



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

GABRIEL HENRIQUE DIAS

**OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DE
BIODIESEL DE ÓLEO DE GIRASSOL UTILIZANDO O
DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURA**

Londrina
2012

GABRIEL HENRIQUE DIAS

**OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DE
BIODIESEL DE ÓLEO DE GIRASSOL UTILIZANDO O
DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURA**

Dissertação de mestrado do Programa de Pós-graduação em Bioenergia apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina.

Orientador: Prof. Dr. Dionísio Borsato

Londrina
2012

GABRIEL HENRIQUE DIAS

**OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DE BODIESEL DE
ÓLEO DE GIRASSOL UTILIZANDO O DELINEAMENTO
EXPERIMENTAL DE MISTURA**

Dissertação de mestrado do Programa de Pós-graduação em Bioenergia apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Dionísio Borsato
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Olívio Fernandes Galão
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Edson Antonio da Silva
UNIOESTE – Toledo – PR

Londrina, 18 de abril de 2012.

Dedico este trabalho aos meus pais que sempre me incentivaram a continuar estudando, apesar de todas as nossas dificuldades.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela força de ir até o fim.

Aos meus pais que me ensinaram a presar mais pelos estudos do que pelos bens materiais.

À Suelen pelo apoio incondicional, incentivo e presença nas horas boas e ruins.

Aos meus irmãos pela compreensão.

Ao meu orientador pela constante orientação neste trabalho, pela sua paciência e também pela amizade

À Ivanira Moreira que, desde que entrei no LPAC, como uma verdadeira mãe para todos, soube a hora de dar broncas e a hora de defender.

Ao Jurandir Pereira Pinto pelas análises realizadas e pela presteza dispensada.

Ao Professor Dr. Olívio Fernandes Galão pelos esclarecimentos no decorrer do projeto.

À Elisangela Tavares da Silva que se dedicou a esse projeto, trabalhou e contribuiu em todas as etapas.

À Karina Gomes Angilelli pelas contribuições nas etapas finais.

À Hágata Cremasco da Silva pelo trabalho despendido nos resultados.

À Kelly Roberta Spacino pelo esforço, mesmo em época de férias, de ajudar a revisar toda a obra.

Aos colegas de laboratório Elaine Cristina Rodrigues Maia, Juliane Resges Orives, Jaqueline Lais Pereira, Rodolfo Lopes Coppo, Guilherme Arielo Rodrigues Maia e os já citados pelos momentos de descontração que ajudam em todo e qualquer trabalho.

Aos colegas mestrandos e aos professores cujas discussões, conversas e aulas ajudaram meu crescimento profissional e pessoal.

À Capes pela bolsa.

DIAS, Gabriel Henrique. **Otimização das condições de obtenção de biodiesel de óleo de girassol utilizando o delineamento experimental de mistura**. 2012. 56 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2012.

RESUMO

Um delineamento simplex-centróide, com duas repetições no ponto central, foi aplicado para otimizar as condições de obtenção do biodiesel B100 de óleo de girassol utilizando diferentes catalisadores, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e metóxido de sódio ou etóxido de sódio, com metanol e etanol como variáveis de processo. A reação de transesterificação usando metanol indicou o metóxido de sódio como o melhor catalisador mostrando um rendimento de 98,30% e, utilizando as condições ótimas, em triplicata, obteve-se um rendimento médio de 98,42%, mostrando, por meio do teste de Tukey, não haver diferença significativa entre esse valor e o rendimento estimado. Do mesmo modo, usando etanol como variável de processo, e hidróxido de potássio como catalisador, o rendimento da reação foi otimizado somente para 89,65% e, utilizando as condições ótimas, em triplicata, obteve-se um rendimento médio de 91,97%, mostrando, por meio do teste de Tukey, não haver diferença significativa entre esse valor e o rendimento estimado. Os testes com os produtos obtidos, nas condições ótimas, indicaram que eles estão dentro dos parâmetros estabelecidos pela legislação brasileira e União Européia. A rota etílica mostrou haver diferença significativa apenas entre os tratamentos utilizando como catalisador hidróxido de sódio e aquele utilizando o hidróxido de potássio, em nível de 5% de significância, indicando que os dois catalisadores apresentaram rendimentos diferentes entre si. Quando comparada com a rota metílica, ela se mostra inferior quanto ao rendimento. A rota metílica mostrou haver diferença significativa apenas entre os tratamentos utilizando como catalisador hidróxido de sódio com aquele utilizando hidróxido de potássio; metóxido de sódio; mistura binária de hidróxido de sódio e metóxido de sódio; hidróxido de potássio e metóxido de sódio; mistura ternária, e entre o tratamento utilizando como catalisador o metóxido de sódio com aquele utilizando a mistura binária entre hidróxido de sódio e hidróxido de potássio; mistura binária entre hidróxido de sódio e metóxido de sódio; mistura ternária, indicando que os três catalisadores utilizados apresentaram efeitos diferentes na reação de obtenção do biodiesel. O delineamento de mistura simplex-centróide mostrou ser uma boa ferramenta para avaliar a eficiência de catalisadores ou a mistura destes na otimização do rendimento da reação de transesterificação de óleo de girassol refinado.

Palavras-chave: Biodiesel. Girassol. Transesterificação. Delineamento de mistura.

DIAS, Gabriel Henrique. **Conditions optimization for obtaining biodiesel from sunflower oil using the mixture experimental design**. 2012. 56 f. Dissertation (Master's Degree Dissertation)– Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2012.

ABSTRACT

A simplex-centroid design, with two replications at the central point, was applied to optimize the conditions for obtaining B100 biodiesel from sunflower oil using different catalysts, sodium hydroxide, potassium hydroxide and sodium methoxide or sodium ethoxide, with methanol and ethanol as the process variable. The transesterification reaction using methanol indicated sodium methoxide as the best catalyst showing a yield of 98.30% and, using the optimal conditions, in triplicate, we obtained an average yield of 98.42%, showing, by Tukey's test, no significant difference between this value and the estimated yield. Similarly, using ethanol as the process variable, and KOH as catalyst, the reaction yield was optimized only to 89.65% and, using the optimal conditions, in triplicate, we obtained an average yield of 91.97%, showing, by Tukey's test, no significant difference between this value and the estimated yield. The tests with the obtained products, in optimal conditions, indicated that they are within the parameters established by Brazilian legislation and the European Union. The ethyl route showed a significant difference between treatments only using sodium hydroxide as catalyst and that using potassium hydroxide in 5% level of significance indicating that the two catalysts showed yields different. As compared with the methyl route, it shows a lower yield. The methyl route demonstrated significant differences between treatments using only as a catalyst sodium hydroxide with that using potassium hydroxide, sodium methoxide; binary mixture of sodium hydroxide and sodium methoxide, potassium hydroxide and sodium methoxide; ternary mixture, and between the treatment using the catalyst as sodium methoxide with that using the binary mixture of sodium hydroxide and potassium hydroxide; binary mixture of sodium hydroxide and sodium methoxide; ternary mixture, indicating that the three catalysts used had different effects on the reaction of obtaining biodiesel. The mixture design, simplex-centroid, proved to be a good tool to evaluate the efficiency of catalysts or mixture thereof in the transesterification yield optimizing of refined sunflower oil.

Key words: Biodiesel. Sunflower. Transesterification. Design of mixture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	–	Reação de transesterificação de óleo vegetal	14
Figura 2	–	Exemplo da produção do álcool metílico	18
Figura 3	–	Exemplo da formação do catalisador	19
Figura 4	–	Delineamento experimental simplex centróide para três componentes	28
Figura 5	–	Diagrama de Pareto para delineamento com metanol.....	34
Figura 6	–	Valores previstos versus valores observados para o rendimento da reação utilizando metanol	36
Figura 7	–	Região de contorno da resposta rendimento para a combinação ternária quando se utilizou o metanol na reação	37
Figura 8	–	Gráfico das condições ótimas para as variáveis estudadas	38
Figura 9	–	Perfil cromatográfico da amostra de Biodiesel B100 obtido nas condições ótimas	39
Figura 10	–	diagrama de Pareto para delineamento com etanol	42
Figura 11	–	Valores previstos versus valores observados para o rendimento da reação utilizando etanol	44
Figura 12	–	Região de contorno da resposta rendimento para a combinação ternária quando se utilizou o etanol na reação	45
Figura 13	–	Gráfico das condições ótimas para as variáveis estudadas	46
Figura 14	–	Perfil cromatográfico da amostra de Biodiesel B100 obtido nas condições ótimas	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros da análise de conformidade	31
Tabela 2 – Delineamento experimental e o rendimento obtido, com o desvio padrão, quando se utilizou o metanol.....	33
Tabela 3 – Análise de variância para tratamentos quando se utilizou o metanol.....	35
Tabela 4 – Parâmetros de conformidade do biodiesel obtido utilizando as condições ótimas.....	40
Tabela 5 – Delineamento experimental e o rendimento obtido, com o desvio padrão, quando se utilizou o etanol.....	41
Tabela 6 – Análise de variância para tratamentos quando se utilizou o etanol.....	43
Tabela 7 – Parâmetros de conformidade do biodiesel obtido utilizando as condições ótimas	48

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	31
Equação 2	32
Equação 3	34
Equação 4	42
Equação 5	49
Equação 6	50
Equação 7	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP –	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM –	American Society for Testing and Materials
EN –	European Standard
G.L. –	Graus de Liberdade
S.Q. –	Soma dos Quadrados
Q.M. –	Quadrado Médio
AIE –	Agência Internacional de Energia
EPE –	Empresa de Pesquisa Energética
NO _x –	Óxidos de nitrogênio
MME –	Ministério de Minas e Energia
BRIC –	Grupo de países emergentes com maior visibilidade na economia: Brasil, Rússia, Índia e China
PROALCOOL –	Programa Nacional do Alcool
PNPB –	Programa Nacional de produção e Uso de Biodiesel
CNAE –	Cadernos do Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 ÓLEO DIESEL	12
1.2 SUBSTITUINTES PARA O ÓLEO DIESEL	12
1.3 BIODIESEL	13
1.4 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	13
1.5 ENERGIA RENOVÁVEL NO BRASIL	15
1.6 TRANSESTERIFICAÇÃO	16
1.6.1 Seleção da Matéria Prima e Eficiência do Método	16
1.6.2 Fonte de Triglicerídeos	17
1.6.3 Agente de Transesterificação	18
1.6.4 Catalisadores	20
1.6.5 Comparação das Rotas	20
1.7 QUESTÕES SÓCIO-AMBIENTAIS	21
1.8 OUTRAS CONSIDERAÇÕES	22
1.9 ANÁLISE DE CONFORMIDADE	23
1.10 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA MISTURAS	24
2 MATERIAIS E MÉTODOS	27
2.1 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E REAGENTES	27
2.2 METODOLOGIA	27
2.2.1 Preparo dos Reagentes	27
2.2.2 Delineamento Experimental para Misturas	28
2.2.3 Reação de Transesterificação	28
2.2.4 Purificação do Biodiesel	29
2.2.5 Separação das Fases	29
2.2.6 Lavagem	29
2.2.7 Secagem	29
2.2.8 Estocagem	30
2.2.9 Rendimento	30
2.2.10 Análise Cromatográfica	30
2.2.11 Análise de Conformidade	31
2.2.12 Modelo Matemático para o Delineamento de Misturas	31

2.2.13 Modelo Matemático Combinado.....	31
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
3.1 TRANSESTERIFICAÇÃO COM METANOL	33
3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO COM ETANOL	41
3.3 MODELO COMBINADO.....	48
CONCLUSÃO	51
REFERÊNCIAS.....	53

1 INTRODUÇÃO

1.1 ÓLEO DIESEL

O óleo diesel é usado principalmente no transporte doméstico e industrial, sendo o combustível derivado do petróleo que apresenta maior demanda mundial (CARVALHO et al., 2002). Sua importância é tal que no Brasil o uso do diesel corresponde a 15% da matriz energética (BRASIL: MME, 2010).

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 (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 2009). É constituído também por substâncias que têm em suas fórmulas enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio, entre outros. Ele tem alta eficiência, durabilidade e flexibilidade, e as máquinas a óleo diesel são as que alcançam os melhores rendimentos, comparadas com as demais de combustão interna (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

1.2 SUBSTITUINTES PARA O ÓLEO DIESEL

Por muitos anos a pronta disponibilidade e o preço de destilados combustíveis do petróleo não favoreceram a pesquisa de fontes alternativas de combustíveis renováveis que substituíssem o diesel (CHEN; LEE; CRAPO, 1993). O conhecimento de que as fontes dos combustíveis fósseis podem vir a acabar, aliado a elevada emissão de poluentes associada ao seu uso, têm tornado as pesquisas sobre energias renováveis cada vez mais atrativas (CARVALHO et al., 2002).

Segundo projeção da Agência Internacional de Energia (AIE), até 2030 o petróleo e demais combustíveis fósseis representarão ainda 80% da matriz energética mundial. Modificar a tecnologia dos motores e maquinários em geral, para se enquadrar nas exigências de um combustível mais limpo e renovável, seria inviável, pois esse combustível é que deve se enquadrar nas exigências da tecnologia. A AIE projeta que nos próximos 25 anos haverá aumento próximo de 50% no consumo de petróleo e na emissão de CO₂ e, segundo o protocolo de Kyoto,

os padrões de consumo atual mostram-se prejudiciais para o bem-estar da humanidade em longo prazo (INTERACADEMY COUNCIL, 2007).

O primeiro substituinte a ser considerado foram os óleos vegetais *in natura*, sendo que o uso desses óleos como combustível remonta de 1928. Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna, utilizou nos seus ensaios óleo de amendoim cru (SUAREZ, 2007). Óleos vegetais têm bom potencial como combustíveis alternativos (SILER-MARINKOVIC; TOMASEVIC, 1998). Contudo, a grande viscosidade e a baixa volatilidade dos mesmos deixam muito resíduo na câmara de combustão do motor. Esses efeitos podem ser reduzidos ou eliminados através da transformação dos óleos vegetais em ésteres metílicos e etílicos, por exemplo, comumente chamados de biodiesel (CHEN; LEE; CRAPO, 1993). A transformação do triglicerídeo em ésteres confere propriedades físicas diferentes, dentre elas a diminuição da massa específica, diminuição da viscosidade, diminuição do ponto de fulgor (GHANEI et al., 2011).

1.3 BIODIESEL

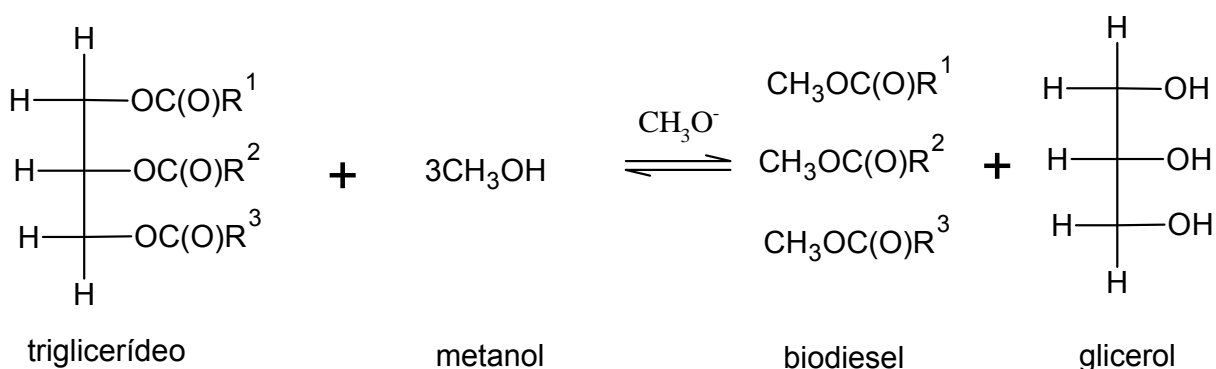
Biodiesel é, segundo definição pela National Biodiesel Board dos Estados Unidos, o derivado mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja finalidade está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (FERREIRA et al., 2008). Definição semelhante á dada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que diz ser o biodiesel um “combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais” (BRASIL, 2008).

1.4 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O biodiesel pode ser obtido, de forma viável, a partir do craqueamento térmico, microemulsificação ou por reações de transesterificações dos óleos vegetais. O craqueamento térmico ou pirólise é a conversão de uma substância em outra por meio do uso de energia térmica, na ausência do oxigênio, a temperaturas superiores a 450°C (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001). Em algumas situações, esse processo é auxiliado por um catalisador para a quebra das ligações

químicas, de modo a gerar moléculas menores. O uso da técnica de microemulsificação com solventes tem sido estudado para resolver os problemas relacionados com a alta viscosidade dos óleos vegetais (DANTAS; SILVA; NETO, 2001). A transesterificação ou alcoólise consiste na reação entre a mistura de um triglicerídeo com um álcool, na presença de catalisador, sendo os ácidos e bases empregados comercialmente, para formar ésteres e um subproduto, o glicerol (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001).

Figura 1 – Reação de transesterificação de óleo vegetal.



Fonte: Fukuda, Kondo e Noda (2001)

A primeira patente de transesterificação de óleo vegetal com catálise ácida, em ésteres metílicos e etílicos, foi depositada em 1937 pelo pesquisador belga Charles George Chavanne, que em 1938 realizou um experimento de rodagem de um ônibus na Bélgica com este combustível e obteve sucesso (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

Na década de 1940 e 1950 surgiram várias patentes de transesterificação utilizando catalisadores básicos, contudo essas pesquisas foram desenvolvidas com o foco principalmente para a obtenção da glicerina, não para a obtenção de ésteres (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

No Brasil a primeira patente utilizando catalisadores básicos ou ácidos, foi depositada em 1980. Ainda descreve a destilação do produto, a vácuo, em frações leves e pesadas. As frações mais leves serviriam para substituir o querosene e as mais pesadas o óleo diesel (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

No início da década de 1990, o processo de industrialização do biodiesel foi iniciado na Europa, sendo então este continente o primeiro mercado

produtor e consumidor em grande escala, tendo sido desenvolvido principalmente na Alemanha e na França (HOLANDA, 2004).

As refinarias de petróleo da Europa têm buscado a eliminação do enxofre do óleo diesel. Como a lubricidade do óleo diesel mineral dessulfurado diminuiu muito, a correção tem sido feita pela adição do biodiesel, já que a sua lubricidade é extremamente elevada. A Alemanha estabeleceu um expressivo programa de produção de biodiesel a partir da canola, chegando a ser o maior produtor e consumidor desse combustível. França, Estados Unidos, Malásia e vários outros países têm demonstrado interesse no biodiesel, seja para produzir, seja para comprar e consumir (HOLANDA, 2004).

O interesse mundial pelo biodiesel resulta de uma conjunção de fatores, entre eles a compatibilidade com o óleo diesel de petróleo em praticamente todas as suas propriedades, sua biodegradabilidade, por gerar redução nas principais emissões presentes nos gases de exaustão, por possuir um ponto de fulgor mais elevado do que o do óleo diesel, o que lhe confere manuseio e armazenamento mais seguros, e por apresentar excelente lubricidade (KNOTHE et al., 2006).

1.5 ENERGIA RENOVÁVEL NO BRASIL

O Brasil é um País de destaque no cenário mundial de energia renovável, hoje temos mais de 46% da nossa matriz energética proveniente de fontes renováveis, porcentagem maior que a de energia renovável da América Latina, 35%, e do BRIC (países emergentes com maior visibilidade na economia: Brasil, Rússia, Índia e China), 19% (BRASIL: MME, 2010). Na década de 70, foi implementado o Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL) para abastecer com etanol, de forma extensiva, veículos movidos normalmente a gasolina. O propósito das pesquisas era conseguir combustíveis que pudessem ser de grande disponibilidade e de produção nas condições ambientais territoriais do país. Seguindo o modelo do PROALCOOL, foi lançado, em 2004, pelo Governo Federal, o Programa Nacional de produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que tem como objetivo incentivar a produção e o uso do biodiesel, com enfoque na substituição de combustíveis fósseis e no desenvolvimento econômico do país (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011). Pela sua extensão territorial, associada às excelentes condições

climáticas, o Brasil é considerado um paraíso para a produção de biomassa para fins alimentares, químicos e energéticos (HOLANDA, 2004).

A Lei nº 11.097, publicada em 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da ANP, que passou, desde então, a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A ANP assumiu as atribuições de especificar e fiscalizar a qualidade dos biocombustíveis e garantir o abastecimento do mercado, em defesa do interesse dos consumidores e também executa as diretrizes do Conselho Nacional de Política Energética para os biocombustíveis (BRASIL, 2005).

O objetivo da produção de biodiesel é a substituição paulatina, porém contínua, do óleo diesel. O biodiesel, atualmente, tem utilização em mistura com o diesel mineral, mistura que, por se tornar compulsória, vem incentivando a produção e a pesquisa de biodiesel (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

1.6 TRANSESTERIFICAÇÃO

1.6.1 Seleção da Matéria Prima e Eficiência do Método

As matérias primas, e os processos para a produção de biodiesel, dependem da região considerada, assim como os parâmetros que podem variar significativamente na otimização dependem, dentre outros fatores, do tipo de matéria prima utilizada. Há de se analisar adequadamente os parâmetros que podem variar significativamente dependendo da escolha feita, tais como os custos totais envolvidos em sua produção, as emissões no ciclo de vida da planta oleaginosa, as possibilidades de geração de emprego, as disponibilidades de área e mão-de-obra adequadas (MELO et al., 2007).

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, por exemplo. Quantidades excessivas de glicerina, sabão, água, mono, di e triglicerídeos geram incrustações, depósitos de sabão e corrosividade (PAULA et al., 2011).

1.6.2 Fonte de Triglicerídeos

Os óleos e gorduras são formados principalmente por triglicerídeos, que consistem em glicerina ligada aos radicais de ácidos graxos pela hidroxila (CANAKCI; GERPEN, 2001). A proporção relativa de diferentes radicais de ácidos graxos determina as propriedades do óleo. 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 (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 2009), além de ter um ponto de cristalização mais alto (CANAKCI; GERPEN, 2001).

O teor de ácidos graxos livres influencia na transesterificação dos triglicerídeos com álcool e catalisador. Um alto índice de acidez no óleo poderá levar a formação de sabão, quando se utiliza catalisadores básicos, 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, mesmo com cinética mais lenta, já que com o uso de catalisadores básicos haveria desperdício devido à reação de neutralização. Contudo pode-se utilizar óleo refinado, óleo comercial, por exemplo, para pesquisas, evitando os problemas com as impurezas (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008).

Há de se levar em conta que a demanda de óleos vegetais exigida pela indústria do biodiesel, quando consideramos o crescimento atual e potencial desta, pode vir a prejudicar outros setores, uma vez que estes óleos não são matéria prima exclusiva da produção do biodiesel (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

Dentre os óleos que podem ser utilizados está o óleo de girassol. O grão do Girassol tem de 38 a 48% de óleo, tempo de colheita de 3 meses e o rendimento por ha de 0,5 a 1,5 toneladas. Podemos comparar com outras culturas e concluir que é uma das mais viáveis (BRASIL: CNAE, 2005). Somando ainda que a torta de girassol, assim como a torta de soja, tende a complementar a oferta de produtos para a alimentação humana e animal (BRASIL: MME, 2010).

Em 2001, Canakci e Gerpen constataram que dentre os ácidos graxos constituintes do óleo de girassol, mais de 90% corresponde a compostos

contendo 18 átomos de carbono em sua composição, essa mesma constituição foi indicada em 2008 por outros autores (FERREIRA et al., 2008).

Deve-se destacar ainda, o óleo de girassol é extraído sem adição de solvente, ou seja, pelo simples esmagamento da semente. Facilitando para as pequenas propriedades a extração do óleo, o uso da torta para alimentação animal e, com a eliminação do uso de solventes, não há necessidade de posterior recuperação desse solvente, barateando a produção (PORTE, 2010).

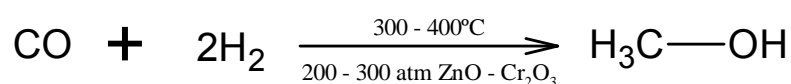
1.6.3 Agente de Transesterificação

Dos álcoos 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).

O biodiesel na Europa e nos Estados Unidos provém de ésteres produzidos pela rota metílica, já que a tecnologia de produção de biodiesel por esta rota é totalmente dominada. O etanol tem propriedades combustíveis e energéticas similares ao metanol, sendo também menos tóxico, no entanto, o metanol custa cerca de metade do preço do etanol. O Brasil não é auto-suficiente na produção de metanol por isso vem se pesquisando a rota etílica de produção de biodiesel, visto que o país tem uma grande produção de etanol (HOLANDA, 2004).

O álcool metílico já foi produzido da madeira, motivo que o levou a ser conhecido como álcool de madeira. Atualmente o álcool metílico, em quase sua totalidade, é preparado pela hidrogenação catalítica do monóxido de carbono. Esta reação se passa sob alta pressão e a uma temperatura de 300°C a 400°C (SOLOMONS, 2009).

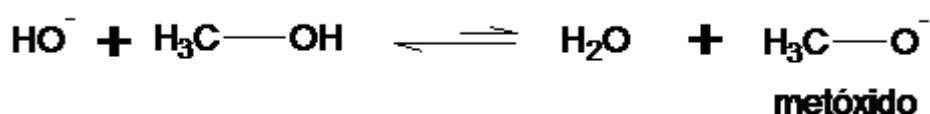
Figura 2 – Exemplo da produção do álcool metílico.



Fonte: SOLOMONS (2009)

O álcool etílico pode ser obtido por fermentação, esta é usualmente realizada pela adição de levedura a uma mistura de açúcares e água. A destilação de uma solução de álcool etílico e água têm como produto o álcool etílico com uma concentração de 95%. Para ser utilizado na obtenção do biodiesel, o álcool etílico tem que ser praticamente isento de água, uma vez que a presença desta pode deslocar o equilíbrio, que já é desfavorável, para formação do álcool ao invés de alcóxidos (SOLOMONS, 2009).

Figura 3 – Exemplo da formação do catalisador.



Fonte: Solomons (2009)

Na equação representada, o ânion hidróxido reage com o hidrogênio da hidroxila do metanol, quebrando a ligação O-H, produzindo água e o ânion metóxido. O metóxido, por sua vez, é o catalisador propriamente dito da reação de produção do biodiesel, seu elétron age sobre as moléculas do óleo vegetal, formando a glicerina. A presença de água no meio reacional de produção de biodiesel desfavorece a formação do catalisador e também acelera a reação de saponificação que forma emulsões na presença de água e prejudica o rendimento. Por isso, o álcool utilizado na produção do biodiesel tem que ser isento de água (HOLANDA, 2004).

Substituindo o metanol por etanol, na reação de formação do catalisador, nesse caso, o ânion etóxido, a ligação O-H do etanol é mais forte do que metanol, pode-se constatar isso quando comparamos os respectivos pKa's, 15,9 e 15,2. Isso faz com que a disponibilidade de catalisador para a reação na rota etílica seja bem menor do que na rota metílica. Em outras palavras, considerando as mesmas condições operacionais, a reação de produção de biodiesel pela rota etílica é muito mais lenta que pela rota metílica. A separação do éster metílico da glicerina é muito mais fácil do que do éster etílico (HOLANDA, 2004). Mesmo com pKa's muito próximos ao da água, os alcoóis em presença de base formam alcóxidos (SOLOMONS, 2009).

1.6.4 Catalisadores

Catalisadores básicos são mais fáceis de manipular por encontrarem-se na forma de pastilhas, sendo também considerados homogêneos, devido suas solubilidades nos alcoóis (ARZAMENDI et al., 2008). A transesterificação ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino 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).

Quando utilizamos catalisadores básicos produzimos alcóxidos, que são os verdadeiros catalisadores da reação (Figura 3), é desvantajoso o uso direto do alcóxido por seu preço ser demasiado elevado (HOLANDA, 2004). Utilizar bases fortes, como NaOH e KOH, com pK_b 's respectivamente de 0,2 e 0,5, para a produção do alcóxido é economicamente vantajoso (SOLOMONS, 2009).

Há de se destacar ainda os catalisadores heterogêneos que, apesar da superfície de contato menor, produzem biodieseis e gliceróis mais puros que aqueles produzidos nas catálises homogêneas, o óleo utilizado pode ter umidade e ácidos graxos livres (CORDEIRO, et al., 2011).

Gama (2010), conseguiu uma conversão de 100% da fonte de triglicerídeos em ésteres utilizando catálise heterogênea, com o agente de transesterificação sendo o metanol e razão molar de álcool:óleo de 120:1.

1.6.5 Comparação das Rotas

Comparando as duas rotas com relação ao rendimento, a rota etílica leva desvantagem. Isso ocorre porque o etanol é um agente solubilizante, entre o biodiesel e a glicerina, mais forte que o metanol desfavorecendo a reação direta de transesterificação (HOLANDA, 2004).

Na estequiometria da reação, o consumo de metanol é cerca de 10% da massa de óleo vegetal processada. O consumo de etanol é cerca de 15% em relação a massa da matéria prima, sendo 50% maior que na rota metílica. O biodiesel metílico tem propriedades físico-químicas diferentes do biodiesel etílico. O biodiesel metílico tem melhor desempenho (HOLANDA, 2004) e são mais estáveis

(LIANG et al., 2006) enquanto o biodiesel etílico é menos poluente, tem maior número de cetano e lubrificidade (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009), contudo, com os dois adicionados em pequenas quantidades no diesel mineral, suas características tornam-se imperceptíveis em ordens de concentração (HOLANDA, 2004).

Uma vantagem encontrada para o uso do biodiesel etílico seria em locais onde as temperaturas forem mais baixas, com inverno rigoroso, uma vez que este combustível apresenta menor ponto de névoa e ponto de entupimento que o metílico, mesmo com uma viscosidade maior (HOLANDA, 2004).

1.7 QUESTÕES SÓCIO-AMBIENTAIS

Na questão social, no Brasil, estamos diante de um notório estímulo que vem sendo dado à produção de biodiesel, e por esse estímulo estar sendo dado principalmente à agricultura familiar, questiona-se até que ponto não haverá um prejuízo para as culturas de subsistência e meio ambiente (REIS; RODRIGUES; LIMA, 2007).

O consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo tem um significativo impacto na qualidade do meio ambiente. A poluição do ar, as mudanças climáticas, os derramamentos de óleo e a geração de resíduos tóxicos são resultados do uso e da produção desses combustíveis. Nos Estados Unidos, os combustíveis consumidos por automóveis e caminhões são responsáveis pela emissão de 67% do monóxido de carbono, 41% dos óxidos de nitrogênio (NO_x), 51% dos gases orgânicos reativos, 23% dos materiais particulados e 5% do dióxido de enxofre. Dentre os compostos orgânicos voláteis que o óleo diesel emite, temos o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos, que podem ou não ser carcinogênicos, ter efeito neurotóxicos e/ou mutagênicos (FERREIRA et al., 2008).

Comparado ao óleo diesel derivado do petróleo, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões líquidas de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz em 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxidos de enxofre e pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação (HOLANDA, 2004).

Entre outras vantagens o biodiesel é livre de enxofre e aromáticos. Ele apresenta um nicho específico, diretamente relacionado a atividades agrícolas.

Pode-se produzir biodiesel até de óleo de fritura, caracterizando um grande apelo ambiental, apesar de o seu preço ser um pouco superior ao diesel comercial (NETO et al., 2000).

O biodiesel é menos tóxico e mais biodegradável que o óleo diesel. Contudo há aumento das emissões dos óxidos de nitrogênio na combustão do biodiesel segundo diversos pesquisadores. Segundo Hess et al (2005), para que haja aceitação universal do biodiesel, deve-se reduzir as emissões de NO_x à níveis ao menos iguais aos do diesel de petróleo. Seus estudos indicam que uma possível solução para o problema seria a utilização do antioxidante butil-hidróxi anizol (BHA), que diminui a emissão de NO_x .

O biodiesel vem sendo utilizado em misturas com o diesel mineral ao redor do mundo. A mistura B20, com 20% de biodiesel e 80% de óleo diesel, produz menos CO_2 que as outras misturas. O B50 produz mais CO_2 . B100, B80 e diesel puro mais emissões de hidrocarbonetos e o B100 emite mais NO_x (LIN; WU; CHANG, 2007). Muitos cientistas concluíram que a mistura B20 é a melhor para a atmosfera (SHAHID; JAMAL, 2008).

1.8 OUTRAS CONSIDERAÇÕES

Embora o biodiesel forneça uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel de petróleo, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque. Por apresentar maior viscosidade, o biodiesel proporciona maior lubrificidade que o diesel mineral, logo, tem-se observado redução no desgaste das partes móveis do motor. Por possuir estruturas moleculares mais simples que o seu precursor, os triglicerídeos, o biodiesel apresenta uma maior eficiência de queima, reduzindo significativamente a deposição de resíduos nas partes internas do motor (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Por outro lado o biodiesel tem menos estabilidade de estocagem e à oxidação que o óleo diesel, tem menor energia, operabilidade reduzida em baixas temperaturas, é suscetível a degradação por hidrólise e por ação de microrganismos, que é agravada com presença de água (MOSER, 2011).

Apesar do co-produto da produção do biodiesel, glicerol, encontrar mercado em diversos setores da economia, indústria cosmética, ésteres,

poliglicerina, alimentos e bebidas (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011), o que tornava ainda mais atrativa a produção de biodiesel, novas pesquisas têm que ser desenvolvidas para uso deste composto, já que o aumento da produção do biodiesel sobrecarregou o mercado de glicerol.

1.9 ANÁLISE DE CONFORMIDADE

Para ser um produto comercializável no território nacional, o biodiesel tem que estar em conformidade com as especificações determinadas pela ANP, sendo que os métodos para a análise de conformidade são determinados pela ANP também (BRASIL, 2008).

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. Problemas como 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).

O ponto de fulgor é a temperatura mínima corrigida para uma pressão barométrica de 101,3 kPa, na qual a aplicação de uma fonte de ignição faz com que os vapores da amostra se inflamem sob condições específicas do ensaio (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 2009). Para o biodiesel, os valores de ponto de fulgor são, consideravelmente, mais elevados que os valores encontrados para o óleo diesel. Para o biodiesel puro o valor do ponto de fulgor encontra-se próximo aos 170 °C, porém, mínimas quantidades de álcool adicionadas ao biodiesel ocasionam um decréscimo bastante significativo neste valor (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

O teor de ésteres é um parâmetro previsto para a quantidade mínima de ésteres presentes na constituição do produto obtido para que este seja considerado biodiesel, no caso da legislação nacional, feita nos moldes da europeia, é de 96,5% (KARAOSSMANOGLU; BECKER, 1996).

Outro parâmetro de conformidade é a massa específica do biodiesel. A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular dos seus componentes. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do éster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o

número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode ser devido à presença de água. Monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos são determinados para se avaliar a quantidade de matéria prima que não reagiu ou não reagiu totalmente. Um teor elevado pode aumentar a pressão de vapor e aumentar a inflamabilidade do biodiesel (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

1.10 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA MISTURAS

O desenvolvimento de qualquer produto envolvendo mais de um insumo requer algumas formas particulares de experimentos de mistura (THONSON, 1981). Delineamentos para mistura são empregados em vários experimentos para o desenvolvimento de produtos. Nestes ensaios, dois ou mais insumos ou 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). Não há restrições quanto ao estado físico, de modo que os componentes podem ser sólidos, líquidos ou gasosos, desde que as propriedades do sistema químico sejam definidas pela sua proporção na mistura.

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.

Além dos componentes de misturas, alguns tipos de problemas envolvem variáveis de processo. Fatores como pH, temperatura e concentrações dos reagentes são exemplos típicos de variáveis de processo. Alterações nos níveis

dessas variáveis podem afetar o resultado experimental através de seus efeitos individuais e de interação com outras variáveis de mistura, mas seus níveis podem ser variados de forma independente (COCIONE; ANDRADE; MAY, 2005). Scheffé (1963) e Hare (1979) apresentaram trabalhos envolvendo delineamentos de misturas com variáveis de processo. Cornell e Deng (1982) combinaram variáveis de processo com ingredientes de misturas em experimentos na área de alimentos. Anderson-Cook et. al (2004) desenvolveram experimentos envolvendo componentes de mistura com variáveis de processos na formulação de produtos farmacêuticos.

Uma dificuldade encontrada em muitos experimentos para mistura é que alguns dos componentes estão sujeitos a limites superior e/ou inferior. Tais limites podem produzir regiões do delineamento com formas diferenciadas para a qual é impossível utilizar alguns delineamentos. Mclean e Anderson (1966) propuseram uma solução para este problema através da realização dos experimentos em pontos extremos e vários centróides na região de restrição do delineamento. Esses procedimentos são conhecidos como delineamentos de vértices extremos e, como os delineamentos de Scheffé, permitem explorar toda a região experimental.

Portanto, 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, 1993). Para fazer um bom uso dos métodos de otimização é necessário que os resultados sejam utilizados como um ponto de partida para a 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 (ARTEAGA et al., 1994).

Em relação à obtenção de formulações ótimas, os delineamentos de mistura, podem gerar várias respostas simultaneamente o que pode dificultar a busca da solução ótima (CHEN; LEE; CRAPO, 1993) (ARTEAGA et al., 1994). Derringer e Suich (1980) sugeriram um método para determinar a melhor combinação de múltiplas respostas com restrições. O método necessita de uma nova função objetivo. Eles sugeriram uma função matemática para respostas combinadas, que 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.

Há de se destacar ainda que os softwares modernos podem facilitar de forma expressiva o delineamento utilizado, a execução e a análise do experimento, sendo que muitos autores já os utilizam para desenvolver seus trabalhos (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 devido as condições experimentais utilizadas (HARE, 1979).

O presente trabalho teve como objetivo apresentar uma análise detalhada das condições de obtenção do biodiesel, a partir da reação de transesterificação de óleo de girassol com metanol ou etanol como variável de processo, examinando a influência de diferentes tipos de catalisadores no rendimento da reação empregando um delineamento de mistura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E REAGENTES

Aquecedor e agitador (TECNAL TE-085);

Balança semi-analítica (MARTE AL200C);

Bico de bunsen (METALIC);

Estufa (ODONTOBRAS 1.3);

Ácido acético (P.A.; FMAIA; PUR.: 99,7%; DENS.: 1,050±0,0005; P.M.:60,05; LOTE: 112030; CH₃COOH);

Álcool etílico (P.A.; FMAIA; PUR.: 99,3%; DENS.: 0,788-0,792; P.M.:46,07; LOTE:112340; CH₃CH₂OH);

Álcool metílico (P.A.; FMAIA; PUR.: 99,8%; DENS.: 0,790±0,002; P.M.:32,04;LOTE: 39691; CH₃OH);

Etóxido de sódio (P.A.; FLUKA; P.M.: 68,05; LOTE: STBB4688; C₂H₅ONa);

Metóxido de sódio (P.A.; FLUKA; P.M.: 54,03; LOTE: BCBC9387V; CH₃ONa);

Hidróxido de sódio (P.A.; FMAIA; P.M.:40,00; LOTE: 35575; NaOH);

Hidróxido de potássio (P.A.; VETEC; P.M.:56,11; LOTE: 0806763; KOH);

Óleo de girassol comercial Salada, lote: 1210;

2.2 METODOLOGIA

2.2.1 Preparo dos Catalisadores

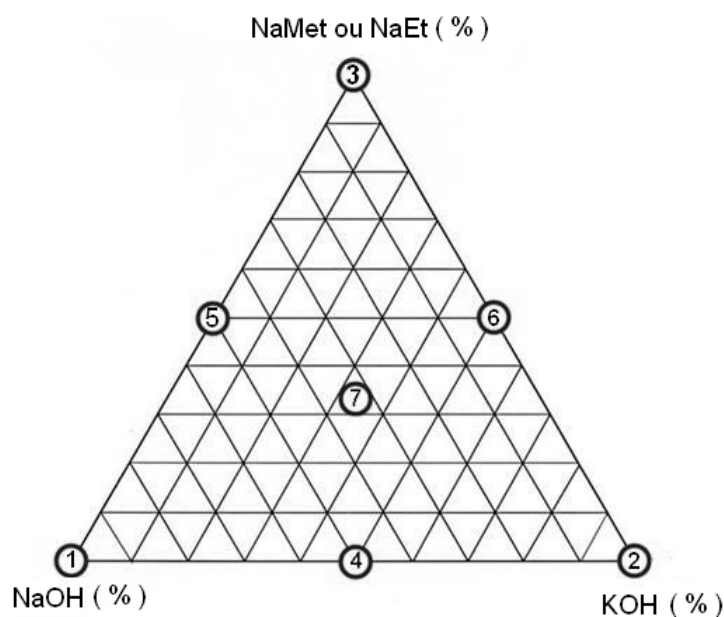
Os catalisadores utilizados na rota etílica foram hidróxido de potássio, hidróxido de sódio e etóxido de sódio; na rota metílica foram hidróxido de potássio, hidróxido de sódio e metóxido de sódio (todos graus analíticos). O hidróxido de potássio, hidróxido de sódio e etóxido ou metóxido de sódio foram dissolvidos direto nos alcoóis nas quantidades estabelecidas pelo delineamento de mistura de forma que no meio reacional, com 50ml de álcool adicionados, ficou com 0,8%(m/m) de catalisador (BORSATO; GUEDES et al., 2010). Os catalisadores já prontos foram armazenados em frascos âmbar de 1 litro em ambiente refrigerado.

A quantidade de catalisador é importante não somente por causa da metodologia estabelecida, mas para que, por serem os catalisadores básicos, não ocorra saponificação devido à hidrólise dos ésteres (MELO et al., 2007).

2.2.2 Delineamento Experimental para Mistura (STATISTICA, 2009).

Foi utilizado um planejamento simplex-centróide para 3 componentes, com duas repetições no ponto central (Figura 4), com $2^q - 1$ combinações de misturas sendo q é o número de variáveis independentes cuja soma é 1 ou 100%, (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Figura 4 – Delineamento experimental simplex centróide para três componentes.



2.2.3 Reação de Transesterificação.

Como a reação de transesterificação de um triglicerídeo com álcool é reversível foi necessário um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio para o lado do produto desejado. A estequiometria da reação é de 3:1 (álcool:lipídeo). Na prática, para aumentar a conversão da reação, a razão molar álcool:lipídeo é utilizada em excesso, no caso 6:1 (MELO et al., 2007). O triglicerídeo utilizado foi o

óleo de girassol refinado comercial. A 100g de óleo de girassol refinado foram adicionados 50 mL de álcool e a massa de catalisador estabelecida pelo delineamento experimental. A mistura foi submetida à agitação lenta e aquecimento em refluxo a uma temperatura de 70°C por duas horas, para etanol, e 60°C por uma hora e meia, para o metanol (MELO et al., 2007).

2.2.4 Purificação do Biodiesel

De acordo com a especificação da ANP, os teores de ácidos graxos livres, álcool, glicerina e água devem ser mínimos de modo que a pureza do biodiesel seja maior que 96,5% de ésteres (BRASIL, 2008).

2.2.5 Separação das Fases

O glicerol foi separado do biodiesel B100, como é conhecido o biodiesel sem mistura com o óleo diesel, através de decantação em um funil de separação de 250 mL.

2.2.6 Lavagem

Para promover a separação do glicerol, triglicerídeos e os álcoois presentes os ésteres obtidos foram lavados com água, à 80°C, contendo 1,5% de ácido acético glacial e lavados com água, à 80°C, até pH neutro.

2.2.7 Secagem

O B100 foi colocado em um Becker de 150 ml e desumidificado em estufa 140°C por duas horas.

2.2.8 Estocagem

Depois de pesados, os biodieseis B100 foram armazenados em frascos plásticos opacos, limpos e secos, e guardados em refrigerador a 5°C.

2.2.9 Rendimento

Utilizou-se como base de cálculo o ácido oléico, ou seja, assumiu-se que todos os radicais de ácidos graxos presentes no óleo fossem de ácido oléico, já que ácidos graxos C18 representam mais de 90% dos ácidos graxos presentes no óleo de girassol (CANAKCI; GERPEN, 2001) (FERREIRA et al., 2008). O cálculo foi realizado utilizando a estequiometria da reação de transesterificação, a massa molar do óleo composto apenas de radicais de ácido oléico, a massa molar do biodiesel, a massa do biodiesel obtido e a massa de óleo de girassol utilizado. A partir de regra de três determinou-se o rendimento teórico, para a massa de óleo de girassol utilizado, que foi comparado com a massa do biodiesel obtido (HOLANDA, 2004).

2.2.10 Análise Cromatográfica

Foi realizada para confirmar a produção de ésteres. Utilizou-se um cromatógrafo modelo GC-17A com detector de massa modelo QP5000 Marca Shimadzu, com uma coluna capilar de sílica fundida DB1 (RESTEK) – 100% polimetilsiloxano com 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25µm de espessura de filme. A temperatura do Injetor Split foi de 340°C, e o detector de 340°C. A rampa de aquecimento da coluna foi mantida inicialmente à temperatura de 50°C por 2 minutos e, após isso, aquecida na razão de 10°C/min até 180 °C permanecendo nessa temperatura por 2 minutos, a seguir, aquecida a razão de 15°C/min até 340°C permanecendo nessa temperatura por 10 minutos. A vazão do gás de arraste, N₂, foi de 1,5 mL/min e o volume de injeção de 2,0µL com razão de split10. Os dados foram coletados por meio do Software CLASS-CR10 Shimadzu. O espectrômetro de massa operando no intervalo de 45 a 700 m/z com 0,5 s de velocidade de varredura por impacto de elétrons.

2.2.11 Análise de Conformidade

Foram analisados os parâmetros conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros da análise de conformidade.

Característica	Método de ensaio	Unidade	Limite
Massa específica a 20 °C	ASTM D4052	Kg m ⁻³	850-900
Ponto de fulgor	ASTM D93	°C	Min.100
Índice de acidez	ASTM D664	mgKOH g ⁻¹	Max. 0,50
Glicerina livre	ASTM D 6584	% massa	Max. 0,02
Glicerina total	ASTM D 6584	% massa	Max. 0,25
Monoglicerídeos	ASTM D 6584	% massa	Anotar
Diglicerídeos	ASTM D 6584	% massa	Anotar
Triglicerídeos	ASTM D 6584	% massa	Anotar
Metanol	EN 14110	% massa	Max. 0,20
Teor de Ésteres	EN 14110	% massa	Min. 96,5

2.2.12 Modelo Matemático para o Delineamento de Misturas

A função utilizada foi do tipo

$$Y(x) = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde, Y(x) representa o rendimento, que é a função resposta dos dados experimentais; x₁, x₂ e x₃ são as variáveis independentes e correspondem a porcentagem de NaOH, KOH e metóxido de sódio ou etóxido de sódio, na mistura, respectivamente, e β os parâmetros estimados (CORNELL, 1990) (STATISTICA, 2009).

2.2.13 Modelo Matemático Combinado

O modelo combinado contendo os três componentes e a variável de processo, que representa o agente de transesterificação, foi ajustado para a combinação (2^q - 1)x2ⁿ onde n representa o número de variáveis de processo, no caso representada na equação (2) por z que foi codificada para z = +1, indicando na reação a presença de metanol, e z = -1, a presença de etanol. Os coeficientes de regressão foram obtidos pela equação $\gamma = (X'X)^{-1}X'Y$, onde X é a matriz de delineamento incluindo a variável de processo e Y é o vetor resposta.

$$Y(x, z) = \sum_{1 \leq i \leq q} \gamma_i^{\circ} x_i + \sum_{1 \leq i \leq q} \gamma_i^1 x_i z + \sum_{1 \leq i \leq j \leq q} \gamma_{ij}^{\circ} x_i x_j + \sum_{1 \leq i \leq j \leq q} \gamma_{ij}^1 x_i x_j z + \gamma_{123}^{\circ} x_1 x_2 x_3 + \gamma_{123}^1 x_1 x_2 x_3 z \quad \text{Eq. (2)}$$

Na equação (2) γ° representa os parâmetros estimados para os termos sem a variável de processo e γ^1 aqueles estimados para os termos contendo a variável de processo (HARE, 1979; CORNELL, 1990).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 TRANSESTERIFICAÇÃO COM METANOL

A reação de transesterificação foi conduzida, com os catalisadores previamente dissolvidos no álcool metílico, utilizando metanol em excesso para deslocar a reação no sentido de formação do biodiesel. Após a separação da glicerina o biodiesel obtido foi lavado com água acidificada e desumidificado em estufa. Em seguida foi determinado o rendimento da reação.

A Tabela 1 mostra os resultados do planejamento com o delineamento simplex-centróide utilizado bem como os valores médios experimentais dos rendimentos obtidos em triplicata, com os diferentes catalisadores quando se utilizou o metanol como reagente de transesterificação.

Tabela 2 – Delineamento experimental e o rendimento obtido, com o desvio padrão, quando se utilizou o metanol.

Tratamento	Delineamento*	Rendimento (%)	σ
1	(1;0;0)	87,93	4,30
2	(0;1;0)	94,86	0,47
3	(0;0;1)	98,30	1,75
4	(1/2;1/2;0)	92,00	0,46
5	(1/2;0;1/2)	92,88	0,27
6	(0;1/2;1/2)	95,26	2,45
7	(1/3;1/3;1/3)	92,50	0,89

*(%NaOH, %KOH, %NaMet)

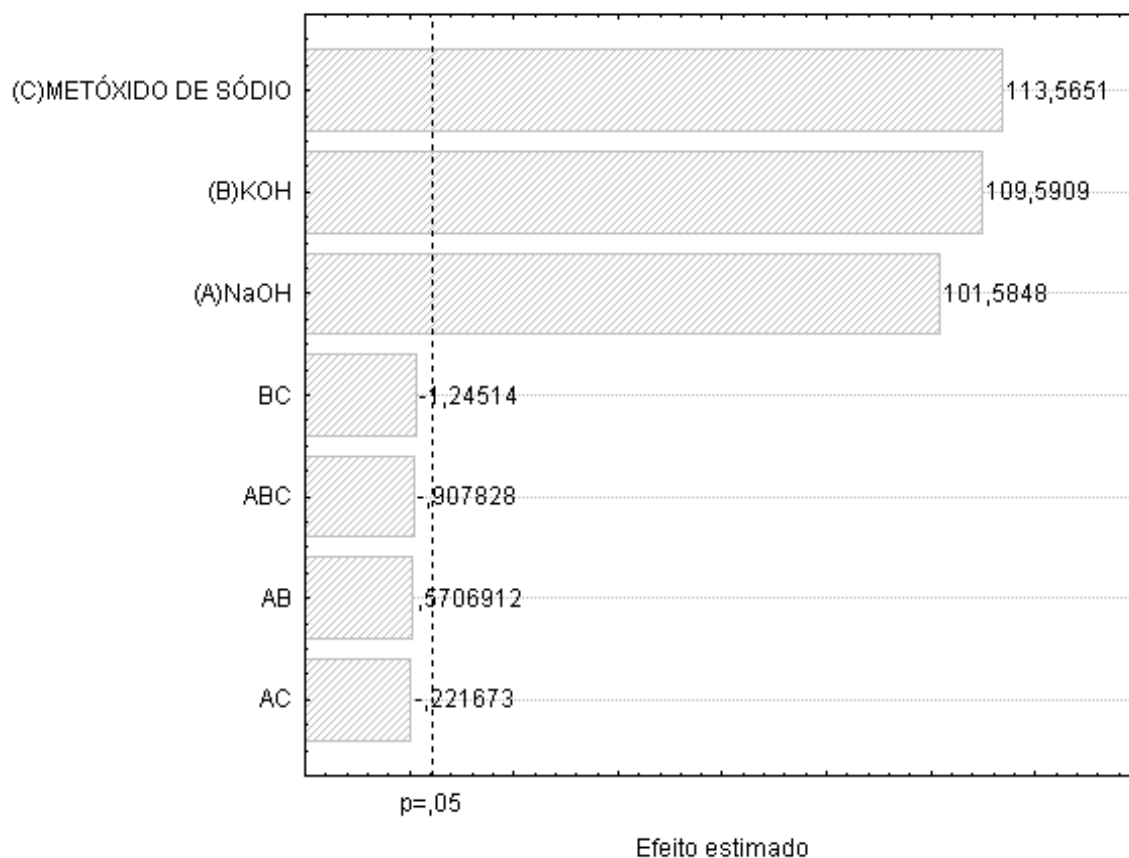
O domínio experimental consistiu de diferentes proporções dos catalisadores utilizados, variando de 0 a 100% sendo x_1 representado pelo hidróxido de sódio, x_2 pelo hidróxido de potássio e x_3 pelo metóxido de sódio. A equação canônica (3), ajustada aos dados experimentais, em que Y_1 representa o rendimento da reação quando se utilizou o metanol como agente de transesterificação para os três componentes. Os termos com asterisco são significativos em nível de 5%. Além disso, todos os termos lineares e a mistura binária hidróxido de sódio e hidróxido de potássio apresentam coeficientes positivos indicando que eles influenciam positivamente o rendimento da reação.

$$Y_1 = 87,93 * x_1 + 94,86 * x_2 + 98,30 * x_3 + 2,42x_1x_2 - 0,94x_1x_3 - 5,28x_2x_3 - 20,82x_1x_2x_3$$

Eq. (3)

O diagrama de Pareto, Figura 5, apresenta os efeitos estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória são estatisticamente significativos e devem ser considerados no modelo matemático. Além disso, os valores de teste t aparecem representados. A Figura 5 mostra que somente os termos lineares foram significativos em nível de 5%.

Figura 5 – Diagrama de Pareto para delineamento com metanol.



A análise de variância (Tabela 2) mostrou que o modelo e os termos lineares foram significativos em nível de 5%. Além disso, o R^2 ajustado foi de 91% e a falta de ajuste foi não significativa ($p=47,99\%$) indicando que o modelo pode ser utilizado para fins preditivos.

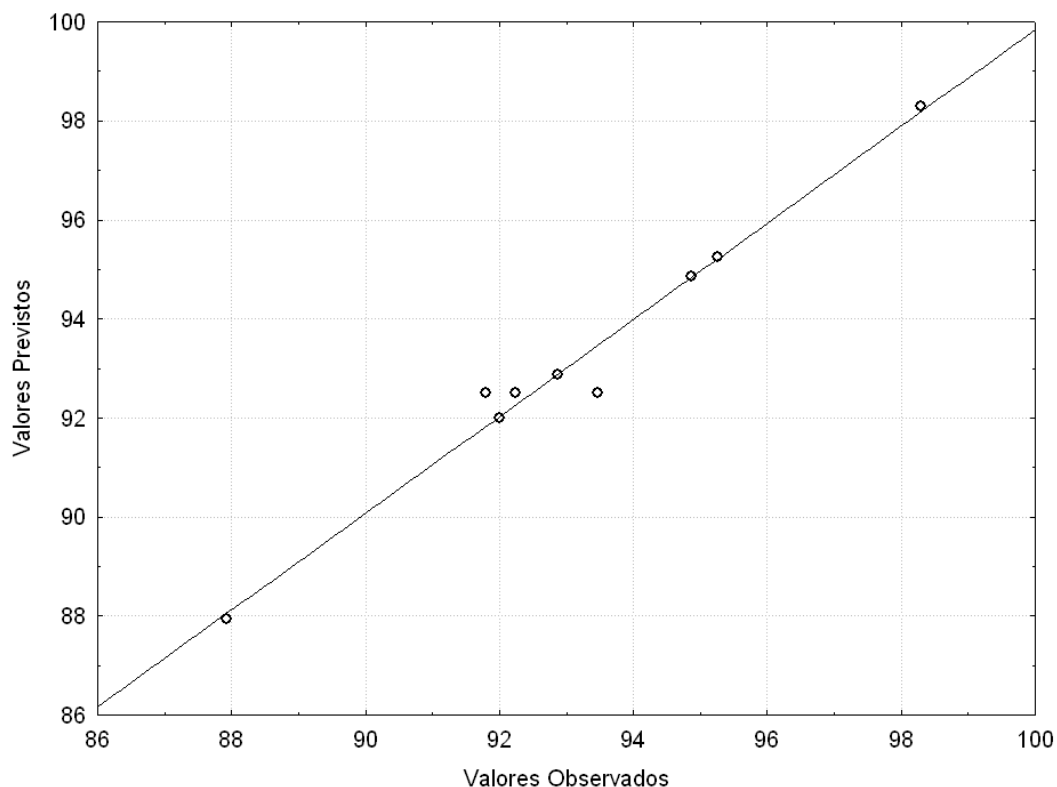
Tabela 3 – Análise de variância para tratamentos quando se utilizou o metanol.

	G.L.	S.Q.	Q.M.	F_{calc.}	F_{tab.}
Tratamentos	6	125,85	20,97	12,55	3,58
Resíduos	8	13,37	1,67		
Total	14	139,21			

O teste de Tukey, aplicado às médias, em nível de 5%, mostrou haver diferença significativa apenas entre os tratamentos 1 com 2; 3; 5; 6; 7 e entre o tratamento 3 com 4; 5; 7, indicando que os três catalisadores utilizados apresentaram efeitos diferentes na reação de obtenção do biodiesel B100. Aplicando o teste de Levene verificamos que o p-valor do teste ($p=54,91\%$) é maior que o nível de significância escolhido de 5%, portanto não rejeitamos a hipótese de homogeneidade das variâncias (CALADO; MONTGOMERY, 2003; STATISTICA, 2009).

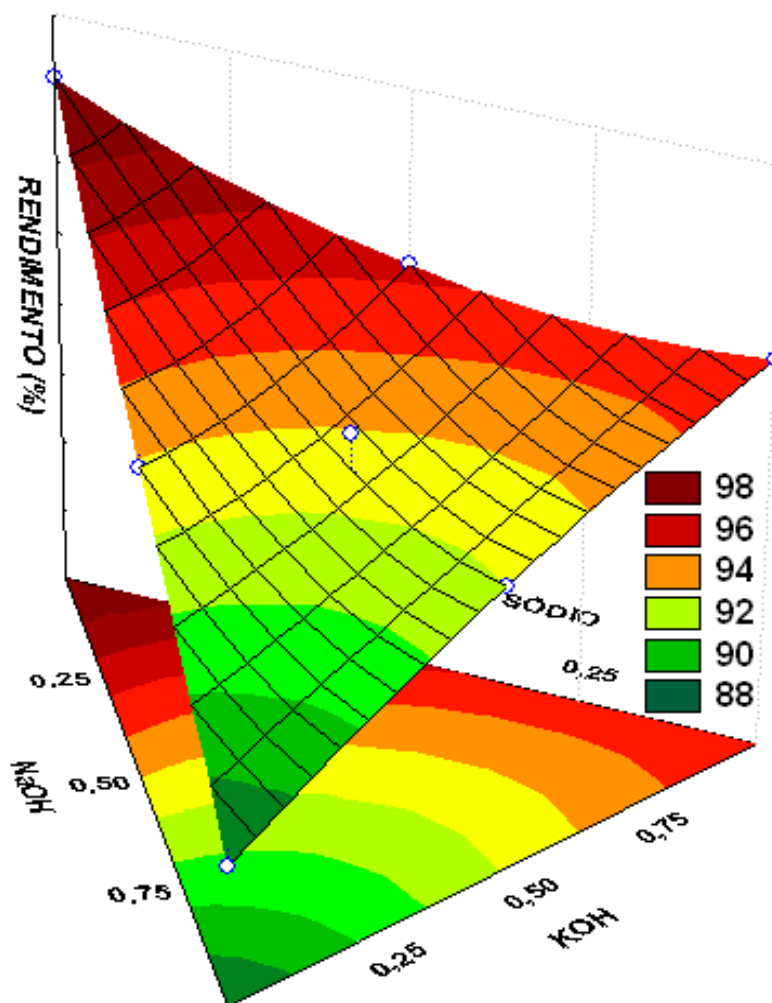
Os valores previstos versus os valores observados podem ser visualizados na Figura 6, confirmando que o modelo proposto descreve bem os dados experimentais, visto que os pontos têm pouca dispersão em relação à linha da reta.

Figura 6 – Valores previstos versus valores observados para o rendimento da reação utilizando metanol.



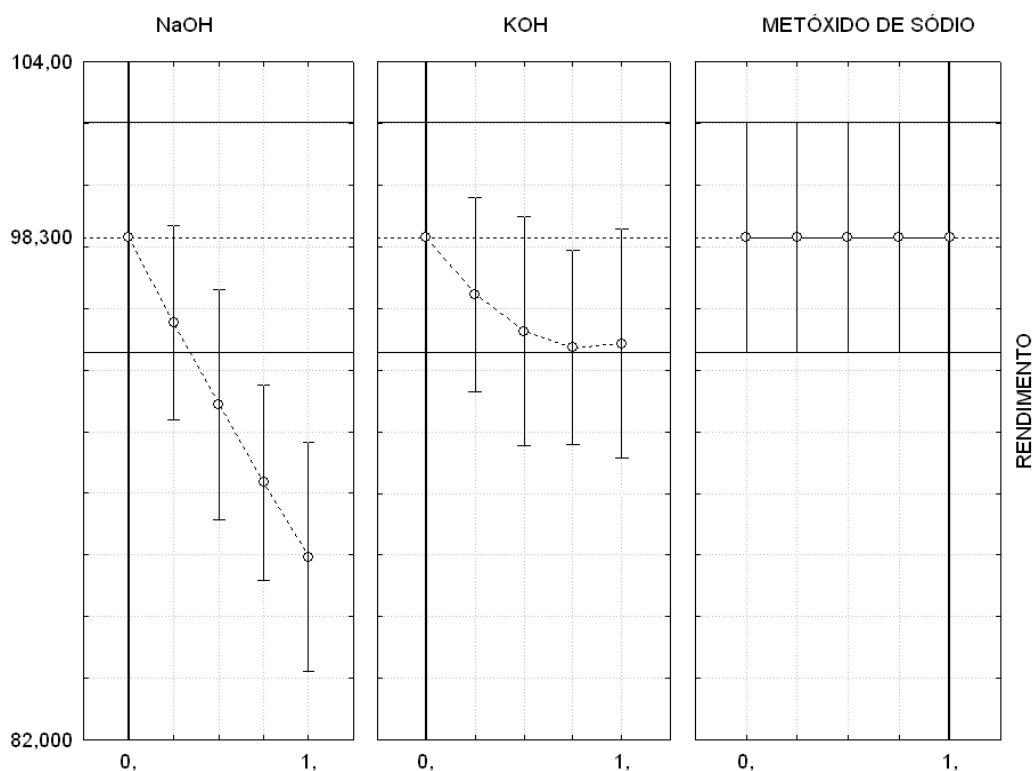
A região de combinação ternária entre as variáveis independentes x_1 , x_2 e x_3 pode ser observada através das curvas de nível apresentadas na Figura 7. A figura mostra as regiões de contorno da superfície de resposta para a variável dependente, rendimento da reação, obtidas pelo modelo matemático, quando se utilizou o metanol. A Figura 7 mostra que o melhor rendimento pode ser obtido utilizando-se apenas metóxido de sódio como catalisador.

Figura 7 – Região de contorno da resposta rendimento para a combinação ternária quando se utilizou o metanol na reação.



A otimização do rendimento da reação por meio da equação preditiva, está ilustrada na Figura 8. Ela mostra que um rendimento de 98,30% pode ser obtido quando se usa 100,00% de metóxido de sódio.

Figura 8 – Gráfico das condições ótimas para as variáveis estudadas.

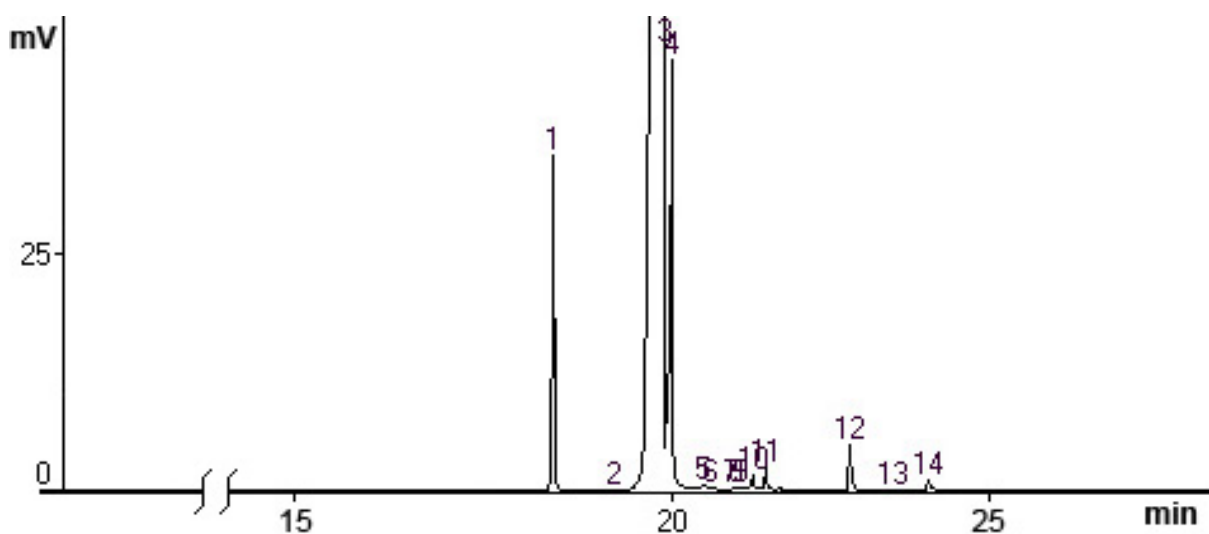


A reação de obtenção do biodiesel B100 utilizando as condições ótimas, em triplicata, teve um rendimento médio de 98,42%. Aplicando-se o teste t verificou-se que não houve diferença significativa ($p=48,30\%$) entre esse valor e o rendimento estimado que foi de 98,30%, validando com isso a equação preditiva obtida.

Borsato (2010), com as mesmas condições, utilizando óleo de soja e como catalisador uma mistura de 30,77% de NaOH e 69,23% de metóxido de sódio obteve um valor otimizado de 97,60%.

A Figura 9 mostra o cromatograma do biodiesel B100 obtido, utilizando-se as condições ótimas apresentadas na Figura 8.

Figura 9 – Perfil cromatográfico da amostra de Biodiesel B100 obtido nas condições ótimas.



O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro previsto na norma EN 14214, cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5%_{massa}, a ser determinada pelo método cromatográfico EN ISO 14103.

A análise cromatográfica (Figura 9) mostrou que o biodiesel obtido nas condições ótimas indicadas pela Figura 8 consistia basicamente dos ésteres metil palmítico, metil oleato, metil linoleato, metil linoleneato bem como outros metil ésteres cuja composição varia do C16:0 até C22:0. Existem ainda, no óleo de girassol, radicais de ácidos graxos com 24 carbonos na sua constituição, contudo não foi identificado no cromatograma pico característico de metil ésteres C24.

Os picos 1 e 2 correspondem a dois ésteres diferentes contendo, cada um deles, 16 átomos de carbono na sua composição, representando juntos 7,71% da amostra do biodiesel. Os picos 3, 4 e 5, com tempo de retenção em torno de 20 minutos, representam a mistura de oleato de metila, linoleato de metila e estereato de metila somando juntos 89,77%. Os demais picos que representam ésteres de massa molar maiores somam juntos 2,38%. Portanto, estes ésteres juntos somam 99,86% das substâncias presentes no biodiesel B100 obtido estando em acordo com a especificação da União Européia onde o teor de ácidos graxos livres, álcool, glicerina e água devem ser mínimos de modo que a pureza do biodiesel deve ser maior que 96,5% (KARAOSMANOGLU; BECKER, 1996). Estes resultados são consistentes com as porcentagens da distribuição de ácidos graxos

do óleo de girassol, obtidos por Canakci e Gerpen (2001), que são de 8% para C16 e de aproximadamente 90% para os C18.

Para assegurar a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). A Tabela 3 mostra os principais parâmetros de conformidade do biodiesel B100 obtido, utilizando o metanol, nas condições ótimas estabelecidas pelo modelo preditivo.

Tabela 4 – Parâmetros de conformidade do biodiesel obtido utilizando as condições ótimas

Característica	Método de ensaio	Unidade	Limite	Resultado
Massa específica a 20 °C	ASTM D4052	Kg m ⁻³	850-900	880,6
Ponto de fulgor	ASTM D93	°C	Min.100	165,5
Índice de acidez	ASTM D664	mgKOH g ⁻¹	Max. 0,50	0,48
Glicerina livre	ASTM D 6584	% massa	Max. 0,02	0,001
Glicerina total	ASTM D 6584	% massa	Max. 0,25	0,005
Monoglicerídeos	ASTM D 6584	% massa	Anotar	0,01
Diglicerídeos	ASTM D 6584	% massa	Anotar	N.D.
Triglicerídeos	ASTM D 6584	% massa	Anotar	N.D.
Metanol	EN 14110	% massa	Max. 0,20	0,07
Teor de Ésteres	EN 14110	% massa	Min. 96,5	99,86

N.D.=Não detectado

O teor de glicerina total e livre foram de 5 mg 100⁻¹ g e 1 mg 100⁻¹ g, respectivamente, valores bastante 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) (BRASIL, 2008).

Além disso, os valores obtidos para a massa específica, ponto de fulgor, índice de acidez e teor de metanol estão de acordo com a legislação vigente (BRASIL, 2008).

3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO COM ETANOL

A reação de transesterificação foi conduzida, com os catalisadores previamente dissolvidos no álcool etílico, utilizando etanol em excesso para deslocar a reação no sentido de formação do biodiesel. Após a separação da glicerina o biodiesel obtido foi lavado com água acidificada e desumidificado em estufa. Em seguida foi determinado o rendimento da reação.

A Tabela 4 mostra os resultados do planejamento com o delineamento simplex-centróide utilizado bem como os valores médios experimentais dos rendimentos obtidos em triplicata, com os diferentes catalisadores previamente dissolvidos no etanol como reagente de transesterificação.

Tabela 5 – Delineamento experimental e o rendimento obtido, com o desvio padrão, quando se utilizou o etanol.

Tratamento	Delineamento*	Rendimento (%)	σ
1	(1;0;0)	79,99	1,59
2	(0;1;0)	89,65	0,12
3	(0;0;1)	80,50	0,13
4	(1/2;1/2;0)	86,77	0,16
5	(1/2;0;1/2)	85,74	1,83
6	(0;1/2;1/2)	87,85	0,03
7	(1/3;1/3;1/3)	87,82	0,87

*(%NaOH, %KOH, %NaEt)

Quando comparamos os desvios de um mesmo tratamento entre os métodos diferentes, podemos constatar que a metanólise é uma rota mais estável e fácil de se reproduzir.

O domínio experimental consistiu de diferentes proporções dos catalisadores utilizados, variando de 0 a 100% sendo x_1 representado pelo hidróxido de sódio, x_2 pelo hidróxido de potássio e x_3 pelo etóxido de sódio. Na equação canônica (4), ajustada aos dados experimentais, em que Y_2 representa o rendimento da reação quando se utilizou o etanol, como agente de transesterificação, para os três componentes. Os termos com asterisco são significativos em nível de 5%. Além disso, todos os termos lineares e as misturas binárias apresentam coeficientes positivos indicando que eles influenciam positivamente o rendimento da reação.

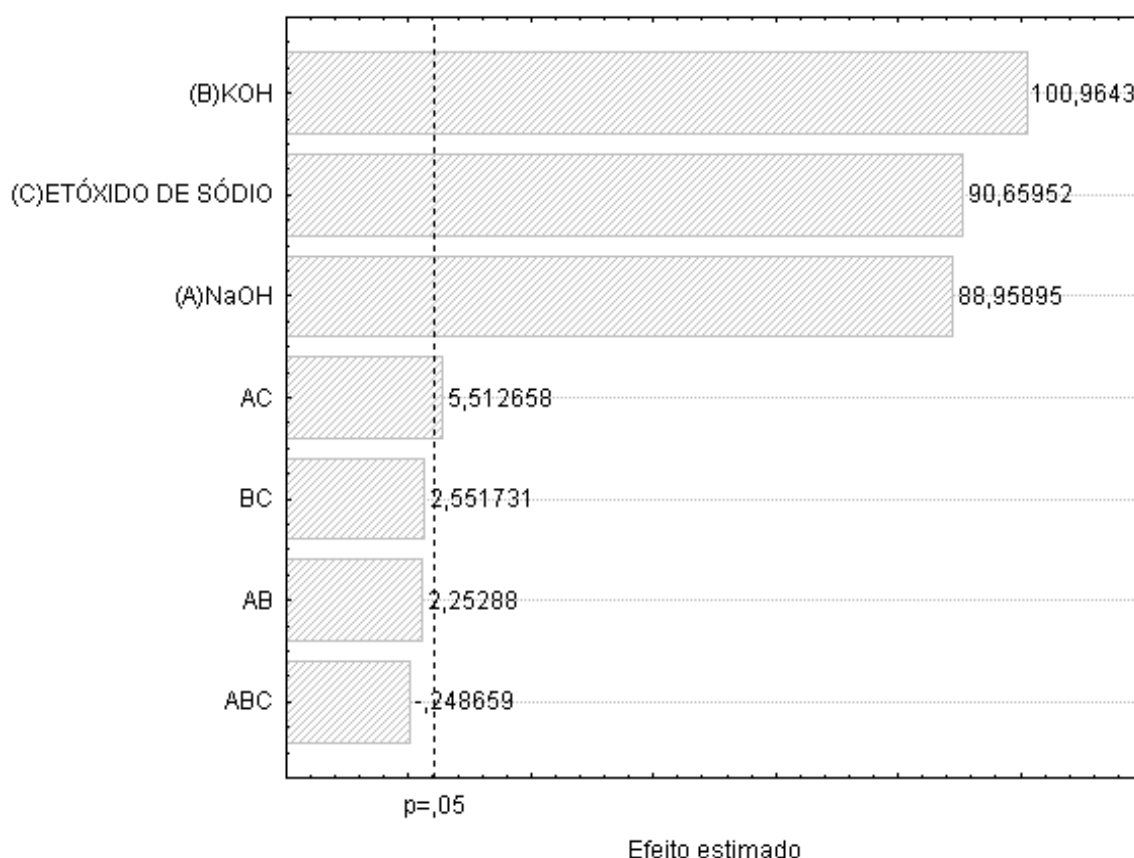
$$Y_2 = 78,99 * x_1 + 89,65 * x_2 + 80,50 * x_3 + 9,80x_1x_2 + 23,98 * x_1x_3 + 11,10x_2x_3 - 5,85x_1x_2x_3$$

Eq. (4)

Ferrari (2005) em outras condições, temperatura 45°C, tempo de 5 minutos, utilizando NaOH como catalisador e etanol como agente de transesterificação obteve um rendimento médio de 57,26%.

O diagrama de Pareto, Figura 10, apresenta os efeitos estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória são estatisticamente significativos e devem ser considerados no modelo matemático. Além disso, os valores de teste t aparecem representados. A Figura 10 mostra que os termos lineares e a mistura binária entre hidróxido de sódio e etóxido de sódio foram significativos em nível de 5%.

Figura 10 – Diagrama de Pareto para delineamento com etanol.



A análise de variância (Tabela 5) mostrou que o modelo e os termos lineares e quadráticos foram significativos em nível de 5%. Além disso, o R^2 ajustado

foi de 94,17% e a falta de ajuste foi não significativa ($p=92,22\%$) indicando que o modelo pode ser utilizado para fins preditivos.

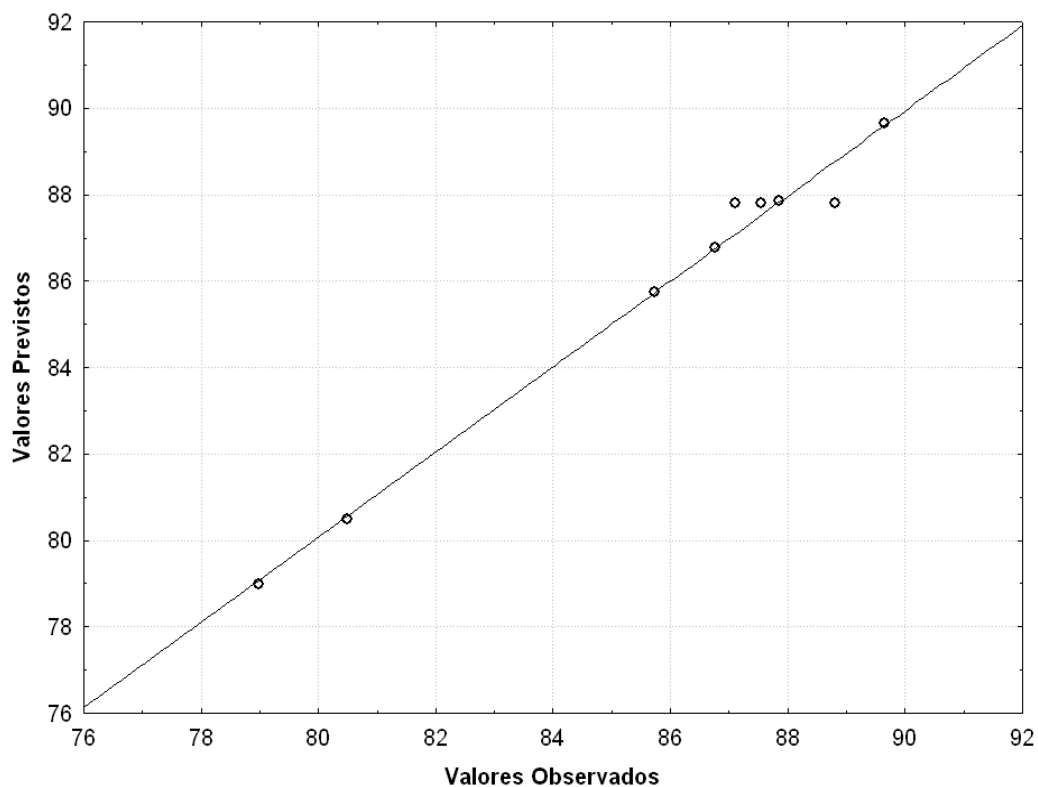
Tabela 6 – Análise de variância para tratamentos quando se utilizou o etanol.

	G.L.	S.Q.	Q.M.	F_{calc.}	F_{tab.}
Tratamentos	6	199,73	33,29	4,62	3,58
Resíduos	8	57,60	7,20		
Total	14	257,33			

O teste de Tukey, aplicado às médias, mostrou haver diferença significativa apenas entre os tratamentos 1 e 2, em nível de 5% de significância, indicando que os catalisadores hidróxido de sódio e de potássio apresentaram rendimentos diferentes entre si. Os demais catalisadores utilizados apresentam efeito semelhante na reação de obtenção do biodiesel B100. Aplicando o teste de Levene verificamos que o p-valor do teste ($p=54,26\%$) é maior que o nível de significância escolhido de 5%, portanto não rejeitamos a hipótese de homogeneidade das variâncias (CALADO; MONTGOMERY, 2003; STATISTICA, 2009).

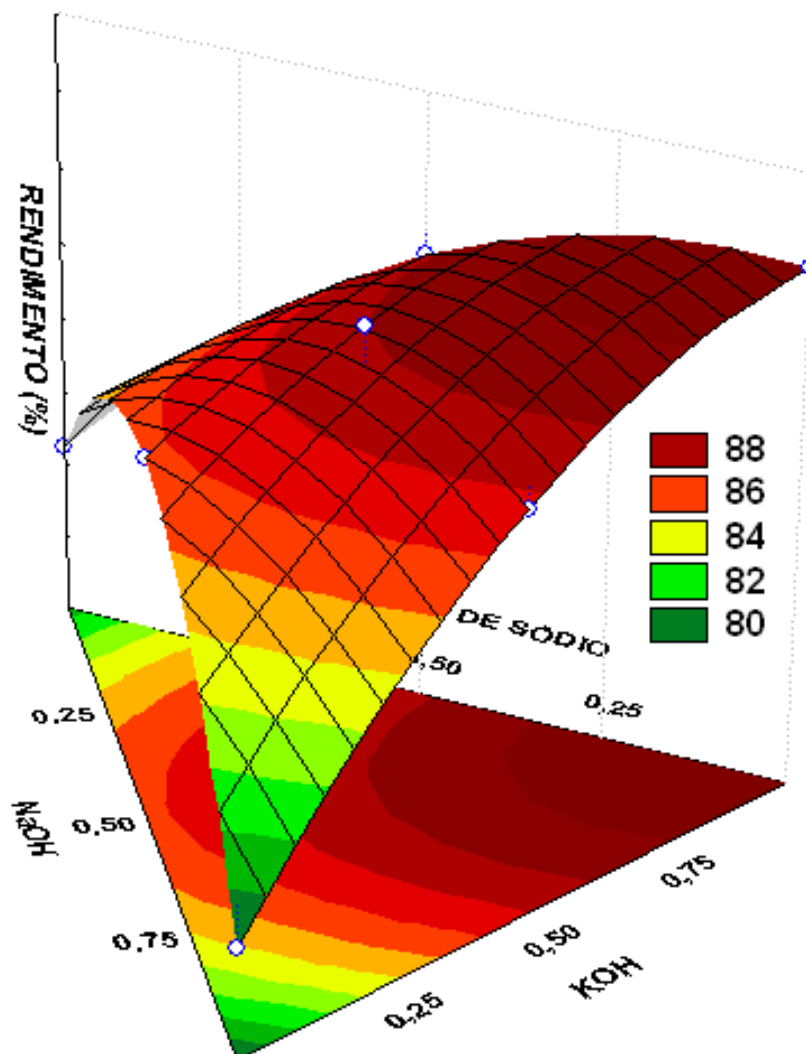
Os valores previstos versus os valores observados podem ser visualizados na Figura 11, confirmando que o modelo proposto descreve bem os dados experimentais, visto que os pontos têm pouca dispersão em relação à linha da reta.

Figura 11 – Valores previstos versus valores observados para o rendimento da reação utilizando etanol.



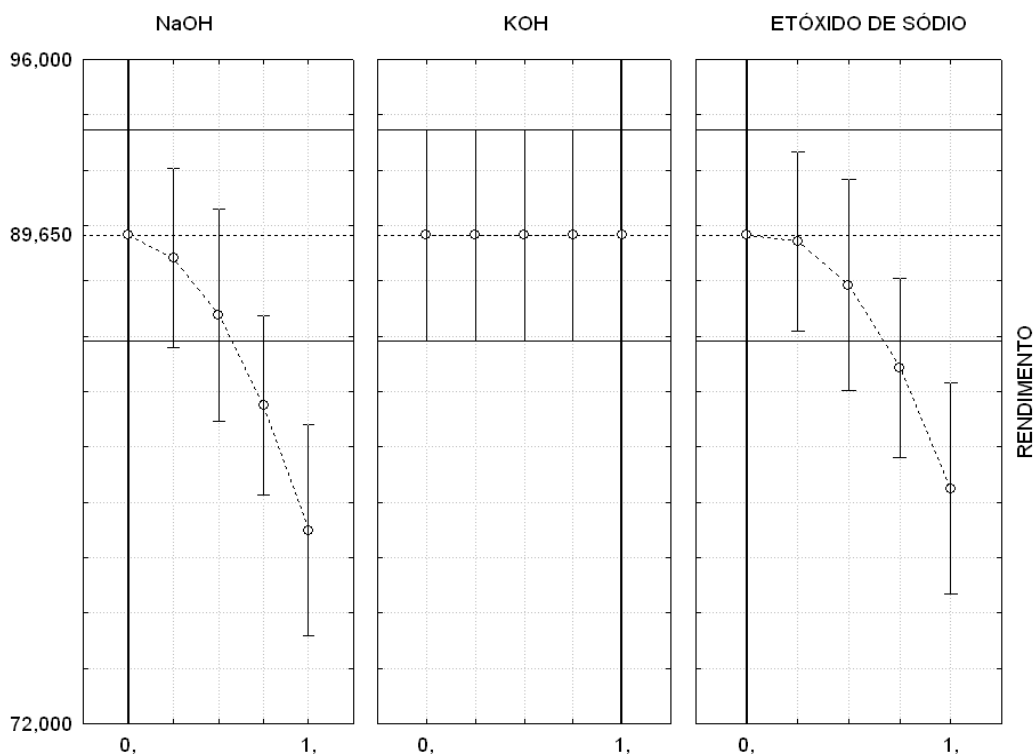
A região de combinação ternária entre as variáveis independentes x_1 , x_2 e x_3 pode ser observada através das curvas de nível apresentadas na Figura 12. A figura mostra as regiões de contorno da superfície de resposta para a variável dependente, rendimento da reação, obtidas pelo modelo matemático, quando se utilizou o etanol. A Figura 12 mostra que o melhor rendimento pode ser obtido utilizando-se apenas hidróxido de potássio como catalisador.

Figura 12 – Região de contorno da resposta rendimento para a combinação ternária quando se utilizou o etanol na reação.



A otimização do rendimento da reação por meio da equação preditiva, está ilustrada na Figura 13. Ela mostra que um rendimento de 89,65% pode ser obtido quando se usa apenas o hidróxido de potássio como catalisador.

Figura 13 – Gráfico das condições ótimas para as variáveis estudadas.

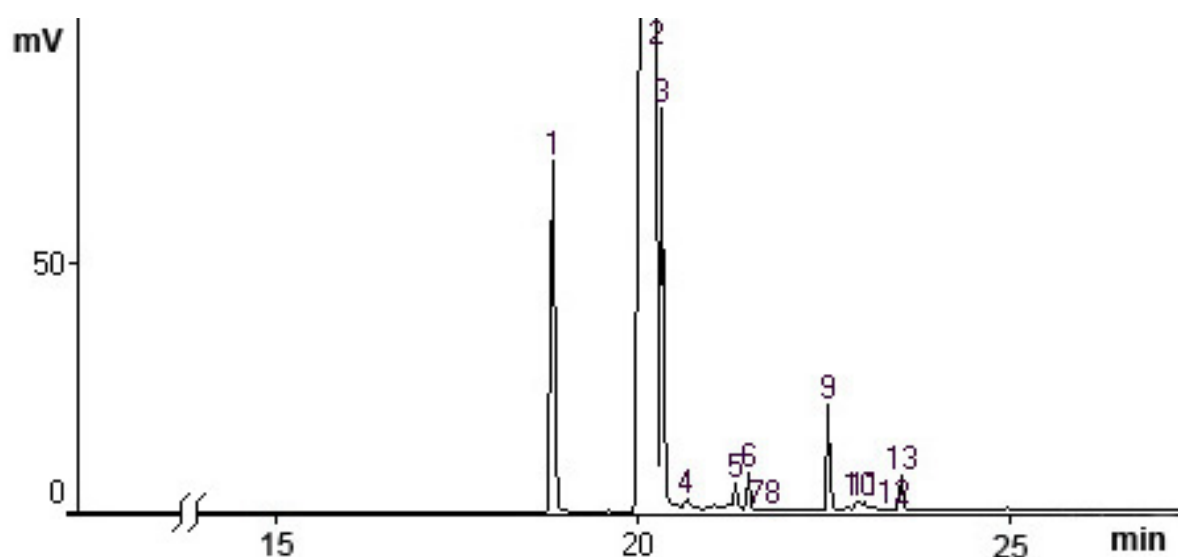


A reação de obtenção do biodiesel B100 utilizando as condições ótimas, em triplicata, teve um rendimento de 91,97%. Aplicando-se o teste t verificou-se que não houve diferença significativa ($p=37,85\%$) entre esse valor e o rendimento estimado que foi de 89,65%, validando com isso a equação preditiva obtida.

Borsato (2010), em condições idênticas, utilizando óleo de soja e usando etóxido de sódio como catalisador obteve um rendimento otimizado de 89,32%.

A Figura 14 mostra o cromatograma do biodiesel B100 obtido, utilizando-se as condições ótimas apresentadas na Figura 13.

Figura 14 – Perfil cromatográfico da amostra de Biodiesel B100 obtido nas condições ótimas.



A análise cromatográfica (Figura 14) mostrou que o biodiesel obtido nas condições ótimas indicadas pela Figura 13 consistia basicamente dos ésteres etil palmítico, etil oleato, etil linoleato, etil linoleneato bem como outros etil éster cuja composição varia do C16:0 até C22:0. Existem ainda, no óleo de girassol, radicais de ácidos graxos com 24 carbonos na sua constituição, contudo, assim como no biodiesel produzido tendo como agente de transesterificação o metanol, não foi identificado no cromatograma pico característico de etil ésteres C24.

O pico 1 corresponde ao palmitato de etila representando 12,91% da amostra do biodiesel. Os picos 2, 3 e 4, com tempo de retenção em torno de 20 minutos, representam respectivamente o oleato de etila, octadecanoato de etila e 9, 12-octadecanoato de etila somando juntos 79,15%. Os demais picos que representam ésteres de massa molar maiores somam juntos 5,27%. Portanto, estes ésteres juntos somam 97,33% das substâncias presentes no biodiesel B100 obtido estando, portanto, em acordo com a especificação da União Européia, que estabelece que os teores de ácidos graxos livres, álcool, glicerina e água devem ser mínimos de modo que a pureza do biodiesel deve ser maior que 96,5% de ésteres (KARAOSMANOGLU; BECKER, 1996). Há de se destacar que foram detectados pela cromatografia do biodiesel metílico mais picos do que pela cromatografia do biodiesel etílico, isso se deve, provavelmente, por ter o biodiesel etílico apresentado menor teor de ésteres do que o biodiesel metílico.

A Tabela 6 mostra os principais parâmetros de conformidade, segundo a Resolução nº 7, de 19 de março de 2008 da Agência Nacional do Petróleo (ANP), do biodiesel B100 obtido nas condições ótimas estabelecidas pelo modelo preditivo (BRASIL, 2008).

Tabela 7 – Parâmetros de conformidade do biodiesel obtido utilizando as condições ótimas.

Característica	Método de ensaio	Unidade	Limite	Resultado
Massa específica a 20 °C	ASTM D4052	Kg/m ³	850-900	879,3
Ponto de fulgor	ASTM D93	°C	Min.100	145,5
Índice de acidez	ASTM D664	mgKOH/g	Max. 0,50	0,42
Glicerina livre	ASTM D 6584	% massa	Max. 0,02	0,0085
Glicerina total	ASTM D 6584	% massa	Max. 0,25	0,22
Monoglicerídeos	ASTM D 6584	% massa	Anotar	0,17
Diglicerídeos	ASTM D 6584	% massa	Anotar	0,07
Triglicerídeos	ASTM D 6584	% massa	Anotar	N.D.
Etanol	EN 14110	% massa	Max. 0,20	0,07
Teor de Ésteres	EN 14110	% massa	Min. 96,5	97,33

N.D.=Não detectado

3.3 Modelo combinado

O modelo polinomial (equação 5) foi desenvolvido conforme proposta de Cornell e Deng (1982) que combinaram os componentes de mistura com variável de processo. Eles mostraram que é possível medir não somente como os componentes de mistura, isolados ou em conjunto, produzem diferentes efeitos nas respostas, mas também como mudanças nas condições de processo podem influenciar o comportamento da misturas desses componentes. As variáveis de processo (z) e de mistura (x) estão presentes nas formulações, e a habilidade de estudar ambos pode conduzir ao melhor entendimento do sistema como um todo. O delineamento de mistura simplex centróide foi associado a uma polinomial onde o ensaio realizado com o metanol foi codificado para z = +1 e aquele realizado com etanol foi codificado para z = -1.

$$Y(x, z) = 83,46x_1 + 4,47x_1z + 92,255x_2 + 2,605x_2z + 89,40x_3 + 8,9x_3z + 6,11x_1x_2 - 3,69x_1x_2z + 11,52x_1x_3 - 12,46x_1x_3z + \dots$$

Eq. (5)

Aplicando o teste t para os parâmetros contendo a variável de processo, foi encontrado que os termos lineares e a mistura binária de hidróxido de sódio e etóxido ou metóxido de sódio foram significativos em nível de 5% de significância.

Comparando-se os tratamentos com metanol e com etanol verifica-se uma diferença significativa, quando se utilizou o teste t em nível de 5%, entre os B100 obtidos utilizando hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e metóxido ou etóxido de sódio como catalisadores, isoladamente. Além destes também verificou-se uma diferença significativa entre os tratamentos que utilizaram a mistura binária NaOH e metóxido ou etóxido de sódio.

Comparando todos os tratamentos realizados com metanol e com etanol, o teste de Tukey mostrou haver diferença significativa, em nível de 5%, entre eles. Além disto, o teste de Levene mostrou que a hipótese de homogeneidade da variância pode ser aceita ($p=46,08\%$).

A análise da equação mostra que os menores rendimentos são obtidos quando se utiliza o etanol como agente de transesterificação, isto é, com $z = -1$. O menor rendimento, quando comparado com a reação de transesterificação com metanol, deve-se ao fato do etanol promover uma maior dispersão da glicerina e dos monoésteres presentes no biodiesel, dificultando a separação das fases. Isto representa, industrialmente, maiores custos na etapa de purificação ocasionando maiores perdas e, com isso, um menor rendimento no processo.

Aplicando-se na equação conjunta os valores otimizados da concentração dos catalisadores (Figuras 8 e 13), obtiveram-se os mesmos valores dos rendimentos, isto é, 98,3% e 89,65% quando se utilizou o metanol e etanol respectivamente mostrando que a equação, que inclui a variável de processo, pode ser utilizada para fins preditivos.

Fazendo a substituição de z na equação 5 por $+1$, que é a codificação para metanol, obtemos a equação (6) que é idêntica à equação 3. O domínio experimental consistiu de diferentes proporções dos catalisadores utilizados, variando de 0 a 100% sendo x_1 representado pelo hidróxido de sódio, x_2 pelo hidróxido de potássio e x_3 pelo metóxido de sódio. $Y(x, +1)$ representa o rendimento da reação quando se utiliza o metanol como agente de transesterificação

$$Y(x, +1) = 87,93x_1 + 94,86x_2 + 98,30x_3 + 2,42x_1x_2 - 0,94x_1x_3 - 5,28x_2x_3 - 20,82x_1x_2x_3$$

Eq. 6

Fazendo a substituição de z na equação 5 por -1, que é a codificação para etanol, obtemos a equação (7) que é idêntica à equação 4. O domínio experimental consistiu de diferentes proporções dos catalisadores utilizados, variando de 0 a 100% sendo x_1 representado pelo hidróxido de sódio, x_2 pelo hidróxido de potássio e x_3 pelo etóxido de sódio. $Y(x, -1)$ representa o rendimento da reação quando se utiliza o etanol como agente de transesterificação.

$$Y(x, -1) = 78,99x_1 + 89,65x_2 + 80,50x_3 + 9,8x_1x_2 + 23,98x_1x_3 + 11,10x_2x_3 - 5,85x_1x_2x_3$$

Eq. (7)

Com as devidas substituições fica claro que a Eq. 5 é realmente o modelo matemático combinado quando se utiliza hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e metóxido ou etóxido de sódio como componentes variáveis e quando se utiliza metanol e etanol como variáveis de processo.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que houve uma diferença significativa entre, na rota etílica, os tratamentos utilizando como catalisador hidróxido de sódio e aquele utilizando o hidróxido de potássio, em nível de 5% de significância, indicando que os catalisadores hidróxido de sódio e hidróxido de potássio apresentaram rendimentos diferentes entre si. E quando comparada com a rota metílica, ela se mostra inferior quanto ao rendimento. Do mesmo modo, a rota metílica mostrou haver diferença significativa apenas entre os tratamentos utilizando como catalisador hidróxido de sódio com aquele utilizando hidróxido de potássio; metóxido de sódio; mistura binária de hidróxido de sódio e metóxido de sódio; hidróxido de potássio e metóxido de sódio; mistura ternária, e entre o tratamento utilizando como catalisador o metóxido de sódio com aquele utilizando a mistura binária entre hidróxido de sódio e hidróxido de potássio; mistura binária entre hidróxido de sódio e metóxido de sódio; mistura ternária, indicando que os três catalisadores utilizados apresentaram efeitos diferentes na reação de obtenção do biodiesel.

Não houve efeito de sinergismo entre os catalisadores, as melhores condições foram obtidas utilizando catalisadores puros, sem mistura, sendo para a rota metílica o metóxido de sódio e para a rota etílica o hidróxido de potássio.

As duas rotas utilizadas produzem biodiesel B100 dentro das especificações estabelecidas pela Legislação Brasileira. Além disso, a comparação do desvio padrão de um mesmo tratamento entre as duas rotas, nos indica que a rota metílica é mais facilmente reproduzida.

O delineamento de mistura simplex-centróide mostrou ser uma boa ferramenta para avaliar a eficiência de catalisadores ou a mistura destes na otimização do rendimento da reação de transesterificação de óleo de girassol refinado.

Neste trabalho utilizou-se razão mássica do catalisador para preparar as soluções, uma vez que na indústria essa é a forma de cálculo utilizada, seria interessante realizar estudo semelhante utilizando a razão molar.

Pode-se estudar, também, com os catalisadores já otimizados, qual seria o rendimento do biodiesel com uma mistura de alcoóis, escolhendo um outro álcool de cadeia curta.

REFERÊNCIAS

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.

ARTEAGA, G. E.; LI-CHAN, E.; VAZQUEZ-ARTEAGA, M. C.; NAKAI, S. Systematic experimental designs for product formula optimization. (Review). **Trends in Food Science & technology**, Cambridge, v. 5, n. 8, p. 243-253, 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.

ASTM International, ASTM D93 - 10a Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, 2001.

ASTM International, ASTM D664 - 11 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2001.

ASTM International, ASTM D4052 - 09 Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, 2002.

ASTM International, ASTM D6584 - 10ae1 Standard Test Method for Determination of Total Monoglyceride, Total Diglyceride, Total Triglyceride, and Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography, 2003.

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.; DALL´ANTONIA, L. H.; GUEDES, C. L. B; MAIA, E. C. R.; FREITAS, H. R.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R. Aplicação do delineamento simplex-centróide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 8, p. 1726-1731, 2010.

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: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 3-13, 2010.

BRASIL. **Cadernos NAE. Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da Republica. Nº 2.** Brasília: Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da Republica, 2005.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, Seção 1, n.1, p. 8, 14 jan. 2005.

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, Seção 1, n. 55, p. 37-38 20 de março de 2008.

BRASIL: Ministério de Minas e energia. Balanço Energético Nacional 2010 – ano base 2009. Brasília: EPE – Empresa de Pesquisa Energética, 2010.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de experimentos usando o Statistica.** Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 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.

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.

CHEN, J. S.; LEE, C. M.; CRAPO, C. Linear programming and response surface methodology to optimize surini gel texture. **Journal of food Science**, Chicago, v. 58, n. 3, p. 535-538, 1993.

CHIU, C.; GOFF, M. J.; SUPPES, G. J. Distribution of Methanol and Catalysts Between Biodiesel and Glycerin Phases. **American Institute of Chemical Engineers journal**, Nova York, v. 51, n.4, p. 1274-1278, 2005.

COCIONE, A. R.; ANDRADE, J. C.; MAY, G. M. O modelamento estatístico de misturas: experimento tutorial usando voltametria de redissolução anódica. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 6, p.1116-1122, 2005.

CORDEIRO, C. S.; DA SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel). **Química Nova**, São Paulo, V. 34, N. 3, p. 477-486, 2011.

CORNELL, J. A.; DENG, J. C. Combining process variables and ingredient components in mixing experiments. **Journal of food Science**, Hoboken, v. 47, n. 3, p. 836-843, 1982.

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

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.

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

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

EUROPEAN STANDARD, EN 14103 – Fat and oil derivatives: Fatty acid methylesters (FAME), Determination of ester content and linolenic acid, 2003.

EUROPEAN STANDARD, EN 14110 – Fat and oil derivatives: Fatty acid methylesters (FAME), Determination of methanol content, 2003.

EUROPEAN STANDARD, EN 14214 – Automotive fuels: Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines, Requeriments and test methods, 2003.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físicoquímica e Consumo em Gerador de Energia. **Química Nova**, São Paulo, V. 28, N. 1, p. 19-23, 2005.

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 Paulo, v.31, n.3, p. 539-545, 2008.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Urbana, 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.

GAMA, P. E.; GIL, R. A. S. S.; LACHTER, E. R. Produção de Biodiesel Através de Transesterificação In Situ de Sementes de Girassol Via Catálise Homogênea e Heterogênea. **Química Nova**, V. 33, N. 9, p. 1859-1862, 2010.

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**, São Paulo, v. 30, n. 5, p.1369-1373, 2007.

GHANEI, R.; MORADI, G. R.; TAHERPOURKALANTARI, R.; ARMANDZADEH, E. Variation of physical properties during transesterification of sunflower oil to biodiesel as an approach to predict reaction progress. **Fuel Processing Technology**, Pennsylvania State College, v. 92, n. 8, p. 1593–1598, 2011.

GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A.C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel:diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 421-426, 2008.

HARE, L.B. Designs for mixture experiments involving process variables. **Technometrics**, Washington, v. 21, n. 2, p. 159-173, 1979.

HESS, M. A.; HAAS, M. J.; FOGLIA, T. A.; MARMER, W. N. Effect of Antioxidant Addition on NO_x Emissions from Biodiesel. **Energy & Fuels**, Washington, v. 19, n. 4, p. 1749-1754, 2005.

HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004.

KARAOSMANOGLU, F.; BECKER, U. G. Used oil as a fuel oil alternative. **Energy Sources**, New York, v. 18, n. 6, p. 637-644, 1996.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRAHL, J., RAMOS, L. P., **Manual do Biodiesel**. Editora Edgard Blücher, São Paulo-SP, 2006.

LIANG, Y. C.; MAY, C. Y.; FOON, C. S.; NGAN, M. A.; HOCK, C. C.; BASIRON, Y. The Effect of Natural and Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of Palm Diesel. **Fuel**, Londres, v. 85, n. 5-6, p. 867-870, 2006.

INTERACADEMY COUNCIL. **Lighting the way: toward a sustainable energy future**. Amsterdam: InterAcademy Council, 2007.

LIN, Y.; WU, Y. G.; CHANG, C. Combustion characteristics of waste-oil produced biodiesel/diesel fuel blends. **Fuel**, Londres, v. 86, n. 12-13, p. 1772-1780, 2007.

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**, Pennsylvania State College, v. 20, n. 9, 1750-1755, 2011.

McLEAN, R. A.; ANDERSON, V. L. Extreme vertices designs of mixture experiments. **Technometrics**, Washington, v. 8, n. 3, p. 447-454, 1966.

MELO, J. C.; JUCÁ, J. F. T.; NEVES, A. M.; BARBOSA, F. L. P.; PACHECO, J. G. A.; STRAGEVITCH, L. Otimização da Produção de Biodiesel de Óleo de Algodão por Transesterificação. **Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel**, 2007.

MOSER, B. R. Influence of extended storage on fuel properties of methyl esters prepared from canola, palm, soybean and sunflower oils. **Renewable Energy**, Peoria, Brighton, v. 36, n. 4, p. 1221-1226, 2011.

NETO, P.R.C.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação do óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

PAULA, A. J. A. DE; KRÜGEL, M.; MIRANDA, J. P.; ROSSI, L. F. S.; NETO, P. R. C. Utilização de argilas para purificação de biodiesel. **Química Nova**, São Paulo, v.34, n.1, p. 91-95, 2011.

PORTE, A. F.; SCHNEIDER, R. C. S.; KAERCHER, J. A.; KLAMT, R. A.; SCHMATZ, W. L.; SILVA, W. L.T.; FILHO, W. A. S. Sunflower biodiesel production and application in family farms in Brazil, **Fuel**, Londres, v. 89, p. 3718-3724, 2010.

REIS, F. A.; RODRIGUES, M. I. V.; LIMA, P. V. P. S. Produção de biodiesel da mamona – impactos na área cultivada com culturas de subsistência no Brasil. In: **Anais XLV Congresso da SOBER**, Londrina, 2007.

SCHEFFÉ, H. The simplex-centroid design for experiments with mixtures. **Journal of Royal Statistical Society**. Londres, v. 25, n.2, p. 235-263, 1963.

SHAHID, E. M.; JAMAL, J. A review of biodiesel as vehicular fuel. **Renew Sustain Energy Reviews**, Lahore, v. 12, n. 9, p. 2484-2494, 2008.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**. Londres, v.87, n. 12, p.2355-2373, 2008.

SILER-MARINKOVIC, S.; TOMASEVIC, A. Transesterification of sunflower oil in situ. **Fuel**. Londres, V. 77, n. 12, p. 1389-1391, 1998.

SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, V.1, 9ª edição, 2009.

STATISTICA. **Graphics software**. Tulsa: Statistica For Windows, 2009. v. 9.

STEINBERG, M. D., HUNTER W. G. Experimental design: review and comment. **Technometrics**, Washington, v. 26, n. 2, p. 71-130, 1984.

SUAREZ, P. A. Z. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007

THONSON, D. R. Designing mixture experiments – A review. **Transactions of the Asae**. St.Joseph, v. 24, n. 4, p. 1077-1086, 1981.