



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

LETÍCIA THAÍS CHENDYNSKI

**MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA A SÍNTESE DO  
BIODIESEL A PARTIR DE GORDURA ANIMAL E ÓLEO  
VEGETAL**

LETÍCIA THAÍS CHENDYNSKI

**MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA A SÍNTESE DO  
BIODIESEL A PARTIR DE GORDURA ANIMAL E ÓLEO  
VEGETAL**

Dissertação 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  
2015

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca  
Central da Universidade Estadual de Londrina.**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

C518m Chendynski, Letícia Thaís

Modelagem matemática aplicada a síntese do biodiesel a partir de gordura animal e óleo vegetal / Letícia Thaís Chendynski. – Londrina, 2015.  
62 f.: il.

Orientador: Dionísio Borsato.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina,  
Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015  
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica – Teses. 2. Biodiesel – Teses. 3. Biocombustíveis – Teses. 4. Química inorgânica x Modelos matemáticos – Teses. 5. Mistura (Química) – Teses. 6. Óleos vegetais. – Teses. I. Borsato, Dionísio. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 546

LETÍCIA THAÍS CHENDYNSKI

**MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA A SÍNTESE DO  
BIODIESEL A PARTIR DE GORDURA ANIMAL E ÓLEO  
VEGETAL**

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

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. D. Dionísio Borsato  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Profa. Dra. Ieda Spacino Scarmínio  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues  
Universidade Estadual do Centro-Oeste -  
UNICENTRO

Londrina, 27 de novembro de 2015

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus.

Ao meu orientador Prof. Dr. Dionísio Borsato pelo conhecimento repassado, pela orientação e pelo carinho ao longo do mestrado.

Aos professores, funcionários e amigos do Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis e do Departamento de Química pela ajuda e convivência nesta etapa.

À CAPES/CNPq pelo apoio financeiro e pela concessão de Bolsas.

À UEL pela infraestrutura e apoio financeiro concedido.

Ao meu noivo, Gabriel, pelo amor, companheirismo e, principalmente, por me incentivar e acreditar sempre em mim e nos meus sonhos.

Aos meus pais e familiares, pelo incentivo e apoio.

Aos amigos pela disponibilidade, ajuda, amizade e pelo companheirismo.

A todos, que de alguma forma, contribuíram para esse trabalho.

*"Isto parece um sonho do futuro, mas eu posso prever com inteira convicção que esse modo de emprego do motor Diesel pode, num dado tempo, adquirir uma grande importância"*

(Dr. Rudolph Diesel - 1911)

CHENDYNSKI, Letícia Thaís. **Modelagem matemática aplicada a síntese do biodiesel a partir de gordura animal e óleo vegetal**. 2015. 62 p. Dissertação - Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

## RESUMO

O baixo custo e a alta disponibilidade da gordura animal está gerando interesse industrial na sua utilização em conjunto com o óleo de soja para a produção de biodiesel, diminuindo custos e maximizando o lucro. Atualmente, o delineamento de experimentos é uma tecnologia aplicada para se conseguir um produto de excelência, otimizando sistemas e processos, reduzindo custos e solucionando eventuais problemas de fabricação. Esse trabalho teve como objetivo a aplicação do delineamento experimental na obtenção de biodiesel B100 a partir de uma mistura de óleo de soja, gordura de ave, gordura bovina e gordura suína, a fim de obter equações preditivas que possam modelar rendimento da reação de transesterificação, ponto de névoa, ponto de fluidez e estabilidade oxidativa, utilizando hidróxido de sódio e metóxido de sódio como variáveis de processo. A presença de gordura animal nas formulações representa um fator de interesse, pois apesar de não apresentar bons resultados isolados como baixa estabilidade oxidativa (gordura suína) e altos pontos de névoa e fluidez (gordura bovina), apresentam bom rendimento e podem ser utilizadas como substituinte parcial do óleo de soja, desde que em misturas. As melhores misturas para os dois catalisadores apresentaram diferenças quanto à composição, sendo que as condições de otimização são atendidas com uma mistura de 25 % de óleo de soja e 75% de gordura de ave quando se utiliza o NaOH e de 31% de óleo de soja e 69% de gordura de ave quando se utiliza o NaOCH<sub>3</sub>. O biodiesel produzido com 25% de óleo de soja, 10% de gordura bovina, 5% de gordura suína e 60 % de gordura de ave, aplicando hidróxido de sódio como catalisador, em conformidade com parâmetros estabelecidos na otimização conjunta. Em regiões mais quentes é possível a inserção assim como o biodiesel produzido a partir de 20% de óleo de soja, 10% de gordura bovina, 5% de gordura suína e 65 % de gordura de ave, aplicando o metóxido de sódio na síntese. Porém, não recomenda-se que seja aplicado na região sul do Paraná, onde a média de temperaturas mínimas atingiu 8,0°C. Para essa região, recomenda-se a mistura de 25 % de óleo de soja e 75% de gordura de ave quando se utiliza o NaOH e 31% de óleo de soja e 69% de gordura de ave quando emprega-se NaOCH<sub>3</sub>.

**Palavras-chave:** Delineamento experimental. Ponto de névoa e fluidez. Estabilidade oxidativa

CHENDYNSKI, Letícia Thaís. **Biodiesel production from animal fats and vegetable oils with two catalysts: mathematical modeling with process variables.** 2015. 62 p. Master's degree dissertation - State University of Londrina, Londrina.

### ABSTRACT

The low cost and high availability of animal fat is generating industrial interest in its use in conjunction with soybean oil for biodiesel production, reducing costs and maximizing profit. Currently, the design of experiments is a technology applied to achieve a product of excellence, optimizing systems and processes, reducing costs and solving eventual manufacturing problems. This study aimed to the application of experimental design in the production of biodiesel B100 from a soy oil mixture, poultry fat, beef fat and pork fat in order to obtain predictive equations can model yield of the transesterification reaction, cloud point, pour point, and oxidative stability, using sodium hydroxide and sodium methoxide as process variables. The presence of animal fat in the formulation is a factor of interest because although no good outliers as low oxidative stability (pork fat) and high points of fog and fluidity (beef fat) exhibit good yield and can be used as a substituent part of soybean oil, provided that in mixtures. The best mixtures for the two catalysts differed in composition, and optimization conditions are met with a mixture of 25% soybean oil and 75% chicken fat when using NaOH and 31% oil soybean and 69% of poultry fat when using NaOCH<sub>3</sub>. The biodiesel with 25% soybean oil, 10% beef fat, pork fat 5% and 60% chicken fat, using sodium hydroxide as catalyst, in accordance with parameters set in the joint optimization. In warmer regions insertion as well as the biodiesel produced from 20% of soybean oil is possible, 10% beef fat, 5% pork fat and 65% chicken fat, using sodium methoxide in synthesis. However, it is not recommended to be applied in the southern region of Paraná, where the average minimum temperature reached 8.0 ° C. For this region, it is recommended that the mixture of 25% soybean oil and 75% chicken fat when using NaOH and 31% soybean oil and 69% chicken fat when it is employed NaOCH<sub>3</sub>.

**Keywords:** Experimental design. Cloud point and pour point. Oxidative stability

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 -</b>	Fluxograma das purificação, desumidificação e filtração do biodiesel.....	28
<b>Figura 2 -</b>	Delineamento simplex-centroide para misturas quaternárias .....	29
<b>Figura 3 -</b>	Gráfico de Pareto, em nível de 95%, para o rendimento da reação de transesterificação empregando NaOH como catalisador .....	35
<b>Figura 4 -</b>	Análise de valores previstos <i>versus</i> resultados experimentais para rendimento.....	36
<b>Figura 5 -</b>	Gráfico de Pareto, em nível de 95%, para os pontos de névoa (Fig. 7a) e de fluidez (Fig.7b) para o biodiesel sintetizado empregando NaOH como catalisador.....	36
<b>Figura 6 -</b>	Análise de valores previstos <i>versus</i> resultados experimentais para a) Ponto de névoa e b) Ponto de fluidez.....	38
<b>Figura 7 -</b>	Gráfico de Pareto, em nível de 95%, para a estabilidade oxidativa do biodiesel produzido empregando NaOH como catalisador .....	38
<b>Figura 8 -</b>	Análise de valores previstos <i>versus</i> resultados experimentais para estabilidade oxidativa .....	39
<b>Figura 9 -</b>	Gráfico de Pareto, em nível de 95%, para o rendimento da reação de transesterificação empregando NaOCH <sub>3</sub> como catalisador .....	41
<b>Figura 10 -</b>	Análise de valores previstos <i>versus</i> resultados experimentais para rendimento.....	41

<b>Figura 11</b> - Gráfico de Pareto, em nível de 95%, para os pontos de névoa (Fig. 9a) e de fluidez (Fig.9b) para o biodiesel sintetizado empregando NaOCH <sub>3</sub> como catalisador.....	42
<b>Figura 12</b> - Análise de valores previstos <i>versus</i> resultados experimentais .....	43
<b>Figura 13</b> - Gráfico de Pareto, em nível de 95%, para a estabilidade oxidativa do biodiesel produzido empregando NaOCH <sub>3</sub> como catalisador .....	44
<b>Figura 14</b> - Gráfico de Análise de Valores previstos <i>versus</i> Resultados Experimentais para estabilidade oxidativa .....	45
<b>Figura 15</b> - Superfícies de resposta para rendimento para os ensaios utilizando a)NaOH; b) NaOCH <sub>3</sub> .....	46
<b>Figura 16</b> - Superfícies de resposta para ponto de névoa utilizando a)NaOH b) NaOCH <sub>3</sub> e para o ponto de fluidez empregando c)NaOH e d)NaOCH <sub>3</sub> .....	47
<b>Figura 17</b> - Superfícies de resposta para estabilidade oxidativa para os ensaios utilizando a)NaOH e b) NaOCH <sub>3</sub> .....	48
<b>Figura 18</b> - Otimização conjunta de Rendimento, Ponto de Névoa e Fluidez e estabilidade oxidativa quando empregado a)NaOH e b) NaOCH <sub>3</sub> .....	49
<b>Figura 19</b> - Otimização conjunta de Rendimento, Ponto de Névoa e Fluidez e estabilidade oxidativa quando empregado a)NaOH e b) NaOCH <sub>3</sub> .....	51

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	Porcentagem dos ácidos graxos em diferentes matérias primas vegetais e animais .....	19
<b>Tabela 2 -</b>	Respostas para rendimento, ponto de névoa, ponto de fluidez e estabilidade oxidativa para os ensaios .....	31
<b>Tabela 3 -</b>	Análise de variância para a resposta rendimento .....	35
<b>Tabela 4 -</b>	Análise de variância para a resposta ponto de névoa (°C) .....	37
<b>Tabela 5 -</b>	Análise de variância da resposta ponto de fluidez (°C).....	37
<b>Tabela 6 -</b>	Análise de variância da resposta estabilidade oxidativa .....	39
<b>Tabela 7 -</b>	Análise de variância para o Rendimento .....	40
<b>Tabela 8 -</b>	Análise de variância para a resposta ponto de névoa (°C) .....	42
<b>Tabela 9 -</b>	Análise de variância da resposta ponto de fluidez (°C).....	42
<b>Tabela 10 -</b>	Análise de variância da resposta Estabilidade Oxidativa .....	44

## LISTA DE REAÇÕES

- Reação 1** - Etapas reacionais da síntese do biodiesel, sendo R1, R2, R3 e R cadeias carbônicas quaisquer .....22
- Reação 2** - Fenômenos de interação em catalisadores de Brønsted .....24
- Reação 3** - Mecanismo da reação da síntese do biodiesel utilizando a) NaOH e b) NaOCH<sub>3</sub> .....32

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	12
1.1	BIOCOMBUSTÍVEIS .....	12
1.2	BIODIESEL .....	13
1.3	MATÉRIAS-PRIMAS PARA SÍNTESE DO BIODIESEL.....	16
1.4	SÍNTESE DO BIODIESEL .....	19
1.5	CATALISADORES NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	20
1.6	MODELAGEM MATEMÁTICA .....	23
2	OBJETIVOS .....	26
2.1	GERAL .....	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	27
3.2	SEPARAÇÃO DE FASES.....	28
3.3	PURIFICAÇÃO DESUMIDIFICAÇÃO E FILTRAÇÃO DO BIODIESEL .....	28
3.4	RENDIMENTO.....	28
3.5	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA MISTURA.....	28
3.6	MODELO MATEMÁTICO .....	29
3.7	ESTABILIDADE OXIDATIVA .....	29
3.8	PONTO DE NÉVOA E FLUIDEZ .....	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	31
5	CONCLUSÃO.....	52
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>54</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>59</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

Há mais de 100 anos um inventor chamado Rudolph Diesel (1858-1913) projetou motor do ciclo Diesel para funcionar com óleos vegetais, sendo que esse era mais eficiente que os motores a vapor da época. Demonstrou esse invento abastecendo o motor com óleo de amendoim durante uma exposição parisiense (SIMÕES, 2013).

Entretanto, a aplicação direta de óleos vegetais no motor pode gerar alguns danos ao mesmo, pois pode ocorrer combustões incompletas e problemas na atomização do combustível devido às características físico-químicas desses óleos, tais como a alta viscosidade e o caráter poliinsaturado (FERRARI, OLIVEIRA, SCABIO, 2005; MA, HANNA, 1999). Ainda, a combustão direta de óleos vegetais pode causar uma resistência à ejeção dos segmentos dos êmbolos, carbonização na câmara de injeção e contaminação do óleo lubrificante (MA, HANNA, 199; KNOTHE, STEDLEY, 2005). Transesterificação também não é um processo recente, sendo que cientistas já a utilizavam, em 1853. Essa reação foi desenvolvida para fornecer combustível para veículos na África do Sul antes da 2ª Guerra Mundial (DEMIRBAS, 2003).

Durante décadas desde a descoberta dos combustíveis fósseis, o petróleo tem sido a principal matéria prima. Porém, este não é um recurso renovável, além de ser extremamente poluente. A fim de fornecer energia de maneira sustentável, renovável e degradável, o biodiesel tem se destacado como uma fonte energética alternativa não tóxica (BORSATO et al., 2012; CINI et al., 2013; SIMÕES, 2013; HAYYAN, 2013). O biodiesel é um exemplo prático do emprego da biomassa para produção de energia, apresentando diversas vantagens sobre o diesel de petróleo como baixa/mínima toxicidade e ser proveniente de fontes renováveis (BORSATO et al., 2012 e PEREIRA et al., 2012).

Há vantagens relacionadas a fatores ambientais, ecológicos e econômicos (NURTIFRI et al., 2013 e CANESIN et al., 2014), sendo necessário evidenciar as melhorias nas propriedades combustíveis tais como a ausência de enxofre e compostos aromáticos, não havendo formação de dióxido de enxofre; número de

cetano elevado, portanto, elevado poder de autoignição e combustão; maior ponto de fulgor, que fornece uma maior segurança pela baixa volatilidade, apesar de reduzir a lubrificação do motor (ZUNIGA et al., 2011).

A queima do biodiesel gera dióxido de carbono, um dos gases responsável pelo efeito estufa. Porém, o mesmo é consumido pelas plantas oleaginosas utilizadas para a extração do óleo utilizado na síntese. Portanto, há uma diminuição dos impactos ambientais referentes aos subprodutos gerados a partir da combustão deste combustível, sendo que para ser obtido um ciclo fechado é necessário utilizar a rota etanólica, o que não ocorre com o petróleo (BORSATO et al., 2010).

É importante lembrar que o Brasil se destaca no cenário mundial energético com os biocombustíveis. Na bioenergia, a cana-de-açúcar também se sobressai pelos avanços tecnológicos, na fase agrícola e na industrial com o etanol e a “bioeletricidade”, para que estes sejam produtos competitivos. Com relação ao biodiesel, a maior parte produzida no Brasil é utilizada, por enquanto, para atendimento da norma de conformidade prevista por lei (TOLMASQUIM, 2012). De acordo com as propostas de sustentabilidade, pode-se produzir biocombustíveis a partir de óleos de frituras e de gordura bovina (ORIVES et al., 2014), reduzindo ainda mais os riscos de poluição ambiental causados por esses materiais quando descartados erroneamente na natureza. A alta disponibilidade e baixo preço da gordura animal está gerando interesse industrial, com a sua utilização em conjunto com o óleo de soja para a produção de biodiesel, pode diminuir custos (BORSATO et al., 2014; ORIVES et al., 2014).

## 1.2 BIODIESEL

A Áustria foi um dos países pioneiros a definir e aprovar os padrões de qualidade para biodiesel, inicialmente aplicados a ésteres metílicos de colza. Atualmente, emprega-se o padrão de qualidade americano, elaborado pela ASTM (American Society of Testing and Materials), através da norma ASTM D6751, e o estabelecido na União Europeia através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (LÔBO, FERREIRA, CRUZ, 2009). Também é documentado na “Environment Protection Agency – EPA – USA” que o biodiesel, como combustível e

como aditivo para combustíveis, pode ser usado puro a 100% (B100), em mistura com o diesel de petróleo (B20), ou numa proporção baixa como aditivo de 1 a 5% (FERRARI, OLIVEIRA, SCABIO, 2005).

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) forneceu a definição de biocombustível e biodiesel:

*“Biocombustível: combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil;*

*Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.”*

De acordo com a Portaria 255/2003 da ANP, é estabelecido legalmente o uso do biodiesel em misturas até 20% (B20). Inicialmente, era adicionado cerca de 2% a 5% de biodiesel junto ao diesel automotivo, porém a partir de novembro de 2014, com a nova legislação, pode ser adicionado cerca de 7%, não causando problemas ao motor. (BRASIL, 2003; BRASIL, 2014). A produção estimada mundial para 2016 é aproximadamente 34 bilhões de litros. (YANG, HANNA, SUN, 2012) e, dados fornecidos pela ANP, mostram que a produção brasileira aumentou 7,35% em 2013 em relação a 2012, crescendo de 2,72 para 2,92 bilhões de litros.

A grande diversidade de matérias-primas e técnicas de produção resulta em variações nas propriedades físico-químicas do biodiesel. A mistura entre diferentes fontes de ácidos graxos resulta em biocombustíveis com características distintas, como reportado por Orives et al. (2014). Outro fator que interfere nas propriedades do biodiesel sintetizado é o álcool utilizado na etapa de transesterificação, discutido mais detalhadamente adiante (LOPES et al., 2007; SMITH et al., 2009; BORSATO et al., 2010).

Os processos mais comuns de obtenção de biodiesel envolvem o uso de óleos vegetais, mas a adição de gorduras animais vem sendo realizada numa tentativa de diminuir os custos da produção, além de ser ambientalmente vantajoso por empregar uma matéria prima que muitas vezes é descartada (FADHILL, 2013).

O principal problema relativo à conversão de gorduras animais de baixo custo em biodiesel, é o alto teor de ácidos graxos livres da matéria-prima, fazendo com que a estabilidade oxidativa do biodiesel formado não atenda o mínimo previsto na legislação (CINI et al., 2013; MAIA et al., 2011). A estabilidade oxidativa é um parâmetro de grande relevância para o controle de qualidade do biodiesel, sendo definida como o tempo necessário para que se inicie os processos de oxidação, na exposição ao oxigênio atmosférico, com formação de compostos voláteis de baixa massa molar. A susceptibilidade do biodiesel à oxidação é atribuída principalmente ao alto teor de ésteres insaturados, facilmente oxidados se decompondo a ácidos, aldeídos, ésteres, cetonas, peróxidos e álcoois (BORSATO et al., 2010). A ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) determina que a estabilidade oxidativa seja no mínimo de 6 h, a 110 °C, para o biodiesel (BRASIL, 2012, EN14214,2008), sendo determinado segundo a EN14112(2003).

Os ácidos graxos de origem animal com elevado grau de saturação comprometem a fluidez do biodiesel em locais de temperatura mais moderada (CUNHA et al., 2009) e, conseqüentemente, afetando a viscosidade, fluidez, volatibilidade e a filtrabilidade (LOPES, 2007). O menor grau de insaturações, por outro lado, implica em maior estabilidade à oxidação no biodiesel produzido (GALVAN et al., 2013). Outros parâmetros importantes é o ponto de névoa e fluidez, sendo estes definidos como a temperatura na qual se inicia a solidificação dos ésteres de ácidos graxos, ocorrendo uma turbidez na amostra quando há o aumento de sólidos no líquido. Com redução da temperatura, há aglomerações de partículas sólidas, reduzindo a capacidade do líquido fluir através de meios porosos, obstruindo os filtros e impedindo o escoamento completo (LOPES et al., 2007). Logo, os pontos de névoa, fluidez e entupimento são parâmetros importantes para se medir a qualidade do biodiesel. (BRASIL, 2012). Os pontos de névoa e fluidez são legislados pela ASTM D2500-05, sendo estabelecido o equipamento e a metodologia dessa análise.

Os pontos de névoa e fluidez foram maiores para os tratamentos contendo gordura animal, devido ao maior grau de saturação das cadeias de ácidos graxos (CUNHA et al., 2009). Imahara e seus colaboradores avaliaram a variação do ponto de névoa de acordo com a composição da matéria-prima, sendo que os menores valores foram obtidos para uma cadeia carbônica insaturada ( $C_{18:2}$  e  $C_{18:1}$ ) e os maiores valores foram obtidos para cadeias carbônicas saturadas ( $C_{16:0}$ ). O menor

valor de ponto de névoa é descrito na literatura para o biodiesel a partir da colza, seguido por outras matérias primas de origem vegetal como a linhaça e oliva. Os maiores valores são relatados utilizando as gorduras animais, destacando-se a gordura bovina (IMAHARA et al., 2006).

Lopes e colaboradores obtiveram um modelo preditivo mostrando que havia uma redução dos pontos de névoa adicionando matérias-primas que possuem cadeias carbônicas insaturadas (C19:2) em misturas de cadeias carbônicas saturadas C19:0 e C17:0 (LOPES et al., 2007). Wang et al. (2011) pesquisando uma mistura de matérias-primas para minimizar o custo, obtiveram os pontos de névoa e fluidez dos biodieseis formados por gordura bovina (18,3°C), óleo de soja (2,5°C) e a mistura binária de óleo de soja e gordura bovina (13,2°C).

Outros parâmetros de conformidade em legislação estão listados em anexo. Esses parâmetros são importantes para controlar eventuais adulterações, sendo que estas podem causar danos ao motor e prejuízo aos clientes.

### 1.3 MATÉRIAS PRIMAS PARA A SÍNTESE DO BODIESEL

O biodiesel é constituído majoritariamente por alquilésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa e linear, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animal e/ou residual, com a função diretamente associada ao funcionamento de motores de ignição por compressão. É obtido comumente por um processo de transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras por álcoois de cadeia carbônica curta, ocorrendo a quebra de triglicerídeos em moléculas de ésteres de ácidos graxos e com formação de glicerol (GHESTI et al., 2012; MACARIO, GIORDANO, 2013).

O biodiesel é sintetizado por diversas fontes de óleos vegetais, gorduras animais e/ou residuais (CANESIN et al., 2014), possuindo origem e características físico-químicas diversificadas. Logo, a padronização do controle de qualidade para o combustível é de extrema relevância. A Resolução 14 da ANP estabelece os parâmetros de conformidade do Biodiesel e os respectivos métodos de ensaio, mostrados na Tabela 1 em anexo (BRASIL, 2012).

As diferentes matérias primas acarretam diferentes propriedades e/ou características no produto final, como exemplo, proveniente de óleo com alto teor em

ácidos graxos saturados caracteriza-se por uma maior estabilidade oxidativa e elevado número de cetano, solidificando a temperaturas mais baixas (BERNARDO, 2010). Desta forma, é de extrema importância diferenciar as matérias primas para a fabricação do biodiesel.

As fontes utilizadas para a síntese do biodiesel podem ser divididas em grupos:

a) Óleos vegetais - entre as oleaginosas citadas na literatura, as mais usadas são: arroz branco, soja, canola, colza, milho, mamona, girassol, amendoim, algodão, palma, babaçu, entre outros (SHAH et al., 2014; PEREIRA et al., 2012; BERGMANN et al., 2013).

b) Gorduras animais - semelhantes nas suas estruturas químicas aos óleos vegetais, sendo diferenciados na distribuição e nos tipos dos ácidos graxos combinados com o glicerol. Pode ser citado como matéria prima para a produção do biodiesel: sebo bovino, óleo de peixe, banha suína, gordura de ave (ORIVES et al., 2014; ARAÚJO et al., 2010; FADHILL et al., 2013; GALVAN et al., 2013). Na Tabela 1 são listadas diferentes matérias-primas vegetais e animais com a respectiva porcentagem de ácidos graxos saturados e insaturados (PUPA et al., 2004; IMAHARA et al., 2006; RAMALHO et al., 2011; MA, HANNA, 1999).

**Tabela 1.** Porcentagem dos ácidos graxos em diferentes matérias primas vegetais e animais

% Ácidos Graxos	Número de Carbonos: Insaturações										Total %	
	<10	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:03	>20	Saturados	Insaturados
Sebo	0,00	0,90	2,70	24,90	4,20	18,90	36,00	3,10	0,60	0,30	52,10	47,90
Banha	0,10	0,20	1,30	23,80	2,70	13,50	41,20	10,20	1,00	1,00	41,10	58,90
Ave	0,00	0,10	0,90	21,60	5,70	6,00	37,30	19,50	1,00	1,20	31,20	68,50
Peixe	-	-	8,00	15,10	10,50	3,80	14,50	2,10	1,50	29,50	33,30	66,70
Canola	0,00	0,00	0,00	4,00	0,20	1,80	56,10	20,30	9,30	3,60	7,40	92,60
Coco	14,10	44,60	16,80	8,20	0,00	2,80	5,80	1,80	0,00	-	91,90	8,10
Milho	0,00	0,00	0,00	10,90	0,00	1,80	24,20	59,00	0,70	-	13,30	86,70
Soja	0,00	0,00	0,10	10,30	0,20	3,80	22,80	51,00	6,80	0,20	15,10	84,90
Girassol	0,00	0,00	0,00	5,40	0,20	3,50	45,30	39,80	0,20	-	10,60	89,40

c) Óleos usados e gorduras residuais - são quaisquer óleos/gorduras utilizados, na fritura ou cozimento. São resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais, como lanchonetes, restaurantes e cozinhas industriais, comerciais, hoteleiras e domésticas. Porém, esses resíduos possuem água e ácidos graxos livres sendo necessário um tratamento prévio para utilizá-lo na reação de transesterificação (NURTIFRI et al., 2013; CANESIN et al., 2014).

Em sua grande maioria, os óleos e gorduras ou triglicerídeos podem ser convertidos em biodiesel, existindo desde pesquisas da produção do biodiesel utilizando ossos, conchas, cascas de ovos (NURTIFRI et al., 2013) e argila (REZENDE, 2006) como catalisadores e até plantas de deserto como a jojoba (SHAH et al., 2014) e algas (SILVA et al., 2014; PEREIRA et al., 2012) como matéria prima.

Entretanto, fatores geográficos, climáticos, econômicos, diversidades ambientais e sociais são cruciais na escolha do óleo vegetal para a produção dos biocombustíveis e sua viabilidade (ORIVES et al., 2014). Nos Estados Unidos, por exemplo, o óleo de soja é a principal matéria-prima e, nos países de climas tropicais, opta-se pela gordura de palma. Dentre as matérias-primas incluem-se os óleos de palma, soja, algodão e mamona, além dos óleos de menor produção como o de babaçu. Na Alemanha é utilizado o óleo de colza na síntese do biodiesel e, na Malásia, o óleo de palma é a matéria prima mais comum para essa síntese (FERRARI, OLIVEIRA, SCABIO, 2005).

Na literatura, os grãos que possuem os maiores teores de óleo na semente são soja, amendoim, algodão, girassol, mamona e babaçu. A soja é a mais viável em solo brasileiro (ORIVES et al., 2014), pertencente à classe das leguminosas, pois possui uma boa capacidade de adaptação ao solo (SIMONNE et al., 2000), porém tem baixo teor de óleo se comparado as outras sementes citadas (PEDRINI, 2010).

Pesquisas mostram que óleo de babaçu possui características para produção de biodiesel, devido à composição do babaçu ser majoritariamente láurica, facilitando a reação de transesterificação, devido aos ésteres láuricos são compostos de cadeias curtas que interagem de forma eficaz e efetiva com o agente “transesterificante” e com o catalisador, sendo que nesse caso os maiores rendimentos são para catalisadores heterogêneos (LIMA et al., 2007).

De acordo com as propostas de sustentabilidade, pode-se produzir biocombustíveis a partir de óleos de frituras e de gordura bovina (ORIVES et al., 2014; CANESIN et al., 2014), reduzindo os riscos de poluição ambiental causados por esses materiais quando descartados no ambiente.

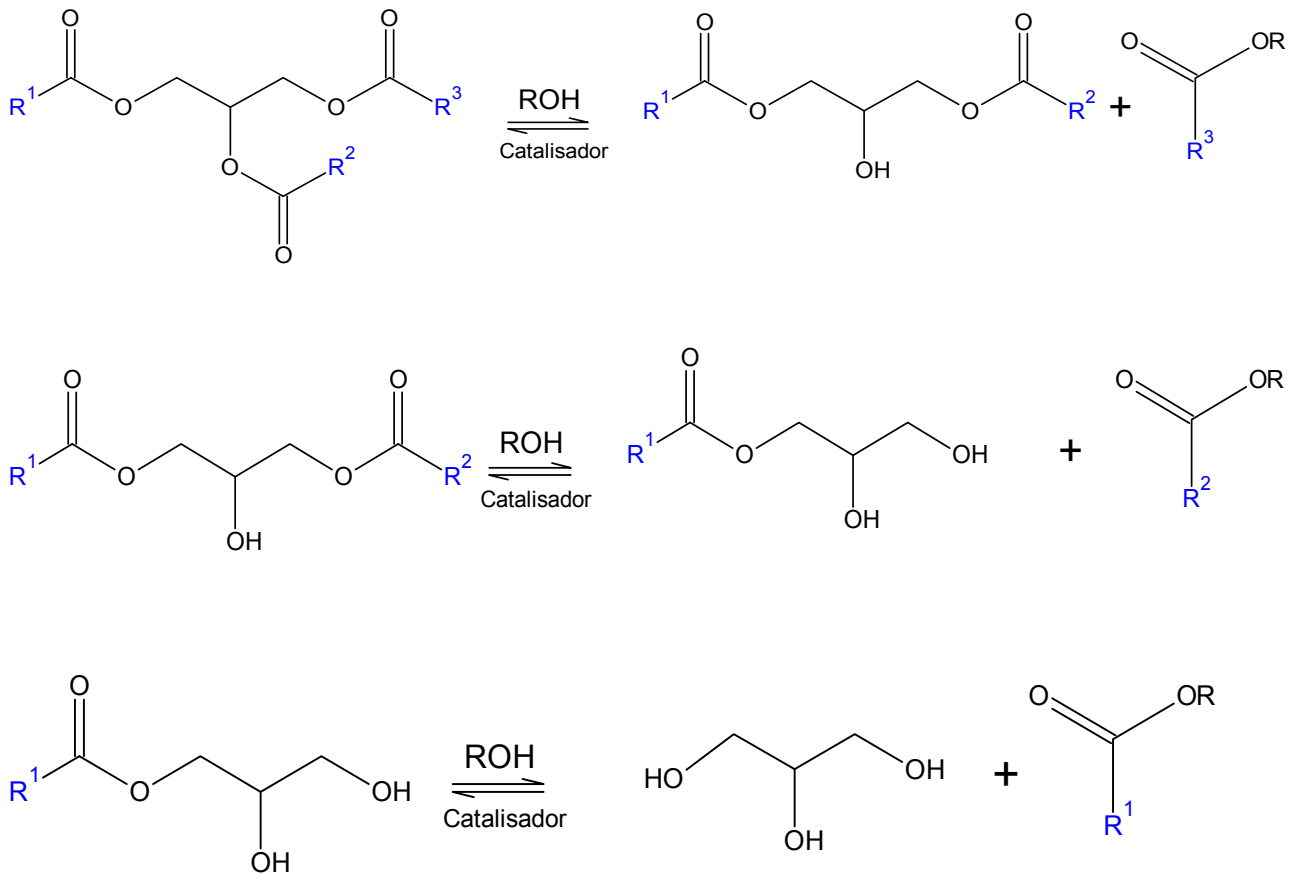
#### 1.4 SÍNTESE DO BIODIESEL

Os processos mais conhecidos para essa síntese abordam o craqueamento, microemulsificação, pirólise e transesterificação (MA, HANNA, 1999; SHAHID, JAMAL, 2011). Atualmente, a reação de transesterificação é o processo de maior viabilidade econômica para a produção do biodiesel, sendo que a transesterificação é uma classe de reações em que um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos (SHAHID, JAMAL, 2011). Essa reação consiste em adicionar triacilglicerídeos, provenientes de óleos e gorduras, junto a um monoálcool de cadeia curta, como por exemplo o metanol e etanol, na presença de um catalisador básico ou ácido, resultando na produção de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (CINI et al., 2013; SKAF et al., 2012).

A transesterificação homogênea é influenciada principalmente pela temperatura de síntese, escolha do álcool, razão molar metanol/óleo e agitação da mistura (COSTA, 2011; BORSATO et al., 2010). A transesterificação em meio ácido fornece alto rendimento em ésteres monoalquílicos. Contudo, possui o inconveniente de requerer uma alta razão molar álcool/óleo, demandando longos períodos de reação. Essa cinética lenta pode ser alterada variando as condições de temperatura e pressão (MACARIO, GIORDANO, 2013).

Pela reação (reação 01) mostrada a seguir nota-se que são necessários 3 moles do álcool para cada mol de triacilglicerídeo e um catalisador, além de ser utilizado excesso de álcool, para favorecer o deslocamento químico dos reagentes para os produtos, permitindo a separação do glicerol formado (NURTIFRI et al., 2013).

**Reação 1.** Etapas reacionais da síntese do biodiesel, sendo  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  e  $R$  cadeias carbônicas quaisquer



### 1.5 CATALISADORES NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A catálise é um evento em que uma quantidade pequena de um material não incluído na estequiometria, denominado catalisador, eleva a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo (IUPAC, 1976). A catálise pode ser ácida (Brønsted), básica (Brønsted), enzimática, homogênea ou heterogênea (SILVA, 2014; MACARIO, GIORDANO, 2013; BRITO et al., 2012).

Os catalisadores são classificados como homogêneos quando presentes na mesma fase dos reagentes, solutos em uma mistura de reação líquida, e heterogêneos, se estiverem presentes em uma fase diferente daquela dos reagentes. A transesterificação homogênea é influenciada principalmente pela temperatura de síntese, escolha do álcool, razão molar metanol/óleo e agitação da mistura (COSTA, 2011).

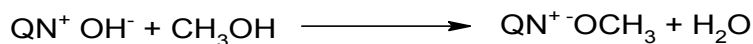
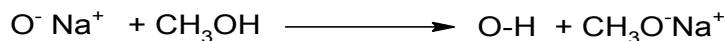
A catálise homogênea básica emprega uma base como NaOH, KOH,  $\text{KOCH}_3$  ou  $\text{NaOCH}_3$  como catalisador sendo preferível em processos industriais, pois o rendimento da transesterificação é elevado e ocorre mais rapidamente, além dos catalisadores alcalinos serem manipuláveis e menos corrosivos que os catalisadores ácidos, sendo que a reação com esse tipo de catalisador requer baixa pressão e temperatura (MACARIO, GIORDANO, 2013; OLIVEIRA, 2012; SILVA, 2014).

Apesar de existir grande interesse industrial, em reações com esse tipo de catálise são necessários baixos teores de ácidos graxos livres para que não haja a formação de subprodutos indesejados, como sabão, que aumenta a viscosidade final do produto, biodiesel, dificultando a separação da glicerina (MACARIO, GIORDANO, 2013). Dentre estes, os alcóxidos são mais ativos, com rendimentos superiores a 98% na reação de transesterificação, no entanto são mais sensíveis à presença de água (LOBO, SILVA, CRUZ, 2009).

A catálise ácida é interessante para matérias-primas lipídicas com elevados teores de ácidos graxos como, por exemplo, o óleo residual doméstico. A transesterificação em meio ácido fornece alto rendimento em ésteres monoalquílicos. A desvantagem dessa catálise está na cinética lenta de reação, necessitando também de elevadas temperaturas e/ou maior excesso de álcool (SIMÕES, 2013; DABDOUD, BRONZEL, RAMPIN, 2009).

Os catalisadores heterogêneos estão naturalmente relacionados com a natureza dos sítios ácidos ou básicos do catalisador em questão (COSTA, 2011; OLIVEIRA, 2012). Em relação ao mecanismo de atividade catalítica na reação de transesterificação heterogênea, esta ocorre por intermédio de sólidos que apresentem sítios básicos de Brønsted se correlacionando com fenômenos de interação entre o álcool e a superfície do catalisador. Assim, os alcóxidos são gerados superficialmente através da troca de cátions como o sódio, em uma zeólita NaX, com o hidrogênio do álcool empregado na reação. No caso de sólidos básicos de Brønsted,  $(\text{QN}^+\text{OH}^-)$  (Figura 2), há também a formação de alcóxidos, mediante a adsorção de álcool na superfície do catalisador. Já os catalisadores ácidos de Brønsted, homogêneos ou heterogêneos, são capazes de protonar o grupamento carbonila dos materiais graxos, levando à formação de carbocátions (COSTA, 2011).

## Reação 2. Fenômenos de interação em catalisadores de Brønsted



A maior parte do biodiesel comercial é produzido industrialmente pela transesterificação do óleo de soja utilizando uma base como catalisador homogêneo, pois, esse processo é menos corrosivo do que o processo empregando um catalisador homogêneo ácido. São mais utilizados pela sua eficiência, porém há formação de sabões caso o óleo possuir alto teor de ácidos graxos livres (BRITO et al., 2012). Ainda, no processo homogêneo há alguns prejuízos, pois a remoção do catalisador para a purificação do biodiesel é difícil e requer uma grande quantidade de água, promovendo o acúmulo de uma grande quantidade de água residual (ILGEN, AKIN, 2009; SILVA 2014; SIMÕES, 2013).

Óxidos binários de metais são bem conhecidos pelas suas superfícies ácidas, sendo utilizado como catalisador ácido por um longo tempo. Em geral, óxidos metálicos divalentes (ZnO) tem um caráter covalente maior, facilitando a reação de transesterificação de óleos vegetais, via catálise heterogênea (MADHUVILAKKU, PIRAMAN, 2013).

Óxidos inorgânicos têm sido amplamente investigados como catalisadores para produção de biodiesel, sendo comum o uso de óxidos simples ou mistos. Além do KNO<sub>3</sub>, soluções aquosas de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> também foram utilizadas para impregnação de potássio em alumina e o material calcinado foi utilizado na metanólise do óleo de girassol. Rendimentos de 99% em monoésteres metílicos foram obtidos por hora de reação e 3% de catalisador em relação à massa de material graxo (SIMÕES, 2013)

Outros estudos envolvem o uso de catalisadores sólidos na reação de transesterificação são reportados na literatura: resina iônica (Amberlist-15), óxidos (SnO, MgO, ZnO), óxidos suportados (WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxidos sulfatados, materiais mesoporosos e zeólitas (NaO<sub>x</sub>/NaX, ETS-10) (GHESTI et al., 2012; ILGEN, AKIN, 2009; MACARIO, GIORDANO, 2013; HAYYAN et al., 2013; MADHUVILAKKU, PIRAMAN, 2013). Alguns ainda envolvem organocomplexos de estanho como catalisadores (SHAH, 2014; BRITO et al., 2012), ou ainda biocatalisadores, sendo que este último facilita a separação do glicerol.

Biocatalisadores são produzidos através da imobilização da enzima lipase por meio de um processo caro, sem considerar que enzimas podem ser desnaturadas a partir da variação das condições ambientais, seja pH, temperatura ou aumento de salinidade do meio (MACARIO, GIORDANO, 2013; HAYYAN et al., 2013).

Outro estudo envolve óxido misto de  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$  como um nanocatalisador na transesterificação do óleo de palma, em que envolve temperaturas reacionais menores e tempos de reação mais curtos. O uso do nanocatalisador gera aumento na atividade catalítica, por sua área de contato relativamente maior, e é mais facilmente separado e reutilizado (MADHUVILAKKU, PIRAMAN, 2013).

Por definição, o termo zeólitas abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados entre si por átomos de oxigênio. No entanto, esta definição clássica foi expandida para qualquer estrutura tridimensional contendo átomos tetraedricamente coordenados uns aos outros através de átomos de oxigênio compartilhados, desde que a densidade estrutural seja menor que o limite estipulado (COSTA, 2011; LUNA, SCHUCHARDT, 2001; CORDEIRO et al., 2011)

As zeólitas se destacam devido à grande quantidade de aplicações que apresentam na área industrial como catalisadores e adsorventes. As zeólitas apresentam propriedades interessantes como alta área superficial, propriedades de adsorção que variam de espécies altamente hidrofóbicas até hidrofílicas, propriedades de troca iônica, centros ativos dentro do sistema de canais e cavidades. A alta área superficial e suas propriedades de troca permitem que sua rede cristalina seja usada para gerar centros básicos ou ácidos ativos ou como suporte para algumas espécies. (GHESTI et al., 2012; LUNA, SCHUCHARDT, 2001).

## 1.6 MODELAGEM MATEMÁTICA

O desenvolvimento de um produto que abrange mais de um parâmetro requer experimentos que levam em consideração essas variáveis. A experimentação tem o objetivo de entender melhor o processo em estudo e dessa forma melhorar as condições de operação (BARROS, SCARMINIO e BRUNS, 2003).

Delineamento de experimentos são uma base de conhecimento fundamentada em estatística, principalmente, para o planejamento eficiente de experimentos e seus possíveis interferentes. Atualmente, o delineamento de experimentos é uma tecnologia aplicada para se conseguir um produto de excelência, otimizando sistemas e processos, reduzindo custos e solucionando eventuais problemas de fabricação (CINI, 2013).

A equação do delineamento de misturas simplex centroide é baseada em cálculos de matrizes:

$$\eta = X\beta \quad (1)$$

Sendo  $\eta$  corresponde um vetor  $n \times 1$  para a resposta e  $X$  corresponde a uma matriz  $n \times p$  de variáveis independentes, e  $p \times 1$  para o vetor ( $\beta$ ) dos parâmetros. O cálculo do coeficiente angular ( $b$ ) da matrix resposta é realizado (BOX, HUNTER, HUNTER, 1978):

$$b = [X'X]^{-1}X'y \quad (2)$$

Os estudos em quimiometria podem ser agrupados em três áreas principais: planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões (métodos de análise exploratória e classificação) e calibração multivariada. Um experimento planejado consiste em uma série de testes, no qual são feitas mudanças propositalmente nas variáveis de entrada de um processo, para observar e identificar mudanças correspondentes na resposta de saída. É possível determinar quais variáveis são mais influentes nos resultados, atribuindo valores às variáveis influentes de modo a otimizar os resultados ou de modo a minimizar a variabilidade dos resultados, ou ainda, a fim de minimizar a influência de variáveis incontroláveis. Quando há vários fatores de interesse em um experimento, pode-se aplicar um planejamento fatorial. Em tais experimentos, os fatores variam juntos. Especificamente, por um experimento fatorial são investigadas todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores (BARROS NETO, B.; SCARMINIO, BRUNS, 2003).

Recentemente, Borsato et al. (2010) apresentaram uma análise da cinética da oxidação de biodiesel B100 aplicando o delineamento simplex-centroide. O

delineamento de experimentos é um recurso estatístico muito aplicado atualmente na busca da melhor formulação, otimizando sistemas e processos, e minimizando custos com um menor número de experimentos e uma maior economia de reagentes (CINI et al., 2013).

Scheffé (1963) e Hare (1979) desenvolveram estudos aplicando delineamentos de misturas com variáveis de processo. Em muitos experimentos para mistura, a dificuldade consiste em alguns dos componentes estarem sujeitos a limites, pois podem produzir regiões do delineamento com formas diferenciadas para a qual é impossível utilizar alguns delineamentos. Foi proposta uma solução para este problema com a realização dos experimentos em pontos extremos e vários centroides na região de restrição do delineamento (BORSATO et al., 2010).

Cornell e Deng combinaram variáveis de processo com ingredientes de misturas em experimentos em alimentos e Anderson-Cook et al.(2004) utilizaram componentes de mistura com variáveis de processos na formulação de produtos farmacêuticos (CINI et al., 2013).

## 2.OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivo a aplicação do delineamento experimental na obtenção de biodiesel B100 a partir de uma mistura de óleo de soja, gordura de ave, gordura bovina e gordura suína, a fim de obter equações preditivas que possam modelar rendimento da reação de transesterificação, ponto de névoa, ponto de fluidez e estabilidade oxidativa, utilizando hidróxido de sódio e metóxido de sódio como variáveis de processo.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Foram utilizadas como matéria prima: gordura bovina comercial (Cristal Spironelli<sup>®</sup>, Brasil), gordura de ave (Big Frango<sup>®</sup>, Rolândia-PR, Brasil), gordura suína comercial (Frimesa<sup>®</sup>, Brasil) e óleo de soja sem adição de antioxidantes (Cooperativa Imcopa, Cambé-PR, Brasil), em proporções estabelecidas pelo delineamento de misturas. A reação de transesterificação foi realizada utilizando hidróxido de sódio  $0,014 \text{ mol. L}^{-1}$  (F.maia: 97,0%) como catalisador, por rota metílica, com metanol grau P.A. (Anidrol<sup>®</sup>, 99,8%). A solução metanólica com o NaOH foi preparada no dia anterior e somente foi adicionada a mistura de gorduras quando esta atingisse a temperatura de  $65^{\circ}\text{C}$ . As misturas foram submetidas à agitação lenta com aquecimento sob refluxo a uma temperatura de  $65^{\circ}\text{C}$  por 2 horas.

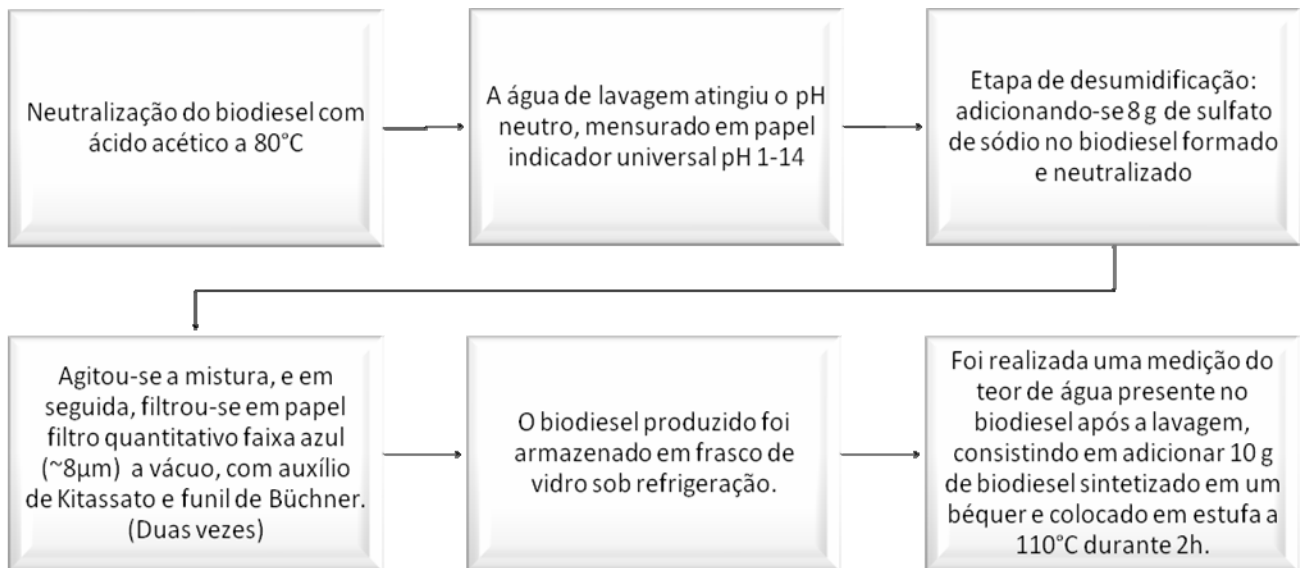
#### 3.2. SEPARAÇÃO DAS FASES

As fases foram separadas em um funil de separação de 500 mL (Vidrolabor<sup>®</sup>).

#### 3.3. PURIFICAÇÃO, DESUMIDIFICAÇÃO E FILTRAÇÃO DO BIODIESEL

Para promover a separação do glicerol, triglicerídeos e os álcoois presentes dos ésteres obtidos seguiu-se as seguintes etapas:

**Figura 1.** Fluxograma das purificação, desumidificação e filtração do biodiesel



### 3.4 RENDIMENTO

O rendimento, em porcentagem, foi determinado de acordo com a estequiometria da reação de transesterificação, levando-se em consideração a massa de biodiesel obtida e a massa das matérias-primas utilizadas, tendo como base de cálculo a massa molar do ácido oleico.

$$\eta = \frac{m_1 W_1}{m_2 3W_2} \times 100 \quad (3)$$

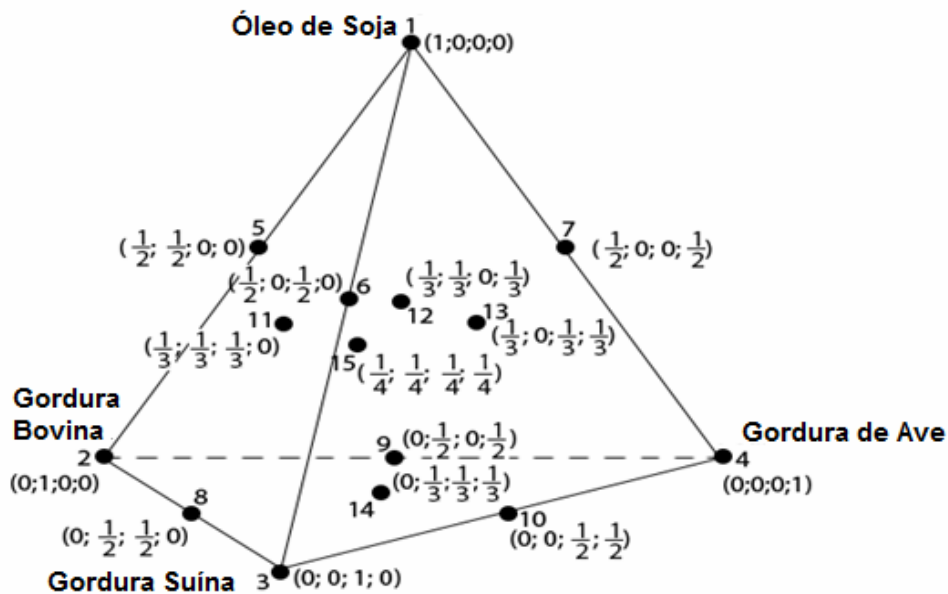
Sendo  $\eta$  o rendimento em %,  $m_1$ , a massa experimental do biodiesel,  $m_2$  a massa do matéria-prima,  $W_1$ , massa molar do triglicerídeo do ácido oleico e  $W_2$ , massa molar do metil oleato.

### 3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA MISTURA

Foi utilizado o planejamento simplex-centroide para quatro componentes (óleo de soja, gordura suína, gordura bovina e gordura de ave), como ilustrado pela figura 3, com duas repetições no ponto central, e  $2^q-1$  combinações de misturas, sendo  $q$  o número de componentes com soma igual a 1 ou 100%. Na figura 2 cada ponto indica um tratamento e entre parênteses tem-se as proporções dos

componentes nas misturas correspondentes. Foi utilizado o *software* STATISTICA, 2009.

**Figura 2.** Delineamento simplex-centroide para misturas quaternárias



### 3.6 MODELO MATEMÁTICO

A função utilizada será baseada como a função descrita a seguir:

$Y_{ij}$

Onde,  $y$  representa a função resposta dos dados experimentais (rendimento da reação, ponto de névoa, ponto de fluidez e estabilidade oxidativa;  $x_i$  e  $x_j$  são as variáveis independentes e correspondem, respectivamente a porcentagem de gordura bovina, gordura suína e de óleo de soja,  $V_i$  corresponde aos coeficientes da equação (CORNELL, 2002) e  $z$  é uma variável discreta que representa o tipo de catalisador utilizado. (4)

### 3.7 ESTABILIDADE OXIDATIVA

As amostras de biodiesel produzido, para cada mistura, foram submetidas ao aquecimento acelerado até 110 °C de acordo com a norma EN 14112, utilizando-se o equipamento Rancimat (Marca: Metrohm; Modelo: 873). Para a análise foram

pesadas amostras de aproximadamente 3 g de cada biodiesel produzido a partir das misturas de gorduras estabelecidas pelo delineamento simplex-centroide. Em seguida, estas amostras foram levadas ao aquecimento acelerado a 110 °C com taxa de insuflação de ar de 10 L h<sup>-1</sup>, para determinação da Estabilidade Oxidativa, sendo esse valor fornecido pelo ponto de inflexão da curva entre a condutividade mS<sup>-1</sup> e o tempo em horas.

### 3.8 PONTO DE NÉVOA E FLUIDEZ

Os testes de ponto de névoa e de fluidez foram realizados em conformidade com a norma ASTM D2500-05 (ASTM International, 2005). A análise desse parâmetro foi realizado em um recipiente próprio para esse tipo de teste, com um termômetro externo, mantido a -20°C por uma mistura de gelo e cloreto de sódio, e um outro termômetro de álcool na amostra para mensurar a temperatura em que a amostra inicia a solidificação (ponto de névoa) e a temperatura em que a amostra deixa de fluir (ponto de fluidez).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 2 mostra as respostas de rendimento ( $Y_1$  e  $Y_5$ ), ponto de névoa ( $Y_2$  e  $Y_6$ ), ponto de fluidez ( $Y_3$  e  $Y_7$ ) e estabilidade oxidativa ( $Y_4$  e  $Y_8$ ), de cada tratamento (Figura 3). Os catalisadores foram codificados em +1 (NaOH) ou -1 (NaOCH<sub>3</sub>) para o modelo inserindo-os como variável de processo, a fim de determinar como eles interferem na síntese, alcançando as melhores respostas.

**Tabela 2.** Respostas para rendimento, ponto de névoa, ponto de fluidez e estabilidade oxidativa para os ensaios

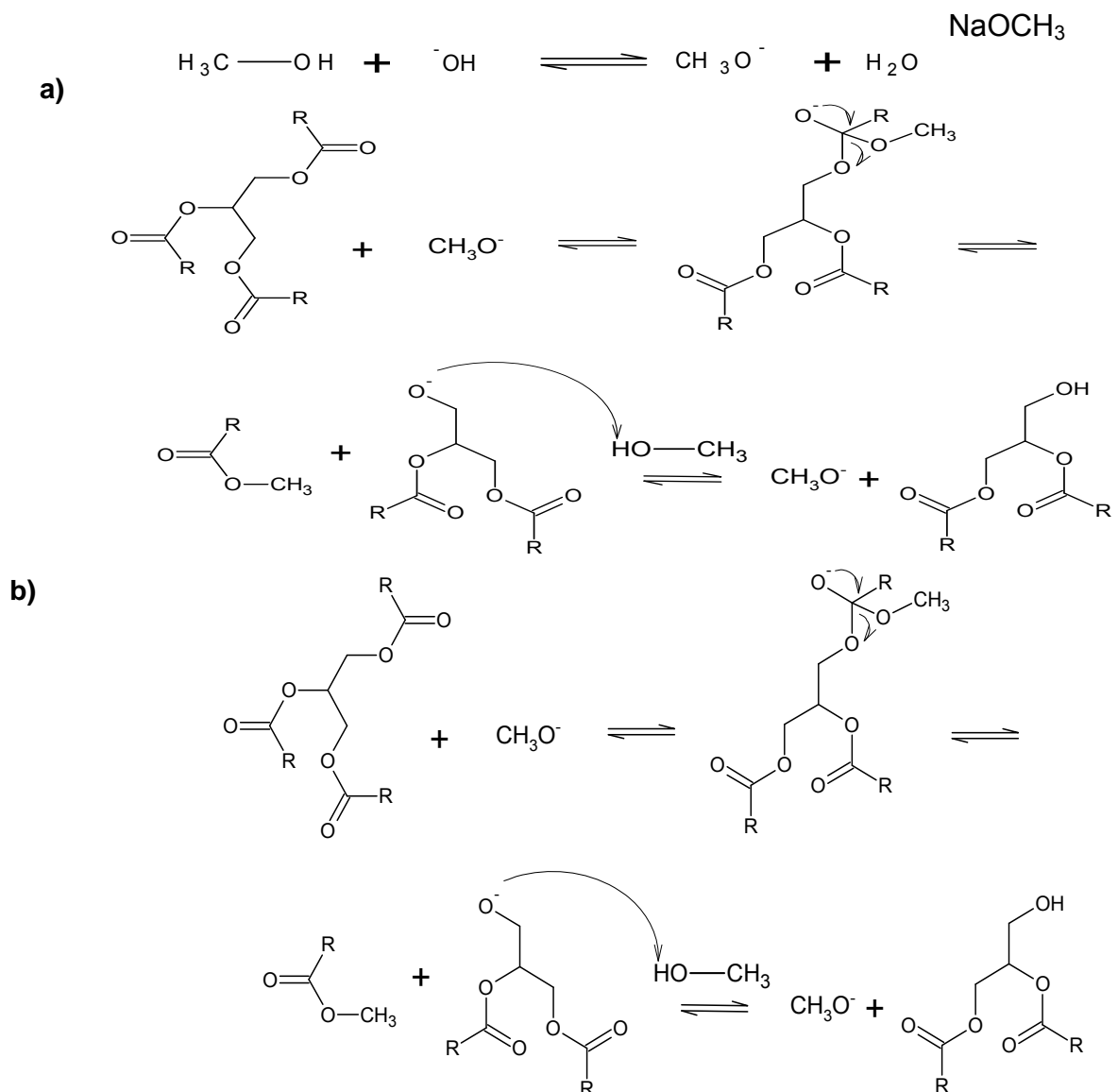
Ensaio	NaOH					NaOCH <sub>3</sub>				
	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Z	Y <sub>5</sub>	Y <sub>6</sub>	Y <sub>7</sub>	Y <sub>8</sub>	Z
1	96,00	3,0	-2,0	3,25	1	98,63	3,0	-3,0	2,55	-1
2	91,02	22,0	14,0	7,92	1	96,04	17,5	14,0	5,53	-1
3	95,37	12,0	7,0	0,87	1	98,75	11,0	7,0	0,61	-1
4	91,13	9,0	3,0	8,06	1	92,55	9,0	3,0	6,67	-1
5	94,94	15,0	8,0	3,96	1	97,88	14,5	9,0	3,60	-1
6	95,03	9,0	4,0	3,20	1	97,63	4,0	1,0	3,23	-1
7	92,89	5,0	0,0	4,87	1	91,53	5,0	0,0	6,38	-1
8	94,14	16,0	6,0	3,14	1	98,42	13,0	8,0	1,29	-1
9	93,16	13,0	9,0	9,27	1	96,32	14,0	9,0	8,96	-1
10	93,68	11,0	6,0	5,66	1	93,38	15,0	6,0	8,76	-1
11	95,24	14,0	8,3	4,46	1	98,24	10,7	6,3	3,59	-1
12	94,70	10,7	5,7	4,85	1	95,64	11,0	3,0	4,88	-1
13	95,24	8,3	3,3	3,74	1	96,63	7,3	1,3	5,69	-1
14	93,77	14,3	9,0	5,75	1	95,31	11,0	6,3	6,03	-1
15	92,54	13,0	6,0	5,75	1	94,16	10,0	4,0	6,83	-1
15	93,41	13,0	6,0	5,44	1	95,58	9,0	4,0	5,09	-1
15	92,76	12,0	7,0	5,05	1	95,45	9,0	4,0	6,08	-1

Nos tratamentos utilizando hidróxido de sódio e metóxido de sódio, os maiores rendimentos foram verificados nos ensaios contendo somente óleo de soja, valores compatíveis com os disponíveis na literatura (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008; NURTIFRI et al., 2013). Rendimentos similares foram obtidos

nos ensaios utilizando apenas gordura suína como matéria-prima (ensaio 2) e em mistura (Ensaio. 6, 8, 10, 11,13,14).

A principal explicação para a diferença nos rendimentos é a disponibilidade de cada catalisador. Analisando o mecanismo (Reação 3), nota-se que se trata de uma reação de substituição nucleofílica bimolecular e aplicando hidróxido de sódio como catalisador fornece o íon metóxido, enquanto que na reação com metóxido de sódio, o íon já está presente iniciando a reação.

**Reação 3.** Mecanismo da reação da síntese do biodiesel utilizando a) NaOH e b)



É importante notar que há uma menor disponibilidade do catalisador na reação com o NaOH, devido ao equilíbrio químico, quando comparado com a reação com o NaOCH<sub>3</sub>. Deve-se considerar ainda que água formada como subproduto da

reação pode causar saponificação, também reduzindo o rendimento da reação.

Os pontos de névoa e fluidez foram maiores para os tratamentos contendo gordura animal, devido ao maior grau de saturação das cadeias de ácidos graxos (CUNHA et al., 2009). Imahara e seus colaboradores avaliaram a variação do ponto de névoa de acordo com a composição da matéria-prima, sendo que os menores valores foram obtidos para uma cadeia carbônica insaturada ( $C_{18:2}$  e  $C_{18:1}$ ) e os maiores valores foram obtidos para cadeias carbônicas saturadas ( $C_{16:0}$ ). O menor valor de ponto de névoa é descrito na literatura para o biodiesel a partir da colza, seguido por outras matérias primas de origem vegetal como a linhaça e oliva. Os maiores valores são relatados utilizando as gorduras animais, destacando-se a gordura bovina (IMAHARA et al., 2006).

Lopes e colaboradores obtiveram um modelo preditivo mostrando que havia uma redução dos pontos de névoa adicionando matérias-primas que possuem cadeias carbônicas insaturadas ( $C_{19:2}$ ) em misturas com saturadas  $C_{19:0}$  e  $C_{17:0}$  (LOPES et al., 2007). Wang et al. (2011) pesquisando uma mistura de matérias-primas para minimizar o custo, obtiveram os pontos de névoa e fluidez das amostras de biodiesel formados por gordura bovina ( $18,3^{\circ}\text{C}$ ), óleo de soja ( $2,5^{\circ}\text{C}$ ) e a mistura binária de óleo de soja e gordura bovina ( $13,2^{\circ}\text{C}$ ). Os valores obtidos (Tabela 2, página 32) concordam com os valores disponíveis na literatura, embora, até onde se sabe, há pouca informação disponível sobre pontos de névoa e fluidez para biodiesel sintetizado a partir de gordura de ave e gordura de porco.

A gordura de ave se destacou quanto ao ponto de névoa e fluidez, apresentando menores temperaturas tanto para o início da solidificação quanto para perda de fluidez da amostra. Logo, o biodiesel obtido (ensaio 4) apresenta um menor risco de entupir bicos injetores em temperaturas mais brandas.

As estabilidades oxidativas estão coerentes com os resultados publicados por Galvan et al. (2013) ao estudar um biodiesel produzido com a mistura de óleo de soja, gordura bovina e gordura de ave, comprovando que a mistura de gorduras animais como matéria-prima para biocombustíveis, além de serem interessantes do ponto de vista ambiental e econômico, representam diminuição de custo por dispensar a adição de antioxidantes ao produto final. Nesse trabalho, nota-se que as maiores estabilidades oxidativas foram alcançadas em misturas contendo gordura de ave em sua formulação, quando foi utilizado o  $\text{NaOCH}_3$  como catalisador da

reação de transesterificação. Porém, quando se empregou NaOH como catalisador, algumas misturas contendo majoritariamente gordura de ave produziram um biodiesel que atende o mínimo previsto na legislação EN14214(2008).

Orives e colaboradores (2014) realizaram um interessante estudo em que o biocombustível produzido a partir de gordura de ave possuía um longo período de indução (9,57 h). Entretanto, o uso desta gordura animal de forma isolada não é recomendado, pois apresenta altos pontos de névoa e fluidez, podendo gerar problemas de entupimento e depósito de material nos componentes mecânicos dos veículos automotivos em temperaturas amenas.

O delineamento experimental é um recurso estatístico aplicado quando se busca a melhor formulação, otimizando sistemas e processos, reduzindo custos e solucionando eventuais problemas de fabricação. Além disso, é utilizado um menor número de experimentos e, conseqüentemente, há uma maior economia de reagentes e os resultados são obtidos em um menor tempo (CINI et al., 2013). Com a aplicação do delineamento experimental de mistura simplex-centroide, foram obtidos os modelos a seguir (equações 5-8), contendo apenas os termos significativos em nível de 95 %, para as respostas de rendimento da reação ( $Y_1$ ), ponto de névoa ( $Y_2$ ), ponto de fluidez ( $Y_3$ ) e da estabilidade oxidativa ( $Y_4$ ) para o biodiesel produzido utilizando o hidróxido de sódio como catalisador. (5)

$$Y_1 = 95,95x_1 + 92,36x_2 + 95,35x_3 + 91,64x_4$$

$$Y_2 = 2,57x_1 + 21,63x_2 + 11,88x_3 + 8,86x_4 + 11,27x_1x_2 + 7,18x_1x_3 - 9,71x_2x_4 + 41,68x_2x_3x_4 \quad (6)$$

$$Y_3 = -1,84x_1 + 14,18x_2 + 7,83x_3 + 3,04x_4 - 6,64x_1x_2 - 19,21x_2x_3 - 61,95x_1x_2x_3 + 56,79x_2x_3x_4 \quad (7)$$

$$Y_4 = 3,57x_1 + 8,30x_2 + 1,47x_3 + 8,79x_4 - 8,54x_1x_2 - 5,74x_1x_4 - 6,32x_2x_3 + 53,22x_1x_2x_3 \quad (8)$$

Sendo que  $x_1$  representa a proporção de óleo de soja,  $x_2$ , de gordura bovina,  $x_3$ , de gordura suína e  $x_4$ , gordura de ave.

A análise de variância indicou que as equações propostas foram significativas com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) médio igual a 0,957; e o

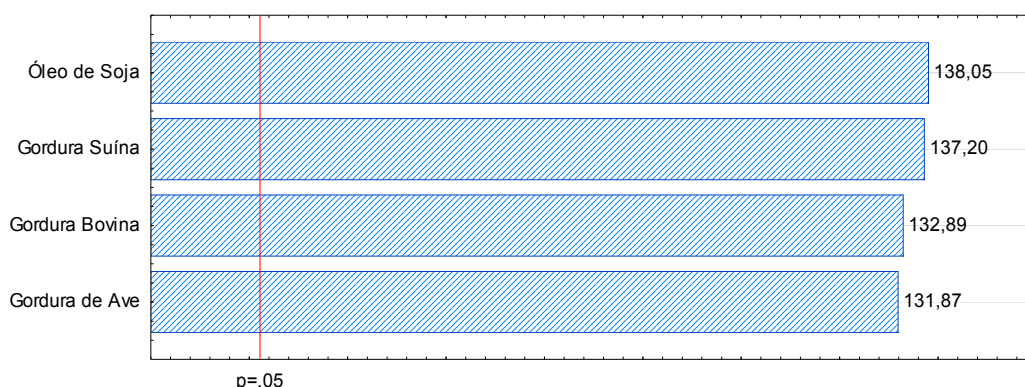
parâmetro de significância estatística ( $p$ ) variando de  $3,2 \times 10^{-8}$  a  $3,0 \times 10^{-3}$ . Nesse estudo, todos os modelos foram significativos, indicando bom ajuste entre os resultados estimados e os experimentais. Além disso, o desvio da regressão ou falta de ajuste, não foi significativo, sendo que as equações podem ser utilizadas para fins preditivos. A análise de variância do rendimento foi apresentada na tabela 3 com  $p=0,003$  e  $R^2=0,849$ . Apesar do coeficiente de determinação se mostrar um pouco menor do que o esperado, a equação pode ser utilizados para fins preditivos, pois, deve-se levar em consideração que as gorduras animais tendem a ser distintas dependendo da amostra. Além disso, o desvio de regressão se mostrou não significativo.

**Tabela 3.** Análise de variância para a resposta rendimento

Fonte de variação	G.L.	Soma Quadrática	Média Quadrática	F	p
Modelo	3	22,13	7,38	8,00	0,003
Erro total	13	2,25	0,28		
Desvio da Regressão	11	11,57	1,05	5,21	0,17
Erro Puro	2	0,40	0,20		
Total ajustado	16	34,10	2,13		

O gráfico de Pareto, apresentado na figura 3, para a resposta linear do rendimento mostra que todas as matérias primas são igualmente relevantes, contendo somente os termos significativos em nível de 95 %, ou seja, todas estas interferem no rendimento da reação.

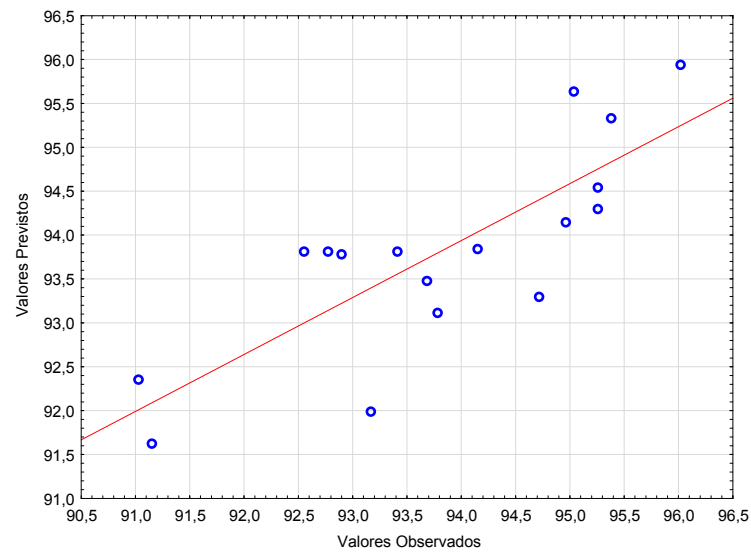
**Figura 3.** Gráfico de Pareto, em nível de 95%, para o rendimento da reação de transesterificação empregando NaOH como catalisador



É possível observar na figura 4, a análise de valores previstos vs experimentais do rendimento, sendo que o modelo apresenta uma certa dispersão. Porém, o modelo pode ser utilizado levando em consideração sua análise de

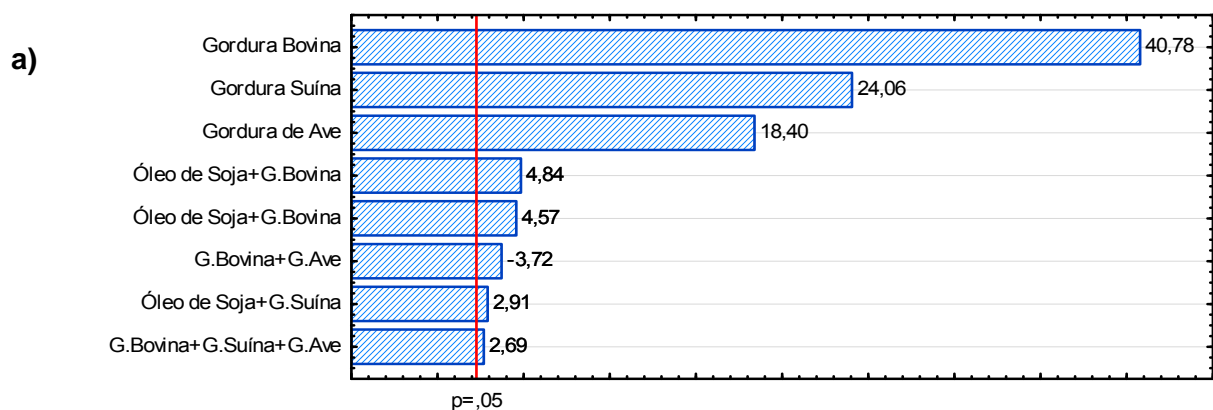
variância.

**Figura 4.** Análise de valores previstos vs resultados experimentais para rendimento

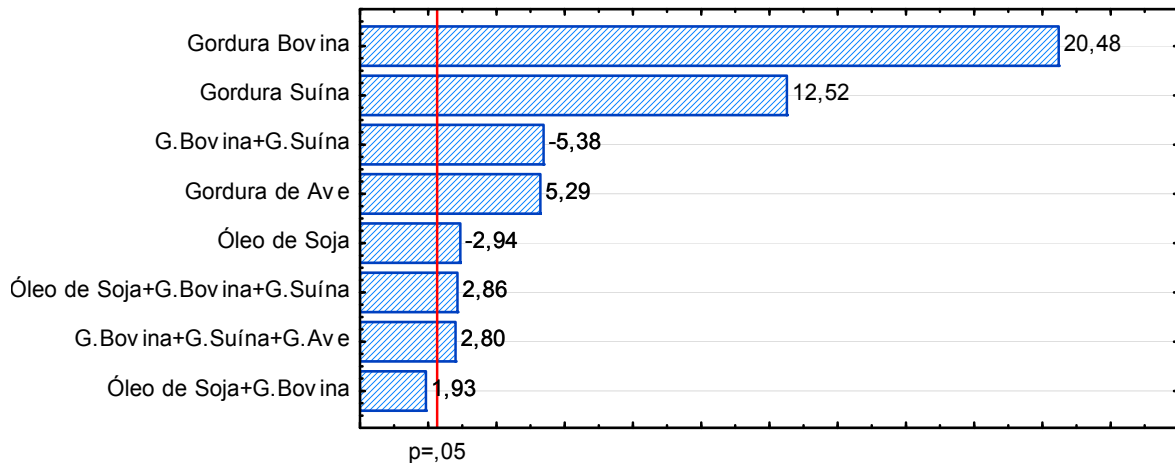


Em contrapartida, o que mais influenciou nos pontos de névoa e fluidez, empregando NaOH, foram as proporções individuais de gorduras bovinas e suínas nas misturas, sendo a principal responsável pelos altos valores, como é apresentado nos gráficos de Pareto na figura 5. Observa-se que o óleo de soja é responsável pelos baixos pontos de fluidez, influenciando negativamente nessa resposta.

**Figura 5.** Gráfico de Pareto, em nível de 95%, para os pontos de névoa (Fig. 4a) e de fluidez (Fig.4b) para o biodiesel sintetizado empregando NaOH como catalisador



b)



As análises de variância (tabela 4 e 5) indicaram que os modelos propostos podem ser utilizados para fins preditivos, pois foram significativos com  $p=3,2 \times 10^{-8}$  e  $R^2= 0,9967$  para o ponto de névoa e  $p= 2,0 \times 10^{-6}$  e  $R^2=0,9928$  para o ponto de fluidez. Além disso, para ambos os casos estudados, o desvio de regressão se mostrou não significativo.

**Tabela 4.** Análise de variância para a resposta ponto de névoa ( $^{\circ}\text{C}$ )

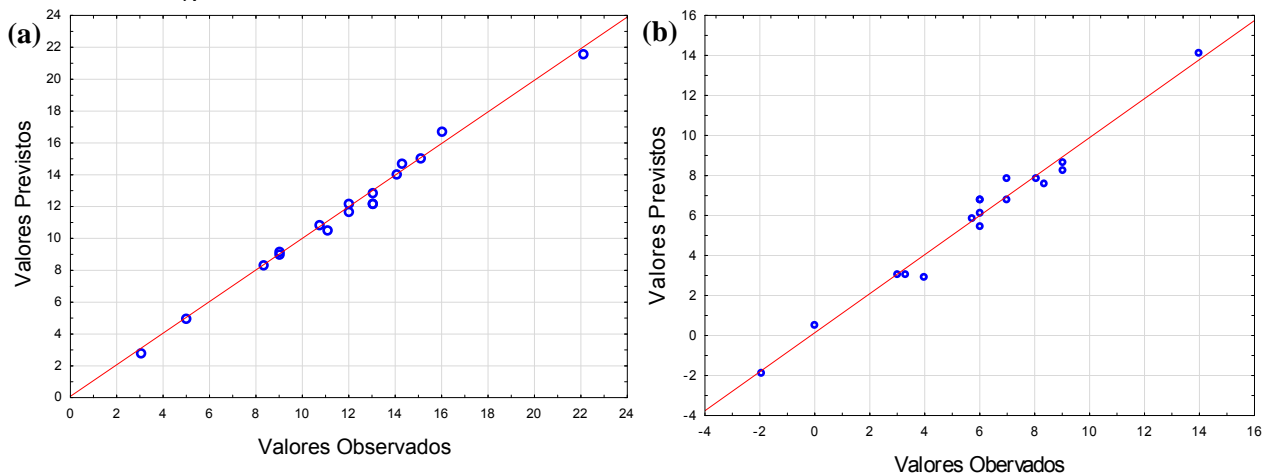
Fonte de variação	GL	SQ	MQ	F	p
Modelo	7	297,75	42,53	123,12	$3,2 \times 10^{-8}$
Erro total	9	3,10	0,35		
Desvio da Regressão	7	2,44	0,35	1,04	0,57
Erro Puro	2	0,67	0,33		
Total ajustado	16	300,86	18,80		

**Tabela 5.** Análise de variância da resposta ponto de fluidez ( $^{\circ}\text{C}$ )

Fonte de variação	GL	SQ	MQ	F	p
Modelo	7	208,09	29,72	50,95	$2 \times 10^{-6}$
Erro total	9	5,25	0,58		
Desvio da Regressão	7	4,58	0,65	1,96	0,38
Erro Puro	2	0,67	0,33		
Total ajustado	16	213,34	13,33		

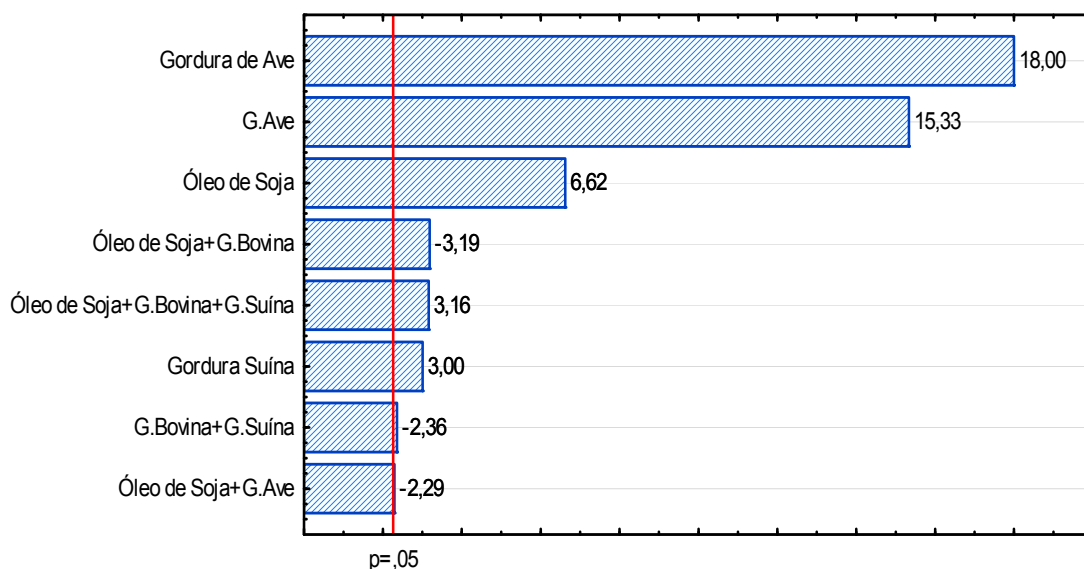
Pode ser observado nos gráficos (fig. 6) que os modelos propostos pelo estão em concordância com os valores experimentais, quando se emprega NaOH como catalisador. É possível observar no gráfico de valores previstos vs experimentais do ponto de névoa (Fig.6a) que o modelo abrange os resultados experimentais, sendo observado também no gráfico de valores previstos vs experimentais do ponto de fluidez(Fig.6b).

**Figura 6.** Gráfico de análise de valores previstos vs resultados experimentais para a) ponto de névoa e b) ponto de fluidez



O gráfico de Pareto (figura 7), em nível de 95%, para a estabilidade oxidativa mostra que a gordura de ave é a principal matéria prima, fornecendo valores mais altos para maiores proporções desta gordura na mistura, sendo seguida pela gordura bovina. A gordura suína influencia negativamente nessa repostagem, fornecendo resultados não interessantes para estabilidade oxidativa, juntamente com misturas binárias de gordura suína e bovina, gordura de ave e óleo de soja e óleo de soja e gordura bovina.

**Figura 7.** Gráfico de Pareto, em nível de 95%, para a estabilidade oxidativa do biodiesel produzido empregando NaOH como catalisador



A análise de variância referente aos dados da estabilidade oxidativa foi apresentada na Tabela 6 com  $p=2,9 \times 10^{-5}$  e  $R^2=0,9891$ . Além disso, o desvio de

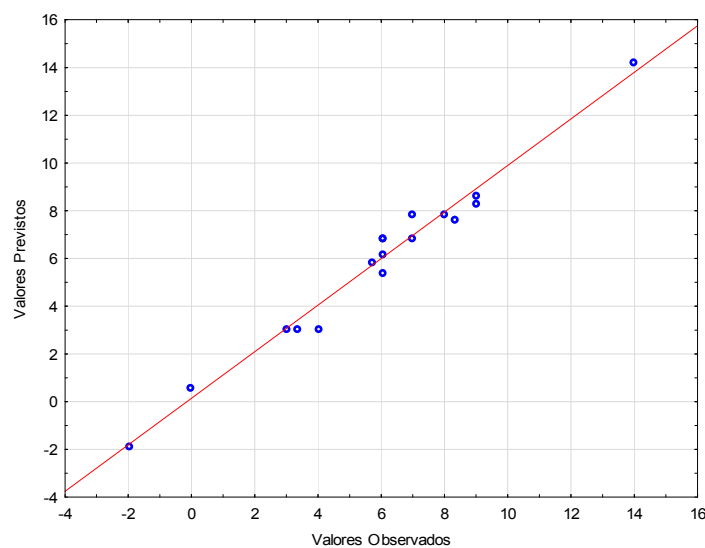
regressão se mostrou não significativo.

**Tabela 6.** Análise de variância da resposta estabilidade oxidativa

Fonte de variação	GL	SQ	MQ	F	p
Modelo	7	64,23	9,17	25,76	$2,9 \times 10^{-5}$
Erro total	9	3,21	0,36		
Desvio da Regressão	7	3,09	0,44	7,74	0,12
Erro Puro	2	0,11	0,05		
Total ajustado	16	67,43	4,21		

O gráfico (figura 8) mostra a análise de valores previstos vs resultados experimentais para o modelo proposto para estabilidade oxidativa.

**Figura 8.** Análise de valores previstos vs resultados experimentais para estabilidade oxidativa



Ao ajustar os dados dos experimentos realizados com o catalisador metóxido de sódio, foram obtidos os modelos descritos pelas equações 9-12, contendo apenas os termos significativos em nível de 95 %, para as respostas de rendimento de reação ( $Y_5$ ), ponto de névoa ( $Y_6$ ), ponto de fluidez ( $Y_7$ ) e da estabilidade oxidativa ( $Y_8$ ).

$$Y_5 = 98,53x_1 + 97,10x_2 + 98,01x_3 + 92,34x_4 - 12,62x_1 x_4 \quad (9)$$

$$Y_6 = 3,09x_1 + 17,72x_2 + 11,05x_3 + 9,30x_4 + 16,16x_1x_2 - 13,01 x_1x_3 - 6,27x_1x_4 - 5,14 x_2x_3 - 42x_3x_4 + 18,42 x_3x_4 - 91,23x_2x_3x_4 \quad (10)$$

$$Y_7 = -3,09 x_1 + 14,06x_2 + 6,96x_3 + 3,10x_4 + 14,44 x_1 x_2 - 3,27 x_1x_3 - 9,67x_2x_3 + 3,46x_1x_4 - 125,96 x_1x_2x_4 + 26,99x_1x_3x_4 - 19,51 x_2x_3x_4 \quad (11)$$

$$Y_8 = 3,45x_1 + 4,73x_2 + 0,63x_3 + 7,18x_4 + 9,95x_2x_4 + 16,96x_3x_4 \quad (12)$$

Sendo que  $x_1$  representa a proporção de óleo de soja,  $x_2$ , de gordura bovina,  $x_3$ , de gordura suína e  $x_4$ , gordura de ave.

A análise de variância indicou que as equações propostas foram significativas com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) médio de 0,976 e o parâmetro de significância estatística ( $p$ ) variando de  $1,8 \times 10^{-8}$  a  $7,0 \times 10^{-4}$ . Nesse estudo, todos os modelos foram significativos, indicando bom ajuste entre os resultados estimados e os experimentais. Além disso, o desvio da regressão, ou falta de ajuste, não foi significativo, sendo que as equações podem ser utilizadas para fins preditivos.

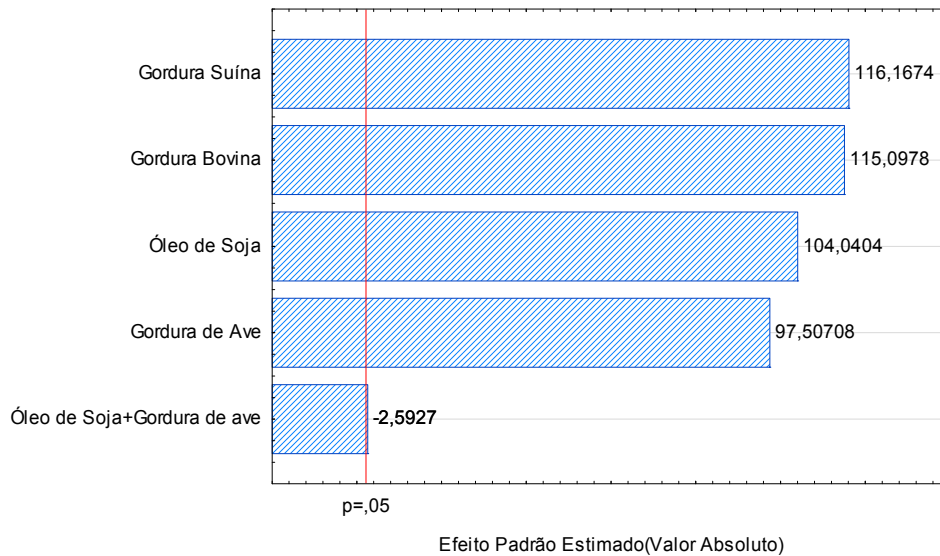
A análise de variância do rendimento foi apresentada na Tabela 7 com  $p=7,0 \times 10^{-4}$  e  $R^2= 0,9443$ . Além disso, o desvio de regressão se mostrou não significativo.

**Tabela 7.** Análise de variância para o rendimento

Fonte de variação	GL	SQ	MQ	F	p
Modelo	6	65,18	10,86	10,70	$7,0 \times 10^{-4}$
Erro total	10	10,15	1,01		
Desvio da Regressão	8	8,93	1,12	1,82	0,40
Erro Puro	2	1,22	0,61		
Total ajustado	16	75,33	4,70		

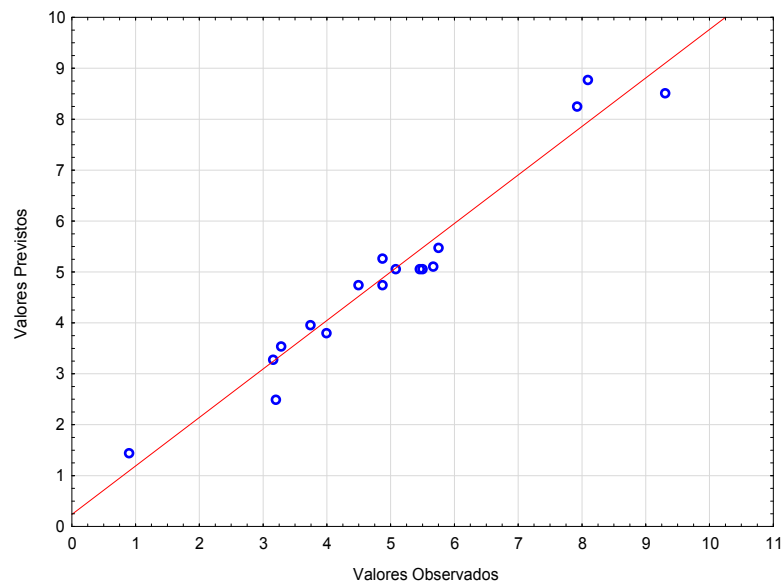
O gráfico de Pareto, apresentado na figura 9, para a resposta linear do rendimento mostra que todas as matérias primas isoladas são relevantes, contendo apenas os termos significativos em nível de 95%, ou seja, todas estas interferem no rendimento da reação. Ainda, percebe-se o efeito binário negativo quando mistura-se gordura suína e gordura de ave, diminuindo assim o rendimento.

**Figura 9.** Gráfico de Pareto, em nível de 95%, para o rendimento da reação de transesterificação empregando NaOCH<sub>3</sub> como catalisador.



Pode ser observado na figura 10 que os modelos propostos estão em concordância com os valores experimentais, se ajustando a reta.

**Figura 10.** Gráfico de análise de valores previstos vs resultados experimentais para rendimento



As análises de variância (Tabela 8 e 9) indicaram que os modelos propostos podem ser utilizados para fins preditivos, pois foram significativos com  $p=1,0 \times 10^{-6}$  e  $R^2=0,9973$  para o Ponto de Névoa e  $p=1,8 \times 10^{-8}$  e  $R^2=0,9966$  para o Ponto de Fluidez. Além disso, o desvio de regressão se mostrou não significativo.

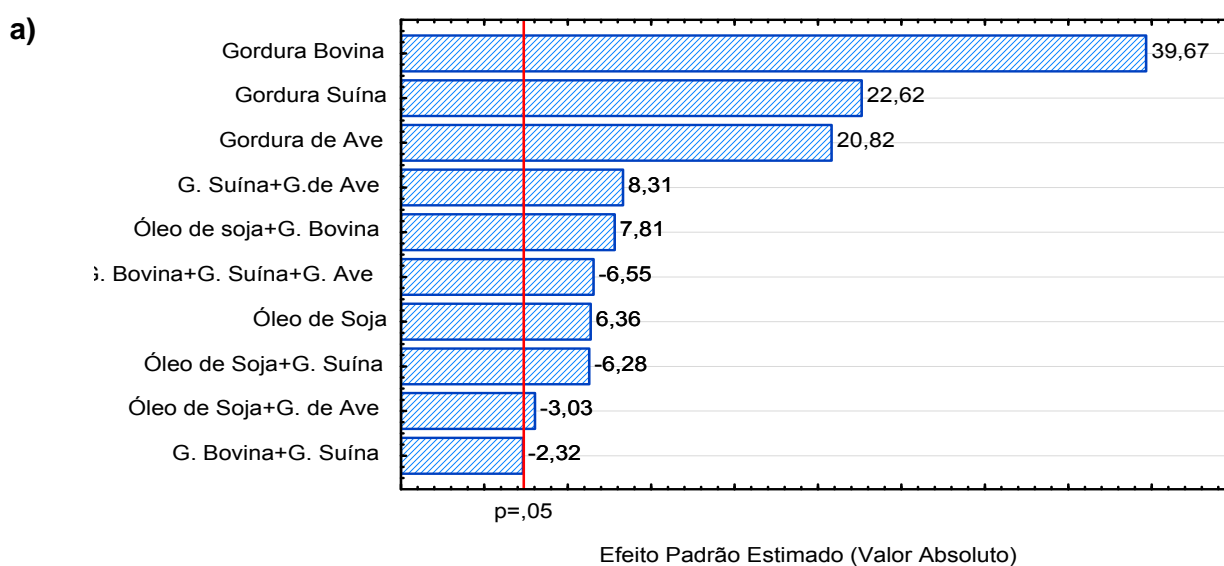
**Tabela 8.** Análise de variância para a resposta ponto de névoa (°C)

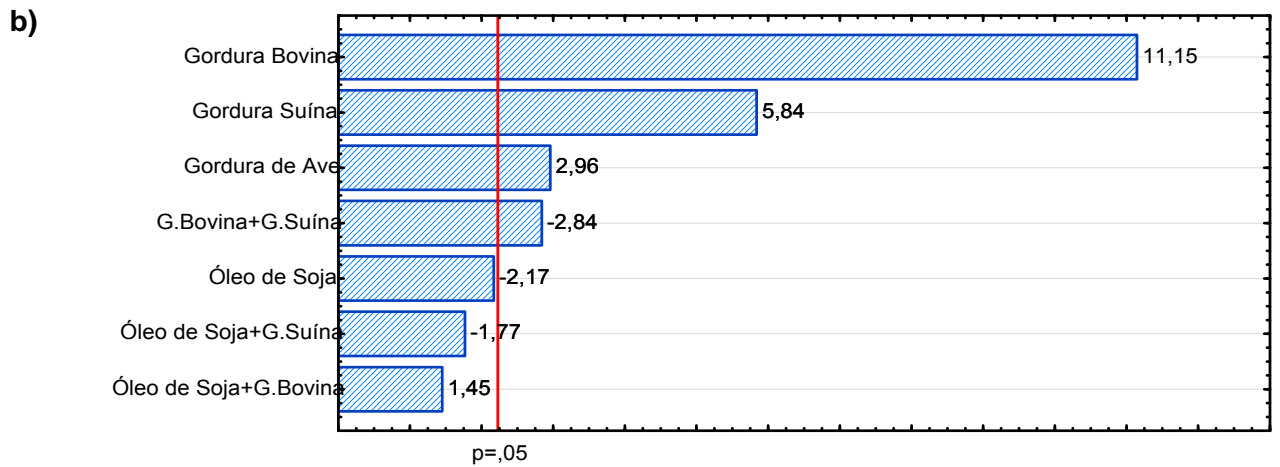
Fonte de variação	GL	SQ	MQ	F	p
Modelo	9	247,63	27,51	113,22	$1,0 \times 10^{-6}$
Erro total	7	1,70	0,24		
Desvio da regressão	5	1,03	0,20	0,62	0,71
Erro Puro	2	0,67	0,33		
Total ajustado	16	249,34	15,58		

**Tabela 9.** Análise de variância da resposta ponto de fluidez (°C)

Fonte de variação	GL	SQ	MQ	F	p
Modelo	7	257,96	36,85	178,78	$1,8 \times 10^{-8}$
Erro total	9	2,35	0,26		
Desvio da regressão	7	1,86	0,27	1,06	0,57
Erro Puro	2	0,50	0,25		
Total ajustado	16	260,31	16,27		

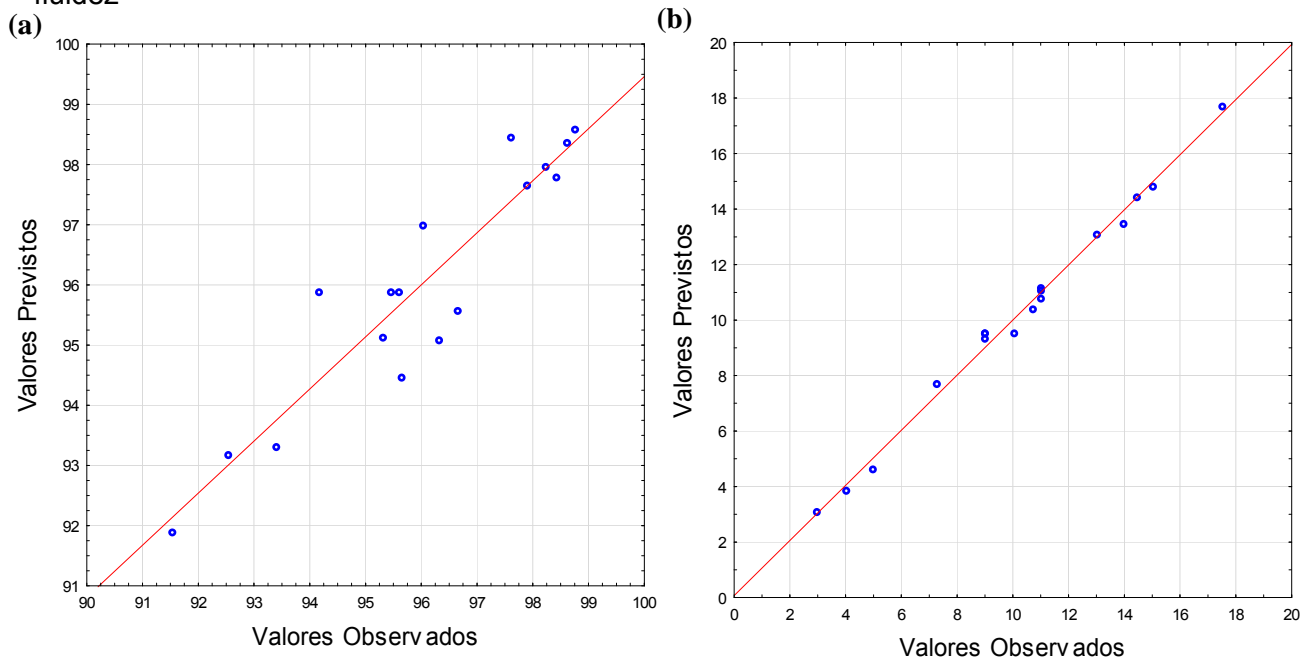
Em contrapartida o que mais influenciou nos pontos de névoa e fluidez, empregando  $\text{NaOCH}_3$ , foram as proporções individuais de gorduras bovinas e suínas nas misturas, sendo a principal responsável pelos altos valores, como é apresentado nos gráficos de Pareto na Figura 11. Ainda, observa-se que o óleo de soja é responsável pelos baixos pontos de névoa e fluidez, influenciando negativamente na resposta dessa variável.

**Figura 11.** Gráfico de Pareto, em nível de 95%, para os pontos de névoa (fig. 10a) e de fluidez (fig.10b) para o biodiesel sintetizado empregando  $\text{NaOCH}_3$  como catalisador



Nota-se que no gráfico de valores previstos vs experimentais do ponto de névoa e do ponto de fluidez (fig. 12), o modelo abrange a maioria dos resultados experimentais, mesmo que alguns dados dispersem.

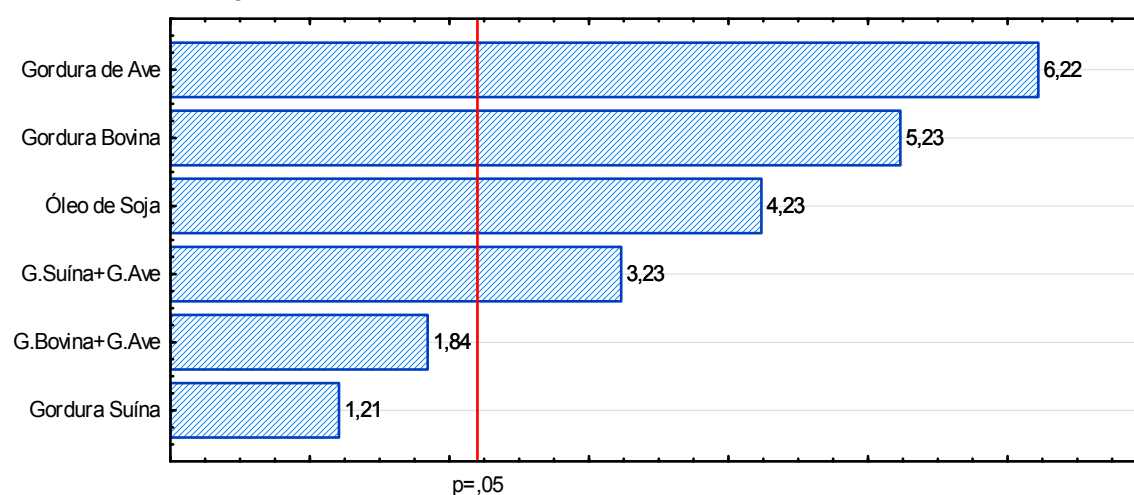
**Figura 12.** Análise de valores previstos vs resultados experimentais para ponto de névoa e fluidez



O gráfico de Pareto (Figura 13), em nível de 95%, para a estabilidade oxidativa mostra que a gordura de ave é a principal matéria prima, fornecendo valores mais altos para maiores proporções desta gordura na mistura, sendo seguida pela gordura bovina. A gordura suína influencia negativamente nessa

reposta, fornecendo resultados não interessantes de estabilidade oxidativa, juntamente com misturas binárias de gordura suína e bovina, gordura de ave e óleo de soja e óleo de soja e gordura bovina.

**Figura 13.** Gráfico de Pareto, em nível de 95%, para a estabilidade oxidativa do biodiesel produzido empregando  $\text{NaOCH}_3$  como catalisador



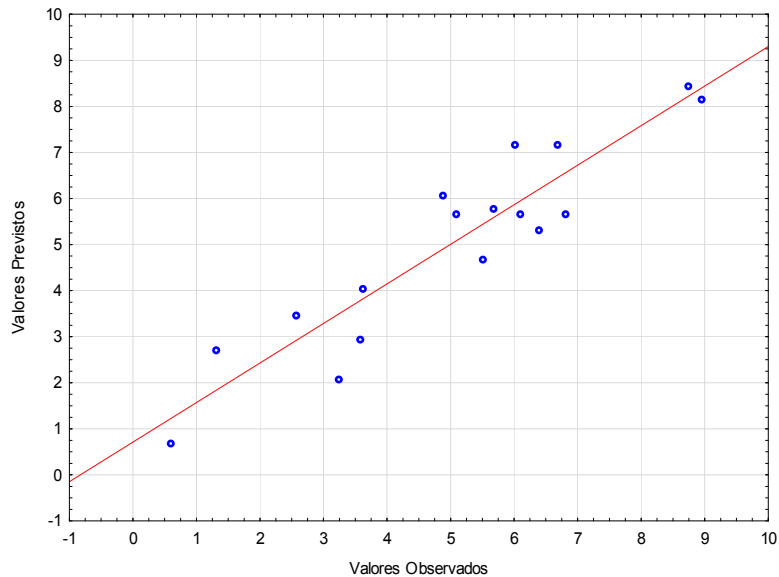
A análise de variância (Tabela 10) indicou que os modelos propostos podem ser utilizados para fins preditivos, pois foram significativos com  $p = 2,26 \times 10^{-4}$  e  $R^2 = 0,966$ . Além disso, o desvio de regressão se mostrou não significativo.

**Tabela 10.** Análise de variância da resposta estabilidade oxidativa

Fonte de variação	GL	SQ	MQ	F	p
Modelo	5	74,72	14,94	13,43	$2,26 \times 10^{-4}$
Erro total	11	12,24	1,11		
Desvio da Regressão	9	10,71	1,18	1,55	0,45
Erro Puro	2	1,53	0,76		
Total ajustado	16	86,96	5,43		

Nota-se que no gráfico de valores previstos vs experimentais (figura 14), o modelo está em concordância com os resultados, mesmo que alguns dados levemente dispersem do modelo (reta vermelha). Pode ser levado em consideração tendo em vista que os resultados da análise de variância são favoráveis, sendo p significativo e o desvio da regressão não significativo.

**Figura 14.** Gráfico de análise de valores previstos versus resultados experimentais para estabilidade oxidativa



Correlacionando as respostas obtidas para o metóxido de sódio com as obtidas do hidróxido de sódio, e inserindo o catalisador na equação como variável de processo (Eq.4), pode-se obter as seguintes equações preditivas em que  $Y_9$  apresenta a equação para rendimento,  $Y_{10}$ , para ponto de névoa,  $Y_{11}$ , para o ponto de fluidez,  $Y_{12}$ , para estabilidade oxidativa (Eq.13-16). A equação resultante pode ser utilizada para fins preditivos na formulação de misturas, sendo possível observar a influência do catalisador nas respostas de misturas binárias e ternárias.

$$\begin{aligned}
 Y_9 = & 97,19x_1 + 93,63x_2 + 97,06x_3 + 91,84x_{14} - 22,12z + 21,50x_{1z} + 22,77x_{2z} + 25,94x_{3z} + \\
 & 26,08x_{4z} + 5,00x_1x_2 - 0,58x_1x_3 - 6,63x_1x_4 + 2,64x_2x_3 + 6,92x_2x_4 - 3,19x_3x_4 + 1,93x_1x_{2z} - \\
 & 0,56x_1x_{3z} + 5,41x_1x_{4z} + 0,10x_2x_{3z} + 0,42x_2x_{4z} + 4,15x_3x_{4z} - 22,54x_1x_2x_3 - 12,63x_1x_2x_4 - \\
 & 3,06x_1x_2x_{3z} - 2,99x_1x_2x_{4z}
 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned}
 Y_{10} = & 3,03x_1 + 19,83x_2 + 11,61x_3 + 9,11x_4 - 5,29z + 5,10x_{1z} + 5,10x_{2z} + 1,45x_{3z} + 1,72x_{4z} \\
 & + 13,42x_1x_2 - 3,65x_1x_3 - 4,65x_1x_4 - 6,04x_2x_3 - 5,04x_2x_4 + 8,89x_3x_4 - 3,82x_1x_{2z} + 9,68x_1x_{3z} + \\
 & 0,68x_1x_{4z} + 4,12x_2x_{3z} - 2,88x_2x_{4z} - 4,38x_3x_{4z} + 9,26x_1x_2x_3 - 8,74x_1x_2x_4 + 11,86x_1x_2x_{3z} + \\
 & 15,76x_1x_2x_{4z}
 \end{aligned} \quad (14)$$

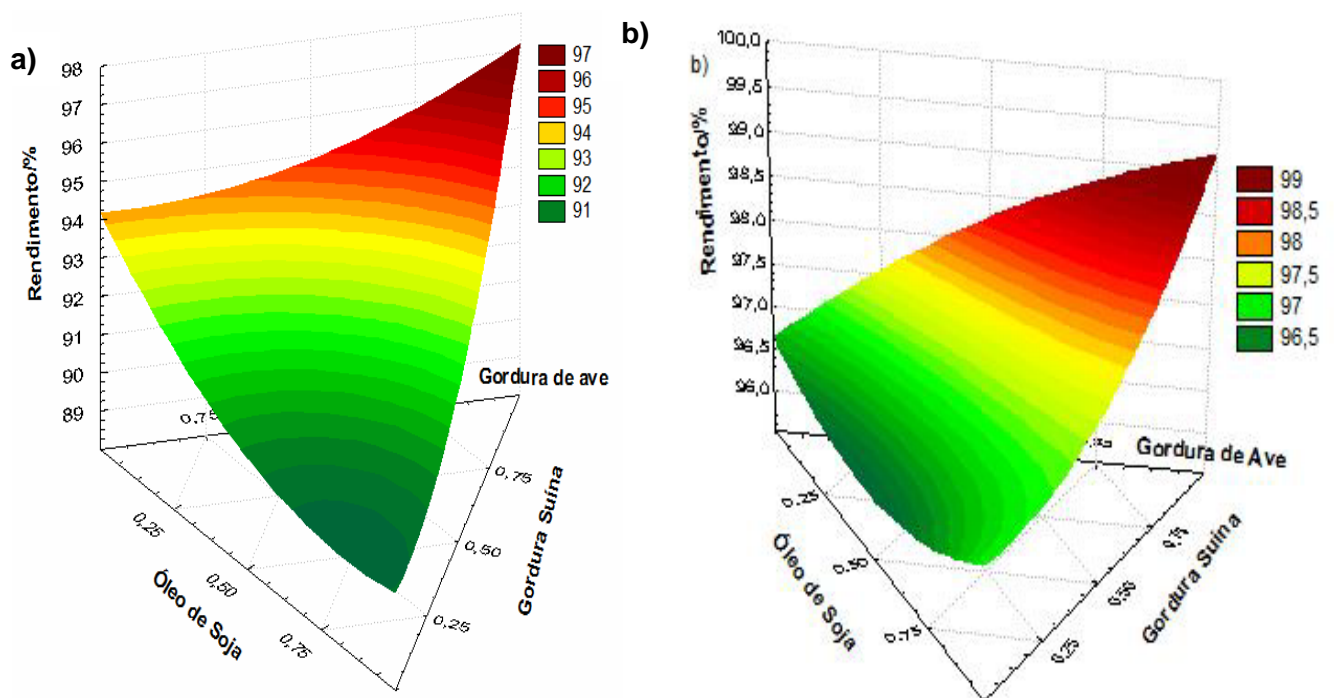
$$\begin{aligned}
 Y_{11} = & -2,45x_1 + 13,96x_2 + 7,02x_3 + 3,02x_4 - 2,97z + 3,34x_{1z} + 1,84x_{2z} + 0,54x_{3z} + 0,91x_{4z} \\
 & + 11,09x_1x_2 + 0,03x_1x_3 - 1,97x_1x_4 - 13,28x_2x_3 + 2,72x_2x_4 + 3,66x_3x_4 - 2,67x_1x_{2z} + 5,41x_1x_{3z} - \\
 & 
 \end{aligned} \quad (15)$$

$$0,59x_1x_4z - 1,60x_2x_3z + 2,40x_2x_4z + 2,48x_3x_4z + 33,88x_1x_2x_3 - 51,77x_1x_2x_4 + 19,44x_1x_2x_3z + 34,89x_1x_2x_4z$$

$$Y_{12} = 2,97x_1 + 6,75x_2 + 0,82x_3 + 7,45x_4 - 1,01z + 1,30x_1z + 1,91x_2z + 0,88x_3z + 1,66x_4z - 4,60x_1x_2 + 4,10x_1x_3 + 0,49x_1x_4 - 6,84x_2x_3 + 7,50x_2x_4 + 10,84x_3x_4 - 2,29x_1x_2z - 0,79x_1x_3z - 4,88x_1x_4z + 1,43x_2x_3z - 2,78x_2x_4z - 7,33x_3x_4z + 42,31x_1x_2x_3 - 26,85x_1x_2x_4 + 1,36x_1x_2x_3z + 9,03x_1x_2x_4z \quad (16)$$

Na figura 14, pode ser observada as duas regiões de contorno, fixando em zero a gordura bovina, a menos significativa dentre as variáveis estudadas na resposta tanto com biodiesel obtido utilizando hidróxido de sódio (Figura 15a) quanto o metóxido de sódio (Figura 15b) como catalisador. É importante evidenciar que, de acordo com o modelo proposto, a mistura de maior rendimento envolve uma maior proporção de gordura suína e de óleo de soja, enquanto que a mistura de menor rendimento é aquela que envolve uma maior proporção de gordura de ave.

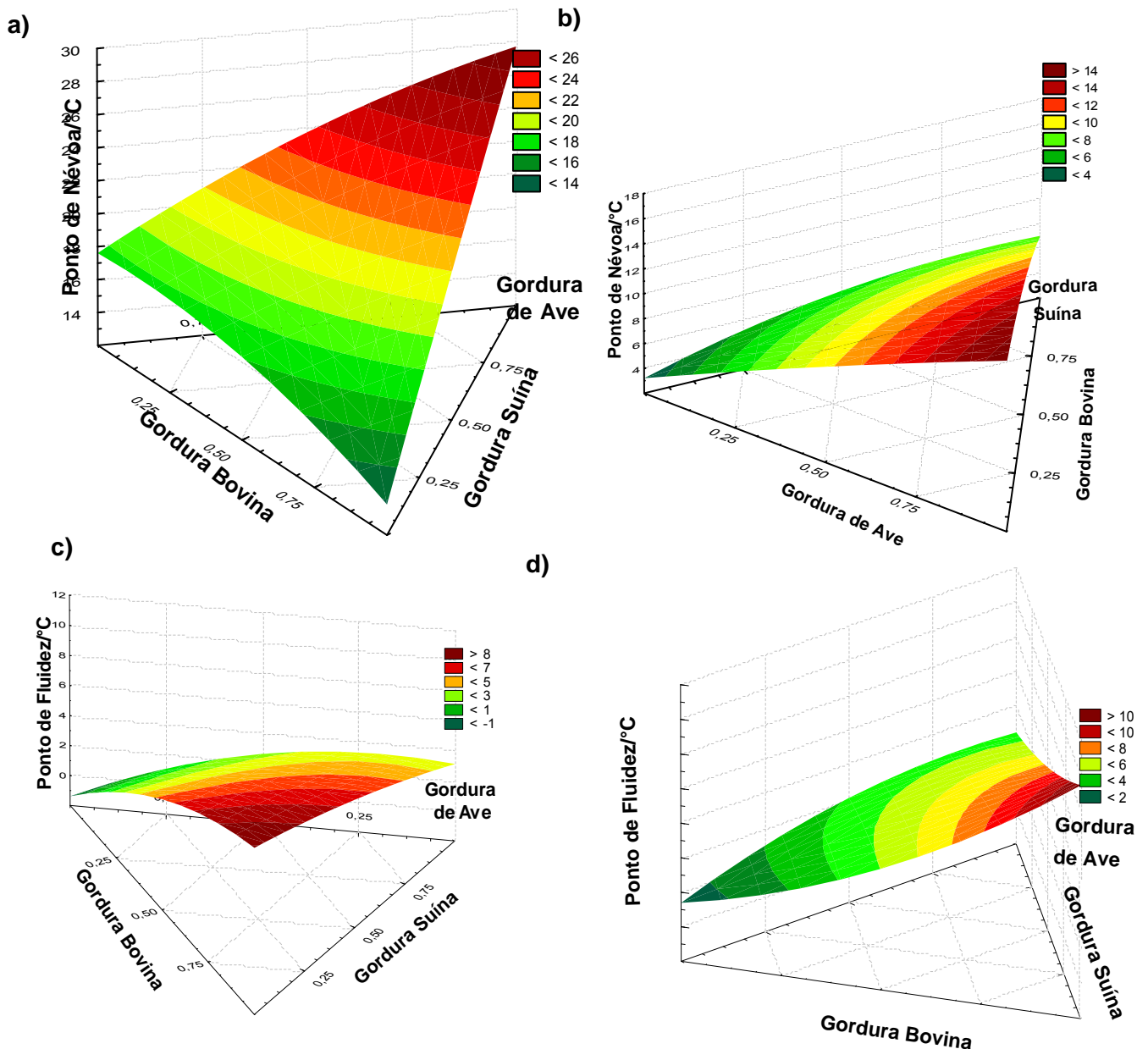
**Figura 15.** Superfícies de resposta para rendimento para os ensaios utilizando a) NaOH; b) NaOCH<sub>3</sub>



Na figura 16, destaca-se a diferença nos pontos de névoa e fluidez quando alteramos o catalisador empregado. Nas regiões de contorno das superfícies de

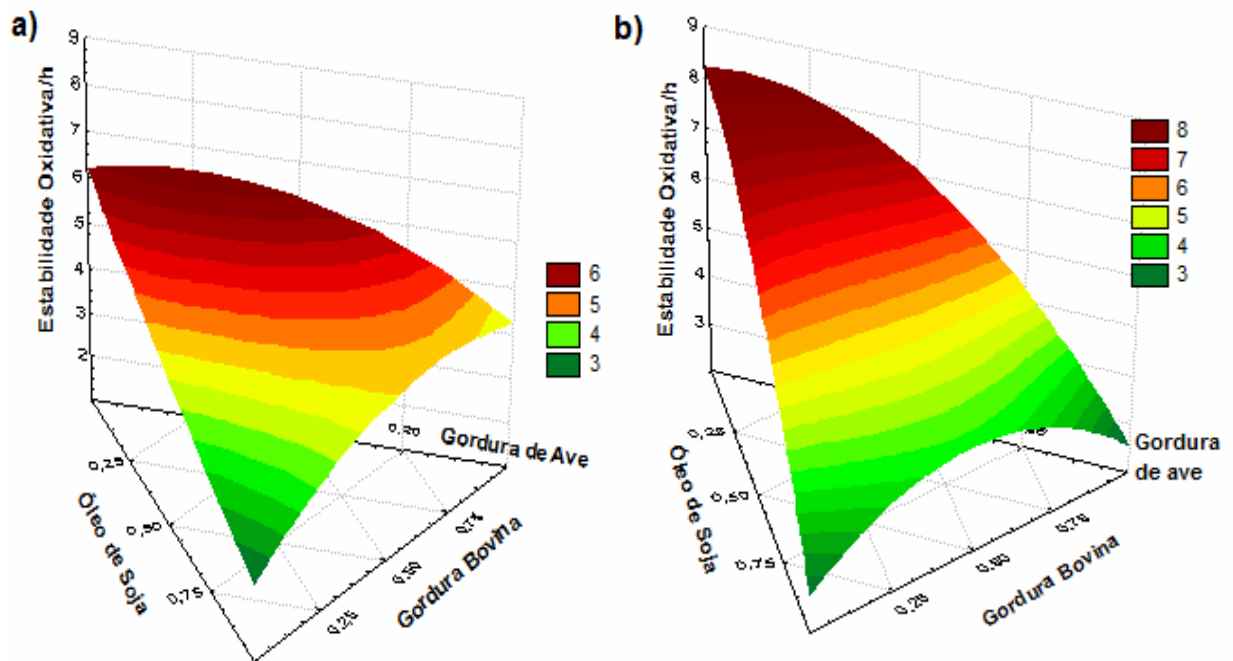
resposta, fixando o óleo de soja como a variável menos significativa desses ensaios, observa-se um menor ponto de névoa, e conseqüentemente um menor ponto de fluidez, quando se utiliza o hidróxido de sódio como catalisador. Segundo esses modelos, os menores pontos de névoa e fluidez em matérias-primas animais estão relacionados a maior proporção de gordura de ave. Já era esperado que as amostras de biodiesel produzidos com gordura bovina, isolada e em misturas, apresentasse maiores pontos de névoa e fluidez, pois possuem maiores teores de ácidos graxos saturados (WANG et al., 2011).

**Figura 16.** Superfícies de resposta para ponto de névoa utilizando a) NaOH b) NaOCH<sub>3</sub> e para o ponto de fluidez empregando c) NaOH e d) NaOCH<sub>3</sub>



Nas regiões de contorno da figura 17, fixando a gordura suína como a variável menos significativa, nota-se um aumento na estabilidade oxidativa quando é usado o metóxido de sódio como catalisador e as maiores proporções de gordura de ave. Para esta resposta, os piores resultados foram encontrados para o biodiesel produzido apenas com óleo de soja, sendo importante mencionar que para uma estabilidade oxidativa inferior a 6h é necessário a adição de antioxidantes para atender o mínimo previsto na legislação (EN 14112, 2003; BRASIL, 2012).

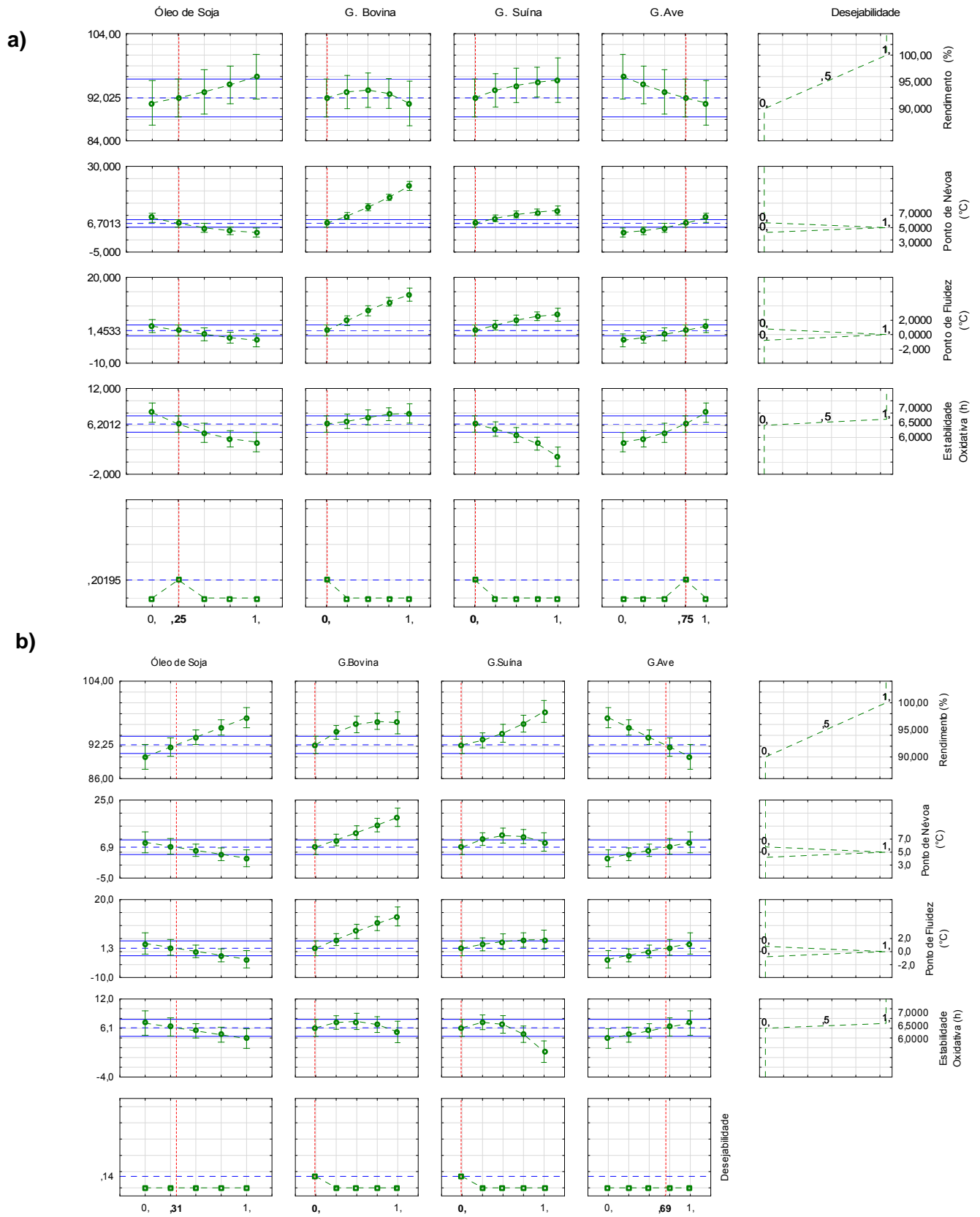
**Figura 17.** Superfícies de resposta para estabilidade oxidativa para os ensaios utilizando a) NaOH e b) NaOCH<sub>3</sub>



A partir dessas respostas, é possível prever qual mistura atenderá todos os requisitos da legislação fornecendo um maior rendimento. Otimizando conjuntamente todas as variáveis e matérias-primas, é importante enfatizar que as melhores misturas para os dois catalisadores envolvem maiores porcentagens de gordura de ave e menores porcentagens de óleo de soja. Na melhor mistura, tanto a gordura suína quanto a gordura bovina não estão presentes. Uma provável justificativa são os altos pontos de fluidez e névoa das misturas contendo gordura bovina e uma diminuição da estabilidade oxidativa das mistura com maiores proporções de gordura suína.

Na otimização conjunta (Fig.18a e Fig. 18b) aplicou-se a maximização do rendimento da síntese, delimitou um alvo de 5°C para o ponto de névoa e de 0°C para o ponto de fluidez e a maximização da estabilidade oxidativa a partir do mínimo de 6 horas previsto na legislação EN14214(2008).

**Figura 18.** Otimização conjunta de rendimento, ponto de névoa e fluidez e estabilidade oxidativa quando empregado a) NaOH e b) NaOCH<sub>3</sub>



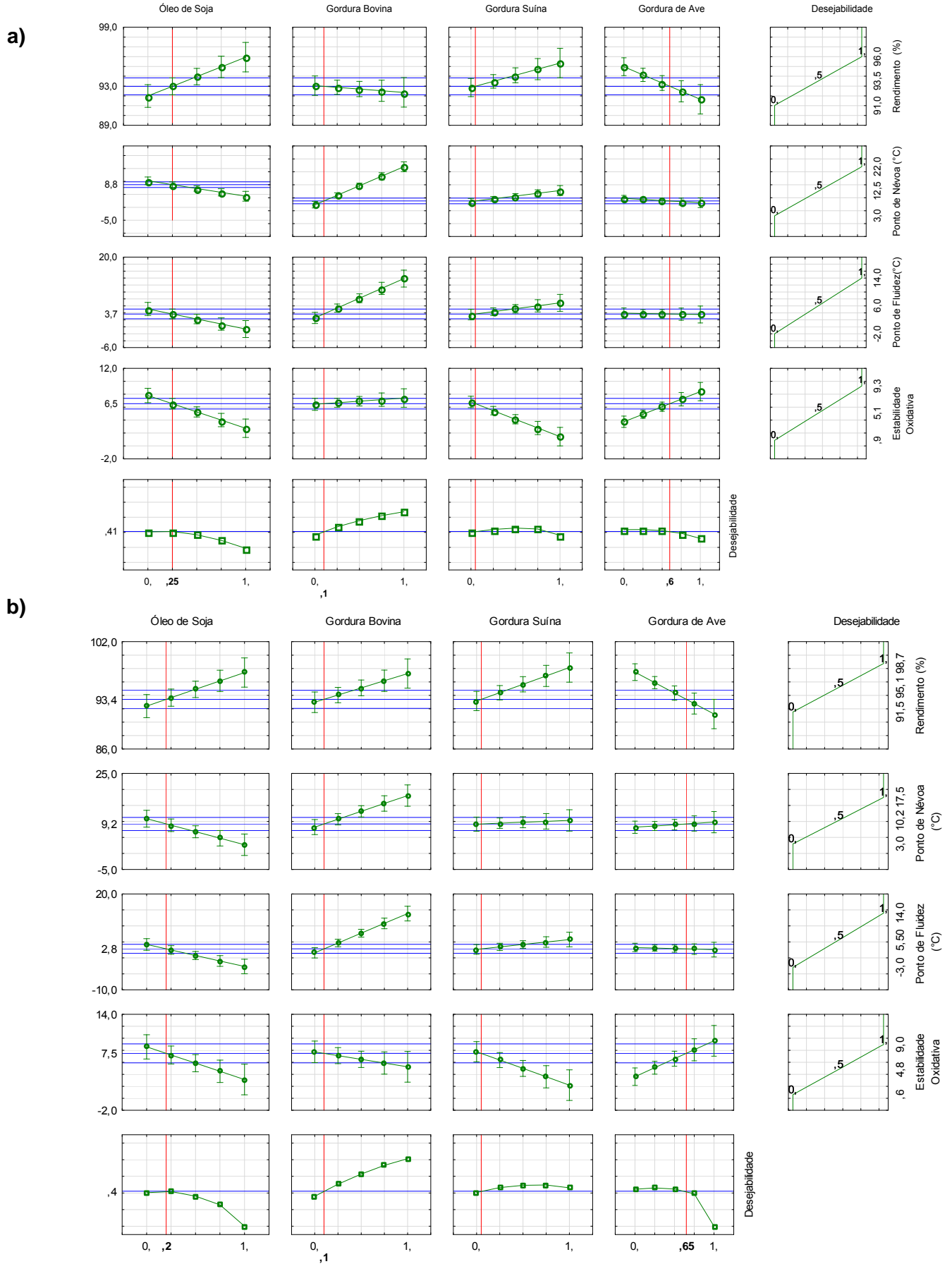
Percebe-se que as condições previamente citadas de otimização são atendidas com uma mistura de 25 % de óleo de soja e 75% de gordura de ave quando se utiliza o NaOH e de 31% de óleo de soja e 69% de gordura de ave quando se utiliza o NaOCH<sub>3</sub>. Isso se relaciona ao teor de ácidos graxos saturados e insaturados presente no óleo de soja e na gordura de ave, se tornando as principais matérias-primas compatíveis com os parâmetros estabelecidos. O teor de ácidos graxos saturados fornece altos pontos de névoa e fluidez, logo a gordura bovina não é adequada para essas respostas. Em contrapartida, a baixa estabilidade oxidativa da gordura suína não é atrativa por não satisfazer o mínimo previsto na legislação.

É possível haver outras misturas ótimas dependendo da disponibilidade das matérias-primas e respostas esperadas. Numa região mais quente é admissível pontos de fluidez e pontos de névoa mais altos, sendo possível a inserção da gordura bovina em conjunto com a gordura de ave, a gordura suína e óleo de soja. Como mostra a Figura 21, para ponto de névoa de 8,8°C e ponto de fluidez de 3,7°C, atendendo o mínimo de 6 horas de estabilidade oxidativa exigido pela legislação. No Paraná, o trimestre mais frio do ano chega a média de temperaturas mínimas de 9,1°C (SISMEPAR, 2015).

O biodiesel produzido com 25% de óleo de soja, 10% de gordura bovina, 5% de gordura suína e 60 % de gordura de ave, como mostra a figura 19, aplicando hidróxido de sódio como catalisador, em conformidade com parâmetros estabelecidos na otimização conjunta, assim como o biodiesel produzido a partir de 20% de óleo de soja, 10% de gordura bovina, 5% de gordura suína e 65 % de gordura de ave, aplicando o metóxido de sódio na síntese.

Porém, não recomenda-se que seja aplicado na região sul do Paraná, onde a média de temperaturas mínimas atingiu 8,0°C (SISMEPAR, 2015). Para essa região, recomenda-se a mistura de 25 % de óleo de soja e 75% de gordura de ave quando se utiliza o NaOH e 31% de óleo de soja e 69% de gordura de ave quando emprega-se NaOCH<sub>3</sub>.

**Figura 19** Otimização conjunta de rendimento, ponto de névoa e fluidez e estabilidade oxidativa quando empregado a) NaOH e b) NaOCH<sub>3</sub>



## 5. CONCLUSÕES

Comparando as respostas dos ensaios pode-se observar que a utilização do metóxido de sódio leva a produção de biodiesel com melhores propriedades para todos os parâmetros avaliados. Nota-se também que o catalisador influencia tanto nas respostas lineares quanto nas respostas das misturas binárias e ternárias, mostrando que um modelo que leve em consideração essa variável de processo seja mais preciso.

As respostas obtidas para o metóxido de sódio correlacionadas com as obtidas do hidróxido de sódio, e inserindo o catalisador como variável de processo, mostra que a equação pode ser utilizada para fins preditivos na modelagem de misturas de triglicerídeos para a síntese de biodiesel. A partir desse modelo pode ser ajustado a proporção ideal para cada variável determinada, podendo também minimizar o ponto de névoa e fluidez e maximizar rendimento e estabilidade oxidativa. As melhores misturas para os dois catalisadores apresentaram diferenças quanto à composição, sendo que ao utilizar metóxido de sódio foram obtidas melhores respostas em rendimento e ponto de fluidez e névoa. Quanto à estabilidade oxidativa as duas otimizações indicam resposta maior que 6 horas, que é o mínimo exigido pela legislação.

A presença das gorduras animais nas formulações representa um fator de interesse, pois apesar de não apresentar bons resultados isolados como baixa estabilidade oxidativa (gordura suína) e altos pontos de névoa e fluidez (gordura bovina), apresentam bom rendimento e podem ser utilizadas como substituinte parcial do óleo de soja. Logo, tem-se um interesse em se pesquisar misturas de mais baixo custo que possam atender a todos os requisitos estabelecidos pela legislação vigente.

A modelagem utilizando o delineamento experimental de misturas simplex-centroide pode ser considerada de grande utilidade na pesquisa e desenvolvimento de biocombustíveis, sendo que a partir dos gráficos obtidos, observa-se uma boa otimização. A modelagem utilizando o delineamento experimental simplex centroide de misturas ternárias e quaternárias mostrou ser eficiente e relativamente simples como estratégia de otimização. As equações inserindo a variável discreta podem atuar no processo industrial de produção de biodiesel, pois com automatização

essas equações indicariam as melhores misturas para a obtenção das melhores respostas, maximizando o lucro e minimizando o desperdício.

## REFERÊNCIAS

ARAÚJO, B. Q.; NUNES, R. C. R. ; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M.; CITÓ, A. M. G. L. SANTOS JÚNIOR, J. R. Synthesis and Characterization of Beef Tallow Biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 4476-4480, 2010.

ASTM International; ASTM D2500-05 - Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products, 2005.

BRASIL. Lei nº 11097 da ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, Brasília, 13 de janeiro de 2005.

BRASIL. Resolução nº14, de 11 de maio de 2012 da ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Estabelece a especificação para a comercialização do biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel. Diário Oficial da União, Brasília, 18 de maio de 2012.

BRASIL. Portaria nº255 da ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Estabelece a especificação do biodiesel puro ao ser adicionado ao diesel automotivo para testes em frotas cativas ou para uso em processo industrial específico nos termos da Portaria ANP nº240 de 25 de agosto de 2003. DOU, nº179 seção, p. 107-108, 16 de Setembro de 2003, Rio de Janeiro.

BRASIL. Lei Nº 13.033, DE 24 de setembro de 2014, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis –Regulamentação sobre as especificações do óleo diesel de uso rodoviário. Diário Oficial da União, Brasília, 25 de setembro de 2014

BERGMANN, J. C.; TUPINAMBÁ, O. Y. A.; ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, C. C.; QUIRINO, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.21, p.411–420, 2013.

BERNARDO, J. R. M. Catalisadores heterogêneos básicos para a produção de Biodiesel. Dissertação. 2010. 111p. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

BORGES, LUCIANA D.; MOURA, NAYARA N. ; Costa, Andréia A. ; BRAGA, PATRÍCIA R.S. ; Dias, José A. ; Dias, Sílvia C.L. ; de Macedo, Julio L. ; Ghesti, Grace F. . Investigation of biodiesel production by HUSY and Ce/HUSY zeolites: Influence of structural and acidity parameters. **Applied Catalysis. A**, General (Print), v. 450, p. 114-119, 2013.

BORSATO, D.; GUEDES, C. L. B.; MOREIRA, I. ; PINTO, J. P.; DIAS, G. H.; SPACINO, R. Otimização das condições de obtenção de biodiesel de óleo de soja utilizando o delineamento experimental de mistura, **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 31, n.1, p. 3-13, 2010.

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

BORSATO, D.; GALVAN, D.; PEREIRA, J. L.; ORIVES, J. R.; ANGILELLI, K. G.; COPPO, R. L. Kinetic and thermodynamic parameters of biodiesel oxidation. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v.25, n. 11, p. 1984-1992, 2014.

BRITO, Y. C.; FERREIRA, D. A. C.; FRAGOSO, D. M. A.; MENDES, P. R.; OLIVEIRA, C. M. J.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Simultaneous conversion of triacylglycerides and fatty acids into fatty acid methyl esters using organometallic tin (IV) compounds as catalysts. **Applied Catalysis A: General**. p. 202-206, 2012.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: Síntese, degradação e mistura binárias**. Tese. Universidade Federal da Paraíba. 2008.150p.

CANESIN, E. A.; OLIVEIRA, C. C.; MATSUSHITA, M.; DIAS, L. F.; PEDRÃO, M. R. SOUZA, N. E. Characterization of residual oils for biodiesel production. **Electronic Journal of Biotechnology**. v. 17, p.39-45, 2014.

CINI, J. R. M.; BORSATO, D.; GUEDES, C. L. B.; SILVA, H. C.; COPPO, R. L. Comparação dos métodos de determinação estabilidade oxidativa do biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. Aplicação do delineamento simplex-centroide com variável de processo. **Química Nova**. v. 36, n.1, p.79-84, 2013

CORDEIRO, C. S. ; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L.P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (BIODIESEL). **Química Nova**. v.34, p. 477-486, 2011.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures - designs, models and the analysis of mixture data**. 3. ed. New York: John Wiley and Sons, 2002

COSTA, P. P. K. G. Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel. Embrapa Agroenergia. Brasília, DF. 2011.

CUNHA, M.E.; KRAUSE, L.C.; MORAES, M. S. A.; FACCINI, C. S.; JACQUES, R. A.; ALMEIDA, S. R. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. **Fuel Process Technology**. v. 90, p.570-5, 2009.

DABDOUD, M. J.; BRONZEL, J. L. RAMPIN, M. A. Biodiesel: Visão crítica do status atual e perspectivas na academia e indústria. **Química nova**. v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DEMIRBAS, A. Biodiesel fuel from vegetables oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterification and other methods: a survey. **Energy Conversion and Management**. v. 44, p.2093-2109, 2003.

European Committee for Standardization; EN 14112:2003 - Fat and Oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME), Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), Berlin, 2003.

European Committee for Standardization; EN 14214:2008 Automotive Fuels. Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, Berlin, 2008.

FADHIL, A. B. Biodiesel Production from Beef Tallow Using Alkali-Catalyzed Transesterification. **Arabian Journal Science Engineering**. v. 38, p. 41–47, 2013.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. 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.

GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Produção de Biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas. **Química Nova**. v. 35, n. 1, p. 119-123, 2012.

HAYYAN, A.; HASHIM, M. A.; MJALLI, F. S. ; HAYYAN, M.; ALNASHEF, I. M. A novel phosphonium-based deep eutectic catalyst for biodiesel production from industrial low grade crude palm oil. **Chemical Engineering Science**. v. 92, p. 81-88, 2013.

ILGEN, O.; AKIN, A. N. Transesterificaton of Canola Oil to Biodiesel Using MgO loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. **Energy & Fuels**, p. 1786-1789, 2009.

IMAHARA, H; MINAMI, E.; SAKA, S. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition, **Energy & Fuels**. v. 85, p. 1666–1670, 2006.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; JR SANTOS, J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**. v.30, n°3, p.600-603, 2007.

LOBO, I. P. FERREIRA, L. C. CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**. v. 32, n.6, p.1596-1608, 2009.

LOPES, J. C. A.; BOROS, L.; KRÄHENBÜHL, M.A.; MEIRELLES, A. J. A.; DARIDON, J. L.; PAULY, J.; MARRUCHO, I. M., COUTINHO J. A. P. Prediction of Cloud Points of Biodiesel, **Energy & Fuels**.v. 22, p. 747–752, 2008.

LUNA, F.; SCHURCHARDT, U. Modificação de zeólitas para o uso em catálise. **Química Nova**. v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

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.

MACARIO, A.; GIORDANO, G. Catalytic conversion of renewable sources for biodiesel production: A comparison between Biocatalysts and inorganic catalysts. **Catalysis Letters**, v. 143, n. 2, p. 159-168, 2013.

MADHUVILAKKU, R.; PIRAMAN, S. Biodiesel synthesis by TiO<sub>2</sub>-ZnO mixed oxide nanocatalyst catalyzed palm oil transesterification process. **Bioresource Technology**, v. 150, p.55-59, 2013.

NETO BARROS, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos**. 2ed. Campinas, SP, Editora Unicamp, 2003, 412p.

NURTIFRI, I.; MANIAM G. P.; HINDRYAWATI, N; YUSOFF, M. M.; GANESAN, S. Potential of feedstock and catalysts from waste in biodiesel preparation: A review. **Energy conversion and Management**. v. 74, p. 395-402, 2013.

ORIVES, J. R.; GALVAN, D.; COPPO, R. L.; RODRIGUES, C. H. F. , ANGIELLI, K. G., BORSATO, D. Multiresponse optimisation on biodiesel, obtained, through, a ternary mixture of vegetable oil and animal fat: Simplex-centroide mixture design application. **Energy Conversion and Management**. v. 79 , p.398-404, 2014.

ORIVES, J. R.; GALVAN, D.; PEREIRA, J. L.; COPPO, R.L.; BORSATO, D. Experimental design applied for cost and efficiency of antioxidants in biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.91,n. 10, p. 1805-1811, 2014.

PEREIRA, C. M. P.; HOBUSS, C. B.; MACIEL, J. V.; FERREIRA, R. L.; DEL PINO, F. B.; MESKO, M. F.; JACOB-LOPEZ, E.; NETO, P. C. Biodiesel Renovável derivado de microalgas avanços e perspectivas tecnológicas. **Química Nova**. v. 35, n. 10, p. 2013-2018,2012.

PUPA, J. M. R. ÓLEOS E GORDURAS NA ALIMENTAÇÃO DE AVES E SUÍNOS, **Revista Eletrônica Nutritime**, 2004. v.1, n°1, p.69-73.

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. **J. Therm. Anal. Calorimv**. v. 106, p. 825-829, 2011.

REZENDE, M. J. C. **Uso de argila Brasileira como catalisador na produção de Biodiesel**. Tese. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2006.

SHAH, M.; ALI, S.; TARIQ, M.; KHALID, N.; AHMAD, F.; KHAN, M. A. Catalytic conversion of jojoba oil into biodiesel by organotin catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization. **Fuel**. v. 118, p.392-397, 2014.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 15, p. 4732-4745, 2011.

SMITH, P. C.; O'NEILL, B. K.; NGOTHAI, Y.; DZUY NGUYEN, Q. Butoxylation of Butyl Biodiesel: Reaction Conditions and Cloud Point Impact. **Energy & Fuels**, 2009, v. 23, p. 3798–3803.

SKAF, D. W.; NATRIN, N. G.; BRODWATER, K. C.; BONGO, C. R. Comparison of photocatalytic hydrogen production from glycerol and crude glycerol obtained from biodiesel processing. **Catalysis Letter**. v. 142, p. 1175-1179, 2012.

SIMÕES, D. M. B. **Viabilidade de utilização de mafurra (Trichilia emética) para a produção do biodiesel**. 2013. Universidade de Lisboa.

SILVA, C.; SOLIMAN, E.; CAMERON, G.; FABIANO, L. A.; SEIDER, W. D.; DUNLOP E. H.; COALDRAKE, A. K. Commercial-Scale Biodiesel production from algae. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 53, p. 5311-5324, 2014.

SISMEPAR. <[http://www.simepar.br/site/internas/conteudo/meteorologia/clima\\_estacoes/arquivos/inverno2015.pdf](http://www.simepar.br/site/internas/conteudo/meteorologia/clima_estacoes/arquivos/inverno2015.pdf)>

SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOIL, E. J.; MANKIDY, P. J.; GOFF, M. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, p.213-223, 2004.

TOLMASQUIM, M. T. Perspectivas e planejamento do setor energético do Brasil. **Estudos Avançados**. v. 26, n. 74, p. 249-260, 2012.

YANG, F.; HANNA, M.A.; SUN, R. Value-added uses for crude glycerol a byproduct of biodiesel production. **Biotechnology for Biofuels**, Londres. v. 5, p. 1-10, 2013.

WANG, P. S, THOMPSON, J.; GERPEN, J. V. Minimizing the Cost of Biodiesel Blends for Specified Cloud Points. **Journal of American Oil Chemist Society**, v. 88, p.563–572, 2011.

ZUNIGA, A. D. G. ; PAULA, M. M.; COIMBRA, J. S. R.; MARTINS, E. C. A.; SILVA, D. X.; TELIS-ROMERO, **Journal of Pesticidas**. v.21, p. 55-72, 2011.

## Anexo

**Tabela – Parâmetros de conformidade do biodiesel segundo a ANP**

Característica	Unidade	Limite	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica a 20° C	kg/m³	850 a 900	7148	1298	EN ISO 3675
			14065	4052	EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg		-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554	-	EN 14108
			15555		EN 14109
			15553		EN 14538
			15556		
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	EN 14538
			15556		
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Número Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C		14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
			-		
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341	6584	EN 14105
			15771		EN 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584	EN 14105
			15908		
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	15342	6584	EN 14105
			1534		
Diacilglicerol, max.	% massa	0,20	15342	6584	EN 14105
			15344		
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342	6584	EN 14105
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Estabilidade à oxidação	H	6	-	-	EN 14112

Fonte: ANP(2012)

## Letícia Thaís Chendynski

Curriculum Vitae

---

### Dados pessoais

**Nome** Letícia Thaís Chendynski  
**Nascimento** 10/01/1993 - Rolândia/PR - Brasil  
**CPF** 088.284.029-03

---

### Formação acadêmica/titulação

- 2014** Mestrado em Química.  
 Universidade Estadual de Londrina, UEL, Londrina, Brasil  
 Título: MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA A SÍNTESE DO BIODIESEL A PARTIR DE GORDURA ANIMAL E ÓLEO VEGETAL  
 Orientador: Dionisio Borsato  
 Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- 2010 - 2013** Graduação em Química - Bacharelado.  
 Universidade Estadual de Londrina, UEL, Londrina, Brasil
- 

### Produção bibliográfica

#### Artigos completos publicados em periódicos

1. SPACINO, KELLY ROBERTA, BORSATO, DIONISIO, BUOSI, GABRIELA M., **CHENDYNSKI, LETÍCIA THAÍS**  
 Determination of kinetic and thermodynamic parameters of the B100 biodiesel oxidation process in mixtures with natural antioxidants. Fuel Processing Technology. , v.137, p.366 - 370, 2015.
2. CHENDYNSKI, L. T., ANGILELLI, K. G., FERREIRA, B. A. D., RODRIGUES, C. H. F., BORSATO, D.  
 Pontos de Névoa e Fluidez em Biodiesel Produzido por Misturas de Lipídios. Revista Brasileira de Energias Renováveis. , v.3, p.307 - 316, 2014.

#### Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

1. CHENDYNSKI, L. T., ANGILELLI, K. G., BORSATO, D., ROMAGNOLI, E. S., SILVA, L. R. C.  
 OTIMIZAÇÃO DO RENDIMENTO E ESTABILIDADE OXIDATIVA EM BIODIESEL PRODUZIDOS POR MISTURAS DE GORDURAS In: II Simpósio de Bioenergia e Biocombustíveis do Mercosul, 2014, Foz do Iguaçu.  
**ANAIS DO II Simpósio de Bioenergia e Biocombustíveis do Mercosul.** , 2014.
2. CHENDYNSKI, L. T., ANGILELLI, K. G., FERREIRA, B. A. D., RODRIGUES, C. H. F., BORSATO, D.  
 PONTOS DE NÉVOA E FLUIDEZ EM BIODIESEL PRODUZIDOS POR MISTURAS DE LIPÍDIOS In: II Simpósio de Bioenergia e Biocombustíveis do Mercosul, 2014, Foz do Iguaçu.  
**ANAIS DO II Simpósio de Bioenergia e Biocombustíveis do Mercosul.** , 2014.

#### Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. SILVA, H. C., BORSATO, D., FERREIRA, B. A. D., CHENDYNSKI, L. T., SILVA, L. R. C.  
 Difusão multicomponente durante o processo de salga de ovos de codorna. Influência da resistência oferecida pela película In: 38a Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Águas de Lindóia - SP.  
**Anais da 38a Reunião da Sociedade Brasileira de Química.** , 2015.

2. CHENDYNSKI, L. T., ANGILELLI, K. G., FERREIRA, B. A. D., SILVA, H. C., RODRIGUES, C. H. F., BUOSI, G. M., BORSATO, D.  
Modelagem de misturas quaternárias de triglicerídeos para síntese do biodiesel: aplicação de catalisador inorgânico como variável discreta In: 38a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Águas de Lindóia -SP.  
**ANAIS DA 38a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA.** , 2015.
3. BORSATO, D., FERREIRA, B. A. D., SILVA, H. C., CHENDYNSKI, L. T., SPACINO, K. R., ANGILELLI, K. G., MOREIRA, I.  
Otimização conjunta do fator de proteção relativo de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes naturais In: 38a Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Águas de Lindóia-SP.  
**Anais da 38a Reunião da Sociedade Brasileira de Química.** , 2015.
4. FERREIRA, B. A. D., SILVA, H. C., CHENDYNSKI, L. T., ROMAGNOLI, E. S., SILVA, E. T., MOREIRA, I., BORSATO, D.  
Utilização de redes neurais do tipo Perceptron de Múltiplas Camadas para a segmentação de amostras de gasolina C por região de origem In: 38a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Águas de Lindóia- SP.  
**Anais da 38a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2015.
5. SILVA, L. R. C., ROMAGNOLI, E. S., MOREIRA, I., SILVA, H. C., WALKOFF, A. R., BORSATO, D., ANTUNES, S. R., RODRIGUES, C. H. F., **CHENDYNSKI, L. T.**  
Classificação de amostras de álcool hidratado por região de origem: Aplicação de redes neurais do tipo mapa auto-organizáveis In: 54° Congresso Brasileiro de Química, 2014, Natal.  
**Anais da 54°CBQ/ABQ.** , 2014.
6. BOVOLENTA, Y. R., WATANABE, L. S., CHENDYNSKI, L. T., ACQUARO Jr, V. R. , NIXDORF, S. L.  
Espectroscopia de infravermelho próximo aplicada na determinação de umidade e glicose em amostras de farinha de trigo integral In: 3°Congresso Analítica Latin america, 2013, São Paulo.  
**Anais do Analítica Latin America.** , 2013.
7. MADEIRA, T. B., CHENDYNSKI, L. T., ALMEIDA, M. B., ACQUARO Jr, V. R. , NIXDORF, S. L.  
Optimized conditions for carbohydrates hydrolysis of wholemeal flour analyzed by high performance liquid chromatography with electrochemical detection In: 15th International Symposium on Advances in Extration Technologies, 2013, João Pessoa.  
**Anais do ExTech.** , 2013.
8. CHENDYNSKI, L. T., MADEIRA, T. B., MARQUES, L. M., HIROOKA, E. Y., CAMARA, C. A. P., NIXDORF, S. L.  
Quantificação de carboidratos totais em farinhas de trigo produzidas sob diferentes condições hídricas com atraso na colheita dos grãos In: 3°Congresso Analítica Latin america, 2013, São Paulo.  
**Anais do Analítica Latin America.** , 2013.
9. ACQUARO Jr, V. R. , MADEIRA, T. B., SILVA, M. B., CHENDYNSKI, L. T., BORTHOLAZZI, D. P., NIXDORF, S. L.  
Teor de carboidratos em cafés solúveis comercializados no Brasil In: XIV Congresso Latino Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas, 2012, Florianópolis.  
**Anais do Colacro.** , 2012.
10. GORLA, F. A., SANCHES, J. G., PAULI, E.D., CRISTIANO, V., MARQUES, L. M., CHENDYNSKI, L. T., FELÍCIO, A. L. de S. M., NIXDORF, S. L.  
Comparativo entre métodos analíticos e equipamentos na determinação de cafeína em café solúvel 'spray-dried' In: 2°Congresso Analítica Latin America, 2011, São Paulo.  
**Anais do Analítica Latin America.** , 2011.
11. FELÍCIO, A. L. de S. M., GORLA, F. A., ABREU, J. E., CHENDYNSKI, L. T., NIXDORF, S. L., YABE, M.J.S.  
DETERMINAÇÃO DO PONTO DE EFEITO SALINO NULO PARA AMOSTRAS DE ÁREA DE

PLANTIO DE CANA-DE-AÇÚCAR In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis.

**Anais da 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** , 2011.

#### **Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)**

1. CHENDYNSKI, L. T., MADEIRA, T. B., NIXDORF, S. L.

QUANTIFICAÇÃO POR HPLC-HPAEC-PAD DE CARBOIDRATOS TOTAIS EM FARINHAS DE TRIGO INTEGRAL ELABORADA POR GÃOS NO ESTÁDIO DE MATURAÇÃO FISIOLÓGICA COLHIDOS COM ATRASO In: 22º Encontro Anual de Iniciação Científica e 3º Encontro Anual de Iniciação Tecnológica e Inovação, 2013, Foz do Iguaçu.

**Anais do 22º EAIC.** , 2013.

2. MARQUES, L. M., CHENDYNSKI, L. T., SANCHES, J. G., ISHIKAWA, A. T.

AVALIAÇÃO DA COR E ACIDEZ DOS VINHOS DE MESA BORDÔ ELABORADOS NO SUDOESTE E OESTE DO PARANÁ In: 21º Encontro Anual de Iniciação Científica e 2º Encontro Anual de Iniciação Tecnológica e Inovação, 2012, Maringá.

**Anais do XXI EAIC.** , 2012.

3. SANCHES, J. G., GORLA, F. A., CHENDYNSKI, L. T., MARQUES, L. M.

DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DE VINHOS DE MESA PARANAENSES ELABORADOS COM A VARIEDADE BORDÔ In: 21º Encontro Anual de Iniciação Científica e 2º Encontro Anual de Iniciação Tecnológica e Inovação, 2012, Maringá.

**Anais do XXI EAIC.** , 2012.

4. CHENDYNSKI, L. T., MADEIRA, T. B., BORTHOLAZZI, D. P., SILVA, M. B., MARQUES, L. M., NIXDORF, S. L.

QUANTIFICAÇÃO DE CARBOIDRATOS EM CAFÉ SOLÚVEL COMERCIAIS POR HPLC-HPAEC-PAD In: 21º Encontro Anual de Iniciação Científica e 2º Encontro Anual de Iniciação Tecnológica e Inovação, 2012, Maringá.

**Anais do XXI EAIC.** , 2012.

5. CHENDYNSKI, L. T., MARQUES, L. M., SANCHES, J. G., NIXDORF, S. L.

Aplicação de NIR comercial para a avaliação de desempenho de medição de umidade e comparação com métodos clássicos In: XX Encontro Anual de Iniciação Científica, X Encontro de Pesquisa da UEPG, 2011, Ponta Grossa.

**Anais do XX EAIC.** , 2011.