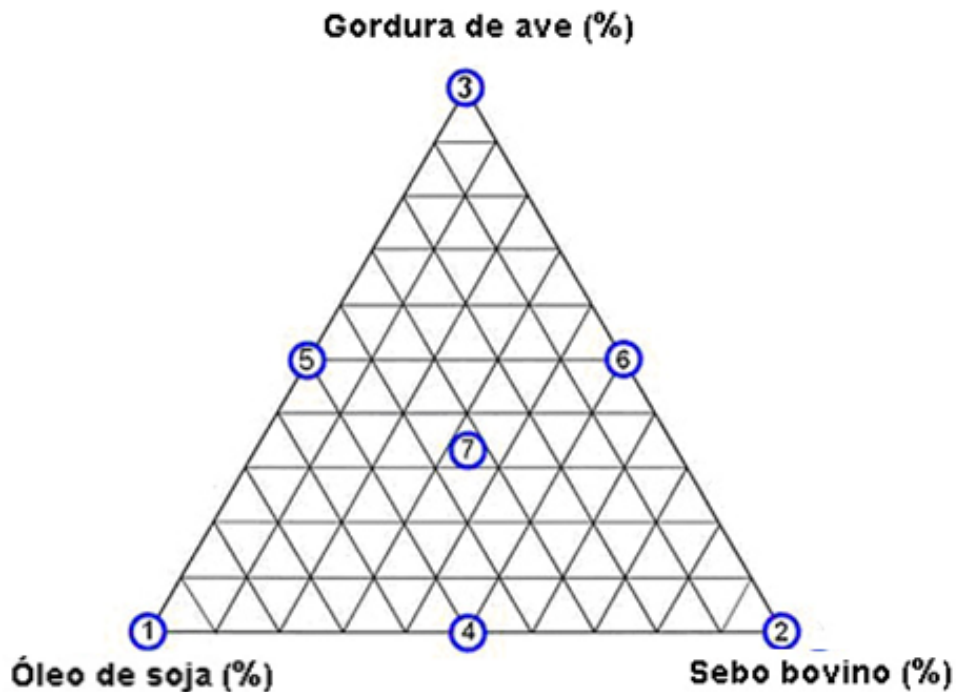
O presente trabalho teve como objetivo obter a melhor formulação para produção de biodiesel B100 utilizando uma mistura ternária de óleo de soja, gordura de ave e sebo bovino, por meio do delineamento experimental simplex-centroide otimizando simultaneamente o custo, rendimento, ponto de entupimento de filtro a frio e período de indução.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento simplex-centroide foi aplicado com três repetições no ponto central, com 2^q-1 combinações de misturas sendo q o número de componentes com soma igual a 1 ou 100% (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Figura 2 – Delineamento simplex centróide para óleo de soja, sebo bovino e gordura de ave.



2.2 MODELO MATEMÁTICO

A Equação 1 mostra a função utilizada :

$$Y_n(x) = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

Onde, Y_n representa a função resposta dos dados experimentais (rendimento, PI e PEFF), x_1 , x_2 e x_3 são as variáveis independentes que correspondem à proporção de óleo de soja, sebo bovino e gordura de ave,

respectivamente e β os parâmetros estimados (BREITKREITZ; JARDIM; BRUNS, 2009; STATISTICA, 2009)

2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A otimização das condições, os coeficientes da regressão e a análise de variância foram determinados por meio do software Statistica v.9.0 (STATISTICA, 2009).

2.4 BIODIESEL

Foram utilizadas como matéria prima: gordura de ave (Big Frango: Rolândia-PR, Brasil), óleo de soja convencional não transgênica, sem antioxidantes (Cooperativa Encopa: Cambé-PR, Brasil) e sebo bovino (Frigorífico Frambov: Rolândia-PR, Brasil) sem tratamento prévio, o sebo bovino foi extraído a 110°C em estufa, utilizando peneiras, como ilustrado na figura 3.

Figura 3 – Esquema de extração do sebo bovino em estufa.



A reação de transesterificação foi realizada por catalisador básico homogêneo utilizando metóxido de sódio (Sigma - Aldrich: 95%), por rota metílica, metanol grau P.A. (Fmaia: 99,8%). As matérias primas foram pesadas seguindo as proporções estabelecidas pelo delineamento de misturas sempre totalizando 100

gramas, por exemplo, para o ponto central pesou-se 33,33 gramas de óleo de soja, 33,33 gramas de sebo bovino e 33,33 gramas de gordura de ave, as três matérias primas foram então misturadas e adicionaram-se para cada 100 gramas de matéria prima 50 mL de metanol e 0,08 gramas de metóxido de sódio.

As misturas foram submetidas à agitação lenta com aquecimento sob refluxo a uma temperatura de 60°C por 2 horas (BORSATO et al., 2010). Em seguida, o biodiesel foi separado do glicerol, por meio de decantação em funil de separação, lavado com uma solução de ácido acético (0,01 mol.L⁻¹) até pH neutro, desumidificado com sulfato de sódio anidro (Química Moderna: 99%) e colocado em estufa a 110°C por 0,5 horas, a figura 4 ilustra as 7 amostras obtidas e duas repetições do ponto central.

Figura 4 – Amostras de biodiesel obtidas para cada ponto do delineamento e duas repetições do ponto central



2.5 RENDIMENTO

O rendimento, em porcentagem, foi calculado de acordo com a estequiometria da reação de transesterificação, sendo a massa de biodiesel obtido dividido pela massa teórica do biodiesel, usando a massa molecular do ácido oléico como base de cálculo, como representado na Equação 2 (BORSATO et al., 2010).

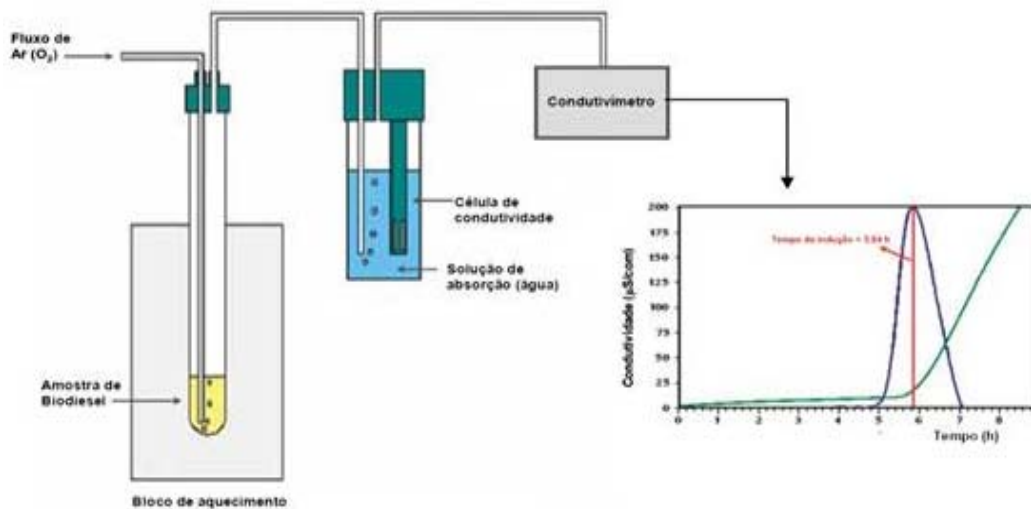
$$\eta = \frac{m_1 M_1}{m_2 M_2} * 100 \quad (2)$$

Onde η é o rendimento da reação em %, m_1 é a massa experimental de biodiesel, m_2 é a massa da matéria prima, M_1 a massa molar do triglicerídeo do ácido oléico e M_2 a massa molar do metil oleato.

2.6 ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Pesquisa de Análises de Combustíveis/UEL. As amostras de 3 g de biodiesel para cada ponto do delineamento foram submetidas ao aquecimento acelerado a 110 °C de acordo com o método EN 14112, utilizando-se o equipamento Rancimat (Marca: Metrohm®, Suíça; Modelo: 873), com taxa de insuflação de ar de 10 Lh⁻¹, para determinação do período de indução (Figura 5) de acordo com a norma EN 14214.

Figura 5 – Esquema básico de funcionamento do Rancimat para o teste de oxidação acelerada



Fonte: GALLINA (2010).

2.7 PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO

As análises foram realizadas pela empresa CHRONION Análises Químicas e Comércio LTDA (Quatro Barras- PR, Brasil) utilizando o método NBR 14747 segundo especificação da ANP n°14 de 11/05/2012.

2.8 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A amostra de 0,1 mL de biodiesel foi diluída em n- heptano na proporção de 1:10 seguindo o método cromatográfico EN 14103 em conformidade com a norma EN 14214. A análise foi realizada no departamento de química da Universidade Estadual de Londrina, foi utilizado o cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC-17 A, com detector de ionização de chama, com coluna DB1 (J&W SCIENTIFIC) – 100 % polimetilsiloxano com 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 μ m de espessura de filme. Injetor on-column com temperatura igual a rampa da coluna. A rampa de aquecimento da coluna, inicialmente a 50°C, permanecendo por 2min, aquecida a razão de 10 °C/min até 180 °C permanecendo por 2 min e, por fim, aquecida à razão de 15 °C/min até 340 °C permanecendo por 10 min. A vazão do gás de arraste, N₂, foi de 1,5 mL/min e o volume de injeção de 2,0 μ L. Os dados foram coletados e tratados pelo Software CLASS-CR10.

2.9 ANÁLISE DE CONFORMIDADE

As análises foram realizadas segundo NBR 14448 para índice de acidez da matéria prima. Para o biodiesel as determinações foram realizadas seguindo a norma ASTM D93 para ponto de fulgor, ASTM D664 para índice de acidez, EN14111 para índice de iodo, ASTM D4052 para massa específica e ASTM D6584 para o teor de glicerina livre e total, mono-, di- e triglicerídeos. O teor de álcool pela EN 14110 e de ésteres pela EN 14103.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 MATÉRIA PRIMA

Na Tabela 1 estão dispostos os resultados das análises de índice acidez (IA) segundo o método NBR 14448, para as misturas de matérias primas utilizadas na obtenção dos biodieseis.

Tabela 1 – Índice de acidez das misturas de matéria prima utilizadas no delineamento experimental

Misturas ^a	IA
	mg KOH g ⁻¹
(1,0,0)	0,08
(0,1,0)	0,94
(0,0,1)	2,90
(½,½,0)	0,57
(½,0,½)	1,49
(0½,½)	1,76
(⅓,⅓,⅓)	1,09

^a(proporção de: óleo de soja, sebo bovino, gordura de ave).

O índice de acidez indica o quanto há de ácidos graxos livres provenientes dos triacilgliceróis, refletindo o grau de degradação sofrido pela amostra. De acordo com Sharma et al (2008) é recomendado utilizar matéria prima com um valor máximo de 2 mg KOH g⁻¹ para evitar consumo excessivo do catalisador básico, bem como a formação de sabões. Apenas a gordura de ave apresentou valor superior ao recomendado para o IA de matérias primas (SHARMA; SINGH, UPADHYAY, 2008).

Cada matéria prima utilizada na produção de biodiesel tem suas vantagens e desvantagens. Como o número de parâmetros de conformidade a serem atendidos é relativamente grande, a escolha do melhor produto base se torna o principal fator para obtenção de um produto de alta qualidade.

3.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA O RENDIMENTO, CUSTO, PERÍODO DE INDUÇÃO E PONTO DE ENTUPIAMENTO DE FILTRO A FRIO

O delineamento experimental de misturas e suas respectivas respostas obtidas para rendimento, PI, PEFF e custo da matéria prima por tonelada para cada mistura é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Delineamento experimental de misturas e suas repostas obtidas para as variáveis dependentes

Mistura ^a	Rendimento	PI (110°C)	PEFF	Custo
	%	h	°C	U\$ ton ⁻¹
(1,0,0)	98,85	3,76	-5	1055,00
(0,1,0)	95,01	9,57	16	505,00
(0,0,1)	91,96	9,77	0	917,00
(½,½,0)	97,62	8,19	7	780,00
(½,0,½)	93,32	7,92	-2	986,00
(0,½,½)	94,39	12,92	10	711,00
(⅓,⅓,⅓)	95,79	10,04	5	826,00
(⅓,⅓,⅓)	95,67	9,27	6	826,00
(⅓,⅓,⅓)	95,22	10,07	5	826,00
(⅓,⅓,⅓)	95,63	9,35	5	826,00

^a(proporção de: óleo de soja, sebo bovino, gordura de ave).

Na Tabela 2 pode-se observar que o biodiesel obtido com o uso de 100% de gordura de ave foi o que apresentou menor rendimento de 91,96%, além disso, verificou-se formação de sabão durante sua lavagem o que era esperado devido ao alto IA da matéria prima utilizada. Já o biodiesel obtido apenas com óleo de soja foi o que teve o maior rendimento de 98,85%, enquanto o sebo bovino apresentou um valor intermediário de 95,01%, no entanto, a matéria prima que obteve maior rendimento foi a de maior custo e menor PI e PEFF.

Para o PI observou-se que somente o ensaio com 100% óleo de soja apresentou valor inferior a 6 horas, enquanto os ensaios com 100 % de sebo bovino e 100% de gordura de ave, apresentaram valores de 9,57 e 9,77, respectivamente, devido ao grau de saturação das gorduras serem superiores aos óleos. Todas as misturas apresentaram valores superiores aos estabelecidos

pela EN 14214, indicando que a mistura de matérias primas saturadas ao óleo de soja pode elevar o PI e PEF e diminuir o custo da matéria.

Trabalhos recentes como o de Cini et al. (2013) e Maia et al. (2011) tem mostrado a necessidade de adição de antioxidantes ao biodiesel B100 para atender às especificações de 6 h para PI, segundo a norma EN 14214. Como a maioria das formulações emprega óleos vegetais em maior proporção que as outras matérias, o produto final pode apresentar uma estabilidade oxidativa, abaixo da especificada. As formulações contendo óleo de soja e gordura animal (Tabela 2) mostram que é desnecessária a aplicação de antioxidantes, o que diminui o custo final do biodiesel obtido.

Os valores obtidos para o PEF para cada mistura do delineamento são apresentados na Tabela 2. Como esperado o biodiesel com 100% de óleo de soja apresentou menor valor de -5°C , devido ao alto grau de insaturação, enquanto que o biodiesel formulado com 100% de sebo bovino resultou maior valor sendo 16°C e o de 100% gordura de ave que tem grau de saturação intermediário teve como resposta 0°C . As misturas binárias e ternárias se mostraram eficientes na diminuição deste parâmetro, quando adicionado óleo de soja, comprovando a dependência do PEF com as propriedades dos ésteres do biodiesel (KNOTHE, 2005; IMAHARA; MINAMI; SAKA, 2006)

Geralmente, matérias primas com maior quantidade de ácidos graxos saturados apresentam menor custo, como no caso do sebo bovino, enquanto óleos vegetais, como o de soja apresentam maior custo e a gordura de ave um valor intermediário ao óleo de soja e sebo bovino, os valores apresentados na Tabela 2 foram informados pela empresa Biopar de Rolândia- Paraná em fevereiro de 2013. O emprego de somente um único constituinte na produção de biodiesel pode ocasionar problemas no produto final, por exemplo, o óleo de soja é mais susceptível a oxidação devido à abundância de graxos insaturados em sua composição, porém apresenta melhor desempenho a baixas temperaturas, enquanto que no sebo bovino ocorre predominância de ácidos graxos saturados, o que lhe confere maior estabilidade a oxidação e menor desempenho a baixas temperaturas (YANG et al, 2013).

Tendo em vista as características distintas de cada matéria prima o uso de delineamentos de misturas se torna fundamental, pois por meio deles, podemos verificar as interações entre os componentes, e se existe uma formulação

ideal onde as características desejáveis de cada matéria individual sejam mantidas e aquelas prejudiciais sejam diminuídas.

3.3 AJUSTE DO MODELO, ANÁLISE DA VARIÂNCIA E OTIMIZAÇÃO

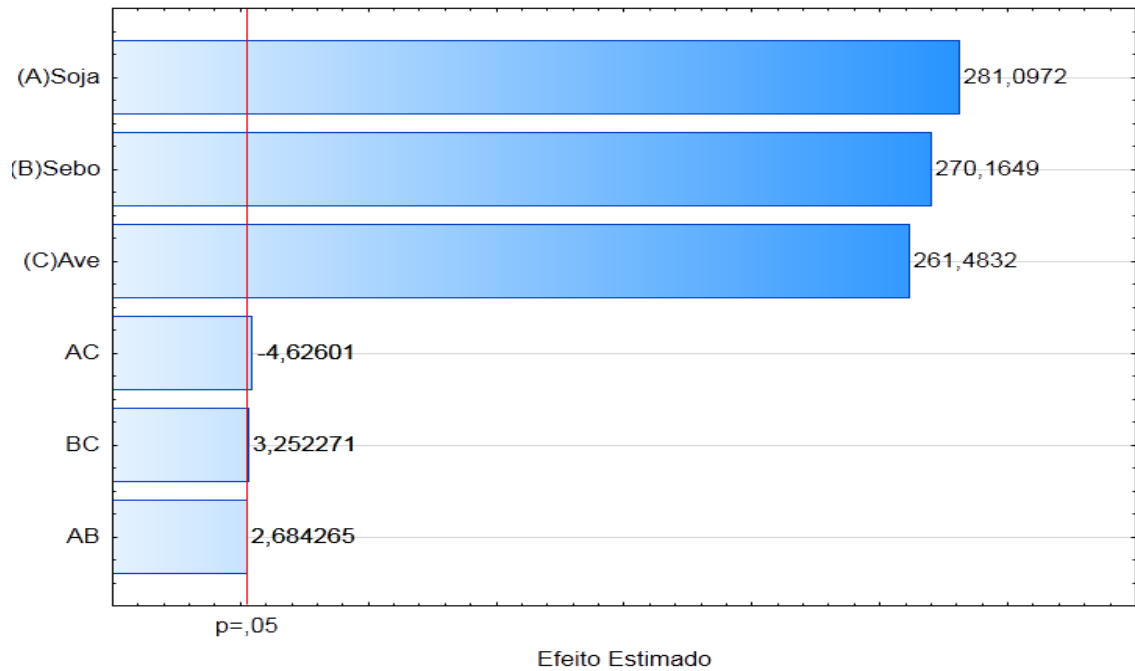
O delineamento experimental simplex-centroide composto por 7 experimentos com 3 repetições no ponto central (Tabela 2) foi utilizado para avaliar o efeito do óleo de soja (x_1), sebo bovino (x_2) e gordura de ave (x_3) na produção de biodiesel B100 com maior rendimento (Y_1), que atenda as normas estabelecidas pela EN 14112 e ANP de 2012 no que se refere ao PI (Y_2) e PEF (Y_3) e que apresente um menor custo (Y_4).

A avaliação das variáveis dependentes rendimento da reação, período de indução e ponto de entupimento de filtro a frio foi realizada utilizando o modelo quadrático, contendo os termos lineares e os termos de interação binária e para a variável custo foi utilizado o modelo linear.

A Equação preditiva (3) ajustada aos dados experimentais representa o modelo, onde Y_1 é o rendimento da reação, no qual os termos lineares (x_1 ; x_2 e x_3) e de interação binária ($x_1.x_3$ e $x_2.x_3$) foram significativos em nível de 5 %, sendo que a mistura binária ($x_1.x_3$) influencia a resposta de maneira negativa.

$$Y_1 = 98,78*x_1 + 94,94*x_2 + 91,89*x_3 + 4,07x_1.x_2 - 7,02*x_1.x_3 + 4,93*x_2.x_3 \quad (3)$$

O Gráfico de Pareto, Figura 6, apresenta os efeitos estatisticamente importantes informando os valores de teste t ao lado de cada barra. Os efeitos cujos retângulos estiverem á direita da linha divisória são estatisticamente significativos e devem ser considerados no modelo matemático.

Figura 6 – Gráfico de Pareto ilustrando os termos significativos da Equação (3)

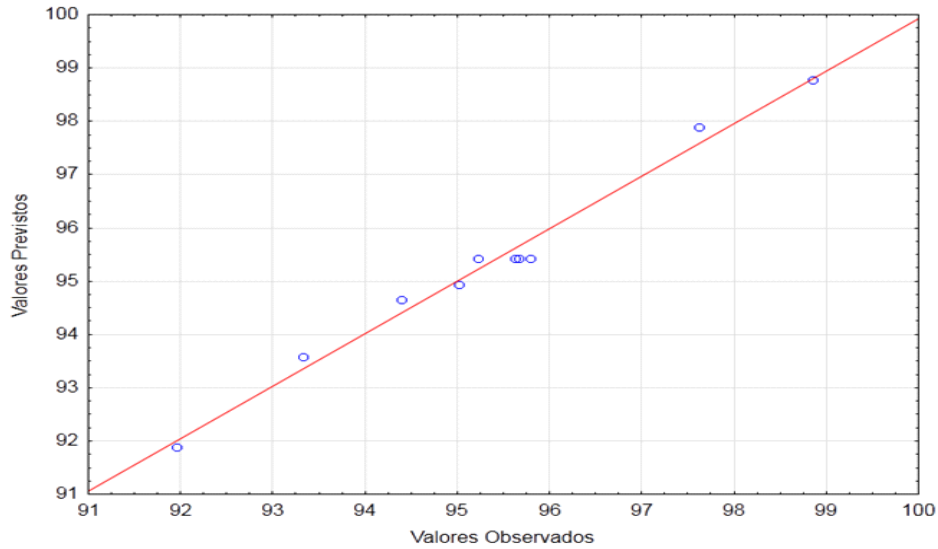
A validade do modelo para fins preditivos foi confirmada pela análise de variância (Tabela 3), para o qual o modelo se mostrou significativo ($p=0,001$). Além disso, apresentou um coeficiente de determinação (R^2) experimental de 98,55%, ajustado de 96,73% com desvio da regressão ($p=0,112$) não significativo.

Tabela 3 – Análise de variância para a resposta rendimento da reação (Y1)

	G. L.	S. Q.	Q. M.	$F_{\text{calc.}}$	p
Modelo	5	33,968	6,793	54,235	0,001
Erro Total	4	0,501	0,125	-	-
Desvio	1	0,313	0,313	4,994	0,112
Erro Puro	3	0,188	0,063		
Total	9	34,469	3,829		

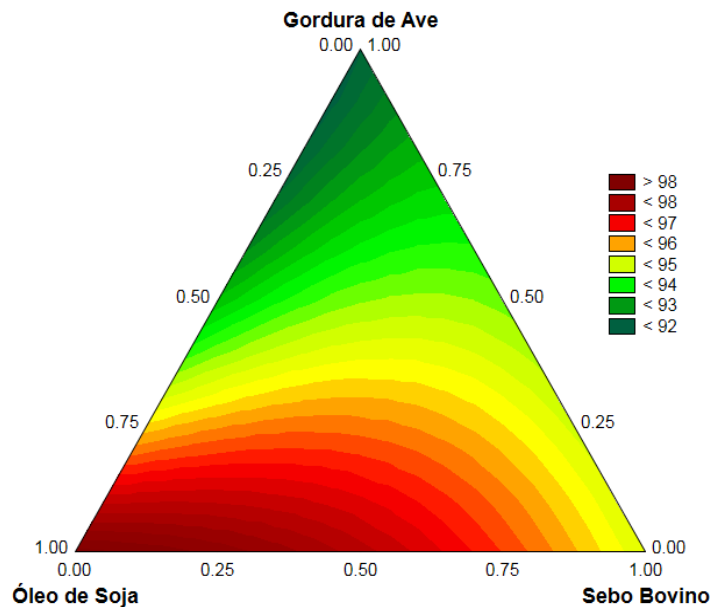
Os valores previstos versus os valores observados podem ser visualizados na Figura 7, confirmando que o modelo proposto descreve bem os dados experimentais, visto que os pontos têm pouca dispersão em relação à linha da reta.

Figura 7 – Valores previstos versus valores observados para a variável rendimento da reação



Um rendimento acima de 98% pode ser obtido utilizando-se exclusivamente óleo de soja, como pode ser observado na região de contorno obtida pela a Equação preditiva (Figura 8), podemos observar também na região de contorno que outras composições podem ser obtidas utilizando as três matérias primas com rendimentos bastante altos, acima de 96 %, o que diminui o custo de matéria prima, no entanto não foram realizadas análises para PI e PEFF para verificar o comportamento dessas variáveis.

Figura 8 – Região de combinação entre as variáveis para o rendimento da reação (Y1)



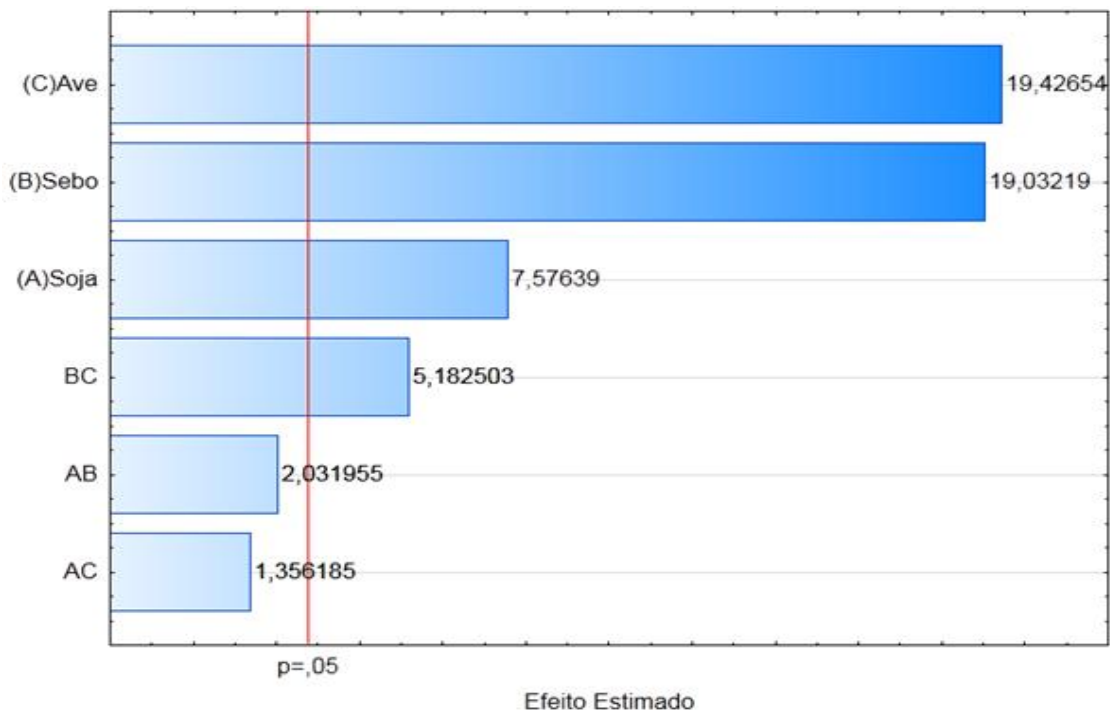
O biodiesel obtido de cada mistura de matéria prima estabelecida pelo delineamento (Tabela 2) foi submetido ao aquecimento acelerado utilizando o Rancimat à temperatura de 110°C, para avaliação de sua estabilidade a oxidação.

A Equação preditiva (4) representa a variável dependente Y_2 , PI em horas, onde os termos lineares (x_1 ; x_2 e x_3) e de interação binária ($x_2 \cdot x_3$) foram significativos em nível de 5 %, com ênfase no termo de interação binária ($x_2 \cdot x_3$), que corresponde a mistura de sebo bovino e gordura de ave apresentando maior valor de PI.

$$Y_2 = 3,84 \cdot x_1 + 9,65 \cdot x_2 + 9,85 \cdot x_3 + 4,45x_1 \cdot x_2 + 2,97x_1 \cdot x_3 + 11,35 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (4)$$

O Gráfico de Pareto, Figura 9, permite ver com clareza os efeitos estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória são estatisticamente significativos e devem ser considerados no modelo matemático.

Figura 9 – Gráfico de Pareto ilustrando os termos significativos da Equação (4)



O modelo se mostrou significativo ($p=0,002$) de acordo com a análise de variância (Tabela 4), apresentando um coeficiente de determinação (R^2)

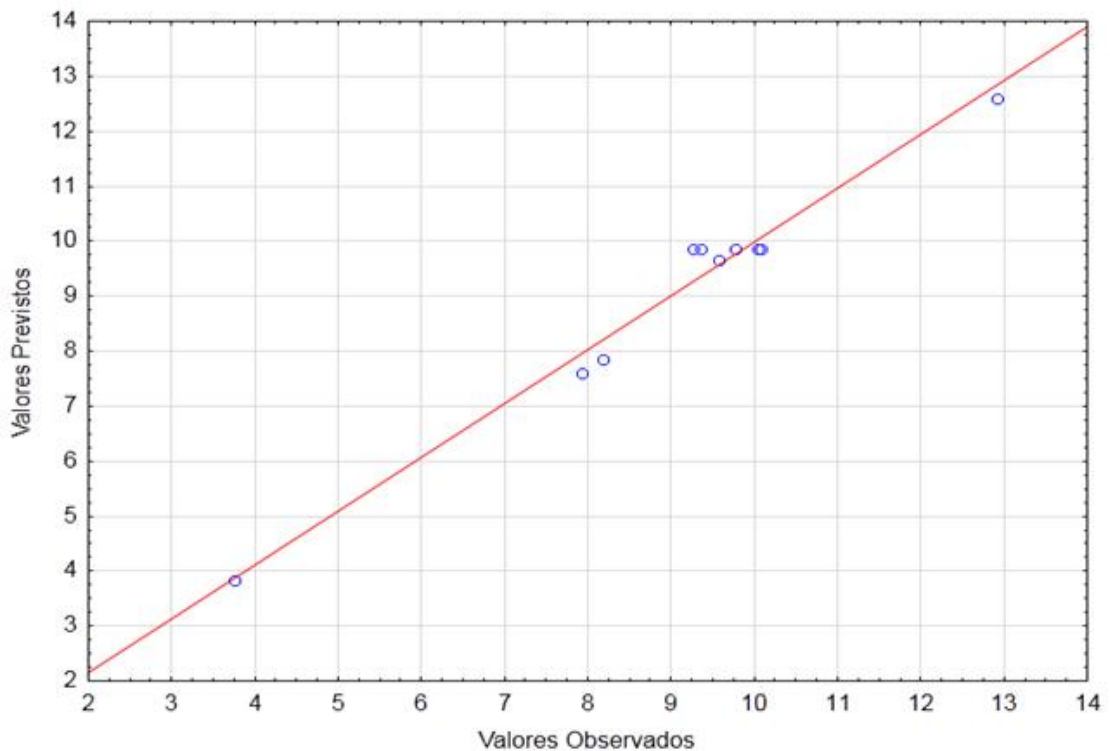
experimental de 97,82% e ajustado de 95,1% com desvio da regressão não significativo ($p=0,205$) validando a Equação canônica para fins preditivos.

Tabela 4 – Análise de variância para a resposta PI (Y2)

	G. L.	S. Q.	Q. M.	F _{calc.}	p
Modelo	5	46,869	9,374	35,931	0,002
Erro Total	4	1,043	0,261	-	-
Desvio	1	0,485	0,485	2,603	0,205
Erro Puro	3	0,558	0,186		
Total	9	47,912	5,324		

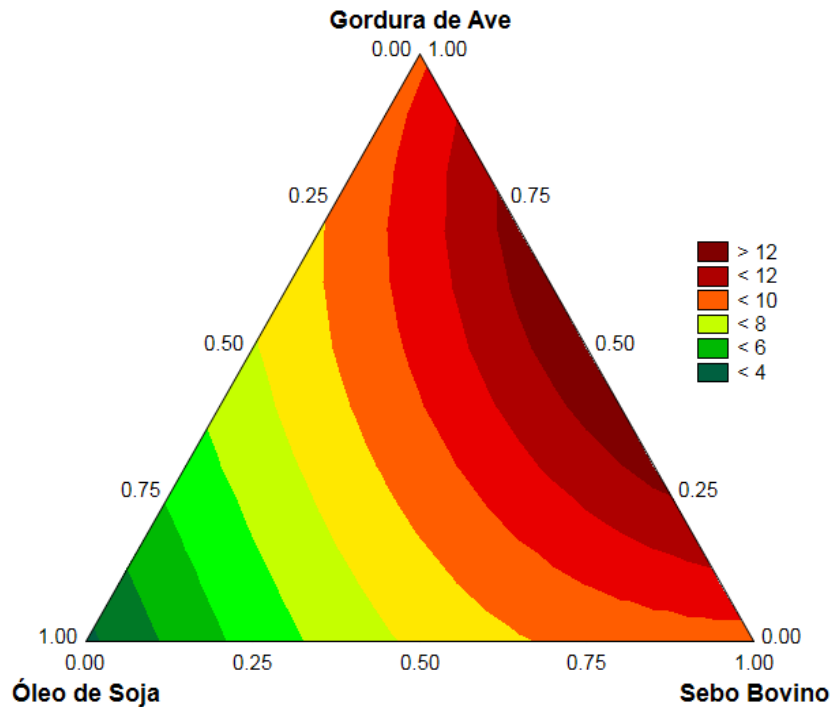
Os valores previstos versus os valores observados podem ser visualizados na Figura 10, confirmando uma boa correlação entre os dados experimentais e os valores previstos pelo modelo, visto que os pontos têm pouca dispersão em relação à linha da reta.

Figura 10 – Valores previstos versus valores observados para a variável Período de Indução



A região de contorno obtida pela a Equação preditiva, utilizando a combinação entre x_1 , x_2 e x_3 , demonstra que um período de indução superior a 12 h pode ser obtido utilizando-se uma mistura contendo 50% sebo bovino e 50% gordura de ave (Figura 11).

Figura 11 – Região de combinação entre as variáveis para o Período de Indução (Y_2)



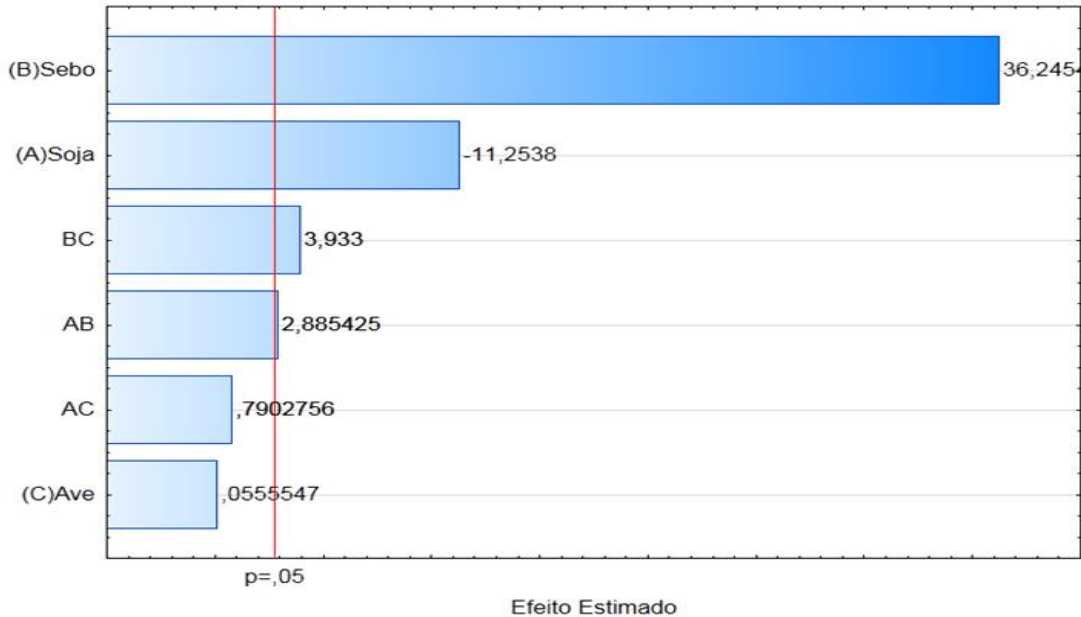
O PEFf é uma propriedade que está diretamente relacionada com a temperatura, à resolução brasileira ANP de 2012 estipula uma temperatura máxima para cada região do Brasil, que varia durante o ano e de acordo com o clima. Portanto, foi escolhida uma temperatura máxima de 5°C que atende à especificação durante todo o ano e todas as regiões brasileiras.

A Equação canônica (5) ajustada aos dados experimentais onde Y_3 representa a variável dependente PEFf, com os termos lineares (x_1 e x_2) e de interação binária ($x_2 \cdot x_3$) significativos em nível de 5 %. Além disso, o termo linear (x_1) apresenta um sinal negativo, indicando menores temperaturas de PEFf, enquanto o (x_2) mostrou maiores temperaturas.

$$Y_3 = -4,97 \cdot x_1 + 16,02 \cdot x_2 - 0,02x_3 + 5,50 \cdot x_1 \cdot x_2 + 1,50x_1 \cdot x_3 + 7,50 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (5)$$

A visualização dos efeitos estatisticamente importantes pode ser feita analisando-se o diagrama de Pareto, Figura 12, os valores de teste t podem ser observados a direita de cada barra.

Figura 12 – Gráfico de Pareto ilustrando os termos significativos da Equação (5)



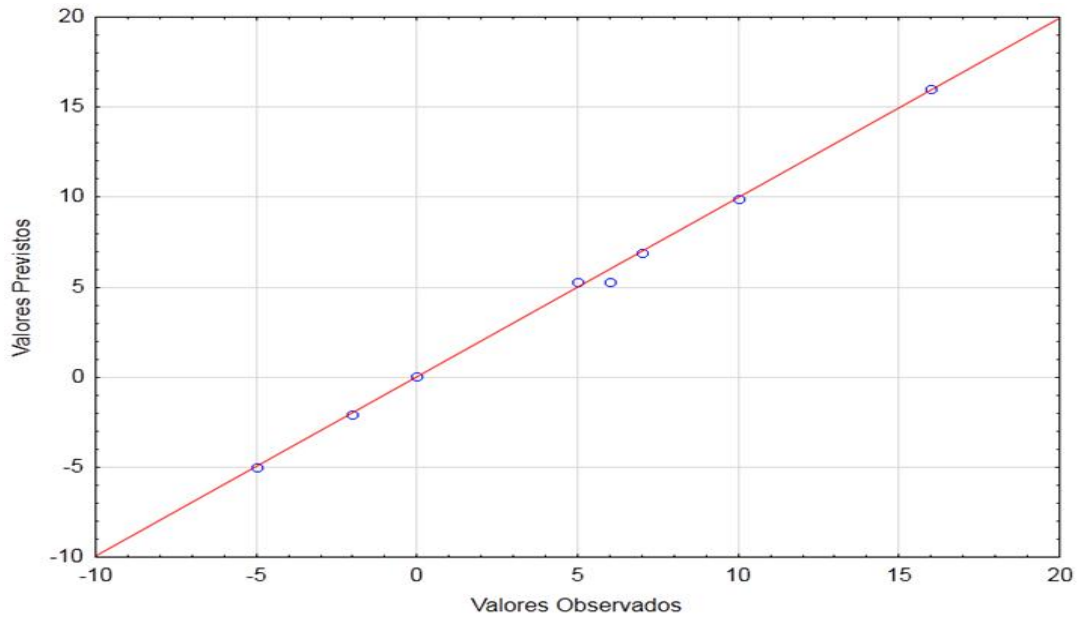
A qualidade da Equação obtida foi verificada através de análise de variância (Tabela 5) na qual o modelo se mostrou significativo ($p=0,00002$), apresentando um coeficiente de determinação (R^2) experimental de 99,76% e ajustado de 99,45=%, e um desvio da regressão não significativo ($p=0,706$).

Tabela 5 – Análise de variância para a resposta PEFF (Y3)

	G. L.	S. Q.	Q. M.	F _{calc.}	p
Modelo	5	323,307	64,661	326,168	0,00002
Erro Total	4	0,793	0,198	-	-
Desvio	1	0,043	0,043	0,172	0,706
Erro Puro	3	0,750	0,250		
Total	9	324,100	36,011		

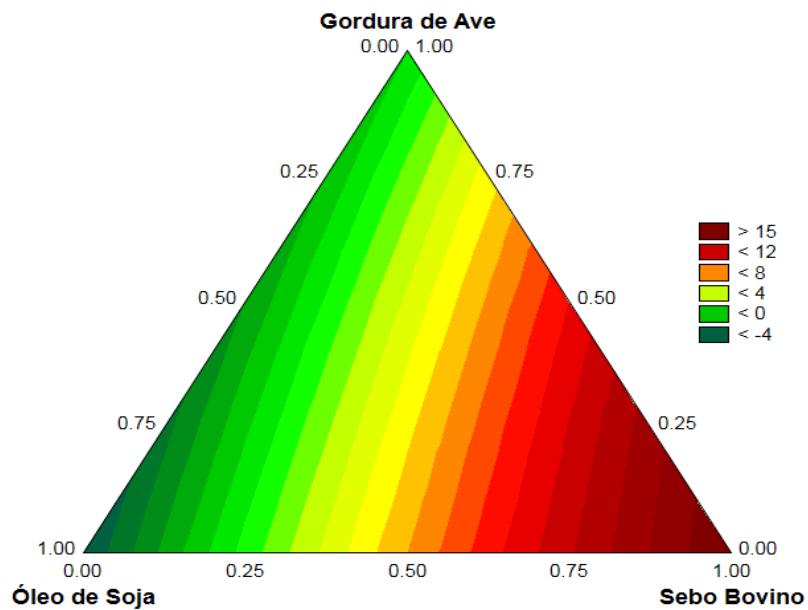
Os valores previstos versus os valores observados podem ser visualizados na Figura 13, os pontos têm pouca dispersão em relação à linha da reta confirmando que o modelo proposto descreve bem os dados experimentais.

Figura 13 – Valores previstos versus valores observados para o Ponto de Entupimento de Filtro a Frio



A região de contorno verificada pela Equação canônica (5) demonstra que um PEFF inferior a -4°C pode ser obtido quando se utiliza 100% de óleo de soja (Figura 14).

Figura 14 – Região de combinação entre as variáveis para o Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (Y3)



Wang et al. (2011) utilizando o delineamento experimental para mistura estudaram minimização do custo e PEFf em misturas de óleo de soja e sebo bovino comparando a produção com diferentes alcoóis.

Para avaliação do custo foram utilizados os preços das matérias primas em dólar por tonelada (U\$ ton⁻¹) verificados no mercado brasileiro, sendo 1055,00 para o óleo de soja, 505,00 para o sebo bovino e 917,00 para a gordura de ave (Tabela 2). Estes valores podem variar dependendo da demanda em outras áreas da indústria que possam ser mais lucrativas e da disponibilidade no mercado.

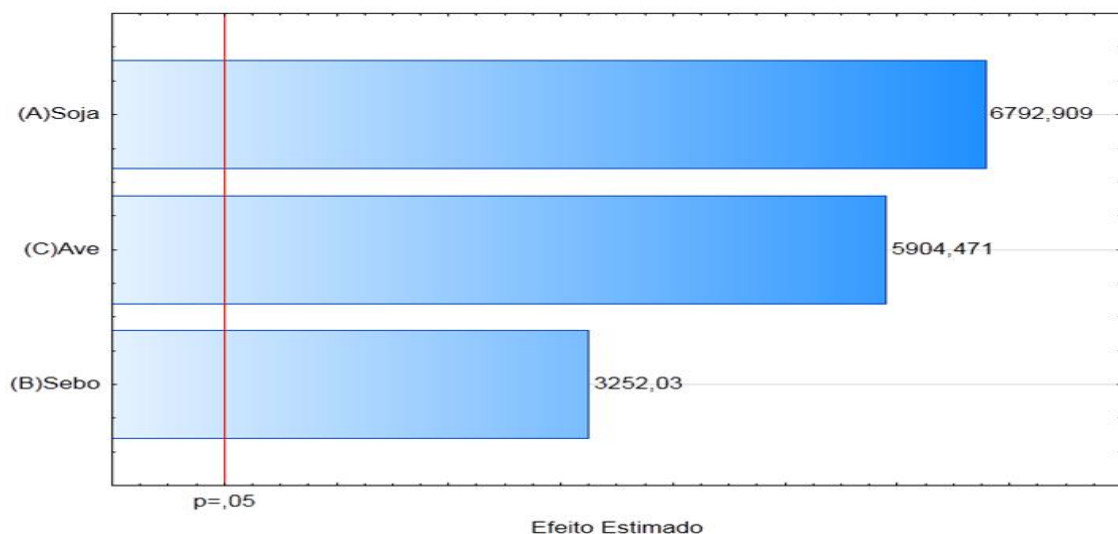
Para obtenção da Equação (6) que melhor representa a resposta da variável dependente (Y_4), custo por tonelada de matéria prima foi utilizado um modelo linear, no qual todos os termos lineares foram positivos e significativos em nível de 5%, a variável (x_2) representando o sebo bovino apresentou menor custo.

$$Y_4 = 1055,13 \cdot x_1 + 505,13 \cdot x_2 + 917,13 \cdot x_3 \quad (6)$$

A análise de variância apresentou um valor de coeficiente de determinação (R^2) experimental e ajustado de 100%, sendo o modelo significativo em nível de 5 %, comprovando sua validade pra fins preditivos.

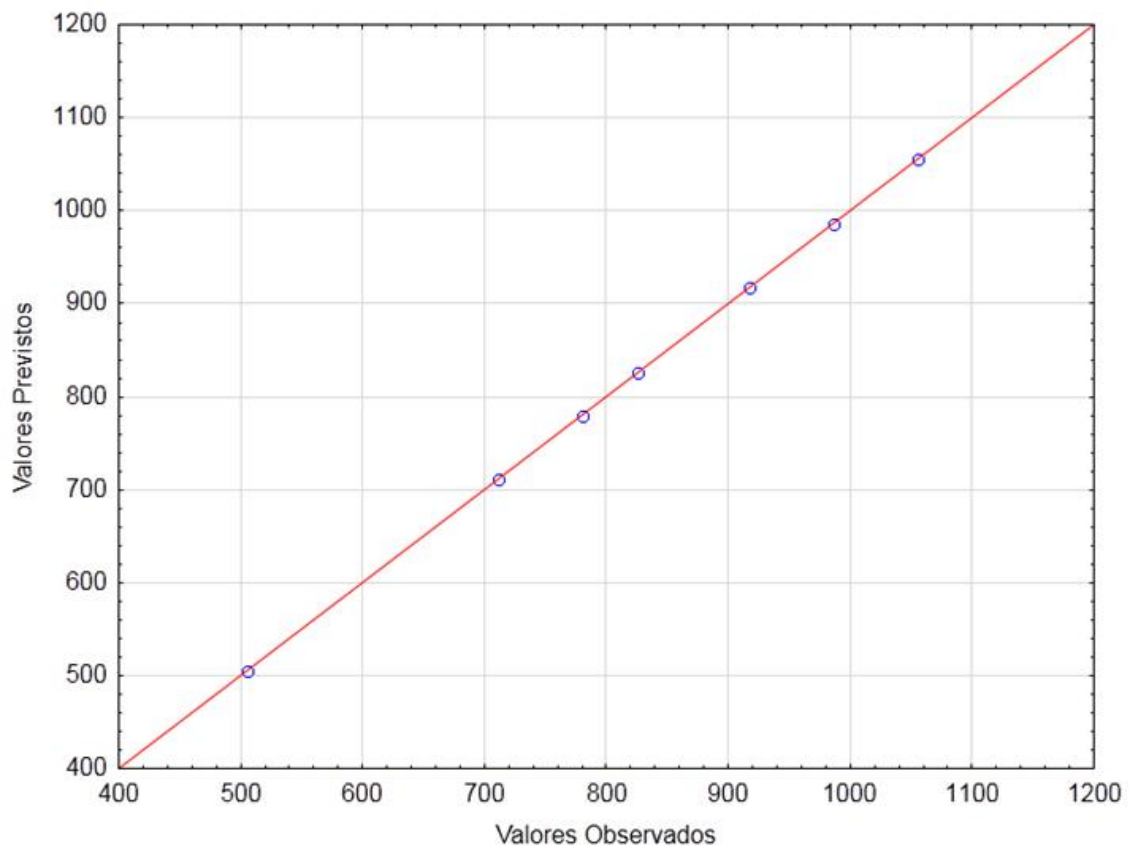
O diagrama de Pareto (Figura 15) facilita a observação dos termos significativos da Equação 6, os valores de teste t aparecem representados a direita de cada barra.

Figura 15 – Gráfico de Pareto ilustrando os termos significativos da Equação (6)



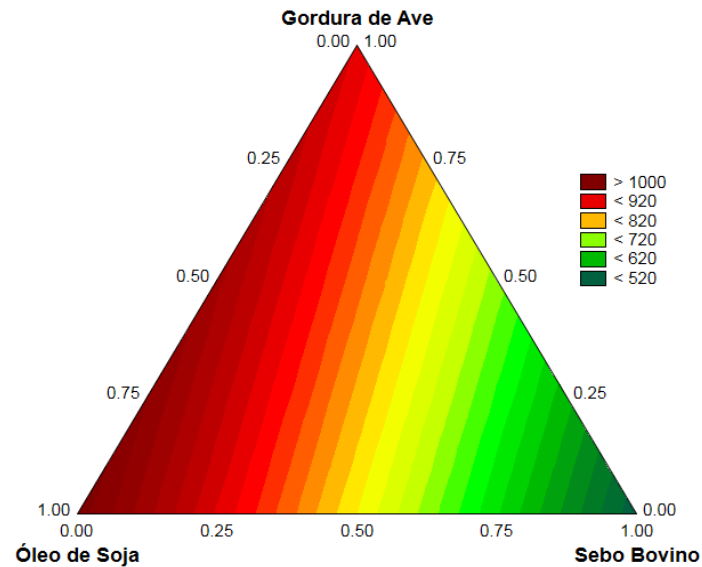
O modelo proposto descreve bem os dados observados, como pode-se visualizar na Figura 16, visto que os pontos não têm dispersão em relação à linha da reta.

Figura 16 – Valores previstos versus valores observados para variável custo de matéria prima



Na Figura 17 a curva de nível apresenta a região de combinação ternária entre as variáveis independentes, na qual a formulação com menor custo é obtida quando se utiliza 100% de sebo bovino.

Figura 17 – Região de combinação entre as variáveis para o custo de matéria prima por tonelada (Y_4)



3.4 OTIMIZAÇÃO MULTIRRESPOSTA E VALIDAÇÃO

Diante dos resultados de formulações ótimas obtidas das variáveis dependentes (Y_1 , Y_2 , Y_3 e Y_4) resumidas na Tabela 6, fica evidente a necessidade de uma otimização multirresposta, visto que o PI e PEFf são parâmetros que dependem de propriedades estruturais opostas e a formulação que oferece melhor rendimento é a de maior custo.

Tabela 6 – Formulações ótimas para cada variável dependente

Y_n	Formulação ótima	Valor
Y_1	100% óleo de soja	98,85%
Y_2	50% sebo bovino e gordura de ave	12,6 h
Y_3	100% óleo de soja	-5 °C
Y_4	100% sebo bovino	U\$505,13

Pode-se transformar um problema de várias respostas em uma função de desejabilidade (D), por meio de transformações matemáticas tornando cada resposta, em funções de conveniência que possuem valores de imagem entre 0,0 e 1,0 (CARNEIRO et al, 2005; SILVA; BORSATO; SILVA, 2000).

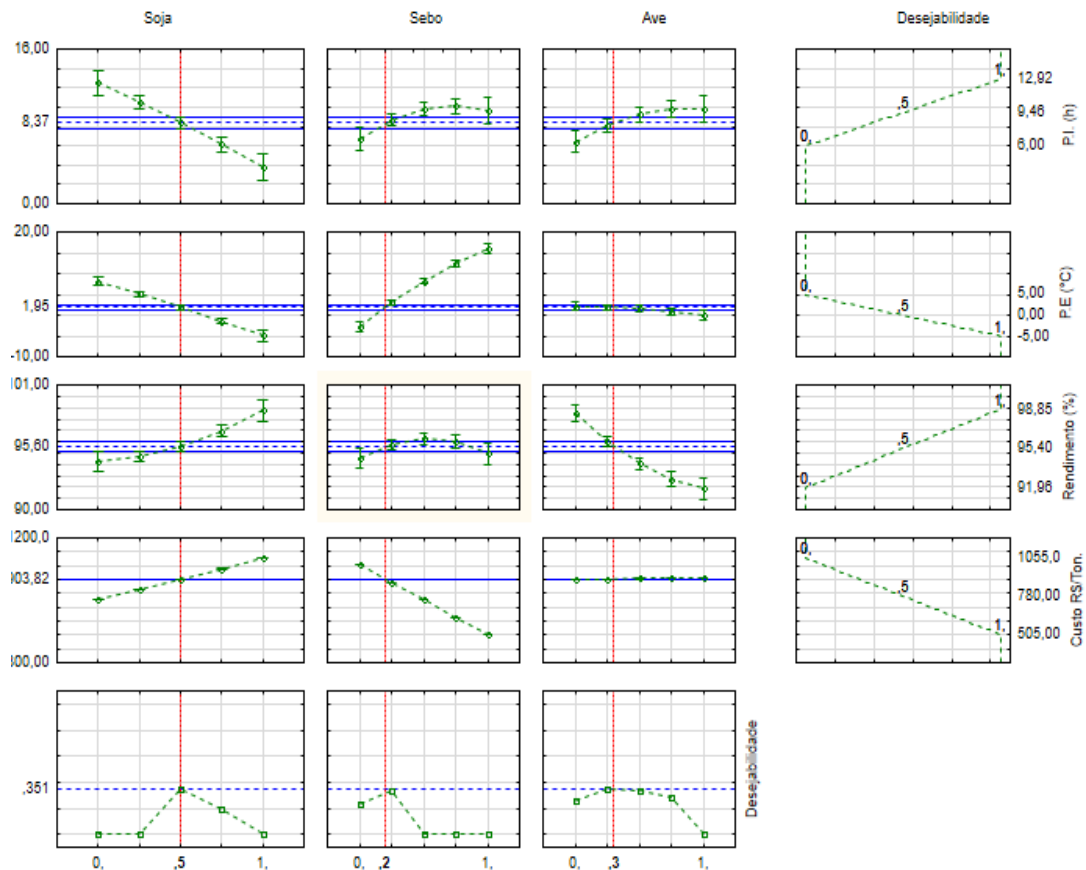
A resposta mais conveniente do sistema é verificada quanto maior o valor de D , sendo que seu valor máximo é a solução otimizada. Restrições de

valores máximos e mínimos para as respostas podem ser aplicadas quando se busca uma formulação onde as respostas têm limites estabelecidos por normas que devem ser seguidas.

A otimização conjunta foi realizada maximizando as variáveis dependentes, rendimento da reação (Y_1) e PI (Y_2). Para o PI uma restrição de 6 horas foi aplicada, pois este é valor mínimo exigido pela norma EN 14112. Enquanto que as variáveis custos de matéria prima (Y_4) e PEFF (Y_3) foram minimizadas, com uma restrição para o PEFF máximo de 5°C, atendendo à especificação da ANP de 2012 durante todo o ano em todas as regiões brasileiras.

A Figura 18 ilustra quais variáveis foram minimizadas e quais foram maximizadas por meio da desejabilidade e apresenta as condições obtidas na otimização multirresposta com as restrições estabelecidas, apresentando valores de rendimento, PI e PEFF de 95,68%, 8,28 h e 1,92°C, respectivamente, com um custo de matéria prima de U\$903,87 ton.⁻¹, quando se utiliza uma formulação composta por 50% óleo de soja, 20 % sebo bovino e 30% gordura de ave.

Figura 18 – Otimização multirresposta para as variáveis: rendimento, custo, Período de Indução e Ponto de Entupimento de Filtro a Frio



Na figura 18 estão dispostos os intervalos de confiança para cada variável dependente, sendo que para o PI a composição de óleo de soja, gordura de ave e sebo bovino compreende as faixas de 44,26 á 54,72%, 15,21 á 29,85% e 22,57 á 44,50% respectivamente. Para o PEFf as faixas variam de 42,10 á 53,78%, 16,42 á 22,57% e 18,84 á 49,35% e para o rendimento da reação os intervalos estão entre 41,43 á 58,57%, 12,78 á 29,85% e 25,00 á 40,86%, o que mostra que se pode variar a composição dentro deste intervalo de confiança sem diferenças significativas entre valores estimados e valores experimentais.

O conjunto de condições definidas pela otimização foi utilizado para validar as previsões do modelo, a validação foi realizada em triplicata e os valores médios de rendimento, PI e PEFf foram 95,76%, 7,77 h e 1°C respectivamente. O teste *t*, para amostra simples, mostrou que não houve diferença significativa entre os valores estimados e a média dos resultados obtidos experimentalmente para rendimento ($p= 63,79\%$), PI ($p=54,76\%$) e PEFf ($p= 60,74\%$).

Na Tabela 7 são apresentados os principais parâmetros de conformidade do biodiesel obtido, sendo que todos apresentaram valores de acordo com a legislação vigente da ANP de 2012.

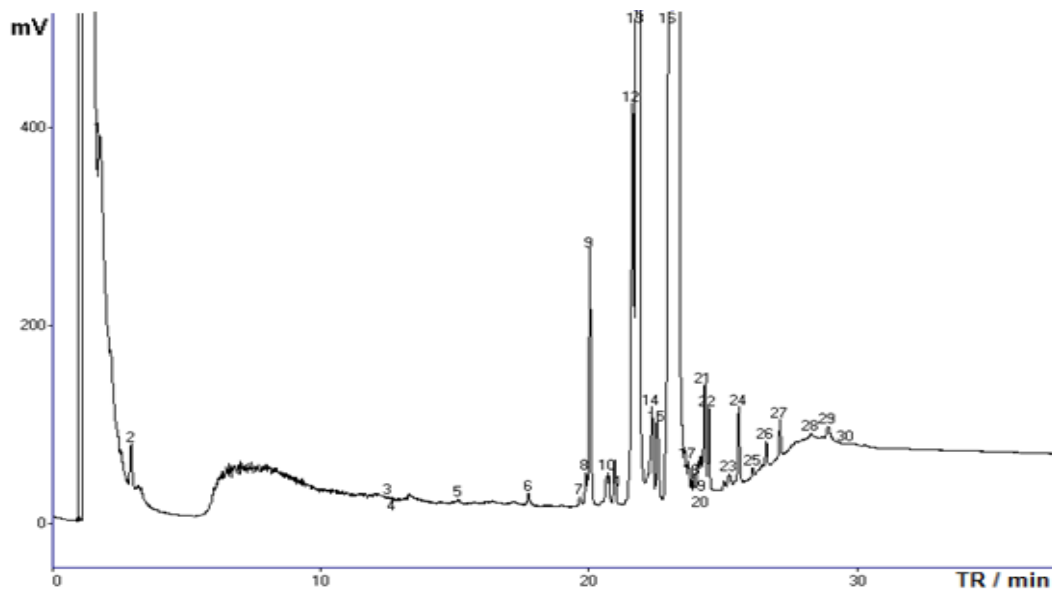
Tabela 7 – Parâmetros de conformidade do biodiesel utilizado

Características	Método	Unidade	Limite	Resultado
Massa específica à 20°C	ASTM D4052	Kg m ⁻³	850-900	878
Ponto de fulgor	ASTM D93	°C	Min.130	134,0
Índice de acidez	ASTM D664	mg _{KOH} g ⁻¹	Max. 0,50	0,09
Índice de iodo	EN 14111	gl ₂ .100g ⁻¹	Anotar	54,85
Glicerina livre	ASTM D6584	% m/m	Max. 0,02	0,008
Glicerina total	ASTM D6584	% m/m	Max. 0,25	0,14
Monoglicerídeos	ASTM D6584	% m/m	0,8	0,36
Diglicerídeos	ASTM D6584	% m/m	0,2	0,20
Triglicerídeos	ASTM D6584	% m/m	0,2	0,05
Metanol	EN 14110	% m/m	Max. 0,20	Nd ^a
Ésteres totais	EN 14103	% m/m	Min. 96,5	96,98

^aNd: Não detectado.

A análise cromatográfica do biodiesel, apresentou uma composição de ésteres metílicos variando do $C_{8:0}$ a $C_{24:0}$, com um teor de ésteres de 96,98%_{m/m} estando em acordo com a EN 14214, cuja porcentagem mínima exigida deve ser 96,5%_{m/m}, a ser determinada pelo método cromatográfico EN 14103, a figura 19 mostra o perfil cromatográfico do biodiesel otimizado .

Figura 19 – Perfil cromatográfico do biodiesel obtido utilizando a otimização multirresposta



Os picos, com tempo de retenção variando de 15 a 22 min correspondem aos ésteres metílicos com composição química variando de C_8 a C_{16} representando juntos 31,09%, sendo 22,43% de palmitato de metila. Os picos com tempo de retenção de 22,3 até 22,9 min, representam a mistura de oleato de metila, linoleato de metila, estereato de metila e linoleato de metila somando juntos 60,52%. Os demais picos representam ésteres de massa molar maiores e correspondem 5,36%. Portanto, estes ésteres juntos somam 96,98% das substâncias presentes no biodiesel B100 obtido estando, portanto, em conformidade com a especificação da União Européia em que o teor de ácidos graxos livres, álcool, glicerina e água devem ser mínimos

O teor de glicerina total e livre foi de 0,14% (m/m) e 0,008% (m/m), respectivamente, valores inferiores ao da legislação brasileira que prevê um teor máximo de glicerina total de 0,25% (m/m) e livre de 0,02% (m/m) (ANP,2013).

A determinação da glicerina residual serve como parâmetro para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel. Altas concentrações de

glicerina no biodiesel provocam problemas de armazenamento, pois quando o biodiesel é misturado com o diesel de petróleo, observa-se a separação da glicerina nos tanques de estocagem. Formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores do motor e emissões de aldeídos Também estão relacionados com a alta concentração da glicerina no biodiesel (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Em relação às características físico-químicas tais como ponto de fulgor, massa específica, índice de acidez e conteúdo de metanol, o biodiesel utilizado apresentou valores em conformidade com a Resolução 14 da ANP (ANP, 2013).

CONCLUSÃO

O delineamento de mistura simplex-centroide se mostrou uma ferramenta eficiente na avaliação de misturas de diferentes matérias primas para obtenção de biodiesel B100 que apresente restrições em sua otimização, onde o PI e o rendimento da reação são variáveis que devem ser maximizadas, enquanto o PEFf e custo de matéria prima precisam ser minimizados.

A formulação obtida pela otimização multirresposta é composta por 50% óleo de soja, 20% sebo bovino e 30% gordura de ave. A validação mostrou que não há diferença significativa entre os valores estimados e a média dos resultados obtidos experimentalmente.

O biodiesel com formulação ótima obtida atende aos principais parâmetros de conformidade exigidos pela ANP de 2012 e EN 14112 dispensando o uso de aditivos o que diminui o custo final do biodiesel obtido.

REFERÊNCIAS

- ABBASZAADEH A, GHOBADIAN B, OMIDKHAH M R, NAJAFI G. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management**. v. 63, p. 138–148, 2012.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Evolução do Mercado de Combustíveis e Derivados: 2000-2012**, 2013.
- ALMEIDA, E. S.; PORTELA, F. M.; SOUSA, R.I. M. F.; DANIEL, D.; TERRONES, M. G. H.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Behaviour of the antioxidant tert-butylhydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel. **Fuel**, v. 90, n. 11, p. 3480-3484, 2011.
- ANDERSON-COOK, C. M.; GOLDFARB, H. B.; BORROR, C. M.; MONTGOMERY, D. C.; CANTER, K. G.; TWIST, J. N. Mixture and mixture–process variable experiments for pharmaceutical Applications. **Pharmaceutical Statistics**, Silver Spring, v. 3, n. 4, p. 240-260, 2004.
- ARAUJO, T. A. de.; BARBOSA, A. M. J.; VIANA, L. H.; FERREIRA, V. S. Electroanalytical determination of TBHQ, a synthetic antioxidant, in soybean biodiesel samples. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 707-712, 2011.
- ARICETTI, J. A.; TUBINO, M. A green and simple visual method for the determination of the acid-number of biodiesel. **Fuel**, v. 95, p. 659-6611, 2012.
- ARTEAGA, G. E.; LI-CHAN, E.; VAZQUEZ-ARTEAGA, M. C.; NAKAI, S. Systematic experimental designs for product formula optimization. **Trends in Food Science & Technology**, v. 5, n. 8, p.243-254, 1994.
- ARZAMENDI, G.; CAMPO, I.; ARGUINARENA, E.; SANCHEZ, m.; MONTES, M.; GANDIA, L. M. Synthesis of biodiesel from sunflower oil with silica-supported NaOH catalysts. **Journal of Chemistry Technology Biotechnology**, Londres, v. 83, n. 6, p.862–870, 2008.
- BALAT, M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p.1479–1492, 2011.
- BARROS NETO, B; SCARMÍNIO, I. S; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos**. 3 ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2007. 480p.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. D. E. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química nova**, São Paulo, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.
- BERCHMANS, H. J., HIRATA, S. Biodiesel production from crude Jatropha curcas L. seed oil with a high content of free fatty acids. **Bioresource Technology**, Trivandrum, v. 99, n. 6, p. 1716-1721, 2008.
- BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MOREIRA, I. **Combustíveis fósseis: carvão e petróleo**, 2ª ed., EDUEL, Londrina, 2009.

BORSATO, D.; GUEDES, C. L. B.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; DIAS, G. H.; SPACINO, K. R. Otimização das condições de obtenção de biodiesel de óleo de soja utilizando o delineamento experimental de mistura. **Semina**, v. 31, p. 3-13, 2010.

BORSATO, D.; MAIA, E. C. R.; DALL'ANTONIA, L. H.; SILVA H. C. da; PEREIRA, L. J. Cinética da oxidação de biodiesel de óleo de soja em mistura com TBHQ: Determinação do tempo de estocagem. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 733-737, 2012.

BRASIL: Ministério de Minas e energia. **Balanco Energético Nacional 2012 – ano base 2011**. Brasília: EPE – Empresa de Pesquisa Energética, 2013.

BRASIL: Ministério de Minas e energia. **Balanco Energético Nacional 2013 – ano base 2012**. Brasília: EPE – Empresa de Pesquisa Energética, 2013.

BRASIL: Ministério de Minas e energia. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2019**. Brasília: EPE – Empresa de Pesquisa Energética, 2010.

BRASIL. Resolução nº 7, de 19 de março de 2008 da ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Estabelece a especificação para a comercialização de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel. **Diário Oficial da União**, Brasília, 20 de março de 2008.

BREITKREITZ, M. C.; JARDIM, I. C. S. F.; BRUNS, R. E. Combined column-mobile phase mixture statistical design optimization of high-performance liquid chromatographic analysis of multicomponent systems. **Journal of Chromatography A**, v.9, p. 1216: 1439–49, 2009.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D.C. Planejamento de Experimentos usando o Statistica. **E-papers Serviços Editoriais Ltda**, Rio de Janeiro, 2003

CANAKCI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel Production from Oils and Fats with Free Fatty Acids. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, St. Joseph, v. 44, n. 6, p. 1429-1436, 2001.

CANHA, N.; FELIZARDO, P.; MENEZES, J. C.; CORREIA, M. J. N. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the oxidative stability of biodiesel: Effect of antioxidants addition. **Fuel**, v. 97, p. 352-357, 2012.

CARVALHO, C. E. G.; OTZ, E. P.; OLIVEIRA, L. W. BORGES, L. E. P.; GONZALEZ, W. A. Transesterificação do óleo de soja via catálise ácida. In: **Anais 12º Congresso Brasileiro de Catálise**, Angra dos Reis, 2003.

CARNEIRO, R. L.; SILVA, R. S. S. F.; BORSATO, D.; BONA, E. Gradients methods for simultaneous optimizations: case studies for food systems. **Semina Ciências Agrárias**, v. 26, p. 353–62, 2005.

CASTRO, I. A.; SILVA, R. S. F.; TIRAPGUI, J.; BORSATO, D.; BONA, E. Simultaneous optimization of response variables in protein mixture formulation: constrained simplex method approach. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 38, p. 103–10, 2003.

CHEN, J. S.; LEE, C. M.; CRAPO, C. Linear programming and response surface methodology to optimize surini gel texture. **Journal of Food Science**, v.58, n.3, p. 535-536, 1993.

CINI, J. R. M.; BORSATO, D.; GUEDES, C. L. B.; SILVA, H. C.; COPPO, R. L. Comparação dos métodos de determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel B100, em mistura com antioxidantes sintéticos: Aplicação do delineamento simplex-centróide com variável de processo. **Química Nova**, v.36, p. 79-84.

CORNELL, J. A.; DENG, J. C. Combining process variables and ingredient components in mixing experiments. **Journal of food Science**. V. 47, 836-843, 1982.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures - designs, models and the analysis of mixture data**. 2^a ed. New York: John Wiley and Sons, 1990.

COSTA, J. F.; ALMEIDA, M. F.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; DIAS, J. M. Biodiesel production using oil from fish canning industry wastes. **Energy Conversion and Management**, v. 74, p.17–23, 2013.

COSTA NETO, P. R. **Obtenção de ésteres alquílicos (biodiesel) por via enzimática a partir do óleo de soja**. 2002. 133 f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemática, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, 2002.

CUNHA, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. 72 f. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

CUNHA, M. E.; KRAUSE, L. C.; MORAES, M. S. A.; FACCINI, C. S.; JACQUES, R. A.; ALMEIDA, S. R.; RODRIGUES, M. R. A.; CARAMÃO, E. B. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p.570–75, 2009.

DANTAS, T. N. C.; SILVA, A. C.; NETO, A. A. D. New microemulsion systems using diesel and vegetables oils. **Fuel**, London, v. 80, n. 1, p. 75-81, 2001.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, São Paulo v. 32, n.3, p. 776 – 792, 2009.

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

DINKOV, R.; HRISTOV, G.; STRATIEV, D.; ALDAYRI, V. B. Effect of commercially available antioxidants over biodiesel/diesel blends stability. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 732-737, 2009.

DOMINGOS, A. K.; SAAD, E. B.; VECHIATTO, W.; WILHEIM, H. M.; RAMOS, L. P. The Influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (Biodiesel). **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 2, p. 416-423, 2007.

- DUNN, R. O. Oxidative stability of soybean oil fatty acid methyl esters by oil stability index (OSI). **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 82, v. 5, p. 381-387, 2005.
- FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste management**. 26: 487-494, 2006.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.
- FERRARI, R.A.; SOUZA, W.L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v.32, n.1, 106-111, 2009.
- FERREIRA, S. L.; SANTOS, A. M. dos; SOUZA, G. R. de; POLITO, W. L.; MÓDOLO, D. L. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). **Química Nova**, São Carlos, V.31, n.3, p. 539-545, 2008.
- FRANKEL, E. N. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. *Trends in Food Science & Technology*, v. 4, n. 7, p. 220-225, 1993.
- FRANKEL, E. N. J. S. Review: Recent advances in lipid oxidation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.54, n.4, p. 495-511, 1991.
- FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63, n. 10, p. 1375-1380, 1986.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Osaka, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.
- GACULA, M.C. Design and Analysis of Sensory Optimization, **Trumbull: Food & Nutrition Press**, 1993.
- GALLINA, A. L. **Uma alternativa sustentável para a produção de biodiesel: Cyperus Esculentus**. 2010. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2010.
- GARCIA-MESA, J, A.; CASTRO, M. D. L.; VALCARCEL, M. Factors affecting the gravimetric determination of the oxidative stability of oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 70, p. 245-47, 1993.
- GHAZAVI M, A.; FALLAHIPANAH, M.; JESHVAGHANI, H. S. A feasibility study on beef tallow conversion to some esters for biodiesel production **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 2, p. 1-4, 2013.

- GELLER, D. I. P.; ADAMS, T. T.; GOODRUM, J. W.; PENDERGRASS, JOSHUA. Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: Part II – Chemical properties. **Fuel**, v. 89, n. 3, p. 792-796, 2010.
- GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v.86, n.10, p.1097– 1107 ,2005.
- GOMES, L. F. S.; SOUZA, S. N. M.; BARICATTI, R. A. Biodiesel produzido com óleo de frango. **Acta Scientiarum (UEM)**, v. 30, p. 57-62, 2008.
- GOODRUM, J. W.; GELLER, D. P.; ADAMS, T. T. Rheological characterization of animal fats and their mixtures with fuel oil, **Biomass and Bioenergy**, v, 24, p. 249-256, 2003.
- HARE, L.B. Designs for mixture experiments involving process variables. **Technometrics**, v. 21, n. 2, p. 159-173, 1979.
- HASS, M. J.; MC. ALOON, A. J.; YEE, W. J.; FOGLIA, T. A.; **Bioresour. Technol.** 2006, 97, 671.
- HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004.
- IMAHARA H, MINAMI E, SAKA S. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. **Fuel**, v. 85, p. 1666–70, 2006.
- JAIN, S.; SHARMA, M. P. Optimization of long-term storage stability of *Jatropha curcas* biodiesel using antioxidants by means of response surface methodology. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 4008-4014, 2011.
- KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S.; KARONIS, D. Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. **Fuel**, v. 89, n. 9, p. 2483-2489, 2010.
- KNOTHE G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1059–70, 2005.
- KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 07, p. 669-677, 2007.
- KIVEVELE, T. T.; MBARAWA, M. M.; BERECZKY, A.; LAZA, T.; MADARASZ, J. Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of biodiesel produced from *Croton Megalocarpus* oil. **Fuel Processing Technology**, v 92, n. 6, p. 1244-1248, 2011.
- LAPUERTA, M.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J.; RAMOS, Á.; ÁLVAREZ, B. Effect of the test temperature and anti-oxidant addition on the oxidation stability of commercial biodiesel fuels. **Fuel**, v. 93, p. 391-396, 2012.
- LEBEVEDAS, S. VAICEKAUSKAS, A. LEBEVEDA, G. MAKAREVICIENE, V. JANULIS, P. KAZANCEV, K.; **Energy Fuels**, v. 20, p. 2274, 2006.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

- MAIA, E. C. R.; BORSATO, D.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R.; RODRIGUES, P. R. P.; GALLINA, A. L. Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 9, p. 1750-1755, 2011.
- MARCHI, J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A.; BRUNS, R. E. Mixture design and response surface analysis of densification of silicon carbide ceramics with (SiO₂ - Dy₂O₃ - Al₂O₃) additives. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 7, p. 493-01, 2010.
- MATA, T. M.; CARDOSO, N.; ORNELAS, M.; NEVES, S.; CAETANO, N. S. Evaluation of two purification methods of biodiesel from beef tallow, pork lard, and chicken fat. **Energy Fuel**, v. 25, p. 4756-62, 2011.
- MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.
- MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z.; CASTRO, B. C. S. de; CAITANO, M. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de mamona. **Analytica**, n. 19, p. 40-44, 2005.
- MOURA, M. R. K. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do Sebo bovino aplicando um delineamento composto central Rotacional (dccc) e a avaliação da estabilidade térmica**. Tese de doutorado Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. Fev, 2008.
- MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, p. 639-648, 2009
- OLIVEIRA, C. C .F.; SUAREZ, Z. A. P.; SANTOS, P. L. W. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química Nova na escola**, Seção: Química e Sociedade. N° 28, Maio 2008.
- PINZI, S.; MATA-GRANADOS, J. M.; LOPEZ-GIMENEZ, F.J.; CASTRO, M. D. L. de; DORADO, M. P. Influence of vegetable oils fatty-acid composition on biodiesel optimization. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1059-1065, 2011.
- RAMALHO, E. F. S. M.; SANTOS, I. M. G.; MAIA, A. S.; SOUZA, A. L.; SOUZA, A. G. Thermal characterization of the poultry fat biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 825-29, 2011.
- RAMALHO, E. F. S. M.; CARVALHO, F. J. R.; ALBUQUERQUE, A. R.; OLIVEIRA, S. F.; CAVALCANTI, E. H. S.; STRAGEVITCH, L.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Low temperature behavior of poultry fat biodiesel: diesel blends. **Fuel**, v. 93. p. 601-605, 2012.
- RATHAMANN, R.; SANTOS, O. I. B.; PADULA, A. D.; PLÁ, J. V. J. A. **Biodiesel: Uma Alternativa Estratégica Na Matriz Energética Brasileira?**. Página Oficial do Biodiesel do Governo Federal do Brasil. Brasília - DF 2005.
- SANTOS, N. A.; CORDEIRO, A. M. T. M.; DAMASCENO, S. S.; AGUIAR, R. T.; ROSENHAIM, R.; CARVALHO FILHO, J. R.; SANTOS, I. M. G.; MAIA, A. S.;

- SOUZA, A. G. Commercial antioxidants and thermal stability evaluations. **Fuel**, v. 97, p. 638-643, 2012.
- SCHEFFE, H. The simplex-centroid design for experiments with mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)**, v. 25, n. 2, p. 235-263, 1963.
- SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, Varanasi, v.87, n. 12, p.2355-2373, 2008.
- SILVA R A, BORSATO D, SILVA R S F. The use of super-modified simplex as an optimisation strategy for combined responses in food systems. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 20, p. 329–36, 2000.
- STATISTICA FOR WINDOWS SOFTWARE**. v.9.0, Tulsa, OK, USA, 2009.
- TAN, C. P.; CHE MAN, Y. B.; SELAMAT , J.; YUSOFF , M. S. A. Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index method. **Food Chemistry**, v. 76, n. 3, p. 385-389, 2002.
- TANG, H.; DE GUZMAN, R. C.; SIMON NG, K. Y.; SALLY, S. O. Effect of antioxidants on the storage stability of soybean-oil-based biodiesel. **Energy & Fuel**, v. 24, n. 3, p. 2028-2033, 2010.
- VÖLZ, M. D. Á. ; DOCA, M. G. M. ; Oliveira G. L. ; Pozzebon G. A. . Estudo da Esterificação Ácida de Óleos e Gorduras de Alta Acidez para a Produção de Biodiesel. **Revista Biodiesel**, p. 24 - 27, 01 jun. 2008.
- WANG, P. S.; THOMPSON, J.; VAN GERPEN, J. Minimizing the cost of biodiesel blends for specified cloud points. **Journal of the American Oil Chemists' Society**; v. 88, p. 563–72, 2011.
- XIN, J.; IMAHARA, H.; SAKA, S. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. **Fuel**, v. 88, n. 2, p. 282-286, 2009.
- YANG, Z.; HOLLEBONE, B. P.; WANG, Z.; YANG, C.; LANDRIAULT, M. Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 366-375, 2013.