

UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO  
Programa Multicêntrico de Pós-Graduação em Química de Minas Gerais

OTIMIZAÇÃO ESTATÍSTICA DA SÍNTESE DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO E  
HIDROESTERIFICAÇÃO METÁLICAS E ETÍLICAS COM O USO DE ÓLEO RESIDUAL DE  
FRITURA

Mestrando: Fausto de Souza Pagan  
Orientador: Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz  
Co-orientador: Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira

Uberaba  
2018

Fausto de Souza Pagan

OTIMIZAÇÃO ESTATÍSTICA DA SÍNTESE DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO E  
HIDROESTERIFICAÇÃO METÁLICAS E ETÍLICAS COM O USO DE ÓLEO RESIDUAL DE  
FRITURA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, pela Rede Mineira de Química, área de concentração em “Processos Químicos”, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz.

Co-orientador: Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira.

Uberaba

2018



FAUSTO DE SOUZA PAGAN

OTIMIZAÇÃO ESTATÍSTICA DA SÍNTESE DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO E  
HIDROESTERIFICAÇÃO METÁLICAS E ETÍLICAS COM O USO DE ÓLEO RESIDUAL DE  
FRITURA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, pela Rede Mineira de Química, área de concentração em “Processos Químicos”, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Uberaba, 04 de julho de 2018.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz - Orientador  
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

---

Prof. Dr. David Maikel Fernandes  
Universidade de Uberaba

---

Profa. Dra. Bruna Vieira Cabral  
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus que em sua grandeza me guiou e me protegeu em todos os momentos.

Aos meus pais, Rosana e Adeilson que apostaram na minha vontade e determinação, me dando todos os incentivos para que eu buscasse tudo aquilo que almejava.

As minhas avós, Dalva e Ovelice que em sua simplicidade me ensinaram as sutilezas da vida.

Ao Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz, meu orientador e amigo, pelo incentivo e pela persistência em me fazer melhor.

Ao Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira, meu mestre e grande amigo, que me fazendo provar o caminho do conhecimento não deixou que fraquejasse frente às dificuldades.

Ao Prof. Dr. Alexandre de Faria Lima, incentivador e colaborador fundamental para a execução experimental desse trabalho.

A Universidade Federal do Triângulo Mineiro que sendo minha casa de ensino me moldou no conhecimento.

A todos meus professores, que em suas competências me fizeram vislumbrar o saber.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da conclusão deste trabalho. Muito obrigado.

*“Estude como se você fosse viver para sempre...  
...viva como se você fosse morrer amanhã.”*

Santo Isidoro de Sevilha

## RESUMO

O biodiesel representa uma alternativa essencial para atender a crescente demanda energética da sociedade moderna de forma sustentável. Assim, o objetivo deste estudo foi otimizar a síntese de biodiesel a partir de óleos residuais de fritura em rotas metílica e etílica por transesterificação alcalina e hidroesterificação ácida. A matéria-prima utilizada foi o óleo residual de fritura, coletado no campus II da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM). As rotas foram definidas pelo Planejamento Composto Central (PCC), que otimizou as variáveis; massa de hidróxido de sódio, tempo de reação e as massas de etanol e metanol. Posteriormente, as amostras foram caracterizadas, analisando os parâmetros; massa específica, viscosidade cinemática, ponto de congelamento, índice de acidez e índice de iodo. As análises do biodiesel otimizado ficaram dentro dos limites estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Os rendimentos mássicos obtidos para a rota de transesterificação metílica e etílica foram na ordem de 95 e 93% respectivamente, para a hidroesterificação metílica e etílica os rendimentos foram de 92 e 91%, respectivamente. Os rendimentos obtidos no cromatógrafo gasoso (teores de ésteres metílicos e etílicos) foram superiores a 97% para a transesterificação e hidroesterificação. Essa metodologia favorece a ampliação do uso de biodiesel de origem residual como alternativa aos combustíveis à base de petróleo (óleo diesel), além de propiciar uma disposição final ambientalmente adequada para os óleos residuais de fritura.

**Palavras-chaves:** otimização estatística; resíduo; biocombustível.

## ABSTRACT

Biodiesel represents an essential alternative to meet the growing energy demand of modern society in a sustainable way. The objective of this study was to optimize the synthesis of biodiesel from residual frying oils in methyl and ethylic routes by alkaline transesterification and hydroesterification. The raw material used was the residual frying oil, collected at the II campus of the Federal University of the Triângulo Mineiro (UFTM). The routes were defined by the Central Compound Planning (CCP), which optimized the variables; mass of sodium hydroxide, reaction time and the masses of ethanol and methanol. Subsequently, the samples were characterized, analyzing the parameters; specific mass, kinematic viscosity, freezing point, peroxide value and iodine value. The analyzes of the optimized biodiesel were within the limits established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). The mass yields obtained for the methyl and ethyl transesterification routes were in the range of 95 and 93%, respectively, for methyl and ethyl hydroesterification yields were 92 and 91%, respectively. The yields obtained in the gas chromatograph (contents of methyl and ethyl esters) were higher than 97% for transesterification and hydroesterification. This methodology favors the expansion of use of biodiesel of residual origins as an alternative to petroleum based fuels (diesel oil), as well as providing an environmentally adequate final disposal for residual frying oils.

**Keywords:** Statistic Optimization; residue; biofuel

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Retrata as fontes de energia na matriz global nos anos de 1973 e 2016.	21
<b>Figura 2</b> - Consumo final de fontes de combustível no Brasil, ano base 2016. ....	22
<b>Figura 3</b> - Participação das fontes energéticas na matriz energética brasileira do ano de 2016. ....	23
<b>Figura 4</b> – Mecanismo da transesterificação alcalina. ....	28
<b>Figura 5</b> - Reação de hidrólise da molécula de triglicerídeo. ....	29
<b>Figura 6</b> – Mecanismo de reação de esterificação de ácido graxo com álcool. ....	30
<b>Figura 7</b> - Pirólise de triglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais. Note que as equações não estão balanceadas e que os grupos R podem ser diferentes. ....	31
<b>Figura 8</b> - Matrizes de Planejamentos Experimentais: (a) Análise Univariada; (b) Matriz de Combinações Completas; (c) Delineamento Composto Central Rotacionado (DCCR). ....	35
<b>Figura 9</b> - Transesterificação metílica: Gráfico de Pareto para os efeitos das variáveis de estudo e suas interações. ....	57
<b>Figura 10</b> - Transesterificação metílica: valores preditos pelo modelo versus valores observados em experimentos. ....	58
<b>Figura 11</b> - Transesterificação metílica: valores normais esperados em confronto com os resíduos experimentais. ....	58
<b>Figura 12</b> - Transesterificação metílica: resíduos dos valores preditos. ....	59
<b>Figura 13</b> - Transesterificação metílica: resíduos dos valores observados. ....	59
<b>Figura 14</b> - Transesterificação metílica: superfície de resposta do rendimento mássico (%) em função das variáveis catalisador e metanol. ....	60
<b>Figura 15</b> - Transesterificação metílica: projeção do rendimento mássico em função do catalisador e metanol. ....	61
<b>Figura 16</b> - Transesterificação metílica: superfície de resposta do rendimento mássico (%) em função das variáveis catalisador e tempo. ....	62
<b>Figura 17</b> - Transesterificação metílica: projeção do rendimento mássico em função do catalisador e tempo. ....	63
<b>Figura 18</b> - Transesterificação metílica: superfície de resposta do rendimento mássico (%) em função das variáveis metanol e tempo. ....	64

<b>Figura 19</b> - Transesterificação metílica: projeção do rendimento mássico em função do metanol e tempo.....	64
<b>Figura 20</b> - Transesterificação etílica: Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis de estudo e suas interações. ....	68
<b>Figura 21</b> - Transesterificação etílica: valores preditos pelo modelo versus Valores Observados em experimentos.....	69
<b>Figura 22</b> - Transesterificação etílica: valores normais esperados em confronto com os resíduos experimentais.....	69
<b>Figura 23</b> - Transesterificação etílica: resíduos dos valores preditos. ....	70
<b>Figura 24</b> - Transesterificação etílica: resíduos dos valores observados. ....	70
<b>Figura 25</b> - Transesterificação etílica: superfície de resposta do rendimento mássico (%) em função das variáveis catalisador e etanol 98°GL. ....	71
<b>Figura 26</b> - Transesterificação etílica: projeção do rendimento mássico em função do catalisador e etanol 98°GL. ....	71
<b>Figura 27</b> - Transesterificação etílica: superfície de resposta do rendimento mássico (%) em função das variáveis catalisador e tempo. ....	73
<b>Figura 28</b> - Transesterificação etílica: projeção do rendimento mássico em função do catalisador e tempo. ....	73
<b>Figura 29</b> - Transesterificação etílica: superfície de resposta do rendimento mássico (%) em função das variáveis etanol 98°GL e tempo. ....	74
<b>Figura 30</b> - Transesterificação etílica: projeção do rendimento mássico em função do etanol 98°GL e tempo. ....	75
<b>Figura 31</b> - Hidroesterificação metílica - diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis de estudo e suas interações. ....	78
<b>Figura 32</b> - Hidroesterificação metílica - valores preditos pelo modelo versus valores observados em experimentos. ....	79
<b>Figura 33</b> - Hidroesterificação metílica - Valores normais esperados em confronto com os resíduos experimentais.....	80
<b>Figura 34</b> - Hidroesterificação metílica - resíduos dos valores preditos. ....	80
<b>Figura 35</b> - Hidroesterificação metílica - resíduos dos valores observados.....	81
<b>Figura 36</b> - Hidroesterificação metílica - Superfície de resposta do rendimento mássico (%) em função das variáveis metanol e tempo reacional. ....	81
<b>Figura 37</b> - Hidroesterificação metílica - Projeção do rendimento mássico em função do metanol e tempo.....	82

<b>Figura 38</b> - Hidroesterificação etílica - diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis de estudo e suas interações. ....	86
<b>Figura 39</b> - Hidroesterificação etílica - valores preditos pelo modelo versus Valores Observados em experimentos.....	86
<b>Figura 40</b> - Hidroesterificação etílica - valores normais esperados em confronto com os resíduos experimentais.....	87
<b>Figura 41</b> - Hidroesterificação etílica: resíduos dos valores preditos.....	88
<b>Figura 42</b> - Hidroesterificação etílica: resíduos dos valores observados. ....	88
<b>Figura 43</b> - Hidroesterificação etílica - superfície de resposta do rendimento mássico (%) em função das variáveis metanol e tempo reacional. ....	89
<b>Figura 44</b> - Hidroesterificação etílica - projeção do rendimento mássico em função do metanol e tempo.....	90

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Percentual de adição volumétrica de biodiesel ao diesel de petróleo segundo legislação ANP, Lei nº 13,623/2016. ....	25
<b>Tabela 2</b> - Principais características do biodiesel especificadas pela ANP. ....	33
<b>Tabela 3</b> - Valores de trabalho para as variáveis abordadas em estudo planejado para a rota de transesterificação metílica.....	36
<b>Tabela 4</b> - Matriz experimental completa de DCCR para a transesterificação metílica. ....	37
<b>Tabela 5</b> - Valores de trabalho para as variáveis abordadas em estudo planejado para a rota de transesterificação etílica.....	39
<b>Tabela 6</b> - Matriz experimental completa de DCCR para a transesterificação etílica. ....	39
<b>Tabela 7</b> - Valores de trabalho para as variáveis em estudo na hidroesterificação metílica.....	40
<b>Tabela 8</b> - Matriz experimental completa de DCCR para a hidroesterificação metílica. ....	40
<b>Tabela 9</b> - Valores de trabalho para as variáveis abordadas em estudo planejado para a rota de hidroesterificação etílica.....	41
<b>Tabela 10</b> - Matriz experimental completa de DCCR para a hidroesterificação etílica. ....	41
<b>Tabela 11</b> - Valores de massa específica, ponto de entupimento de filtro a frio, índices de acidez e iodo para as amostras da transesterificação metílica. ....	49
<b>Tabela 12</b> - Valores de massa específica, ponto de entupimento de filtro a frio, índices de acidez e iodo para as amostras da transesterificação etílica. ....	51
<b>Tabela 13</b> - Valores de massa específica, ponto de entupimento de filtro a frio, índices de acidez e iodo para as amostras da hidroesterificação metílica. ....	52
<b>Tabela 14</b> - Valores de massa específica, ponto de entupimento de filtro a frio, índices de acidez e iodo para as amostras da hidroesterificação etílica. ....	54
<b>Tabela 15</b> - Variáveis de controle, independentes, e variável de resposta, dependente, para transesterificação metílica.....	55
<b>Tabela 16</b> - Valores de efeito, distribuição t-Student (95%), análise normal de variância e coeficientes do modelo matemático para a transesterificação metílica...56	56

<b>Tabela 17</b> - Valores de máximo rendimento para o intervalo das variáveis em estudo. .....	65
<b>Tabela 18</b> - Variáveis de controle (codificadas) e variável de resposta, rendimento mássico para a transesterificação etílica.....	65
<b>Tabela 19</b> - Valores de efeito, distribuição t-Student (95%), análise normal de variância e coeficientes do modelo matemático para a transesterificação etílica. ....	67
<b>Tabela 20</b> - Valores de máximo rendimento para o intervalo de variáveis estudado. .....	75
<b>Tabela 21</b> - Variáveis de controle (codificadas) e variável de resposta, rendimento mássico para a hidroesterificação metílica.....	76
<b>Tabela 22</b> - Valores de efeito, distribuição t-Student (95%), análise normal de variância e coeficientes do modelo matemático para a hidroesterificação metílica...77	77
<b>Tabela 23</b> - Valores de máximo rendimento para o intervalo de variáveis estudado. .....	83
<b>Tabela 24</b> - Variáveis de controle (codificadas) e variável de resposta, rendimento mássico para a hidroesterificação etílica.....	83
<b>Tabela 25</b> - Valores de efeito, distribuição t-Student (95%), análise normal de variância e coeficientes do modelo matemático para a hidroesterificação etílica. ....	84
<b>Tabela 26</b> - Valores de máximo rendimento para o intervalo de variáveis estudado. .....	90
<b>Tabela 27</b> - Valores de máximos fatores e rendimento equivalente das rotas de processo otimizadas.....	91
<b>Tabela 28</b> - Teor de ésteres metílicos obtidos a partir dos triglicerídeos contidos no óleo residual de fritura por transesterificação.....	91
<b>Tabela 29</b> - Teor de ésteres etílicos obtidos a partir dos triglicerídeos contidos no óleo residual de fritura por transesterificação.....	93
<b>Tabela 30</b> - Teor de ésteres metílicos obtidos a partir dos triglicerídeos contidos no óleo residual de fritura por hidroesterificação.....	94
<b>Tabela 31</b> - Teor de ésteres etílicos obtidos a partir dos triglicerídeos contidos no óleo residual de fritura por hidroesterificação.....	95
<b>Tabela 32</b> - Custo processual por litro de biodiesel gerados pelas rotas otimizadas. .....	97

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IEA – *International Energy Agency*;

OGR's – Óleos e Gorduras Residuais;

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;

BEN – Balanço Energético Nacional;

MME – Ministério das Minas e Energia;

Proálcool – Programa Nacional do Álcool;

Probiodiesel – Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel;

EPE – Empresa de Pesquisa Energética;

DCCR – Delineamento Composto Central Rotacionado;

tep – tonelada equivalente de petróleo;

CEIB – Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel;

GG – Grupo Gestor;

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel;

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética;

QAV – Querosene de Aviação;

DEC - *Diversified Energy Corporation*;

EPA - *Environment Protections Agency*;

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária;

FAEMG – Federação da Agricultura e Pecuária do Estado de Minas Gerais;

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;

NTB – Norma Técnica Brasileira;

## LISTA DE SÍMBOLOS

NaOH – Hidróxido de Sódio;

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido Sulfúrico;

CO<sub>x</sub> – Óxidos de carbono;

NO<sub>x</sub> - Óxidos de nitrogênio;

SO<sub>x</sub>– Óxidos de enxofre;

HCl – Ácido Clorídrico;

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>2. JUSTIFICATIVA</b> .....	19
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	20
3.1. OBJETIVO GERAL .....	20
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>4. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	20
4.1. MATRIZ ENERGÉTICA MUNDIAL.....	20
4.2. SETORES BRASILEIROS DE MAIOR CONSUMO ENEGÉTICO .....	23
4.3. BIOCOMBUSTÍVEIS .....	24
<b>4.3.1. Etanol</b> .....	24
<b>4.3.2. Biodiesel</b> .....	24
4.4. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO BODIESEL .....	27
<b>4.4.1. Transesterificação</b> .....	24
<b>4.4.2. Hidroesterificação</b> .....	24
<b>4.4.3. Pirólise ou craqueamento</b> .....	30
<b>4.4.4. Produções em biocatálises</b> .....	32
4.5. NORMAS E REGULAMENTAÇÕES DO BODIESEL NO BRASIL.....	33
4.6. OTIMIZAÇÃO ESTATÍTICA E DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONADO.....	34
4.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA - MÉTODO SUPERFÍCIE DE RESPOSTAS .....	35
<b>5. METODOLOGIA</b> .....	36
5.1. DETERMINAÇÃO DA MATRIZ DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA AS ROTAS DE TRABALHO .....	36
5.2. DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONADO PARA A TRANESTERIFICAÇÃO METÍLICA .....	36
5.3. DELIEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONADO PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA.....	38
5.4. DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONADO PARA A HIDROESTERIFICAÇÃO METÍLICA.....	40
5.5. DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONADO PARA A HIDROESTERIFICAÇÃO ETÍLICA .....	41
5.6. PREPARO GERAL DA MATÉRIA PRIMA .....	42
5.7. MATERIAIS E MÉTODOS PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA .	43

5.8.	MATERIAIS E MÉTODOS PARA A HIDROESTERIFICAÇÃO ÁCIDA .....	43
5.9.	LAVAGEM DO BIODIESEL OBTIDO .....	44
5.10.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS .....	44
5.10.1.	<b>Determinação da massa específica .....</b>	<b>44</b>
5.10.2.	<b>Viscosidade cinemática .....</b>	<b>45</b>
5.10.3.	<b>Ponto de entupimento de filtro a frio .....</b>	<b>46</b>
5.10.4.	<b>Índice de acidez .....</b>	<b>46</b>
5.10.5.	<b>Índice de iodo .....</b>	<b>47</b>
5.10.6.	<b>Cromatografia Gasosa .....</b>	<b>48</b>
6.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>49</b>
6.1.	CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS .....	49
6.1.1.	<b>Caracterização do biodiesel obtido por transesterificação metílica ...</b>	<b>49</b>
6.1.2.	<b>Caracterização do biodiesel obtido por transesterificação etílica.....</b>	<b>51</b>
6.1.3.	<b>Caracterização do biodiesel obtido por hidroesterificação metílica ...</b>	<b>52</b>
6.1.4.	<b>Caracterização do biodiesel obtido por hidroesterificação etílica .....</b>	<b>54</b>
6.2.	OTIMIZAÇÃO ESTATÍSTICA DAS ROTAS DE PROCESSO .....	55
6.2.1.	<b>Análise estatística da transesterificação metílica .....</b>	<b>55</b>
6.2.2.	<b>Análise estatística da transesterificação etílica .....</b>	<b>65</b>
6.2.3.	<b>Análise estatística da hidroesterificação metílica.....</b>	<b>76</b>
6.2.4.	<b>Análise estatística da hidroesterificação etílica .....</b>	<b>83</b>
6.3.	CROMATOGRAFIA GASOSA .....	96
6.3.1.	<b>Cromatografia da Transesterificação Metílica .....</b>	<b>91</b>
6.3.2.	<b>Cromatografia da Transesterificação Etílica.....</b>	<b>93</b>
6.3.3.	<b>Cromatografia da Hidroesterificação Metílica .....</b>	<b>94</b>
6.3.4.	<b>Cromatografia da Hidroesterificação Etílica .....</b>	<b>95</b>
6.4.	CÁLCULO DOS CUSTOS DE PRODUÇÃO .....	96
7.	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>99</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>101</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Crises energéticas envolvendo geopolítica, instabilidade da oferta de combustíveis fósseis, impactos ambientais da sua queima e a preocupação temporal do esgotamento das fontes energéticas de longa renovação levaram nas últimas décadas a um crescente aumento nas pesquisas relacionadas às fontes de energia renováveis (HILL et al., 2006).

Dentre as alternativas, os biocombustíveis ganharam destaque mundial nas pesquisas em razão da quantidade de matérias-primas dos quais podem ser provenientes, citando o etanol da cana-de-açúcar, milho e beterraba, o metanol de tratamento secundários da madeira e biomassas em geral, ou mesmo o biodiesel de oleaginosas, resíduos lipídicos, algas e cianobactérias (MATA et al., 2010).

Diferente dos combustíveis fósseis, como petróleo e carvão mineral, em relação às consequências ambientais negativas, os biocombustíveis devem fornecer um ganho líquido de energia ponderando benefícios ambientais, bem como, manter sua competitividade econômica ao seu correspondente fóssil (FORTENBERY, 2005).

Dos biocombustíveis de maior expressão na matriz energética mundial, o biodiesel ocupa lugar de destaque, podendo ter sua origem em matérias-primas virgens como óleos e gorduras, vegetais ou animais, pela produção direta por meio de microalgas e cianobactérias, ou ainda de escórias, como óleos e gorduras residuais (OGR's) advindos de processos de frituras e descartes (TIFFANY e EIDMAN, 2005).

Quimicamente o biodiesel é definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de fontes lipídicas como óleos e gorduras (MEHER et al., 2006). Suas principais formas de produção são por transesterificação, hidroesterificação, esterificação, craqueamento ou pirólise onde os triglicerídeos sofrem conversões aos ésteres de ácido graxo (GERPEN, 2005).

O biodiesel de primeira geração, oriundo de matérias-primas virgens, como as oleaginosas – soja, milho, girassol, amendoim - encontra limitação frente ao consumo dessa matéria-prima em relação ao mercado alimentício, o que mitiga o interesse no produto em detrimento da produção alimentícia (TALEBIAN-KIAKALAIEH et al., 2013).

Essa preocupação com a matéria-prima virgem fez aumentar o interesse em se desenvolver biocombustíveis de segunda geração, estes obtidos de fontes não alimentares, como os óleos e gorduras residuais (OGR's), e demais biomassas de descarte, que oferecem maiores oportunidades ao longo prazo para produção em larga escala (MATA et al., 2010).

Os OGR's representam um problema ainda recorrente em relação ao seu descarte incorreto, principalmente nos cursos d'água ou mesmo nas redes de esgotos domésticos (TOLMASQUIM, 2007). A grande quantidade de óleo de fritura produzido no mundo gera um enorme problema na disposição final do resíduo (FELIZARDO, 2006). Nos tratamentos de esgotos domésticos, a presença dos óleos residuais encarece em até 45% os custos de tratamento, e quando nos corpos hídricos, um litro dos OGR's pode contaminar um milhão de litros de água (BORTOLUZZI, 2011).

Das metodologias já estabelecidas para a produção de biodiesel, as principais dificuldades se referem à matéria-prima, o que representa até 48% dos custos de produção, elevando o preço do produto final (GERPEN, 2005) e dos processos de separação e lavagem do produto final, que também encarecem o processo de produção, retirando o interesse econômico pelo biodiesel (MATA et al., 2010).

## **2. JUSTIFICATIVA**

O aumento sobre a demanda de energia em virtude do crescimento populacional e industrial levou ao questionamento sobre o consumo das fontes fósseis, como petróleo e carvão mineral, bem como, os impactos ambientais provenientes de sua queima. O uso de matérias-primas de baixo custo ou mesmo resíduos tem se mostrado uma boa alternativa para obtenção do biodiesel, diminuindo os custos de produção e aumentando a vantagem econômica quando comparado ao combustível oriundo dos óleos refinados.

Aliados aos fatores ambientais que levaria à diminuição do lançamento de gases de efeito estufa, a menor dependência das fontes fóssil, e somada com a adequada destinação do óleo residual de fritura torna-se indispensável determinar a zona de máximo rendimento da produção do biodiesel ponderando com o equilíbrio nos custos de produção.

Dessa forma o biodiesel corrobora para o desenvolvimento sustentável futuro do planeta, em termos sociais e ambientais, buscando com o presente estudo elucidar uma proposta de viabilização e difusão da sua utilização em termos de viabilidade econômica e energética.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral deste estudo foi otimizar a produção de biodiesel a partir de óleos residuais de fritura em rotas metílica e etílica por transesterificação alcalina e hidroesterificação ácida.

#### **3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Elaborar o planejamento experimental via composto central rotacionado com técnica para superfícies de respostas para as rotas metílica e etílica por transesterificação alcalina e hidroesterificação ácida.
- Caracterizar o produto obtido segundo as normas estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis ANP;
- Determinar o custo de produção por litro do biodiesel em rotas metílica e etílica por transesterificação e hidroesterificação.

### **4. REVISÃO DA LITERATURA**

#### **4.1. MATRIZ ENERGÉTICA MUNDIAL**

A demanda energética crescente nos países é vista como um fator de desenvolvimento industrial, assim como a diversidade da matriz energética é inerente ao desenvolvimento tecnológico (HUMES, 2007).

Nas discussões sobre a questão energética, aprofundada no cenário mundial de escassez do petróleo e pelas mudanças no clima, ocasionadas pela queima de combustíveis fósseis, surgem pesquisas e estudos técnicos, econômicos, sociais e ambientais em energias alternativas, principalmente aquelas oriundas de biomassa (GOODSTEIN, 2004).

Segundo dados da *International Energy Agency* (IEA) a matriz energética mundial se encontra em 80% de fontes fósseis, sendo 36% do petróleo, 17,1% carvão mineral e 26,9% do gás natural. Os outros 20% se subdividem em nuclear (9,8%), biocombustíveis e resíduos (5,7), hidrelétrica (2,3%) e outros (2,2%).

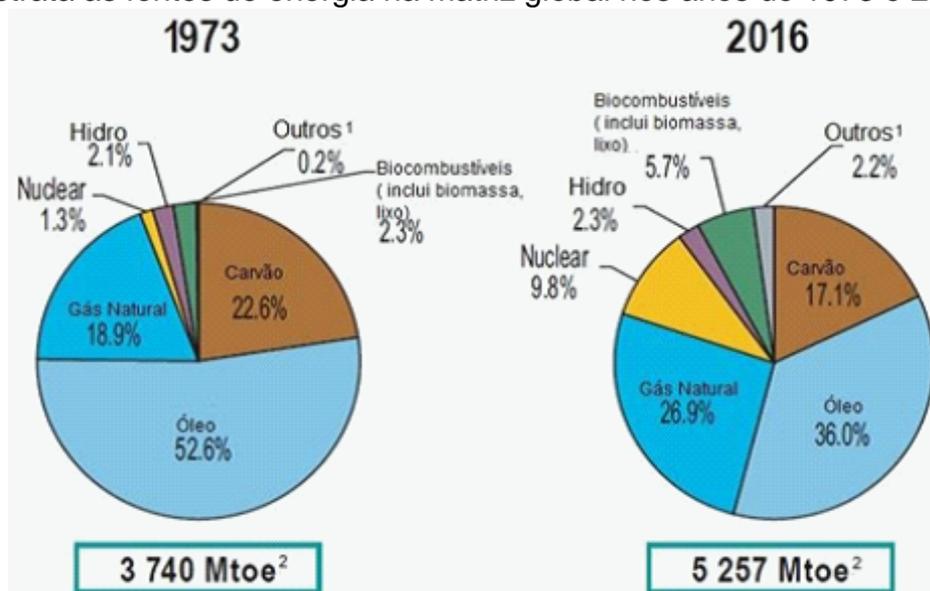
Segundo dados da própria agência, a previsão de consumo para o ano de 2040, apresenta uma diminuição em 6% das fontes fósseis, com aumento da expressão das outras fontes e do gás natural em 7% (IEA, 2017).

As previsões de consumo mundial de fontes fósseis sofrem constantes aumentos, mesmo com a preocupação do seu esgotamento, as descobertas de novos campos de exploração e outras fontes de petróleo, como o pré-sal brasileiro, desaceleram as perspectivas do uso de fontes renováveis (BARROS, 2007).

A questão energética vem gerando apreensão mundial e ganhando mais importância, seja pela questão ambiental, com a necessidade de se reduzir a emissão de gases poluentes, e conseqüentemente o consumo de combustíveis fósseis, ou pela econômica que envolve fatores geopolíticos (PIMENTEL, 2006).

Os avanços nas fontes renováveis de energia já são notáveis, porém, o uso de fontes fósseis ainda se mantém majoritária na matriz energética global conforme ilustra a Figura 1 comparativa entre os anos de 1973 e 2016.

**Figura 1** - Retrata as fontes de energia na matriz global nos anos de 1973 e 2016.



Fonte: IEA, 2018.

Apesar da dependência incoercível pelas fontes primárias de energia, a nova ordem mundial no cenário energético apresenta uma tendência pela autossuficiência

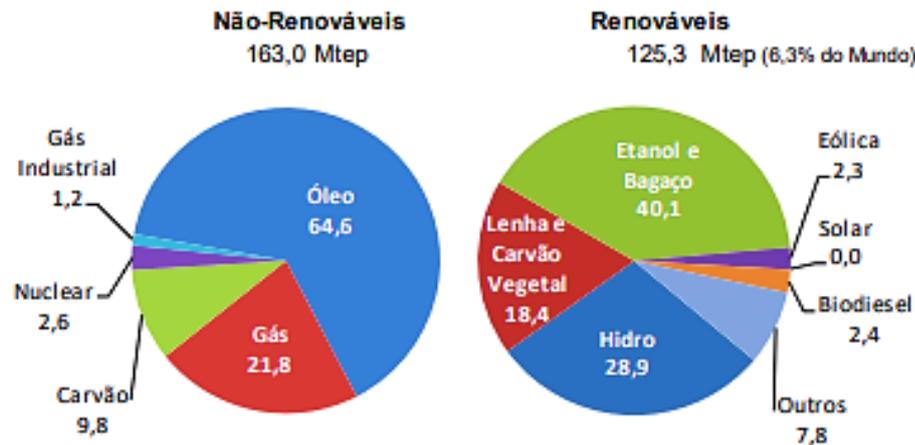
energética, aliada a uma diversificação da matriz, procurando diversas fontes de energia que supram a demanda crescente, caso haja escassez no fornecimento das fontes fósseis (IGNATIOS, 2006).

O Brasil, na contramão da linha mundial, vem a cada ano implementando fontes renováveis de energia em sua matriz, iniciando com o programa Proálcool em 1975, depois com o Probiodiesel em 2000 além dos constantes investimentos na geração elétrica por fontes renováveis, como as hidrelétricas, as usinas eólicas, geotérmicas e de biomassa (HOTZA e DA COSTA, 2008).

A matriz energética, numa definição sucinta, é um levantamento discretizado de toda a oferta e demanda de energia de um país, relatada por fonte de produção e setores de consumo (BEN, 2017). No Brasil, a descrição disponível mais completa que se tem é o Balanço Energético Nacional (BEN), que é elaborado anualmente pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), sendo publicado pelo Ministério de Minas e Energia (MME).

Do mais recente balanço publicado referente ao ano base de 2016, no Brasil, os derivados de petróleo ainda ocupam o topo das fontes de energia mais utilizadas no país, conforme apresentado na Figura 2 (BEN, 2017).

**Figura 2** - Consumo final de fontes de combustível no Brasil, ano base 2016.

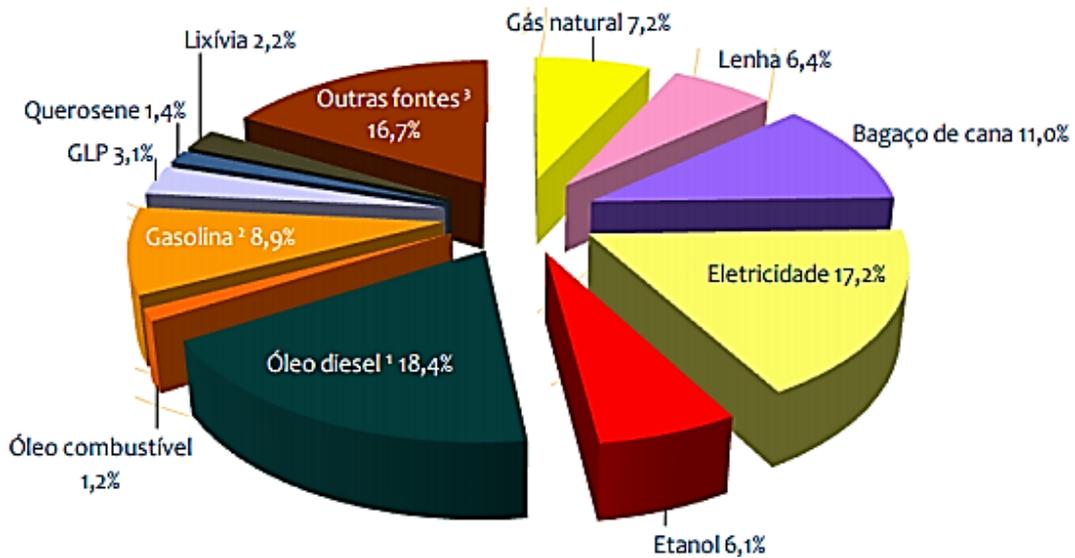


Fonte: BEN, 2017.

O parâmetro que estipula o consumo de fontes energéticas no Brasil é dado pelo boletim anual do balanço energético, na qual se demonstra o total de energia gerada em relação a cada uma das fontes de origem. A Figura 03 ilustra a participação de cada fonte energética para a geração total de energia no cenário brasileiro no ano de 2016 (MME, 2018).

O principal responsável pelo alto consumo dos derivados de petróleo é o setor dos transportes, correspondendo por 78% da demanda. Como o principal método de escoamento de produção no Brasil é o rodoviário, dotado de uma extensa malha de rodovias associado ao escoamento setorizado, o setor de transporte terrestre é o responsável pela elevação do consumo de diesel de petróleo (MME, 2018).

**Figura 3** - Participação das fontes energéticas na matriz energética brasileira do ano de 2016.



Fonte: BEN, 2017.

#### 4.2. SETORES BRASILEIROS DE MAIOR CONSUMO ENERGÉTICO

Pelo balanço de consumo energético apresentando no ano de 2017, tendo como base o ano de 2016, o segmento que mais consumiu energia no Brasil foi o setor industrial, seguido pelo residencial e o de transportes, essa demanda crescente acarreta a necessidade de utilização das termelétricas a carvão e óleo diesel como fonte auxiliar de produção energética, elevando a demanda de carvão no setor energético (EPE – Brasil, 2017).

O setor industrial demandou no ano de 2017, 36,1% da oferta de energia elétrica, onde fontes como a biomassa de cana-de-açúcar aumentou 4,8% e hidroeletricidade 0,1% às demais fontes decaíram como o óleo combustível -8,7%, carvão vegetal -3,5% e carvão mineral -2,8% representando um acréscimo total de 0,3% Mtep (milhões de toneladas equivalentes de petróleo) em demanda energética entre os anos de 2015 e 2016, onde no total das fontes energéticas, as renováveis somaram 57% da utilização no ramo industrial (BEN, 2016).

A demanda energética por parte do setor industrial se relaciona diretamente com a oferta de energia, disponibilidade energética regional e também quanto à fonte da qual esta é proveniente, estando o fornecimento sujeito a mudanças de tarifação de acordo com a região, o que acaba por influenciar na escolha da matriz energética que será utilizada por cada empresa (HARTIKKA et al., 2013).

Já o setor de transportes, responsável por consumir no ano de 2016 31,3% da demanda energética nacional aumentou o consumo de fontes não renováveis em sua matriz de demanda, como a gasolina de petróleo em 17,3%, o diesel em 6,1% ao passo que reduziu o uso de fontes renováveis como o etanol em -7,5% (EPE – Brasil, 2018).

### 4.3. BIOCOMBUSTÍVEIS

Nesse contexto, os biocombustíveis, compostos derivados de biomassa renovável, são utilizados para substituir, parcial ou totalmente, os combustíveis derivados de fontes fósseis, seja em motores a combustão no transporte ou em outro tipo de geração de energia (ANP, 2018).

Os principais biocombustíveis de maior uso no Brasil são o etanol obtido a partir de cana-de-açúcar em processo de fermentação seguido de destilação, e o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis previstas em legislação (MME, 2018).

Atualmente, cerca de 45% da energia elétrica e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil já são renováveis. No restante do mundo, 86% da energia vêm de fontes energéticas não renováveis, como petróleo e carvão mineral. Pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, o Brasil alcançou uma posição de destaque, que muitos países que buscam desenvolver fontes renováveis de energia desejam chegar (ANP, 2018).

#### 4.3.1. Etanol

Etanol ou álcool etílico é uma substância química de fórmula molecular  $C_2H_6O$  produzido principalmente por fermentação de açúcares. No Brasil sua principal fonte é a sacarose oriunda da cana-de-açúcar. Definido como biocombustível é utilizado

em motores de combustão interna com ignição por centelha (ciclo Otto), levado como alternativa a utilização de gasolina (ANP, 2018).

O Brasil é pioneiro na utilização em larga escala de etanol combustível desde o fim da década de 1970. Atualmente, é um dos que mais utilizam o produto e ainda o segundo maior produtor mundial, atrás apenas dos Estados Unidos (ANP, 2016). São duas as formas de utilização do produto como combustível: na forma de etanol anidro, como componente de mistura com a gasolina ou como etanol hidratado 98°GL, comercializado em todo o país como um combustível acabado (MME, 2017).

#### 4.3.2. Biodiesel

O Biodiesel é combustível renovável obtido, em grande parte, a partir do processo químico de transesterificação (DEMIRBAS, 2009). Os primeiros estudos para a criação de uma política para o biodiesel no Brasil iniciaram-se em 2003, com a criação da Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel (CEIB) e do Grupo Gestor (GG) pelo Governo Federal (ANP, 2018).

Em dezembro de 2004, o governo lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), com o objetivo de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira. Com foco na inclusão social e no desenvolvimento regional, o resultado dessa fase foi à definição de um marco legal e regulatório (MME, 2017).

A mistura do biodiesel ao diesel fóssil teve início em 2004, em termo experimental, já entre 2005 e 2007, passou a ser de 2% em volume. A obrigatoriedade veio no artigo 2º da Lei nº 11.097/2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legal e obrigatória de 2% (B2), em todo o território nacional. Com o amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi sucessivamente ampliado pelo CNPE até o atual percentual de 8% (Tabela 1) (ANP, 2018).

**Tabela 1** - Percentual de adição volumétrica de biodiesel ao diesel de petróleo segundo legislação ANP, Lei nº 13,623/2016.

Data	2003	01/08	07/08	07/09	01/10	08/14	11/14	03/17	03/18	03/19
Adição	-	2%	3%	4%	5%	6%	7%	8%	9%	10%

% em volume de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo combustível.

Fonte: ANP, 2018.

Apesar dos motores do ciclo diesel terem recebido inicialmente óleo vegetal como combustível, ficou constatado que a sua aplicação direta é limitada por algumas propriedades físicas como alta viscosidade, baixa volatilidade e seu caráter poli-insaturado, o que implica em alguns problemas nos motores como a combustão incompleta e formação de depósito de resíduos (MATTEI, 2010; DORADO et al., 2004).

O biodiesel além do processo de transesterificação pode ser produzido por processos como o craqueamento dos ésteres, a hidroesterificação, bioprocessos entre outros, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácido graxos (FERRARI & OLIVEIRA, 2005).

O biodiesel encontra-se catalogado na *Environmente Protection Agency* (EPA) – USA como combustível único e como aditivo para demais combustíveis, podendo ser usado puro a 100% (B100), em misturas com o diesel de petróleo, como no caso de 20% em volume (B20), ou numa proporção baixa como aditivo de 1 a 5% em volume, sua utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores do ciclo diesel sem haver a necessidade de nenhuma modificação no motor (FIDELIS, 2006).

O biodiesel como combustível possui algumas características que representam vantagens sobre os combustíveis derivados do petróleo, tais como, sensivelmente livre de enxofre e de compostos aromáticos; alto número de cetano; teor médio de oxigênio; maior ponto de fulgor; menor emissão de partículas, redução de moléculas estufa como  $SO_x$  e  $CO_x$ ; caráter não tóxico e biodegradável, além de ser proveniente de fontes renováveis (PETERSON et al., 2002; HAAS et al., 2001).

Nas principais fontes de triacilgliceróis para a obtenção de biodiesel estão os óleos vegetais, as gorduras animais e os óleos residuais advindos de processos de frituras de alimentos (ALANDER, 2007). Naturalmente os triacilgliceróis estão entre os principais componentes, mas também se faz presente substâncias como água, ácidos graxos livres, impurezas de reações hidrolíticas e oxidativas além de particulados grosseiros (HILDEBRAND, 1984).

Por volta de 1977, o pesquisador brasileiro Expedito Parente submeteu para patente o primeiro processo industrial para a produção de biodiesel (KNOTHE et al., 2006). O processo foi então classificado como biodiesel pelas normas internacionais, apresentando uma "identidade" e qualidade padronizada. Nenhum outro

biocombustível proposto tem sido aceito para a indústria automobilística (TYSON & MCCORMICK, 2006).

Algumas características como clima, a geografia, a economia e tecnologia especificam a fonte de óleo vegetal de maior interesse para uso em produção de biocombustíveis. Dessas matérias-primas incluem-se os óleos de palma, soja, algodão, mamona e amendoim além dos óleos de menor produção como o de babaçu e linhaça (KNOTHE, 2002; FERRARI et al., 2005).

Os óleos vegetais mais comuns, cuja matéria prima é abundante no Brasil, são soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma. A soja dispõe de uma oferta de 78% em rendimento mássico para a produção de óleo, pois quase 76% da produção de óleo no Brasil provêm dessa leguminosa (GIOIELLI & SILVA, 2006). A produção mundial de soja na safra 2014/2015 foi de 333,3 milhões de toneladas, com a participação brasileira nessa mesma safra com 89,65 milhões de toneladas do grão (EMBRAPA, 2018; FAEMG, 2016).

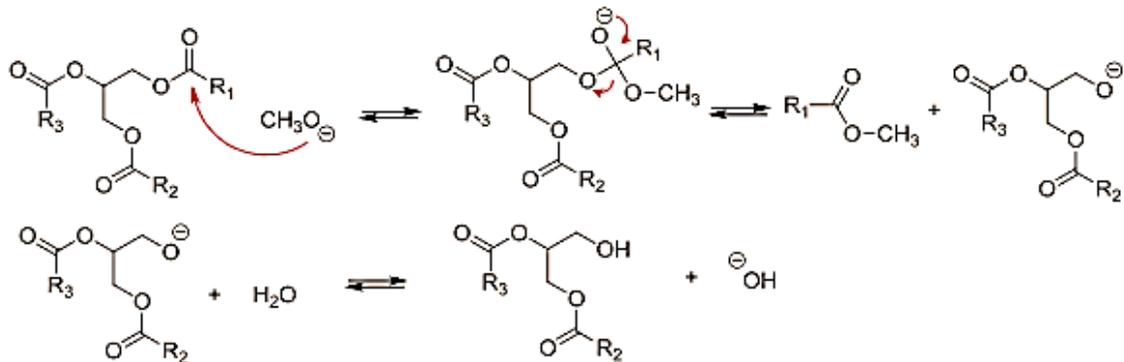
#### 4.4. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL

##### 4.4.1. Transesterificação

A transesterificação é o nome dado para uma importante classe de reações químicas orgânicas onde se tem um éster sendo transformado em outro através da troca do radical alquil por um alcoxila (VOLLHARDT, 2004; SCHUCHARDT, 1998). A reação é dada como reversível e se procede com a mistura dos reagentes, ésteres e álcool na presença de um catalisador (ácido ou base), o que acelera consideravelmente esta conversão, contribuindo para o maior equilíbrio e maiores rendimentos (MEHER, 2004; GERIS et al., 2007).

Esta é a principal rota de produção de biodiesel (NARASIMHARAO et al., 2007). Neste processo, um mol de triacilglicerol reage com três mols de álcool de cadeia curta, usualmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático (CHISTI, 2008). A Figura 4 apresenta o mecanismo para a reação de transesterificação alcalina.

**Figura 4** – Mecanismo da reação de transesterificação alcalina.



Fonte: Ramos, 2011.

Para a reação tem-se a utilização de um álcool de cadeia curta para maior efetividade do ataque nucleofílico do alcóxido, formado pelo catalisador, ao triglicerídeo. Os catalisadores mais utilizados são o hidróxido de sódio (NaOH), ou hidróxido de potássio (KOH), podendo ser adicionados ao meio ou então produzidos *ex situ* na reação (VOLLHARDT, 2004; FUKUDA et al., 2001).

Álcoois de cadeias curtas são especificados para que o ataque do grupamento hidroxila ao radical da molécula não sofra maiores impedimentos históricos quanto à distribuição de cargas na nuvem eletrônica envolta à molécula pela presença de maior número de radicais alquís. Outro fator que se leva ao uso de álcoois de cadeias curtas se deve ao fato deles permitirem a separação mais fácil dos produtos reacionais da transesterificação, o biodiesel e o glicerol (LEUNG et al., 2010; KUSDIANA & SAKA, 2001).

Ao se utilizar o etanol em substituição do metanol nessa reação, o processo se torna uma vantagem no contexto nacional em virtude da ampla oferta do etanol oriundo da cana-de-açúcar. Dessa forma a produção fica independente de fontes fósseis de combustíveis haja vista que o metanol tem por origem majoritária de produção o óleo cru de petróleo (FERRAI et al., 2005).

A alcoólise em meio alcalino é muito sensível à presença de ácidos graxos livres, pois estes reagem com a base de Lewis utilizada como catalisador, levando a formação de sabões (sais orgânicos) que inibem a reação ou diminuem o rendimento do processo de transesterificação (LEUNG et al., 2010; NOUREDDINI & MEDIKONDURU, 1997).

A transesterificação também pode ocorrer em meio ácido, sendo os ácidos de Brønsted os mais utilizados na catálise, ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e os ácidos sulfônicos (SUAREZ et al., 2007). Uma vantagem quanto ao

uso de ácidos em relação aos catalisadores alcalinos é que a quantidade de ácidos graxos livres no meio não é relevante, pois estes podem ser esterificados no mesmo vaso de reação possibilitando o uso de matérias-primas de menor valor agregado ao processo como os óleos e gorduras residuais (LEUNG et al., 2010; CANACKI E GERPEN, 1999).

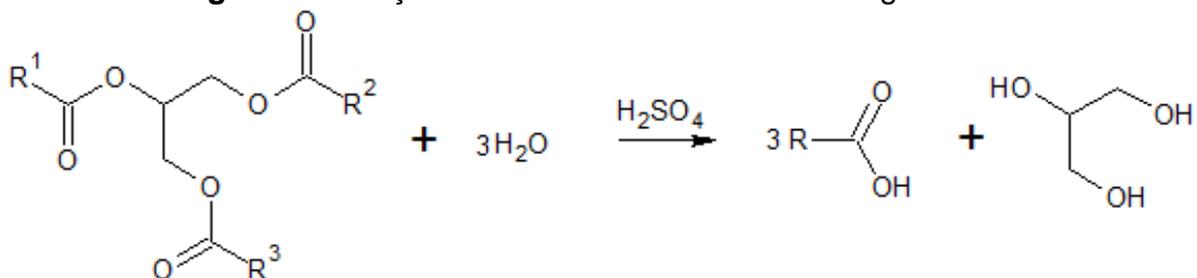
Embora a transesterificação ácida leve a maiores rendimentos mássicos ela requer condições de trabalho mais específicas como altas razões molares entre álcool e triglicerídeos, necessidade de temperaturas processuais próximas as de ebulição dos álcoois e processos mais robustos de separação do biodiesel e glicerina. A cinética reacional também não é favorecida, havendo necessidade de períodos maiores para o processamento da conversão no equilíbrio químico da reação (DABDOUB et al., 2009; RAMOS et al., 2011).

#### 4.4.2. Hidroesterificação

Devido especificidades da reação de transesterificação, como a elevada umidade e a acidez da matéria-prima, bem como a necessidade de sua alta qualidade para o bom rendimento na reação, associado à competição pela matéria-prima com as fontes de alimentos, o processo de hidroesterificação tem sido estudado (LEUNG, 2010).

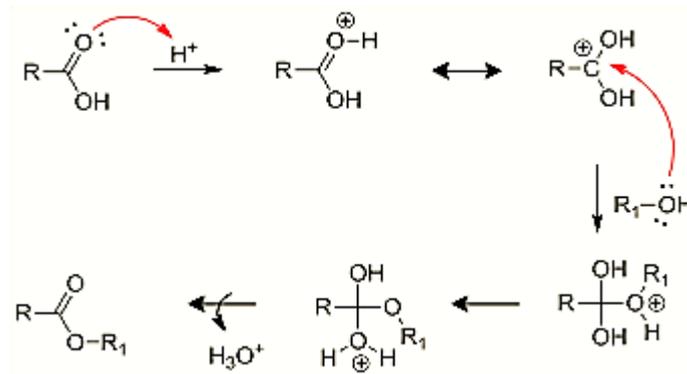
A hidrólise, Figura 5, é uma reação química de quebra das moléculas de triglicerídeos na presença de água obtendo-se glicerina e ácidos graxos. Os ácidos graxos hidrolisados serão posteriormente esterificados (Figura 6), sendo o teor de umidade da matéria-prima o principal fator responsável por hidrolisar o meio (FERRARI et al., 2005).

**Figura 5** - Reação de hidrólise da molécula de triglicerídeo.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**Figura 6** – Mecanismo de reação de esterificação de ácido graxo com álcool.



Fonte: Ramos, 2011.

A adição de ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ , catalisa a reação de esterificação elevando a acidez do meio obtendo-se glicerina com grau de pureza mais elevado do que aquela obtida pelo processo de transesterificação (MOTA et al., 2009) Um importante fato é que matérias-primas de grau alimentício – baixos níveis de acidez e oxidação - geram gliceras mais limpas, já no processo de transesterificação a glicerina apresenta significativo teor de sais, álcoois e demais impurezas que requerem processos de lavagem e purificação para sua retirada (LAPUERTA et al., 2012).

O processo de esterificação de ácidos graxos é usado na produção do biodiesel quando se utilizam matérias-primas com elevada acidez. Esta reação, também denominada pré-tratamento, é seguida pela etapa de transesterificação ou esterificação (LIMA, 2007). Quando se comparam as etapas de transesterificação ácida com o processo de hidroesterificação, pode-se verificar que esta é bem mais rápida e com maiores rendimentos quando se utiliza matérias-primas mais complexas como os óleos residuais de fritura (PINHEIRO et al., 2009; MA & HANNA, 1999).

#### 4.4.3. Pirólise ou craqueamento

A produção de biodiesel também pode ser realizada por diversos processos térmicos, tais como a pirólise, o craqueamento, o hidrocraqueamento (processo H-Bio) e o eletrocraqueamento (OLIVEIRA et al., 2009). Dos processos citados, consideradas as características do material utilizado, o produto apresenta propriedades químicas e físicas próximas a dos combustíveis fósseis (LOBO et al., 2009).

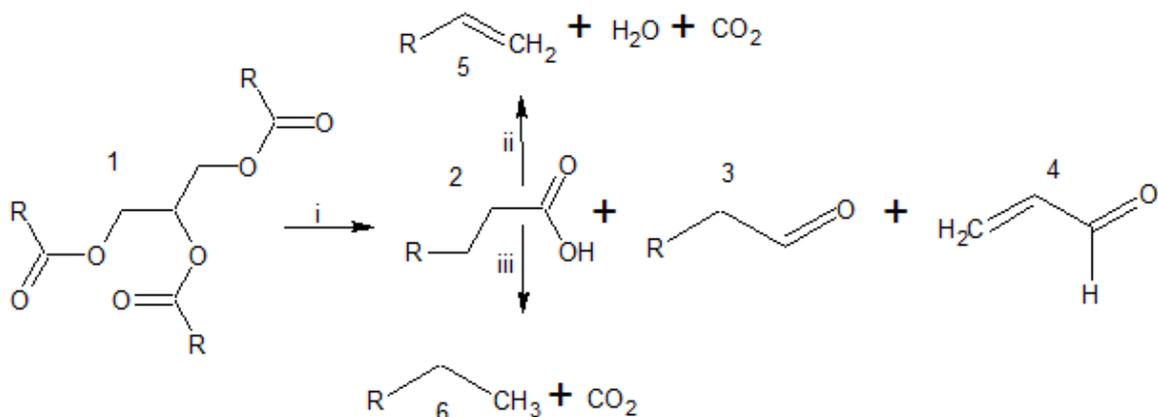
A pirólise ou craqueamento é um processo em que as moléculas de óleos ou gorduras são quebradas em temperaturas superiores a 350°C, na presença ou não de catalisador (POUSA et al. 2007).

Quando o craqueamento ocorre na presença de hidrogênio, tem-se a geração de H-Bio, ou denominado biodiesel hidrogenado, processo que apresenta como vantagem a eliminação total de moléculas oxigenadas, diminuindo assim sua capacidade oxidante, reduzindo os problemas que potencializam a corrosão das peças componentes dos motores (GHEST et al., 2012; NETO et al., 2000).

A pirólise de biomassa pode ser usada para produzir uma combinação de gases, biocarvão (biochar) e bio-óleo, cada qual com seu potencial econômico para a produção de energia (YODER et al., 2011). Entre os outros usos da pirólise, é adequado citar a preparação de catalisadores heterogêneos de transesterificação para uso na produção de biodiesel, principalmente da formação de catalisadores heterogêneos para serem aplicados nas reações (LEHMANN & JOSEPH, 2009).

Como ilustrado na Figura 7, ocorre a quebra das moléculas de triglicerídeos levando a formação de uma mistura de hidrocarbonetos e moléculas oxigenadas, como alcenos, alcanos e cetonas, em que a insaturação da cadeia e seu tamanho estão relacionados com a estrutura original do triglicerídeo (RAMOS et al., 2011).

**Figura 7** - Pirólise de triglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais. Note que as equações não estão balanceadas e que os grupos R podem ser diferentes.



Fonte: Adaptado, Ramos, 2011.

#### 4.4.4. Produção em biocatálises

Nos processos gerados por organismos, os chamados biocatalisadores comumente utilizados são as lipases, enzimas que tem por função biológica catalisar gorduras e óleos, gerando ácidos graxos livres, diglicerídeos e monoglicerídeos. No entanto, dependendo das condições, estas enzimas também podem atuar como catalisadores de reações de acidólise, aminólise, alcoólise (transesterificação), esterificação e interesterificação (RAMOS et al., 2011).

Ao atuarem como biocatalisadores, algumas vantagens podem ser apontadas, com a especificidade, a regiosseletividade e a enantioseletividade, que levam a menores variações de subprodutos, baixando o custo no tratamento dos resíduos e lavagem dos produtos, bem como condições moderadas de processo podem ser realizadas (SUAREZ et al., 2009).

As lipases têm seu estudo empregado nas reações químicas em virtude do seu potencial de catalisar essas reações, o que tem aumentando sua aplicação na última década, podendo ser utilizadas em uma variedade de segmentos biotecnológicos, como na indústria de alimentos, de detergentes, químicos em geral, fármacos (síntese de naxopreno e ibuprofeno), agroquímica (inseticidas e pesticidas) e oleoquímica (hidrólise de óleos e gorduras, síntese de biosurfactantes) (CASTRO et al., 2004; RAMOS et al., 2011).

O processo de produção comercial de biodiesel se dá principalmente pela rota de transesterificação, uma rota química, mas a rota enzimática tem despertado grande interesse na comunidade científica (OLIVEIRA et al., 2007).

Um aspecto comum a estes processos é a busca pela otimização das condições de reação, de modo a lhes conferir características que os tornem viáveis e disponíveis para aplicações industriais. Entretanto, dentre algumas desvantagens, estão as essencialmente econômicas e o rendimento (CASTRO et al., 2004). O processo enzimático, uma vez otimizado, poderá apresentar vantagens muito interessantes em relação ao processo químico (RAMOS et al., 2011).

Os aspectos comuns desses estudos consistem em otimizar as condições de reação (solvente, temperatura, pH, tipo de micro-organismo que gera a enzima, etc.) em ordem satisfatória de características que estabeleçam uma aplicação industrial (NARASIMHARAO et al., 2007).

O principal gargalo na produção de biodiesel por rota enzimática, bem como com catálise ácida na hidroesterificação são os longos tempos reacionais do ponto de vista da produção industrial ou de ciclos contínuos de produção, somados aos custos das variáveis de controle do processo, como aquecimento, agitação, imobilização dos catalisadores entre outros (CORDEIRO et al., 2011).

#### 4.5. NORMAS E REGULAMENTAÇÕES DO BIODIESEL NO BRASIL

Cabe à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) autarquia do Governo Federal regulamentar a produção, comércio e utilização do biodiesel produzido em território nacional, detendo para tal o monopólio público-privado (ANP, 2017).

Além de promover a regulamentação, com pela Lei nº 11.097 de 13/01/2005 o qual dispunha a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, ou mesmo pela Lei nº 13.033 de 24/09/2014 que determinou a adição compulsória de alíquotas de biodiesel ao diesel de petróleo, a ANP também promove estudos técnico-científicos para melhoria das fontes e produção e biocombustíveis (MME, 2017).

A qualidade do biodiesel produzido segue pela caracterização físico-química do produto obtido, como massa específica, viscosidade cinemática, ponto de entupimento de filtro a frio, índice de acidez, índice de peróxido e iodo entre outros (MONTEIRO, 2013).

Detentora do comércio nacional de biodiesel, a ANP regulamenta por norma a qualidade e especificações técnicas do biodiesel para que esteja apta ao uso. Na Tabela 2 se verificam as normas e limites da qualidade do biodiesel adotados pela ANP (Resolução nº 51, 2015).

**Tabela 2** - Principais características do biodiesel especificadas pela ANP.

Característica	Unidade	Limite	Método	
			ABNT/NBR	ASTM D
<b>Massa Específica. a 20°C</b>	Kg.m <sup>-3</sup>	850-900	7148 e 14065	1298 e 4052
<b>Viscosidade Cinemática a 40°C</b>	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	3,00-6,00	10441	445

**Tabela 2 - Principais características do biodiesel especificadas pela ANP.**  
(continuação)

<b>Característica</b>	<b>Unidade</b>	<b>Limite</b>	<b>Método</b>	
<b>Estabilidade a Oxidação 110°C - mín.</b>	h	8	-	15751
<b>Teor de Éster – mín.</b>	% massa	96,50	-	14103
<b>Teor de Água, máx.</b>	mg.Kg <sup>-1</sup>	200,0 (3)	-	6304
<b>Contaminação, Total máx.</b>	mg.Kg <sup>1</sup>	24	15995	-
<b>Ponto de Fulgor, mín.</b>	°C	100,0	14598	93
<b>Teor de Éster, mín.</b>	% massa	96,5	15764	-
<b>Índice de Iodo</b>	g /100g	Anotar	-	-
<b>Glicerol Livre, máx.</b>	% massa	0,02	15771	6584
<b>Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, máx.</b>	°C	(9)	14747	6371
<b>Índice de Acidez, máx.</b>	mg KOH/g	0,50	14448	664
<b>Número de Cetano</b>	-	Anotar	-	613
<b>Sódio + Potássio, máx.</b>	mg/Kg	5	15554	-
<b>Monoacilglicerol, máx.</b>	%massa	0,70	15342	6584
<b>Diacilglicerol, máx.</b>	%massa	0,20	15342	6584

Fonte: Resolução n° 51/2015 – ANP, 2018.

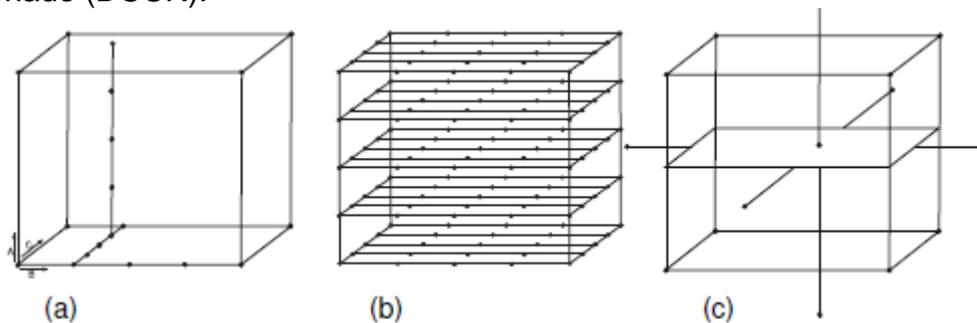
#### 4.6. OTIMIZAÇÃO ESTATÍSTICA E DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONADO

O Delineamento de Experimentos (DE) é uma técnica estatística conduzida para condução de experimentações, testes que serão planejados, adotando-se variáveis que são chamadas de fatores (controlados). Essas variáveis são delimitadas em um intervalo de valores, com a variável e resposta dependente destes fatores, se avaliam as interferências e interações (RODRIGUES & IEMMA, 2005).

A análise da resposta obtida permite otimizar o processo, de forma que os pontos de máximo ou de mínimos da superfície de resposta representam maior e menor rendimento respectivamente, evidenciando a influências das variáveis de controle (MOURA, 2008).

A forma de propor o planejamento dos experimentos é relativa ao número de fatores que se deseja estudar e controlar, para duas e três variáveis, as possibilidades de estudo são: Análise Univariada; Matriz de Combinações Completas e o Delineamento Composto Central Rotacionado (DCCR), conforme apresentado na Figura 8 (HAALAND, 1993).

**Figura 8** - Matrizes de Planejamentos Experimentais: (a) Análise Univariada; (b) Matriz de Combinações Completas; (c) Delineamento Composto Central Rotacionado (DCCR).



Fonte: Haaland, 1993.

A orientação para o DCCR é mais completa e usual para um arranjo experimental, usando um número menor de experimentos e explorando de forma contínua todo o espaço experimental previamente definido. Nesse modelo podem-se calcular erros experimentais, elaborar modelos matemáticos para o experimento e analisar os dados por meio das Superfícies de Respostas (RODRIGUES & IEMMA, 2005; TESSER et al., 2010).

#### 4.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA - MÉTODO SUPERFÍCIE DE RESPOSTAS

As Superfícies de Respostas são gráficos ternários que partem do DCCR. A primeira etapa do estudo é a modelagem, feita pelo planejamento fatorial dos experimentos. Posteriormente é possível que se plote a superfície da resposta estudada em duas variáveis de controle, percorrendo-a e localizando as regiões de interesse, sejam elas de máximo ou de mínimo (BARROS NETO et al., 1995).

Essas superfícies de respostas são coloridas de modo que as regiões de variação, crescentes ou decrescentes se mostrem em realce nas imagens obtidas, determinando assim as regiões de máximo ou de mínimo referentes à variável de resposta em razão de duas outras variáveis estudadas (BONA & BORSATO, 2002).

## 5. METODOLOGIA

Para a otimização do rendimento da produção de biodiesel pelas rotas de transesterificação e hidroesterificação metílicas e etílicas, o primeiro passo foi o levantamento e determinação das variáveis de processo que seriam trabalhadas, bem como a escolha dos valores no intervalo das variáveis que seriam abordadas.

### 5.1. DETERMINAÇÃO DA MATRIZ DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA AS ROTAS DE TRABALHO

Para as rotas abordadas, determinou-se através de levantamento da literatura como em trabalhos de Kusdiana & Saka (2001); (2004), Pinheiro et al. (2009) os fatores e intervalo de grandeza das variáveis que seriam estudadas para a rota de transesterificação: Catalisador ( $X_1$ ); Álcool ( $X_2$ ); e Tempo ( $X_3$ ). Já para a rota hidroesterificação, ficou determinado como variáveis independentes para estudo: Álcool ( $X_1$ ) e Tempo ( $X_2$ ).

Definidas as variáveis de trabalho, seguiu-se com a determinação da matriz de experimentos para cada uma das rotas, definindo-se então um planejamento fatorial, com repetição em triplicata no ponto central para cada uma das matrizes.

### 5.2. DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONADO PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA

Os valores limites, no intervalo de trabalho dos experimentos do delineamento, são mostrados na Tabela 3 e foram direcionados pelos trabalhos de Ferrari et al. (2005) e Neto et al. (2000).

**Tabela 3** - Valores de trabalho para as variáveis abordadas em estudo planejado para a rota de transesterificação metílica.

<b>Variáveis (codificadas)</b>	<b>Valor real (valor codificado)</b>		
<b>Hidróxido de Sódio (<math>X_1</math>)</b>	0,3g (-1)	0,5g (0)	0,7g (+1)
<b>Metanol (<math>X_2</math>)</b>	15g (-1)	20g (0)	25g (+1)
<b>Tempo (<math>X_3</math>)</b>	40min (-1)	50min (0)	60min (+1)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Com as variáveis e limites definidos o planejamento rotacional prevê a adição de 2 pontos adicionais para cada variável estudada, sendo estes os pontos axiais que garantem a rotação do planejamento, sendo assim, definiu-se 6 pontos adicionais, pareados em  $-\alpha$  e  $+\alpha$  (BOX & HUNTER, 1978).

Os valores de cálculo para os pontos  $\alpha$  foram determinados pela Equação 01.

$$\alpha = \left(\frac{Q \cdot G}{4}\right)^{0.25} \quad (\text{Eq. 01})$$

, onde  $Q = [(G + T)^{0,5} - G^{0,5}]^2$ , sendo

$G =$  número de pontos fatoriais ( $G = 2^k$ , se completo);

$T = 2^k +$  número de réplicas no ponto central + número de pontos adicionais;

Para a codificação e decodificação das variáveis de trabalho se utilizou a forma discreta de pareio apresentada da Equação 02.

$$X_n(\text{codificada}) = \frac{X - \bar{x}}{n} \quad (\text{Eq. 02})$$

, onde  $X_n =$  variável codificada;

$X =$  variável decodificada;

$\bar{x} =$  valor médio da variável decodificada;

$n =$  variação entre limite superior e ponto médio.

Na Tabela 4 são mostrados os 18 pontos experimentais definidos, sendo: 8 do planejamento fatorial; 6 pontos  $\alpha$  adicionados e 1 ponto central com 3 repetições.

**Tabela 4 -** Matriz experimental completa de DCCR para a transesterificação metílica.

<b>Valor real (valor codificado) das variáveis</b>			
<b>Experimentos</b>	<b>Hidróxido de Sódio – <math>X_1</math></b>	<b>Metanol – <math>X_2</math></b>	<b>Tempo – <math>X_3</math></b>
<b>1</b>	0,3g (-1)	15g (-1)	40min (-1)
<b>2</b>	0,7g (+1)	15g (-1)	40min (-1)
<b>3</b>	0,3g (-1)	25g (+1)	40min (-1)
<b>4</b>	0,7g (+1)	25g (+1)	40min (-1)
<b>5</b>	0,3g (-1)	15g (-1)	60min (+1)
<b>6</b>	0,7g (+1)	15g (-1)	60min (+1)

**Tabela 4** - Matriz experimental completa de DCCR para a transesterificação metílica.

(continuação)

<b>Valor real (valor codificado) das variáveis</b>			
<b>Experimentos</b>	<b>Hidróxido de Sódio – <math>X_1</math></b>	<b>Metanol – <math>X_2</math></b>	<b>Tempo – <math>X_3</math></b>
<b>7</b>	0,3g (-1)	25g (+1)	60min (+1)
<b>8</b>	0,7g (+1)	25g (+1)	60min (+1)
<b>9</b>	0,5g (0)	20g (0)	50min (0)
<b>10</b>	0,5g (0)	20g (0)	33,2min (- $\alpha$ )
<b>11</b>	0,5g (0)	20g (0)	66,8min ( $\alpha$ )
<b>12</b>	0,5g (0)	11,60g (- $\alpha$ )	50min (0)
<b>13</b>	0,5g (0)	28,41g ( $\alpha$ )	50min (0)
<b>14</b>	0,16g (- $\alpha$ )	20g (0)	50min (0)
<b>15</b>	0,83g ( $\alpha$ )	20g (0)	50min (0)
<b>16</b>	0,5g (0)	20g (0)	50min (0)
<b>17</b>	0,5g (0)	20g (0)	50min (0)
<b>18</b>	0,5g (0)	20g (0)	50min (0)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

### 5.3. DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONADO PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA

De modo análogo ao realizado para a transesterificação metílica, se realizou para a transesterificação etílica a determinação das variáveis e de seus intervalos de valores. Para a variável álcool, agora utilizado o etanol 98°GL, foi realizada correção do seu valor de modo a compensar o maior impedimento estérico que sofre o radical etóxi no ataque nucleofílico dos triglicerídeos. As demais variáveis, catalisador e tempo, foram mantidas no mesmo intervalo.

Destaca-se que o uso de etanol 98°GL se pauta na tentativa de otimizar a reação, utilizando um reagente bio-renovável, de ampla produção e baixo custo no mercado nacional quando comparado ao metanol, derivado de petróleo fóssil e de maior custo o que acaba por encarecer o preço do biodiesel produzido. A Tabela 5 apresenta as variáveis abordadas, codificadas, e seus intervalos de trabalho adotados para a transesterificação em rota etílica.

**Tabela 5** - Valores de trabalho para as variáveis abordadas em estudo planejado para a rota de transesterificação etílica.

<b>Variáveis (codificadas)</b>	<b>Valor real (valor codificado)</b>		
<b>Hidróxido de Sódio (X<sub>1</sub>)</b>	0,3g (-1)	0,5g (0)	0,7g (+1)
<b>Etanol 98°GL (X<sub>2</sub>)</b>	20g (-1)	30g (0)	40g (+1)
<b>Tempo (X<sub>3</sub>)</b>	40min (-1)	50min (0)	60min (+1)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Determinadas as variáveis de processo e seus limites de trabalho, obteve-se o Delineamento Composto Central Rotacionado com a definição das matrizes de planejamento experimental (Tabela 6).

**Tabela 6** - Matriz experimental completa de DCCR para a transesterificação etílica.

<b>Experimentos</b>	<b>Valor real (valor codificado) das variáveis</b>		
	<b>Hidróxido de Sódio – X<sub>1</sub></b>	<b>Etanol 98°GL – X<sub>2</sub></b>	<b>Tempo – X<sub>3</sub></b>
<b>1</b>	0,3g (-1)	20g (-1)	40min (-1)
<b>2</b>	0,7g (+1)	20g (-1)	40min (-1)
<b>3</b>	0,3g (-1)	40g (+1)	40min (-1)
<b>4</b>	0,7g (+1)	40g (+1)	40min (-1)
<b>5</b>	0,3g (-1)	20g (-1)	60min (+1)
<b>6</b>	0,7g (+1)	20g (-1)	60min (+1)
<b>7</b>	0,3g (-1)	40g (+1)	60min (+1)
<b>8</b>	0,7g (+1)	40g (+1)	60min (+1)
<b>9</b>	0,5g (0)	30g (0)	50min (0)
<b>10</b>	0,5g (0)	30g (0)	33,2min (-α)
<b>11</b>	0,5g (0)	30g (0)	66,8min (α)
<b>12</b>	0,5g (0)	13,18g (-α)	50min (0)
<b>13</b>	0,5g (0)	46,82g (α)	50min (0)
<b>14</b>	0,16g (-α)	30g (0)	50min (0)
<b>15</b>	0,83g (α)	30g (0)	50min (0)
<b>16</b>	0,5g (0)	30g (0)	50min (0)
<b>17</b>	0,5g (0)	30g (0)	50min (0)
<b>18</b>	0,5g (0)	30g (0)	50min (0)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

#### 5.4. DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONADO PARA A HIDROESTERIFICAÇÃO METÍLICA

Na hidroesterificação as variáveis de trabalho escolhidas foram o álcool e o tempo reacional. A variável catalisador foi excluída do estudo, pois como demonstra Young-Lou *et al.*, (2008) e Lapuerta *et al.*, (2012) a quantidade do catalisador ácido não influi de forma significativa no rendimento para a hidroesterificação.

Assim, as variáveis de estudo, juntamente com seus intervalos de trabalho para a hidroesterificação metílica encontram-se na Tabela 7, a matriz experimental completa encontra-se na Tabela 8.

**Tabela 7** - Valores de trabalho para as variáveis em estudo na hidroesterificação metílica.

<b>Variáveis (codificadas)</b>	<b>Valor real (valor codificado)</b>		
<b>Metanol (<math>X_1</math>)</b>	10g (-1)	15g (0)	20g (+1)
<b>Tempo (<math>X_2</math>)</b>	40min (-1)	50min (0)	60min (+1)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**Tabela 8** - Matriz experimental completa de DCCR para a hidroesterificação metílica.

<b>Experimentos</b>	<b>Valor real (valor codificado) das variáveis</b>	
	<b>Metanol - <math>X_1</math></b>	<b>Tempo - <math>X_2</math></b>
<b>1</b>	15g (-1)	40min (-1)
<b>2</b>	25g (+1)	40min (-1)
<b>3</b>	15g (-1)	60min (+1)
<b>4</b>	25g (+1)	60min (+1)
<b>5</b>	20g (0)	50min (0)
<b>6</b>	12,93g (- $\alpha$ )	50min (+1)
<b>7</b>	27,07g (+ $\alpha$ )	50min (+1)
<b>8</b>	20g (+1)	35,8min (- $\alpha$ )
<b>9</b>	20g (+1)	64,2min (+ $\alpha$ )
<b>10</b>	20g (0)	50min (0)
<b>11</b>	20g (0)	50min (0)
<b>12</b>	20g (0)	50min (0)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

### 5.5. DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONADO PARA A HIDROESTERIFICAÇÃO ETÍLICA

A rota processual para obtenção do biodiesel por meio da hidroesterificação etílica requer maiores quantidades, quando comparada à rota metílica, de etanol 98°GL em razão do grupo alquila possuir maior dificuldade de ataque nucleofílico quando comparado ao grupo metila, exigindo maiores quantidades de etanol para se alcançar rendimentos mássicos favoráveis (ENCARNAÇÃO, 2008; LIMA & MARCONDES, 2002).

Dessa forma, os intervalos de estudo das variáveis para a hidroesterificação utilizando o etanol 98°GL se encontram apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9** - Valores de trabalho para as variáveis abordadas em estudo planejado para a rota de hidroesterificação etílica.

<b>Variáveis (codificadas)</b>	<b>Valor real (valor codificado)</b>		
<b>Etanol 98°GL (X<sub>1</sub>)</b>	25g (-1)	30g (0)	35g (+1)
<b>Tempo (X<sub>2</sub>)</b>	40min (-1)	50min (0)	60min (+1)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Quanto à escolha do álcool utilizado, optou-se pelo etanol 98°GL ao invés do etanol PA, devido a esta rota não sofrer grande influência negativa no rendimento de biodiesel pela presença de teor de água na matéria prima associado à quantidade presente no álcool (MATA et al., 2010). A matriz completa planejada para os experimentos está disposta na Tabela 10, juntamente com as variáveis codificadas.

**Tabela 10** - Matriz experimental completa de DCCR para a hidroesterificação etílica.

<b>Experimentos</b>	<b>Valor real (valor codificado) das variáveis</b>	
	<b>Etanol 98°GL– X<sub>1</sub></b>	<b>Tempo – X<sub>2</sub></b>
<b>1</b>	25g (-1)	40min (-1)
<b>2</b>	35g (+1)	40min (-1)
<b>3</b>	25g (-1)	60min (+1)
<b>4</b>	35g (+1)	60min (+1)
<b>5</b>	30g (0)	50min (0)

**Tabela 10** - Matriz experimental completa de DCCR para a hidroesterificação etílica.  
(continuação).

Valor real (valor codificado) das variáveis		
Experimentos	Etanol 98°GL– $X_1$	Tempo – $X_2$
6	22,93g (- $\alpha$ )	50min (0)
7	37,07g ( $\alpha$ )	50min (0)
8	30g (0)	35,1min (- $\alpha$ )
9	30g (0)	64,2min ( $\alpha$ )
10	30g (0)	50min (0)
11	30g (0)	50min (0)
12	30g (0)	50min (0)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

#### 5.6. PREPARO GERAL DA MATÉRIA PRIMA

O óleo residual de fritura foi coletado semanalmente, entre março e julho de 2017, no restaurante universitário do Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas da Universidade Federal do Triângulo Mineiro. O óleo residual coletado foi armazenado em galões plásticos de cinco litros.

No total, foram coletados 18 litros de óleo. A retirada de particulados grosseiros, como restos de alimentos e borras de cocção das amostras de óleo foi realizada por filtração simples.

O material então foi submetido a processo de filtração, passado por peneira em metal, malha 0,50mm (#35) a fim de se reter os particulados grosseiros como restos de alimentos e demais resíduos.

Posteriormente, o filtrado foi submetido a processo de filtração a vácuo, utilizando como retentor papel de filtro fino para retirada dos demais sólidos. O material filtrado foi acondicionado em frasco plástico e armazenado para os experimentos.

## 5.7. MATERIAIS E MÉTODOS PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

Em um béquer de 100 mL foi adicionado à quantidade de hidróxido de sódio (NaOH) e álcool (metanol ou etanol 98°GL) conforme previamente definido pela matriz de experimentos para cada uma das rotas.

Promoveu-se a homogeneização completa do catalisador em meio alcoólico onde posteriormente foram adicionados 50,00g de óleo residual ao catalisador alcóxico presente no béquer, o sistema foi levado à agitação por tempo reacional determinado no planejamento fatorial.

Transcorrido o tempo de processo, a mistura foi levada ao funil de separação de 100mL, onde permaneceu em repouso por 24 horas para a separação das fases biodiesel e glicerina.

## 5.8. MATERIAIS E MÉTODOS PARA A HIDROESTERIFICAÇÃO ÁCIDA

A reação de hidroesterificação foi submetida a sistema de refluxo e aquecimento em temperaturas próximas à ebulição dos álcoois utilizados (temperatura de 60°C para a rota metílica e 75°C para a etílica).

Em um balão de 500mL de três bocas e fundo redondo foi acoplado na porção central uma coluna de refluxo tipo bolha, na outra boca acoplou-se um termômetro (controle de temperatura) e a terceira boca foi utilizada para adição dos reagentes.

Inicialmente, nesse balão de três bocas foram adicionados 50,00g de óleo residual de fritura juntamente com 0,5mL de ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> P.A. O sistema foi levado à agitação constante (250rpm) por 10 minutos para uma completa homogeneização do meio, e submetido a aquecimento até às proximidades da temperatura de ebulição do álcool a ser utilizado em cada reação.

Transcorrido o tempo, adicionou-se a quantidade de álcool prevista no planejamento e levou-se o sistema à coluna de refluxo em vidro com circulação cruzada do fluido de troca térmica, ainda em aquecimento e agitação. O sistema permaneceu em reação por tempo previsto na matriz experimental, sendo posteriormente levado para funil de separação.

A mistura homogênea permaneceu por 24 horas em funil de separação para a completa separação das fases (glicerina na fase inferior e biodiesel na fase superior).

## 5.9. LAVAGEM DO BIODIESEL OBTIDO

Para o processo de lavagem do biodiesel, transcorrido o tempo de repouso das amostras produzidas e dispostas nos funis de separação, as fases foram separadas e o biodiesel foi mantido para a lavagem.

A fase biodiesel permaneceu no funil de separação onde recebeu alíquotas de água destilada de 80mL, aquecida a 70°C, o sistema então foi agitado. A água adicionada, agora contendo excesso de álcool, catalisador e impurezas foram retirados pela parte inferior do funil. Esse procedimento foi realizado por mais 2 vezes, obtendo-se água retirada do processo de lavagem com pH próximo da neutralidade, faixa de 6,8-7,4 a 25°C. O produto obtido do processo de lavagem foi retirado e acondicionado em frasco âmbar de 150mL para posterior caracterização.

## 5.10. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS

### 5.10.1. Determinação da massa específica

As amostras retiradas dos experimentos em que se observou a separação de duas fases imiscíveis de densidade diferentes foram previamente separadas, lavadas e coletadas, passando posteriormente para a determinação da massa específica.

Em primeiro momento, para a verificação de conformidade foi realizado a técnica de picnometria para determinação previa da massa específica. Os picnômetros foram devidamente aferidos e calibrados para a temperatura de 20°C em que seriam conduzidos os experimentos.

Posteriormente, com os dados de massa específica, em busca confirmação e convergência dos valores obtidos, foi realizada a técnica de aferição de massa específica, com auxílio de densímetro e termômetros de vidro, sendo coletada a massa específica aferida no produto.

### 5.10.2. Viscosidade cinemática

Para a viscosidade cinemática, determinada com sistema fluido e sistema a 40°C, utilizou-se como aparato experimental o Copo Ford ou Copo-Cliclê (MONTEIRO, 2013).

A viscosidade cinemática obtida por metodologia se obtém através de correlações empíricas que relacionam o tempo do escoamento do fluido (ou tempo de drenagem do copo) com as propriedades fluidodinâmicas do líquido.

Por meio destas relações, tem-se para o experimento a seguinte correlação apresentada na Equação 03:

$$\frac{dt}{v} \cong \frac{dh}{h} \cdot \underbrace{\frac{128 \cdot A_T \cdot L}{\pi g D^4}}_{\text{constC}} \quad (\text{Eq. 03})$$

Em que;

dt - derivado do tempo;

v – viscosidade cinemática;

dh – derivada da altura da coluna líquida a escoar;

h – altura da coluna líquida;

A<sub>t</sub> – área circular do orifício (cliclê);

L – diâmetro superficial do copo;

g – aceleração da gravidade local;

D – diâmetro do cliclê.

Ao integramos a Equação 2 no tempo, obtemos uma expressão aproximada para a viscosidade cinemática, apresentada na Equação 04.

$$v \cong \frac{t}{C \cdot \ln(h_f/h_0)} \quad (\text{Eq. 04})$$

Em que h<sub>f</sub> e h<sub>o</sub> são as alturas final e inicial do líquido no copo respectivamente.

A correção e ajuste da Equação 03 aproximam ainda mais a viscosidade cinemática do fluido por meio da Equação 05, em que os termos A e B são coeficientes fornecidos pelo próprio fabricante do Copo (MONTEIRO, 2013).

$$v = A \cdot \Delta t + B \quad (\text{Eq. 05})$$

### 5.10.3. Ponto de entupimento de filtro a frio

O ponto de entupimento de filtro foi determinado seguindo a norma NBR 14747 (Resolução nº 51 de 2015 da ANP), conforme adotado pela ANP.

As amostras de biodiesel foram resfriadas em escala decrescente de 1°C e logo em seguida submetidas à sucção a vácuo em uma pipeta dotada de peneira metálica de trama padronizada em sua ponta.

A temperatura em que os cristais de glicerina que se desprendem da amostra interrompem a passagem do fluxo de biodiesel pela trama metálica, é coletada a temperatura de entupimento de filtro.

Maiores detalhes acerca do método podem ser verificados em normativa citada.

### 5.10.4. Índice de Acidez

A ANP estabelece que o índice de acidez deva ser menor ou igual a 0,5mg de KOH por grama de amostra analisada.

Essa análise tem como objetivo expressar a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar um grama de biodiesel.

Para essa análise, em um erlenmeyer de 125mL, colocou-se 2 gramas de amostra de biodiesel, sendo em seguida, adicionado 25mL de solução de álcool etílico:éter etílico (1:2) para a diluição dessa amostra.

Em seguida, foi adicionado 2 gotas de indicador fenolftaleína. Na sequência, realizou-se uma titulação em bureta ambientada, contendo solução de KOH a 0,1M, padronizada e como fator de correção 1,02.

Com o volume de titulante utilizado, calculou-se o índice de acidez por meio da Equação 06:

$$\text{Índice de Acidez (mg KOH.g}^{-1}\text{)} = \frac{V.N.Fc.56,1}{g} \quad (\text{Eq. 06})$$

, onde V = volume de KOH utilizado na titulação;

N = normalidade da solução de KOH;

Fc = fator de correção da solução titulante;

g = massa da amostra de biodiesel (g).

#### 5.10.5. Índice de Iodo

O índice de iodo foi medido pela técnica de retrotitulação quantitativa. Adicionou-se iodeto de potássio (KI) em 250 mL de água, previamente fervida em erlenmeyer de 500 mL de capacidade, até obtenção de solução saturada com excesso de sólido. Armazenou-se o conteúdo em frasco com tampa na ausência de luz.

Preparou-se uma mistura com proporção de 3:2 (v/v) de ácido acético:clorofórmio. O preparo da solução a ser titulada foi feito pesando-se aproximadamente 5g da amostra em um béquer de 100mL. Adiciona-se 30mL de uma solução 3:2 (v/v) de ácido acético: clorofórmio e agitou-se até a dissolução da amostra.

Adicionou-se 0,5mL da solução saturada de KI e deixou-se em repouso ao abrigo da luz por aproximadamente 1 minuto. Acrescentou-se 30mL de água destilada e titulada com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1M até atingir uma coloração alaranjada. Um volume de 0,5mL de solução aquosa de amido a 1% m/v foi adicionada e o sistema novamente titulado até o desaparecimento da coloração azul. Um ensaio do branco foi realizado paralelamente.

A preparação do branco elimina ou mesmo minimiza a possibilidade de interferentes, garantindo assim a confiabilidade da análise. Os resultados obtidos foram determinados usando a fórmula descrita na Equação 07.

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{(V_b - V_a).f.1,27}{P} \quad (\text{Eq. 07})$$

Em que:

V<sub>b</sub> = volume da solução titulante gasta para a amostra (L);  
 V<sub>a</sub> = volume da solução titulante gasta para o branco (L);  
 f = fator de correção para a solução de tiosulfato de sódio;  
 P = massa da amostra (Kg).

### 5.10.6 Cromatografia Gasosa

O teor de ésteres do biodiesel foi determinado usando um cromatógrafo a gás modelo 7890<sup>a</sup> (CG, Agilent Technologies, USA) com uma coluna capilar CPWAX 52CB (30m x 0,25 mm x 0,15 µm), de volume de injeção de 0,5 µL (injetor a 250°C) temperatura do forno a 170°C com detector de ionização em chama (FID) a 390°C com hidrogênio a uma pressão de 200 kPa e taxa de aquecimento de 2 mL min<sup>-1</sup>.

As análises foram realizadas em triplicata. Essa análise foi realizada de acordo com a EN14103 usando metil-heptadecanoato como padrão interno, sendo as amostras e o padrão diluídos em *n*-heptano. A identificação dos ésteres metílicos foram determinados baseados nos tempos de retenção em relação ao padrão interno.

A composição do teor de ésteres foi calculada de acordo com as áreas dos picos. O resultado para o teor de ésteres foi expresso como a fração percentual em massa usando o metil-heptadecanoato. A porcentagem de ésteres de ácido graxo obtidos foi calculada por meio da Equação 08 apresentada abaixo:

$$C = \frac{(\Sigma A) - AEI}{AEI} \times \frac{(CEI \times VEI)}{W} \times 100 \quad (\text{Eq. 08})$$

Que representa o cálculo do teor de ésteres usando as relações entre as áreas do picos encontrados e do padrão utilizado (metil-heptadecanoato).

Onde:

ΣA = Área total dos picos partindo do éster de metila em C14 até aquele em C24:1;

AEI = Área do pico correspondente ao metil-heptadecanoato;

CEI = É a concentração (mgmL<sup>-1</sup>), de solução de metil-heptadecanoato;

VEI = Volume (mL) de solução de metil-heptadecanoato;

W = Massa da amostra (mg).

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

Inicialmente, serão apresentados os resultados das caracterizações físico-químicas do produto obtido para as reações de transesterificação e hidroesterificação para se confirmar a produção como sendo compatível para o biodiesel, segundo os limites e parâmetros definidos pela ANP. Os valores de estudos das propriedades seguem apresentados de acordo para cada uma das rotas executadas.

#### 6.1.1. Caracterização do biodiesel obtido por transesterificação metílica

Os valores de massa específica, ponto de entupimento de filtro a frio, índice de acidez, índice de iodo e viscosidade cinemática dos produtos da reação de transesterificação metílica são apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11** - Valores de massa específica, ponto de entupimento de filtro a frio, índices de acidez e iodo para as amostras da transesterificação metílica.

<b>Rota: Transesterificação Metílica</b>					
<b>Amostras</b>	<b>Massa específica 20°C (Kg.m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)</b>	<b>Índice de acidez (mg KOH.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Índice de iodo (g/100g)</b>	<b>Viscosidade Cinemática 40°C (mm<sup>2</sup>/s)</b>
<b>1</b>	871,12±0,02	-4±0,5	0,051±0,003	37,74±0,05	4,2±0,6
<b>2</b>	872,41±0,02	-4±0,5	0,052±0,003	38,16±0,05	4,3±0,5
<b>3</b>	871,46±0,02	-4±0,5	0,052±0,002	38,27±0,05	4,3±0,6
<b>4</b>	870,59±0,01	-5±0,5	0,051±0,003	35,91±0,03	4,4±0,6
<b>5</b>	870,42±0,02	-4±0,5	0,050±0,003	37,25±0,05	4,4±0,5
<b>6</b>	874,26±0,02	-4±0,5	0,050±0,003	37,26±0,05	4,5±0,5
<b>7</b>	861,29±0,01	-4±0,5	0,051±0,002	35,34±0,03	4,2±0,6
<b>8</b>	879,38±0,01	-5±0,5	0,050±0,003	39,97±0,05	4,5±0,5
<b>9</b>	872,48±0,01	-4±0,5	0,051±0,002	37,48±0,03	4,2±0,5
<b>10</b>	876,35±0,02	-5±0,5	0,052±0,003	37,28±0,05	4,5±0,6

**Tabela 11** - Valores de massa específica, ponto de entupimento de filtro a frio, índices de acidez e iodo para as amostras da transesterificação metílica.

(continuação)

<b>Rota: Transesterificação Metílica</b>					
<b>Amostras</b>	<b>Massa específica 20°C (Kg.m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)</b>	<b>Índice de acidez (mg KOH.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Índice de iodo (g/100g)</b>	<b>Viscosidade Cinemática 40°C (mm<sup>2</sup>/s)</b>
11	871,48±0,02	-5±0,5	0,050±0,002	32,84±0,05	4,3±0,6
12	870,78±0,02	-4±0,5	0,050±0,003	38,00±0,05	4,2±0,5
13	871,59±0,02	-3±0,5	0,051±0,003	37,20±0,03	4,3±0,5
14	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-
16	871,35±0,01	-4±0,5	0,052±0,003	37,13±0,03	4,5±0,6
17	871,42±0,01	-5±0,5	0,051±0,003	37,72±0,03	4,5±0,5
18	871,18±0,01	-4±0,5	0,052±0,002	37,74±0,03	4,5±0,5
<b>Valores Médios</b>	871,67±0,02	-4,27±0,5	0,051±0,002	37,19±0,02	4,37±0,4
<b>Limites ANP Res. 51</b>	850-900	Anotar	0,05	<50,00	3,0-6,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os dados apresentados na Tabela 11 são indicados pela ANP como forma de qualificação do biodiesel produzido, dentre os parâmetros analisados pode-se constatar que todos os produtos de amostra se encontram dentre dos limites estabelecidos pela portaria.

Os valores da média das amostras em conjunto com seu desvio padrão, também apresentados na Tabela 11, corroboram com a adequação do produto aos valores estipulados.

Os dados não apresentados para as amostras 14 e 15 da Tabela 11 foram os experimentos que não se observou separação de fases ou mesmo que sofreram saponificação completa no processo de lavagem.

### 6.1.2. Caracterização do biodiesel obtido por transesterificação etílica

Os valores de massa específica, ponto de entupimento de filtro a frio, índices de acidez, índice de iodo e viscosidade cinemática para a transesterificação etílica estão dispostos na Tabela 12 e se mostram em consonância com os valores da Resolução nº 51/2015 da ANP.

**Tabela 12** - Valores de massa específica, ponto de entupimento de filtro a frio, índices de acidez e iodo para as amostras da transesterificação etílica.

<b>Rota: Transesterificação Etílica</b>					
<b>Amostras</b>	<b>Massa específica – 20°C (Kg.m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)</b>	<b>Índice de acidez (mg KOH.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Índice de iodo (g/100g)</b>	<b>Viscosidade Cinemática 40°C (mm<sup>2</sup>/s)</b>
1	873,12±0,02	-6±0,5	0,04±0,002	36,74±0,03	4,8±0,5
2	874,25±0,02	-6±0,5	0,05±0,002	36,16±0,03	4,7±0,5
3	873,15±0,01	-5±0,5	0,04±0,002	36,27±0,03	4,7±0,5
4	872,14±0,02	-5±0,5	0,04±0,002	35,31±0,03	4,7±0,4
5	872,24±0,01	-5±0,4	0,04±0,002	35,25±0,02	4,8±0,4
6	873,26±0,01	-5±0,5	0,05±0,003	33,26±0,02	4,5±0,6
7	870,87±0,01	-6±0,5	0,05±0,003	32,34±0,03	4,5±0,7
8	877,26±0,01	-6±0,5	0,05±0,002	37,97±0,03	4,6±0,5
9	875,21±0,02	-6±0,5	0,04±0,002	36,87±0,02	4,3±0,5
10	877,48±0,02	-6±0,4	0,05±0,002	38,28±0,03	4,6±0,5
11	873,49±0,02	-5±0,4	0,05±0,002	33,84±0,03	4,7±0,3
12	872,46±0,01	-5±0,5	0,05±0,003	34,00±0,02	4,7±0,8
13	873,56±0,01	-4±0,5	0,05±0,003	36,20±0,02	4,8±0,4
14	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-
16	873,24±0,01	-5±0,5	0,04±0,003	36,13±0,02	4,5±0,5
17	874,69±0,01	-5±0,5	0,04±0,003	37,72±0,02	4,3±0,5
18	873,41±0,02	-6±0,5	0,04±0,002	36,74±0,02	4,4±0,5

**Tabela 12** - Valores de massa específica, ponto de entupimento de filtro a frio, índices de acidez e iodo para as amostras da transesterificação etílica.

(continuação)

<b>Rota: Transesterificação Etílica</b>					
<b>Amostras</b>	<b>Massa específica – 20°C (Kg.m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)</b>	<b>Índice de acidez (mg KOH.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Índice de iodo (g/100g)</b>	<b>Viscosidade Cinemática 40°C (mm<sup>2</sup>/s)</b>
<b>Valores Médios</b>	873,64±0,02	-5,33±0,5	0,04±0,002	35,75±0,02	4,6±0,4
<b>Limites ANP Res. 51</b>	850-900	Anotar	0,05	<50,00	4,0-6,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os valores ausentes apresentados na Tabela 12, amostras 14 e 15, referem-se aos experimentos em que não houve a separação das fases observadas no período de repouso ou que ocorreu a saponificação total no processo de lavagem.

### 6.1.3. Caracterização do biodiesel obtido por hidroesterificação metílica

Os produtos obtidos pelas rotas experimentais da hidroesterificação metílica foram caracterizados segundo os parâmetros já apresentados, seus valores encontram-se dispostos na Tabela 13 seguinte.

**Tabela 13** - Valores de massa específica, ponto de entupimento de filtro a frio, índices de acidez e iodo para as amostras da hidroesterificação metílica.

<b>Rota: Hidroesterificação Metílica</b>					
<b>Amostras</b>	<b>Massa específica – 20°C (Kg.m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)</b>	<b>Índice de acidez (mg KOH.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Índice de iodo (g/100g)</b>	<b>Viscosidade Cinemática 40°C (mm<sup>2</sup>/s)</b>
<b>1</b>	890,58±0,02	-3±0,5	0,02±0,003	33,21±0,02	4,4±0,5
<b>2</b>	891,73±0,02	-3±0,5	0,02±0,003	33,58±0,02	4,4±0,5
<b>3</b>	890,61±0,02	-2±0,4	0,02±0,003	33,67±0,02	4,5±0,2
<b>4</b>	889,58±0,03	-2±0,5	0,03±0,003	31,60±0,02	4,4±0,2

**Tabela 13** - Valores de massa específica, ponto de entupimento de filtro a frio, índices de acidez e iodo para as amostras da hidroesterificação metílica.

(continuação)

<b>Rota: Hidroesterificação Metílica</b>					
<b>Amostras</b>	<b>Massa específica – 20°C (Kg.m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)</b>	<b>Índice de acidez (mg KOH.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Índice de iodo (g/100g)</b>	<b>Viscosidade Cinemática 40°C (mm<sup>2</sup>/s)</b>
5	887,48±0,02	-3±0,5	0,02±0,002	32,78±0,02	4,5±0,5
6	889,68±0,02	-2±0,4	0,03±0,003	32,78±0,03	4,6±0,3
7	890,72±0,02	-1±0,4	0,02±0,002	32,78±0,03	4,5±0,3
8	888,28±0,02	-1±0,5	0,03±0,002	31,09±0,03	4,4±0,5
9	894,80±0,03	-1±0,4	0,03±0,002	35,17±0,02	4,4±0,5
10	895,02±0,03	-3±0,4	0,03±0,003	32,80±0,02	4,8±0,4
11	890,95±0,04	-3±0,5	0,02±0,003	28,89±0,03	4,4±0,4
12	889,90±0,02	-3±0,5	0,02±0,002	33,44±0,02	4,8±0,5
<b>Valores Médios</b>	891,08±0,02	-2,2±0,4	0,02±0,002	32,64±0,02	4,5±0,3
<b>Limite ANP Res. 51</b>	850-900	Anotar	0,05	<50,00	3,0-6,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os parâmetros determinados e aferidos para as amostras obtidas pela hidroesterificação metílica também se mostraram consonantes para os valores estabelecidos pela ANP.

Cabe ressaltar que se obteve massa específica média maior que para aquelas observadas na transesterificação, conforme aponta Silva (2008) uma possível razão para o observado seria o fato da hidroesterificação por meio da catálise ácida favorecer a formação de ésteres de cadeia mais longa e com menos insaturações o que também se justifica pelo maior ponto de entupimento de filtro frente aos anteriormente mencionados.

#### 6.1.4. Caracterização do biodiesel obtido por hidroesterificação etílica

De maneira análoga, os produtos da rota etílica da hidroesterificação também foram caracterizados e encontram-se dispostos na Tabela 14.

**Tabela 14** - Valores de massa específica, ponto de entupimento de filtro a frio, índices de acidez e iodo para as amostras da hidroesterificação etílica.

<b>Rota: Hidroesterificação Etílica</b>					
<b>Amostras</b>	<b>Massa específica – 20°C (Kg.m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)</b>	<b>Índice de acidez (mg KOH.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Índice de iodo (g/100g)</b>	<b>Viscosidade Cinemática 40°C (mm<sup>2</sup>/s)</b>
1	882,25±0,02	-6±0,5	0,04±0,002	38,66±0,02	4,7±0,1
2	883,14±0,02	-5±0,5	0,05±0,002	39,09±0,02	4,7±0,1
3	882,59±0,02	-5±0,5	0,05±0,002	39,20±0,02	4,8±0,2
4	881,26±0,03	-5±0,5	0,05±0,002	36,79±0,03	4,9±0,5
5	887,78±0,02	-5±0,4	0,04±0,003	38,48±0,02	4,5±0,3
6	881,78±0,03	-5±0,4	0,05±0,003	38,16±0,02	4,7±0,5
7	882,15±0,02	-6±0,4	0,04±0,002	38,16±0,02	4,7±0,3
8	879,46±0,02	-6±0,5	0,04±0,002	36,20±0,03	4,6±0,3
9	886,26±0,02	-6±0,5	0,05±0,003	40,94±0,03	4,5±0,2
10	889,89±0,03	-5±0,5	0,05±0,002	40,85±0,03	4,7±0,1
11	890,95±0,04	-5±0,5	0,05±0,002	38,48±0,02	4,8±0,1
12	888,42±0,02	-5±0,4	0,05±0,003	38,79±0,02	4,4±0,3
<b>Valores Médios</b>	884,38±0,02	-5,4±0,4	0,05±0,002	38,66±0,02	4,7±0,1
<b>Limite ANP Res. 51</b>	850-900	Anotar	0,05	<50,00	3,0 - 6,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os valores apresentados para os parâmetros analisados se mostraram dentro dos limites estabelecidos pela ANP, de modo que o uso do etanol 98°GL como álcool na hidroesterificação metílica não influenciou de modo negativo na qualidade do produto obtido frente aos parâmetros caracterizados e aferidos.

## 6.2. OTIMIZAÇÃO ESTATÍSTICA DAS ROTAS DE PROCESSO

### 6.2.1. Análise estatística da transesterificação metílica

Os valores das variáveis e sua codificação na matriz de planejamento e o rendimento mássico da reação de transesterificação alcalina em rota metílica encontram-se dispostos na Tabela 15.

**Tabela 15** - Variáveis de controle, independentes, e variável de resposta, dependente, para transesterificação metílica.

<b>Rota: Transesterificação Metílica</b>				
<b>Amostras</b>	<b>Hidróxido de sódio (X<sub>1</sub>)</b>	<b>Metanol (X<sub>2</sub>)</b>	<b>Tempo (X<sub>3</sub>)</b>	<b>Rend. Mass. R (%)</b>
1	0,3g (-1)	15g (-1)	40min (-1)	60,65
2	0,7g (+1)	15g (-1)	40min (-1)	65,61
3	0,3g (-1)	25g (+1)	40min (-1)	75,01
4	0,7g (+1)	25g (+1)	40min (-1)	94,41
5	0,3g (-1)	15g (-1)	60min (+1)	91,67
6	0,7g (+1)	15g (-1)	60min (+1)	89,91
7	0,3g (-1)	25g (+1)	60min (+1)	88,78
8	0,7g (+1)	25g (+1)	60min (+1)	87,97
9	0,5g (0)	20g (0)	50min (0)	93,21
10	0,5g (0)	20g (0)	36,6min (-α)	72,41
11	0,5g (0)	20g (0)	84,4min (+α)	96,54
12	0,5g (0)	13,56g (-α)	50min (0)	68,22
13	0,5g (0)	26,43g (+α)	50min (0)	86,48
14	0,24g (-α)	20g (0)	50min (0)	-
15	0,76g (+α)	20g (0)	50min (0)	-
16	0,5g (0)	20g (0)	50min (0)	92,63
17	0,5g (0)	20g (0)	50min (0)	92,47
18	0,5g (0)	20g (0)	50min (0)	93,49

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os valores de rendimento não apresentados na Tabela 15 foram aqueles que não apresentaram conversão, ora saponificando totalmente em razão do excesso de

catalisador alcalino ou mesmo pelo não aparecimento das duas fases, permanecendo grande parte da matéria-prima não esterificada.

Com os dados da resposta em mão, seus valores juntamente com a matriz experimental foram levados à análise no *software Statistica*® 7.0 sob distribuição *t-Student* com intervalo de confiança em 95% e alfa bicaudal de 0,05 para inferência dos fatores e modelo de Delineamento Composto Central Rotacionado (DCCR).

Da análise multivariada, obtiveram-se os valores sumários de teste em comparação com o modelo estatístico *t-Student* adotado, os valores encontrados se encontram dispostos na Tabela 16.

**Tabela 16** - Valores de efeito, distribuição *t-Student* (95%), análise normal de variância e coeficientes do modelo matemático para a transesterificação metílica.

Fator	Código	Efeito	t(7)	P	-95% Coef.	95% Coef.	Coef
Média		93,883	36,2501	0,00000	87,75912	100,007	93,88320
Cat.	$X_1$	2,6039	0,84909	0,33223	-1,65374	4,2577	1,30197
(Cat.) <sup>2</sup>	$X_1^2$	-11,003	-2,86466	0,00624	-8,87817	-2,1281	-5,50313
Metanol	$X_2$	10,274	3,18723	0,00451	2,18140	8,0928	5,13710
(Metanol) <sup>2</sup>	$X_2^2$	-10,921	-3,06054	0,00649	-8,83573	-2,0857	-5,46070
Tempo	$X_3$	15,397	4,42702	0,00046	4,74285	10,6543	7,69856
(Tempo) <sup>2</sup>	$X_3^2$	-5,4239	-2,08558	0,09919	-6,08700	0,6631	-2,71196
Cat.* Metanol	$X_1.X_2$	3,8475	0,97615	0,26958	-1,87065	5,7182	1,92375
Cat.*Tempo	$X_1.X_3$	-6,7325	-1,70811	0,07411	-7,16065	0,4282	-3,36625
Metanol *Tempo	$X_2.X_3$	-11,992	-3,05389	0,00729	-9,79065	-2,2018	-5,99625

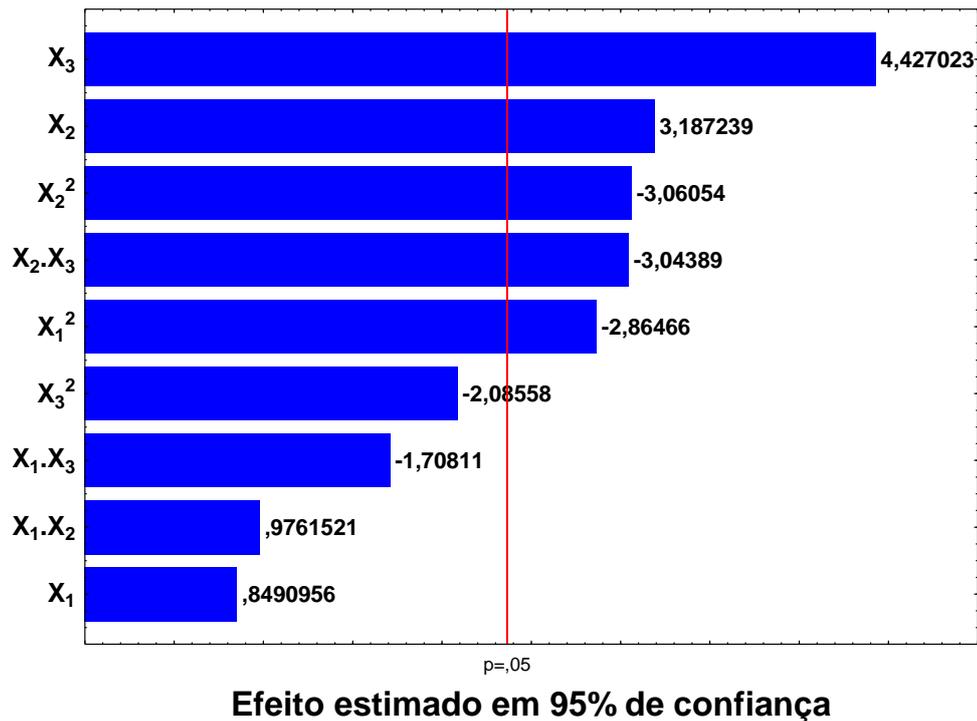
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Da Tabela 16, o nível de significância de 95% para o teste *t-Student* retorna como variáveis significativas ao modelo, àquelas demarcadas em vermelho, o modelo matemático completo está representado pela Equação 09.

$$R(\%) = 93,88320 + 1,30197.X_1 - 5,50313.X_1^2 + 5,13710.X_2 - 5,46070.X_2^2 + 7,69856.X_3 - 2,71196.X_3^2 + 1,92375.X_1.X_2 - 3,36625.X_1.X_3 - 5,99625.X_2.X_3 \quad (\text{Eq. 09})$$

Pelo Diagrama de Pareto apresentado na Figura 9, pode-se observar os efeitos mais significativos no intervalo de confiança de 95%, evidenciando quais são as variáveis de maior influência no experimento e se essa influência atua pró ou contra o rendimento observado.

**Figura 9** - Transesterificação metílica: Gráfico de Pareto para os efeitos das variáveis de estudo e suas interações.

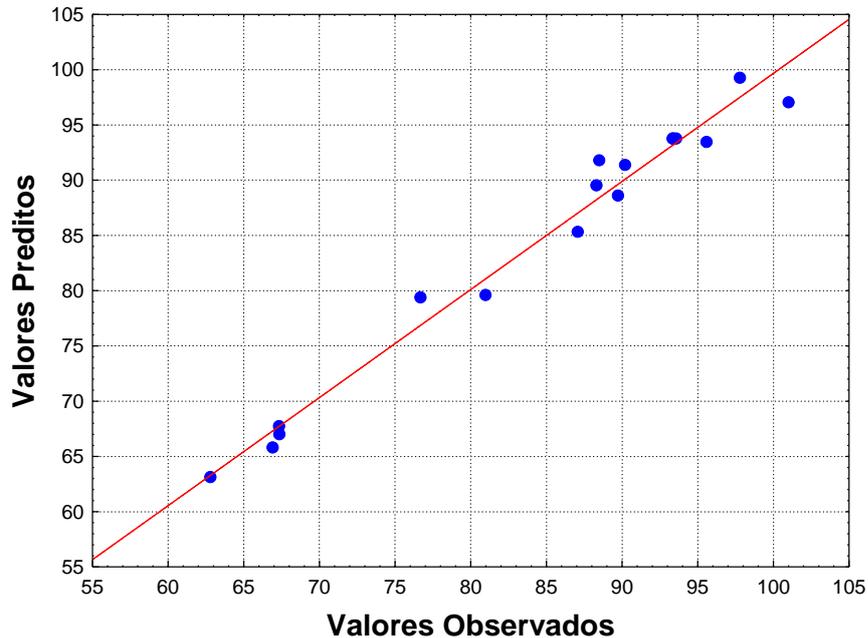


Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

O Pareto apresentado mostra que para a transesterificação metílica, o efeito do tempo linear ( $X_3$ ) é mais influente na resposta em caráter positivo, seguido da variável linear do metanol ( $X_2$ ). O parâmetro quadrático do metanol ( $X_2^2$ ), juntamente com quadrático do hidróxido de sódio ( $X_1^2$ ) e a interação metanol e tempo ( $X_2 \cdot X_3$ ) influem de maneira negativa no rendimento. O ajuste do modelo pelo *software* retorna um valor de  $R^2$  de 0,93428 indicando que o modelo matemático obtido pela Equação 02 representa 93,42% dos dados experimentais obtidos.

Nascimento et al. (2009) encontraram ajuste de 98%, contudo, trabalhos gerais de tratamento estatístico consideram boa aproximação de dados um ajuste de até 90% como explica Neto et al. (2013) em seu livro. A modelo aos dados experimentais é corroborado pela Figura 10, com a distribuição dos valores preditos pelos observados em consonância á distribuição normal *t-Student*.

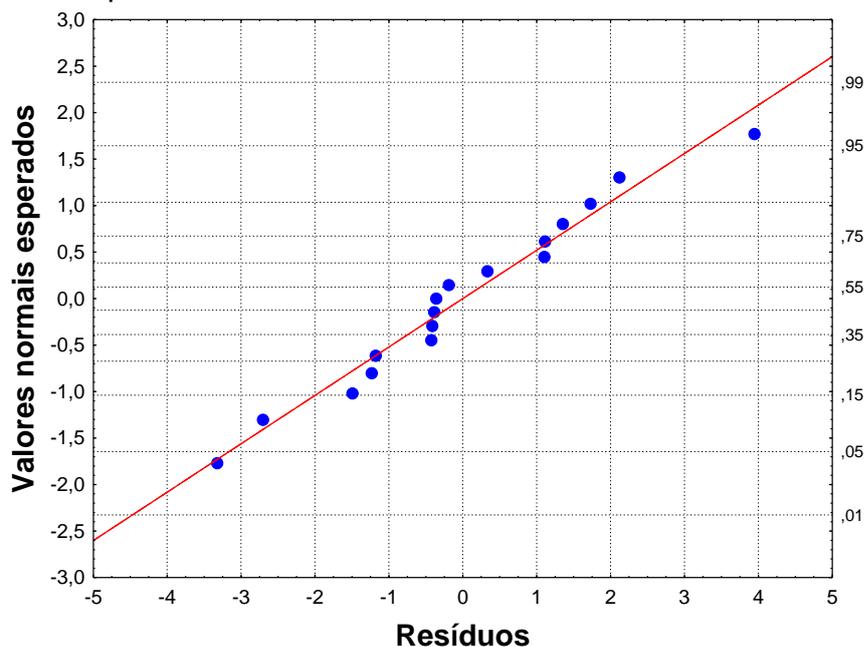
**Figura 10** - Transesterificação metílica: valores preditos pelo modelo versus valores observados em experimentos.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A escolha de se projetar o modelo em uma distribuição *t-Student*, que segue uma distribuição normal, é confirmada ao se verificar a dispersão dos resíduos obtidos com a média de variância de zero em relação aos pontos dispersos ao longo da curva normal predita, como se apresenta na Figura 11.

**Figura 11** - Transesterificação metílica: valores normais esperados em confronto com os resíduos experimentais.

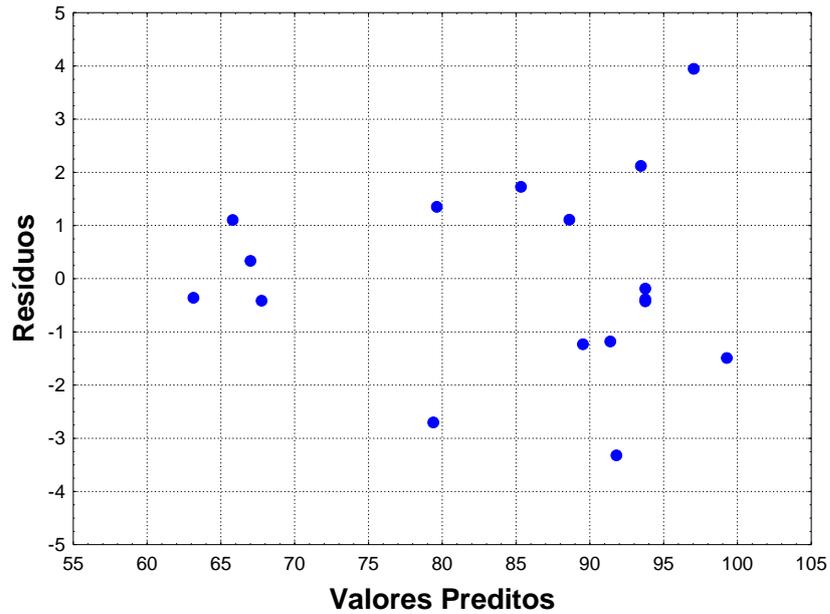


Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Como a dispersão dos resíduos acompanha a curva normal, a escolha para o teste *t-Student* evidencia uma boa aproximação do equacionamento matemático.

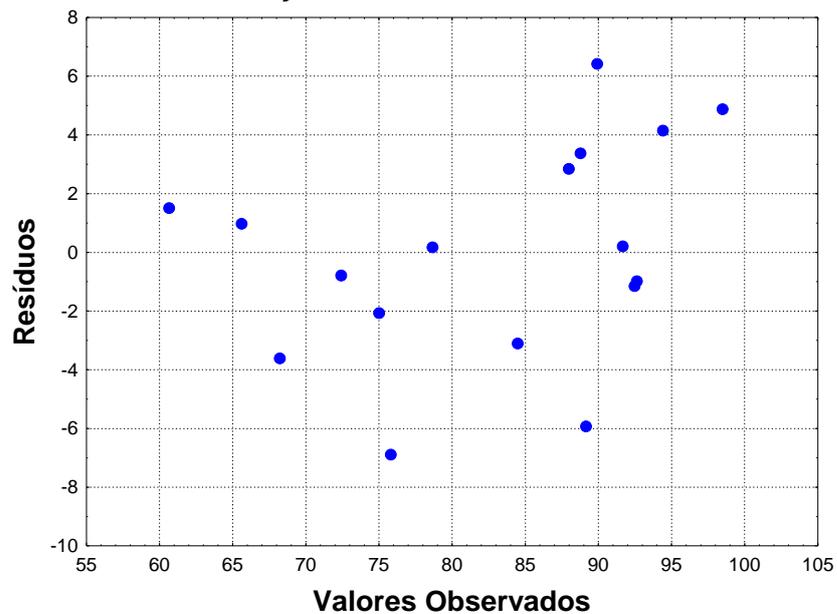
O bom ajuste não deve ser mascarado por uma aproximação tendenciosa dos resíduos do modelo, assim a dispersão aleatória, evidenciada nas Figuras 12 e 13 confirma o ajuste sem erros sistemáticos ou embutidos no equacionamento.

**Figura 12** - Transesterificação metílica: resíduos dos valores preditos.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**Figura 13** - Transesterificação metílica: resíduos dos valores observados.

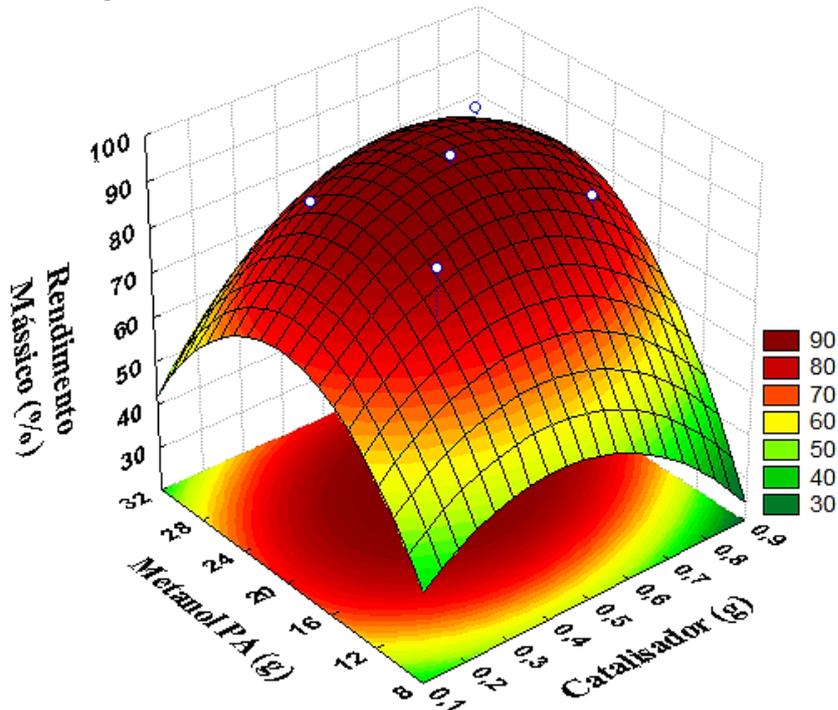


Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A parte otimizada do processo verifica-se com a obtenção das superfícies de respostas, gráficos tridimensionais, tendo no plano duas variáveis de controle e no eixo ortogonal espacial a variável de resposta, o rendimento mássico.

A superfície obtida para o rendimento em função do hidróxido de sódio e metanol se apresenta na Figura 14, com sua projeção na Figura 15.

**Figura 14** - Transesterificação metílica: superfície de resposta do rendimento mássico (%) em função das variáveis catalisador e metanol.

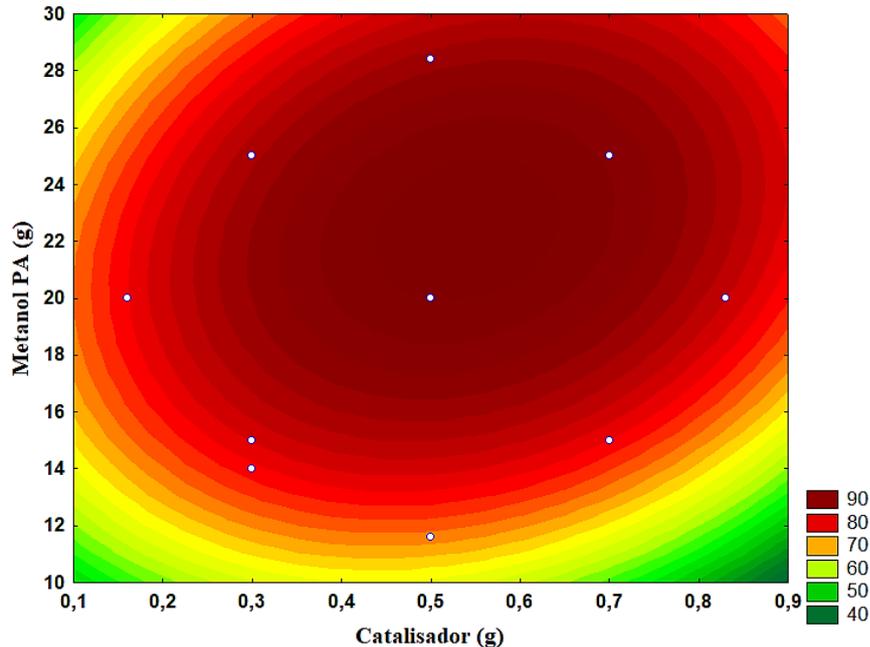


Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

O observado na Figura 14 corrobora com o Pareto anteriormente apresentado, onde a influência quadrática do catalisador e do metanol é evidenciada pelas curvas parabólicas nos seus correspondentes eixos.

No eixo do catalisador vemos o aumento do rendimento mássico do nível inferior até valores médios, indicando a efetividade de formação do íon alcóxido. Dos valores médios até o nível superior vê-se o decréscimo no rendimento mássico, de modo que o aumento dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$  no meio, associado à umidade favorecem a reação paralela indesejadas de saponificação conforme observa Ferrari et al. (2015).

**Figura 15** - Transesterificação metílica: projeção do rendimento mássico em função do catalisador e metanol.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

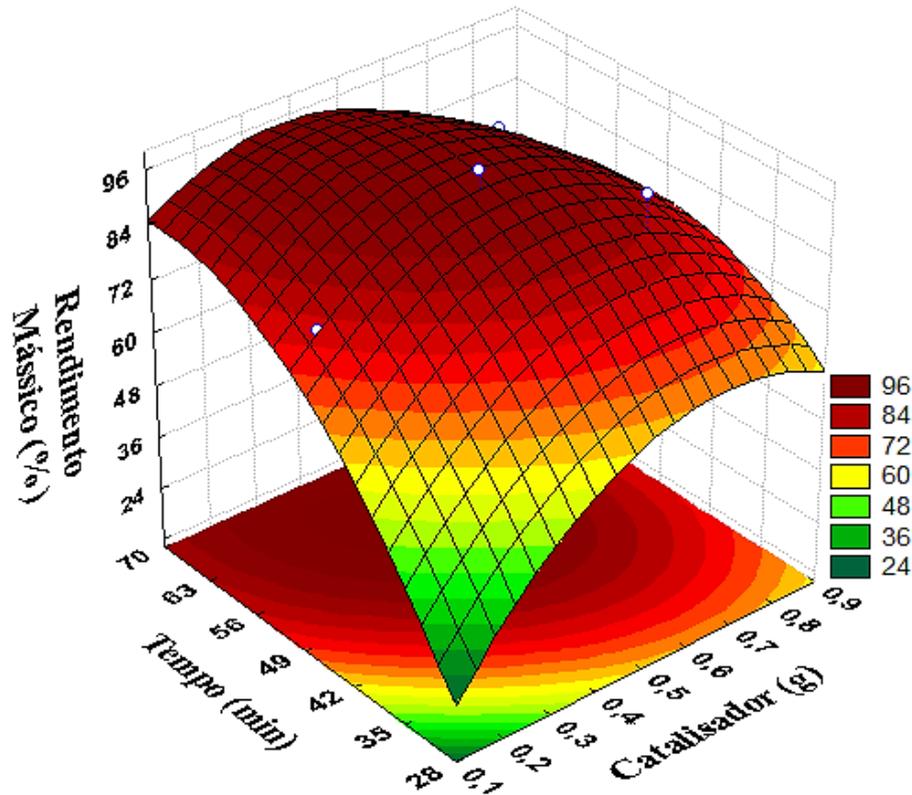
Comportamento análogo se observa para o eixo do metanol, para valores no intervalo mediano ao superior, o excesso de álcool desloca a reação no sentido do consumo dos ésteres do biodiesel formado observado por Dorado et al. (2011). A região de máximo rendimento pode ser observada dentro do primeiro quadrante do delineamento traçado para as duas variáveis.

Nas Figuras 16 e 17, temos a superfície de resposta do rendimento em função do hidróxido de sódio e tempo, e a sua projeção planar respectivamente.

Ao seguirmos o sentido crescente no intervalo da variável tempo, tem-se um aumento no rendimento o que corrobora com o visto no diagrama de Pareto para a variável tempo ( $X_3$ ). O observado revela que o equilíbrio da reação é atingido em maiores valores do tempo, gerando assim maiores rendimentos.

O fato de se observar os maiores rendimentos em intervalos superiores de tempo e medianos de catalisador indica que a variável tempo, a mais influente no processo atua de maneira positiva no rendimento, de modo que no intervalo estudado observa-se o aumento do rendimento em função do aumento no tempo reacional.

**Figura 16** - Transesterificação metílica: superfície de resposta do rendimento mássico (%) em função das variáveis catalisador e tempo.

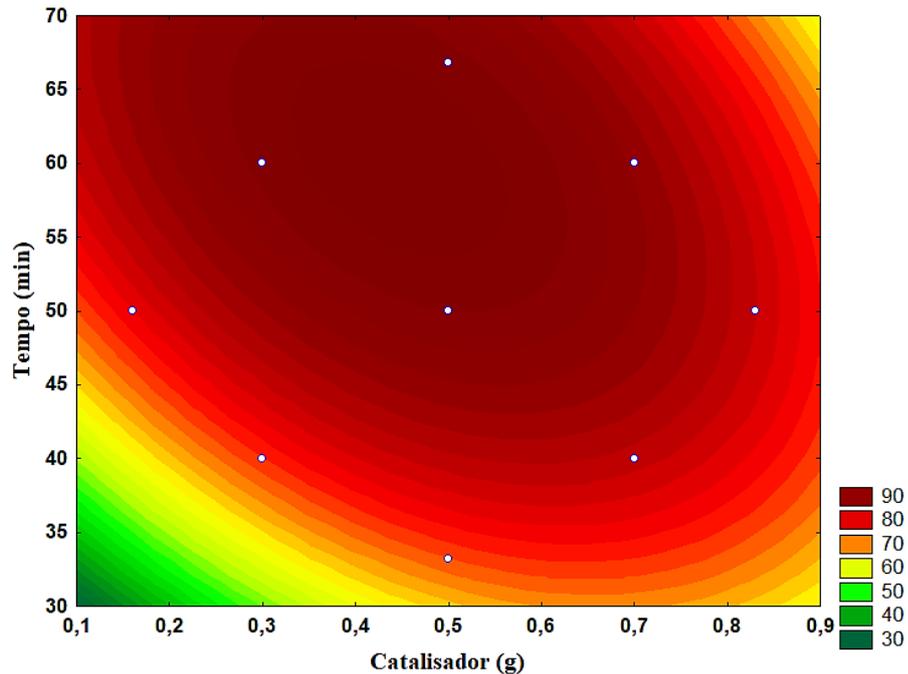


Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Ao observarmos a resposta da superfície para a variável tempo em interação com o catalisador (NaOH), nota-se diminuição do rendimento para valores superiores de catalisador, no ponto de vista químico temos que apesar do tempo favorecer a reação de transesterificação favorece também a reação de saponificação, o que leva a menores rendimentos mássicos do biodiesel como também verificado por Felizardo et al. (2007).

O fato do ponto de máximo rendimento nos limites do intervalo estudado do tempo indica que nos valores superiores, a conversão da reação de saponificação supera a reação de transesterificação, inviabilizando os maiores tempos de reação para a produção de biodiesel.

**Figura 17** - Transesterificação metílica: projeção do rendimento mássico em função do catalisador e tempo.



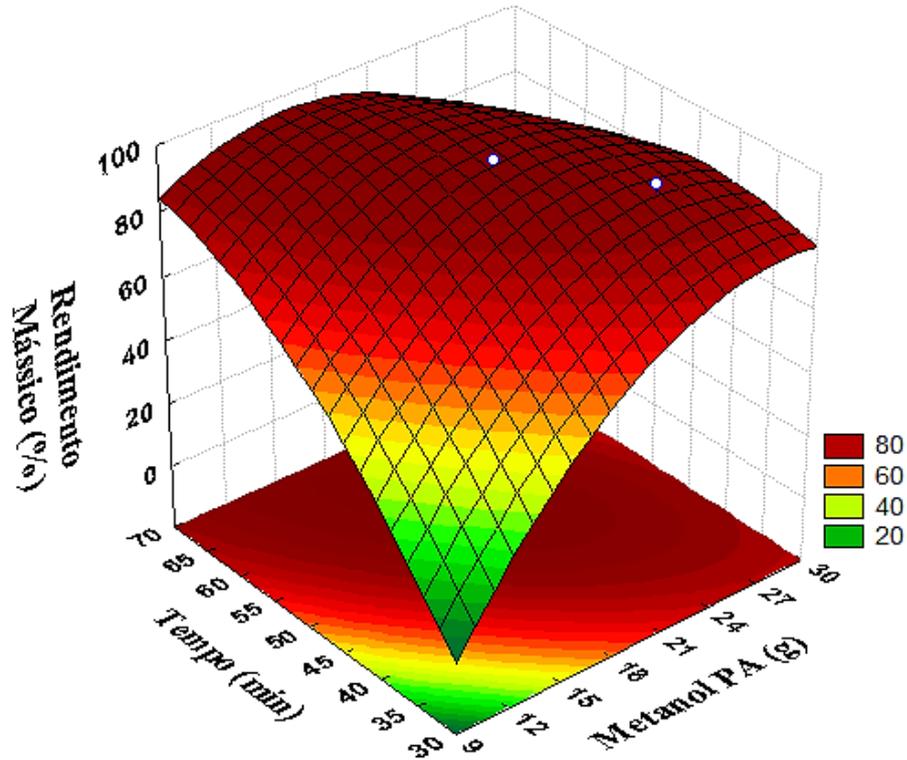
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A última superfície a ser analisada para a presente rota é a do rendimento em função das variáveis metanol e tempo, apresentada na Figura 18. A Figura 19 apresenta a projeção da superfície no plano de modo a se definir a região de máximo.

Assim como do Gráfico de Pareto apresentado na Figura 09, as variáveis metanol e tempo apresentam interação entre si influenciando negativamente no rendimento de forma linear, o que é evidenciado pelo comportamento da superfície quando os valores das variáveis tornam-se elevados a ponto de superar sua influência individual positiva.

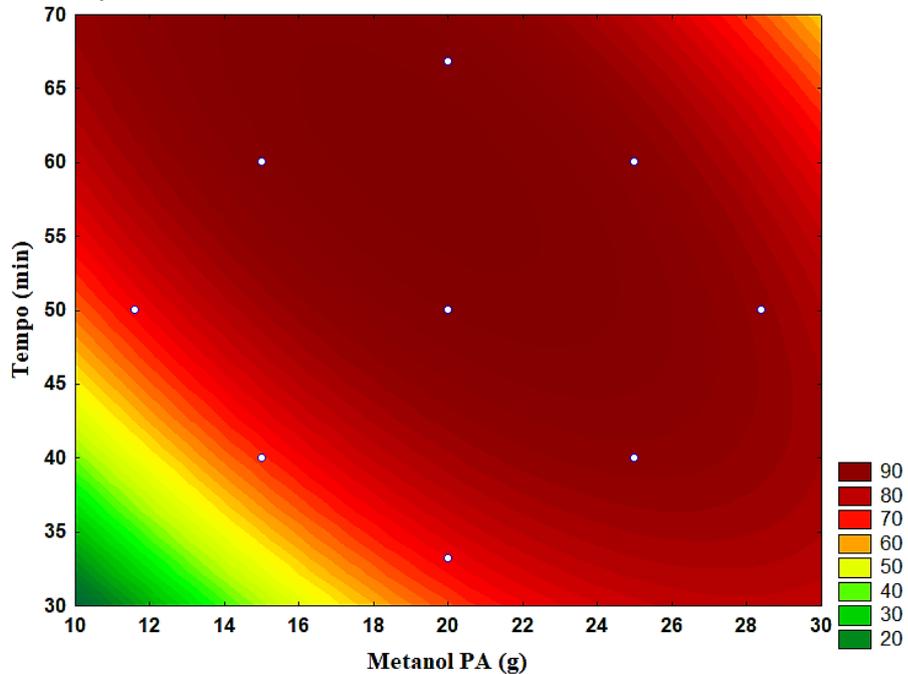
Para os limites inferiores de metanol e tempo, tem-se uma resposta numérica positiva da interação intravariável nos fatores, levando assim a aumentos no rendimento, que sofre inversão nos limites superiores do intervalo em razão da interação interváriáveis.

**Figura 18** - Transesterificação metílica: superfície de resposta do rendimento mássico (%) em função das variáveis metanol e tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**Figura 19** - Transesterificação metílica: projeção do rendimento mássico em função do metanol e tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Pela Figura 19, observa-se que a região de máximo rendimento encontra-se entre os valores médios, entre os primeiro e quarto quadrantes do delineamento

proposto de metanol e valores e tempo, a variável de maior influência no experimento.

O *software Statistica*® 7.0 retorna como valores ótimos, os valores que maximizam a resposta rendimento mássico, tais valores encontram-se dispostos na Tabela 17.

**Tabela 17** - Valores de máximo rendimento para o intervalo das variáveis em estudo.

Variáveis	Catalisador (g)	Metanol (g)	Tempo (min)
<b>Valores</b>	0,54	22,62	58
<b>Codificados</b>	0,2	0,524	0,801

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Como forma de se verificar o ajuste do modelo matemático encontrado, os valores de máximo rendimento da Tabela 17 foram codificados e submetidos à Equação 09, encontrando para o rendimento o valor de 96,44%. Experimento em triplicata foi realizado para tais valores de máximo, encontrando um rendimento médio de  $95\% \pm 0,7$ , evidenciando o bom ajuste e predição pelo modelo obtido.

### 6.2.2. Análise estatística da transesterificação etílica

A otimização da reação de transesterificação utilizando etanol 98°GL por meio das superfícies de resposta considerou as variáveis de estudo quantidades de catalisador em gramas – NaOH - etanol 98°GL em massa grama e o tempo de reação em minutos.

A resposta foi analisada como rendimento mássico do biodiesel em medições efetuadas posteriormente ao processo de lavagem. Os valores encontrados são apresentados na Tabela 18.

**Tabela 18** - Variáveis de controle (codificadas) e variável de resposta, rendimento mássico para a transesterificação etílica.

Amostras	Hidróxido de sódio ( $X_1$ )	Etanol 98°GL ( $X_2$ )	Tempo ( $X_3$ )	Rend. Mass. R (%)
1	0,3(-1)	20(-1)	40(-1)	59,43
2	0,7(+1)	20(-1)	40(-1)	64,29
3	0,3(-1)	40(+1)	40(-1)	74,52

**Tabela 18** - Variáveis de controle (codificadas) e variável de resposta, rendimento mássico para a transesterificação etílica.

(continuação)

Amostras	Hidróxido de sódio ( $X_1$ )	Etanol 98°GL ( $X_2$ )	Tempo ( $X_3$ )	Rend. Mass. R (%)
4	0,7(+1)	40(+1)	40(-1)	75,25
5	0,3(-1)	20(-1)	60(+1)	89,83
6	0,7(+1)	20(-1)	60(+1)	78,92
7	0,3(-1)	40(+1)	60(+1)	83,68
8	0,7(+1)	40(+1)	60(+1)	85,87
9	0,5(0)	30(0)	50(0)	91,87
10	0,5(0)	30(0)	36,6(- $\alpha$ )	70,96
11	0,5(0)	30(0)	84,4(+ $\alpha$ )	85,98
12	0,5(0)	17,13(- $\alpha$ )	50(0)	66,85
13	0,5(0)	42,87(+ $\alpha$ )	50(0)	-
14	0,24(- $\alpha$ )	30(0)	50(0)	-
15	0,76(+ $\alpha$ )	30(0)	50(0)	77,42
16	0,5(0)	30(0)	50(0)	91,71
17	0,5(0)	30(0)	50(0)	91,64
18	0,5(0)	30(0)	50(0)	92,02

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os rendimentos dispostos na variável resposta por meio do *software Statistica® 7.0* foram submetidos à análise *t-Student* com intervalo de confiança de 95%, bicaudal, com alfa de 0,05 ao modelo DCCR.

Os efeitos sumários da análise multivariada (ANOVA) resultaram nos valores dos efeitos que cada uma das variáveis e suas interações apresentam nos experimentos, tais valores podem ser verificados na Tabela 21.

**Tabela 19** - Valores de efeito, distribuição t-Student (95%), análise normal de variância e coeficientes do modelo matemático para a transesterificação etílica.

Fator	Código	Efeito	t(7)	p	-95% Coef.	95% Coef.	Coef
Média		91,1837	51,08536	0,000000	86,96304	95,40441	91,1837
Cat.	X <sub>1</sub>	1,9358	1,12357	0,298247	-1,06914	3,00498	0,96792
(Cat.) <sup>2</sup>	X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	-9,0268	-4,58825	0,002519	-6,83948	-2,18736	-4,51342
Etanol	X <sub>2</sub>	9,6439	5,59732	0,000818	2,78488	6,85900	4,82194
(Etanol) <sup>2</sup>	X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-10,905	-5,54322	0,000866	-7,77887	-3,12676	-5,45281
Tempo	X <sub>3</sub>	13,5286	7,85205	0,000103	4,72726	8,80138	6,76432
(Tempo) <sup>2</sup>	X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	-6,9320	-3,52347	0,009682	-5,79207	-1,13995	-3,46601
Cat.* Etanol	X <sub>1</sub> .X <sub>2</sub>	3,4025	1,53831	0,167861	-0,91383	4,31633	1,70125
Cat.*Tempo	X <sub>1</sub> .X <sub>3</sub>	-6,3425	-2,86752	0,024077	-5,78633	-0,55617	-3,17125
Etanol *Tempo	X <sub>2</sub> .X <sub>3</sub>	-10,152	-4,59007	0,002514	-7,69133	-2,46117	-5,07625

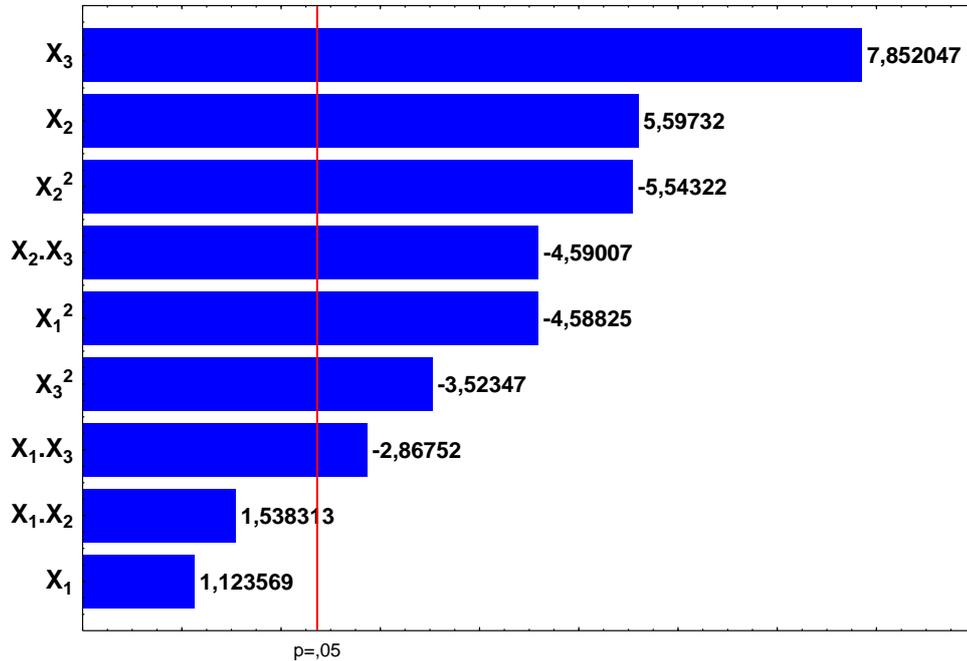
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os valores em vermelho representam os fatores que foram significativos no valo p para o intervalo de confiança de 95%, assim da Tabela 21 pôde-se escrever o modelo matemático proposto que se ajusta aos dados experimentais colhidos, o modelo se apresenta sob a forma da Equação 10.

$$R(\%) = 90,9251 + 0,96792.X_1 - 4,04686.X_1^2 + 4,82194.X_2 - 4,98626.X_2^2 + 6,62878.X_3 - 4,75671.X_3^2 + 1,70125.X_1.X_2 - 3,17125.X_1.X_3 - 5,07625.X_2.X_3 \quad (\text{Eq. 10})$$

Na Figura 20, que representa o digrama de Pareto para a transesterificação metílica, observa-se que todos os efeitos são significativos, exceto o catalisador em efeito linear (X<sub>1</sub>) e a interação catalisador e tempo (X<sub>1</sub>.X<sub>3</sub>). Os efeitos de maior influência e efeito positivo foram as variáveis lineares tempo (X<sub>3</sub>) e etanol 98°GL (X<sub>2</sub>), porém a variável quadrática do etanol 98°GL apresentou influência negativa quase de mesmo valor que a linear, evidenciando uma região de ótimo rendimento entre valore médios e altos do álcool.

**Figura 20** - Transesterificação etílica: Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis de estudo e suas interações.



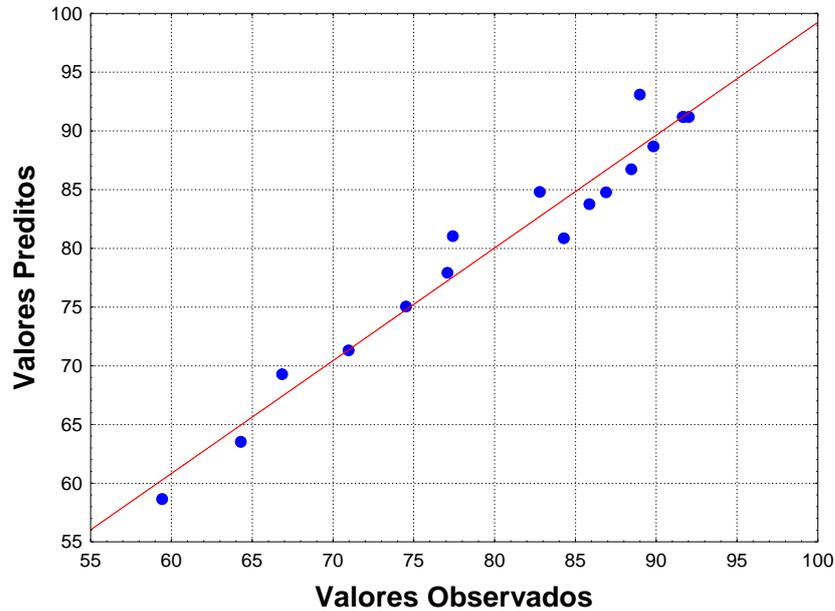
### Efeito estimado em 95% de confiança

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Do modelo matemático obtido, o ajuste linear oferecido pelo próprio *software* indica um valor de  $R^2$  de 0,9307, logo, os dados preditos pelo modelo representam 93,07% dos dados experimentais obtidos. A confirmação do ajuste do modelo ao experimento é verificado na Figura 21, com a distribuição dos valores preditos e observados em uma representação normal *t-Student*, com média zero de distribuição ao longo da curva.

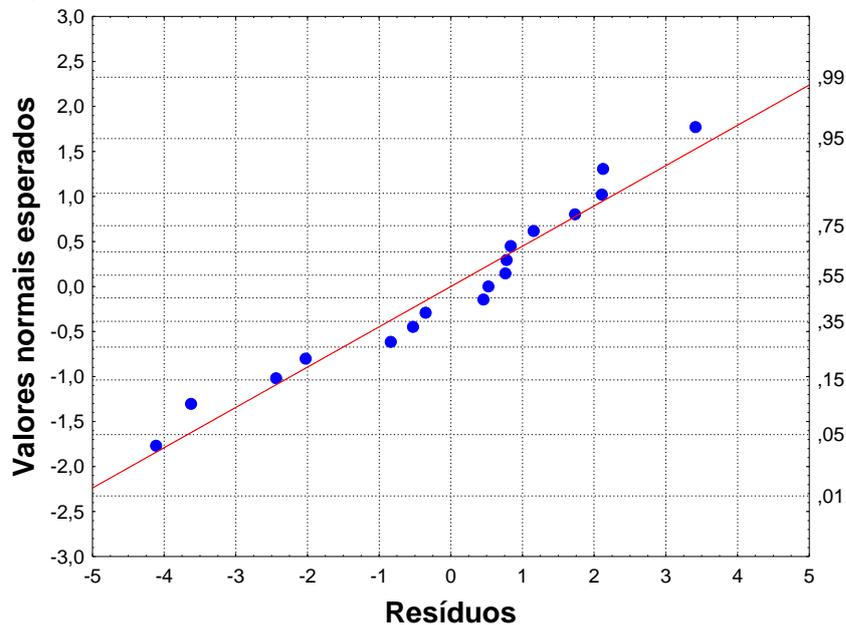
O modelo ajustado seguido em um ajuste normal se aproxima da curva predita nos valores tabelados, a Figura 22, com a distribuição dos resíduos seguindo a tendência da curva estatística normal, mostra os pontos experimentais observados bem ajustados pelo equacionamento.

**Figura 21** - Transesterificação etílica: valores preditos pelo modelo versus Valores Observados em experimentos.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

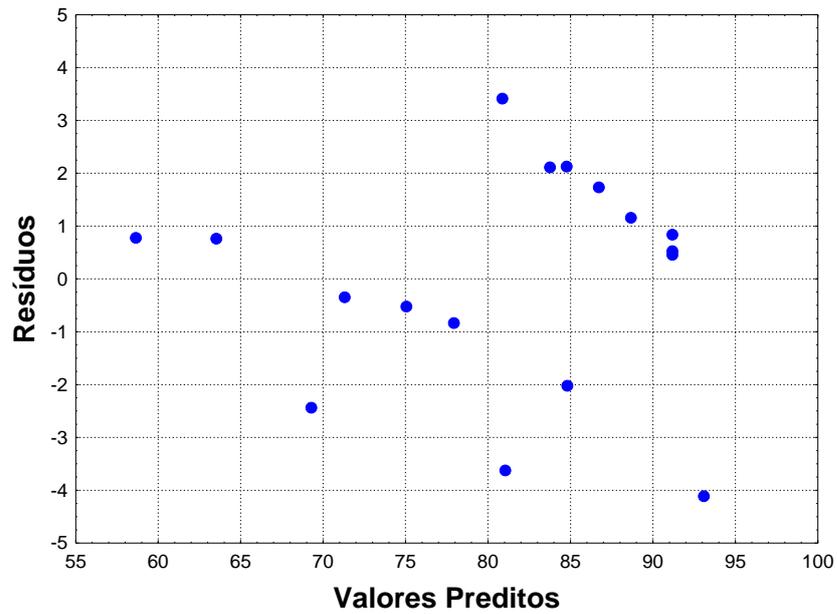
**Figura 22** - Transesterificação etílica: valores normais esperados em confronto com os resíduos experimentais.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

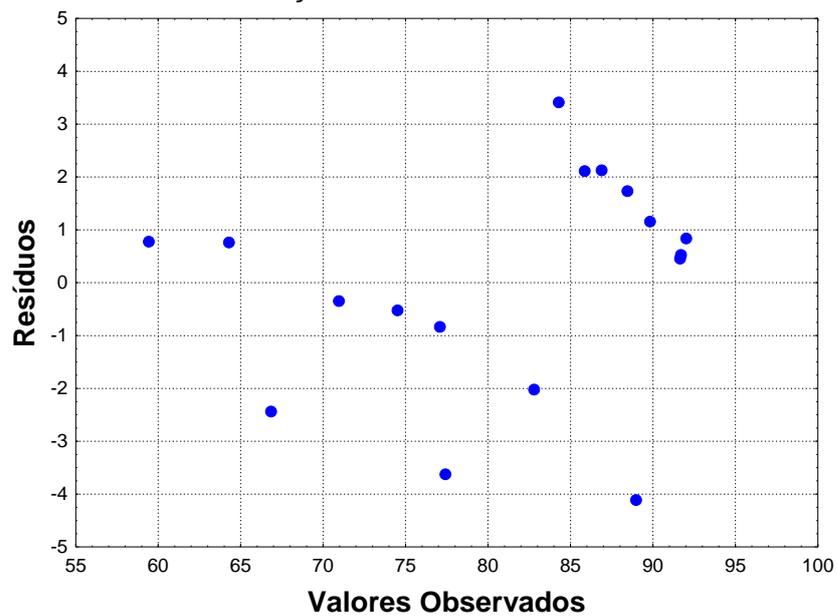
A dispersão dos resíduos dos valores preditos pelo modelo e dos valores observados experimentalmente, se encontram apresentados respectivamente nas Figuras 23 e 24, em que a dispersão aleatória dos resíduos resulta do ajuste normal se torna eficaz na representação experimental.

**Figura 23** - Transesterificação etílica: resíduos dos valores preditos.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

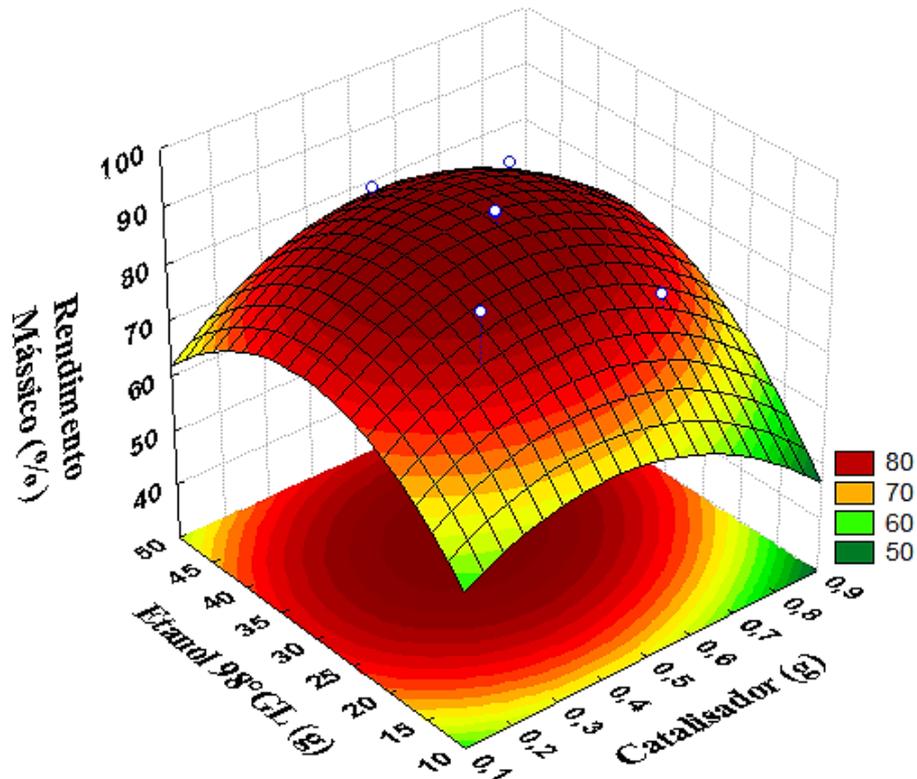
**Figura 24** - Transesterificação etílica: resíduos dos valores observados.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

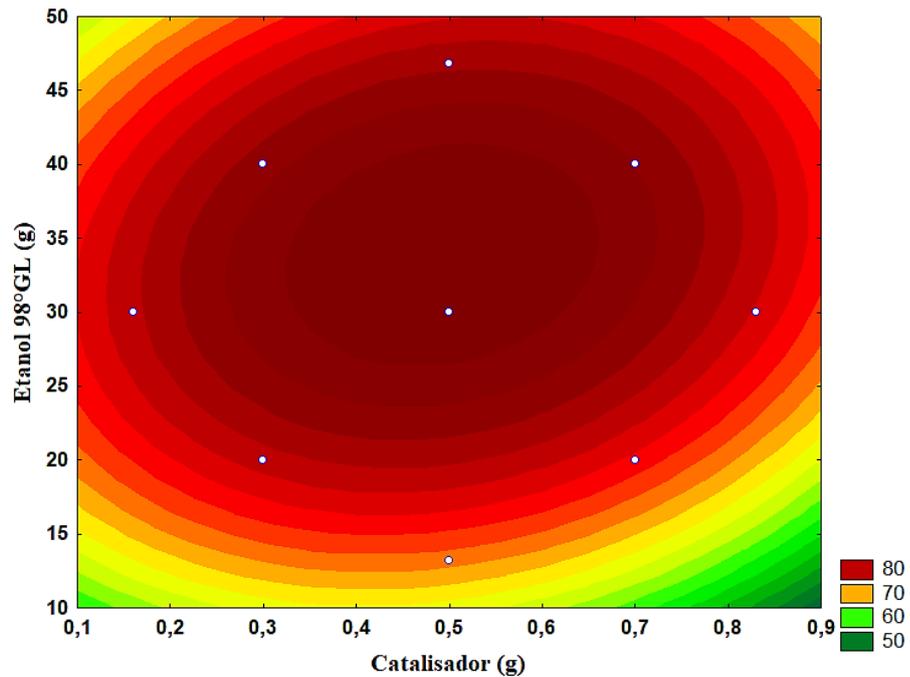
Prosseguindo à otimização, observa-se na Figura 25 a superfície de resposta do rendimento da transesterificação etílica em função das variáveis catalisador (NaOH) e etanol 98°GL. A Figura 26 traz a projeção da superfície no plano cartesiano.

**Figura 25** - Transesterificação etílica: superfície de resposta do rendimento mássico (%) em função das variáveis catalisador e etanol 98°GL.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**Figura 26** - Transesterificação etílica: projeção do rendimento mássico em função do catalisador e etanol 98°GL.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Observa-se da Figura 25 que os eixos referentes ao catalisador e etanol 98°GL descrevem comportamento parabólico, conforme evidenciado pelos seus efeitos e visualizado no Pareto da Figura 20.

Rendimentos crescentes são observados para o intervalo inferior do catalisador, já no nível superior o rendimento é diminuído, no ponto de vista reacional, maiores quantidades do íon  $\text{OH}^-$  proveniente do catalisador acabam por favorecer a saponificação no meio, diminuindo o rendimento do biodiesel, enquanto que baixas quantidades do íon não são efetivos na desprotonação do álcool e formação do alcóxido responsável pelo ataque ao triglicerídeo também analisado por Dabdoub et al. (2009) em seu trabalho com biodiesel.

Comportamento semelhante é observado para o eixo do etanol 98°GL, o crescente rendimento é observado no nível inferior do intervalo estudado em razão da efetiva formação de íon alcóxido no meio, porém, no nível superior o rendimento tem valor decrescido em razão da quantidade de água que o etanol 98°GL carrega consigo ao meio, favorecendo a reação de saponificação conforme trabalho de Neto et al. (2000).

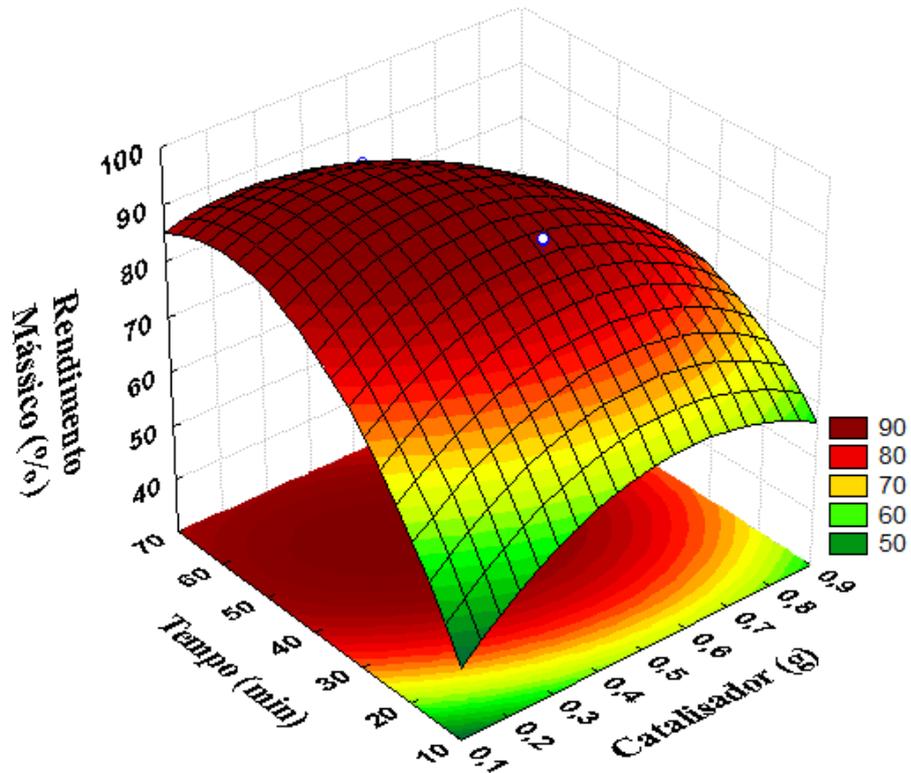
As Figuras 27 e 28 representam respectivamente a superfície de resposta do rendimento em função do NaOH e tempo e a projeção da superfície no plano cartesiano, respectivamente.

Para o eixo do tempo, tem-se um crescente aumento do rendimento conforme incremento no intervalo de estudo para valores mínimos de NaOH. Na reação, maiores intervalos de tempo geram maiores conversões em virtude das maiores taxas de conversão.

No entanto para altas quantidades de catalisador, o rendimento em função do tempo aumenta até valores medianos e posteriormente nos maiores tempos diminui em virtude que altas concentrações de catalisador e associado à elevada acidez do óleo residual de fritura favorecem a formação de micelas de sabão no meio, que acabam por comprometer o rendimento do biodiesel nas etapas finais de lavagem do produto (BRUNSCHWIG et al., 2012).

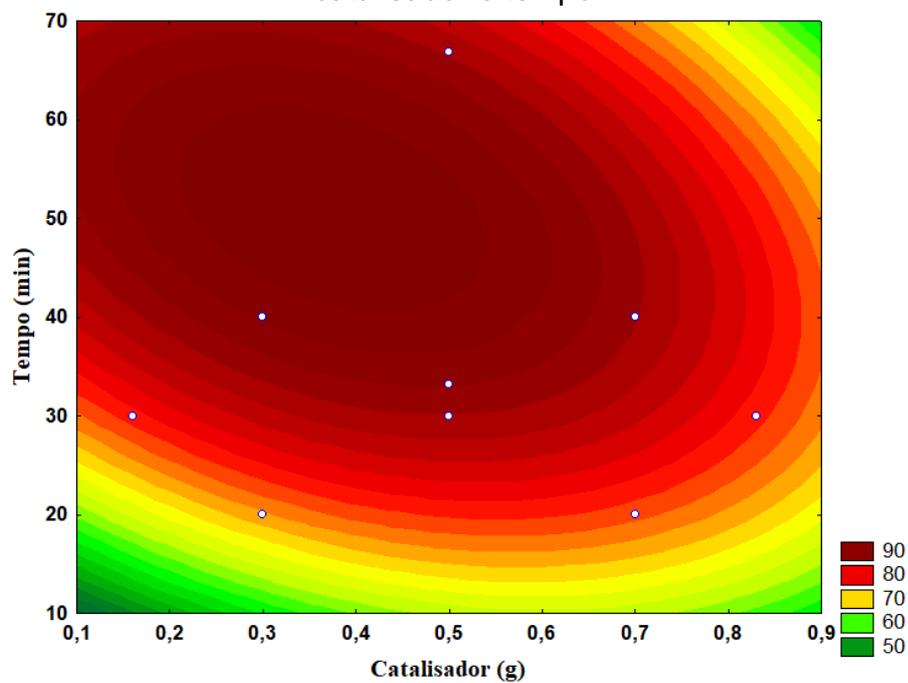
No eixo do catalisador, em baixos tempos reacionais o rendimento aumenta com o incremento do catalisador, porém, em tempos maiores o rendimento é comprometido pelo aumento da reação de saponificação do meio.

**Figura 27** - Transesterificação etílica: superfície de resposta do rendimento mássico (%) em função das variáveis catalisador e tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

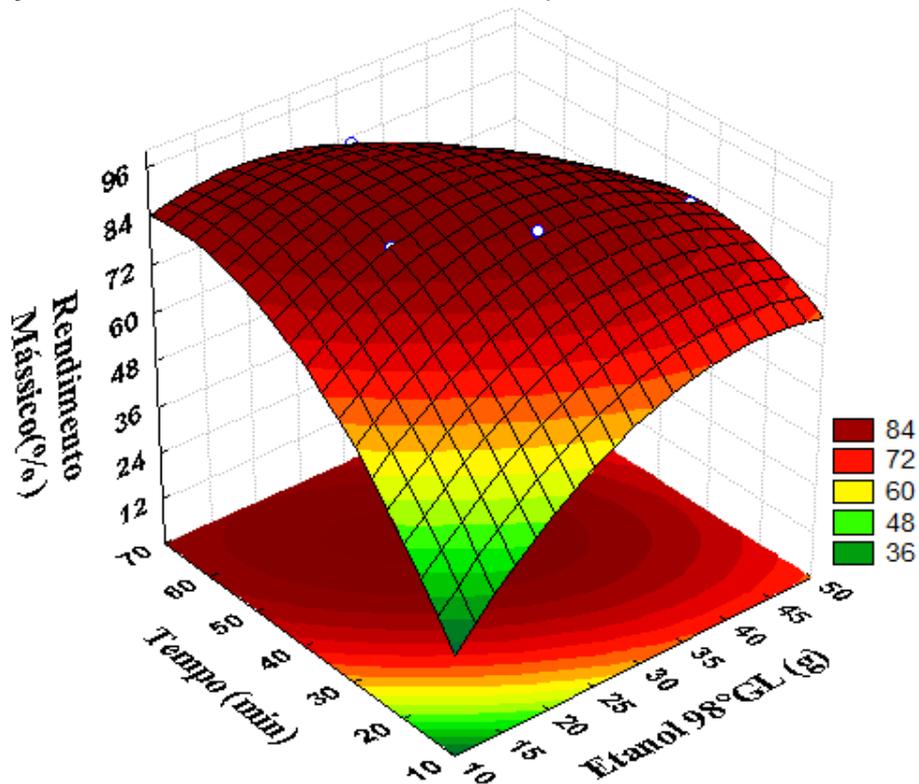
**Figura 28** - Transesterificação etílica: projeção do rendimento mássico em função do catalisador e tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A última superfície analisada para a transesterificação utilizando etanol 98°GL, Figura 29, traz o rendimento em função das variáveis etanol 98°GL e tempo reacional. A projeção da superfície se apresenta na Figura 30.

**Figura 29** - Transesterificação etílica: superfície de resposta do rendimento mássico (%) em função das variáveis etanol 98°GL e tempo.



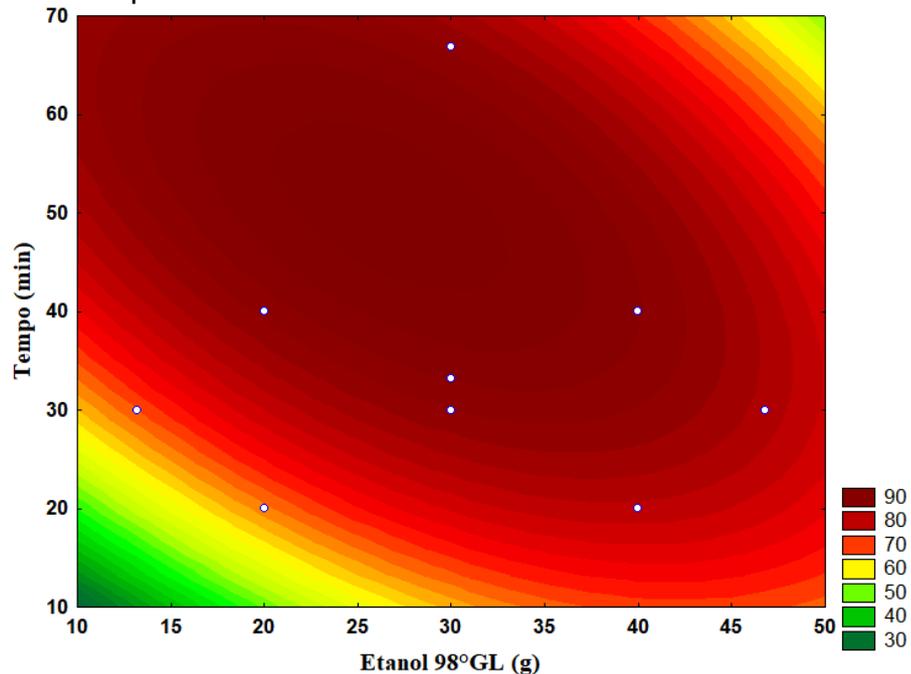
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Para os eixos do etanol em valores inferiores tempo, observa-se um aumento no rendimento ao se incrementar o álcool, fato confirmado pela maior presença de grupos alcóxis no meio em intervalos de tempo que não favorecem a reação de saponificação.

Já para altos valores de tempo, o rendimento decaiu com o aumento da quantidade de etanol no meio, em virtude de que também se tem aumentado à quantidade de água no meio em intervalos de tempo que favorecem a formação das micelas de sabão ou mesmo hidrólise dos ésteres de ácido graxo formados.

Comportamento semelhante se observa no estudo de Neto & Silva (2013), o comportamento decrescente do rendimento para altos valores de etanol 98°GL e tempo é comprovado pelo efeito negativo que essas variáveis apresentam interação entre si, elevando as taxas de degradação do éster de ácido graxo formado.

**Figura 30** - Transesterificação etílica: projeção do rendimento mássico em função do etanol 98°GL e tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Da análise pelo *Statistica*® 7.0 os valores de variáveis estudadas que maximizam o rendimento do biodiesel estudado encontram-se na Tabela 20.

**Tabela 20** - Valores de máximo rendimento para o intervalo de variáveis estudado.

Variáveis	Catalisador (g)	Etanol 98°GL (g)	Tempo (min)
<b>Valores</b>	0,41	28,62	53
<b>Codificados</b>	-0,45	-0,138	0,30

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os valores encontrados para maximização do rendimento mostrados na Tabela 20 foram submetidos ao modelo apresentado na Equação 10, retornando valores de 93,16%. Os valores de ótimo foram então realizados em novos experimentos em triplicata, retornando como média um rendimento de 93,78%±0,5, corroborando o bom ajuste do modelo preditivo encontrado.

### 6.2.3. Análise estatística da hidroesterificação metílica

Para a otimização da rota de hidroesterificação utilizando metanol, as variáveis definidas em matriz de planejamento experimental foram as quantidades de metanol ( $X_1$ ) adicionado ao meio e a variável tempo ( $X_2$ ) de reação.

Com o rendimento mássico de biodiesel sendo a variável de resposta coletada após o processo de separação e lavagem do biodiesel, os valores de rendimento estão na Tabela 21 juntamente com as variáveis de amostra e suas codificações.

**Tabela 21** - Variáveis de controle (codificadas) e variável de resposta, rendimento mássico para a hidroesterificação metílica.

Amostras	Metanol ( $X_1$ )	Tempo ( $X_2$ )	Rend. Mass. R (%)
1	15g (-1)	40min (-1)	75,24
2	25g (+1)	40min (-1)	88,08
3	15g (-1)	60min (+1)	85,47
4	25g (+1)	60min (+1)	90,25
5	20g (0)	50min (0)	90,17
6	11,25g (- $\alpha$ )	50min (0)	78,46
7	31,25g (+ $\alpha$ )	50min (0)	90,83
8	20g (0)	37,5min (- $\alpha$ )	79,45
9	20g (0)	75,2min ( $\alpha$ )	91,27
10	20g (0)	50min (0)	90,25
11	20g (0)	50min (0)	90,51
12	20g (0)	50min (0)	90,08

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Para a hidroesterificação metílica, os mesmos testes e modelo foram aplicados, logo os dados foram levados ao *Statistica*® 7.0 em modelo *t-Student* com intervalo de confiança de 95%, curva normal bicaudal com alfas de 0,05 sob modelo DCCR de análise. A Tabela 22 mostra os valores sumários do modelo obtido.

**Tabela 22** - Valores de efeito, distribuição t-Student (95%), análise normal de variância e coeficientes do modelo matemático para a hidroesterificação metílica.

Fator	Código	Efeito	t(5)	P	-95% Coef.	95% Coef.	Coef
Média		89,1021	92,15186	0,000000	86,61729	91,58834	89,1028
Metanol	X <sub>1</sub>	8,15049	3,596803	0,001003	2,54902	5,60147	4,07524
(Metanol) <sup>2</sup>	X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	-3,0777	-5,32745	0,016808	-2,66069	-0,41703	-1,53886
Tempo	X <sub>2</sub>	8,12217	3,452645	0,001943	2,30113	5,82103	4,06108
(Tempo) <sup>2</sup>	X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-2,8861	-3,76198	0,020638	-2,55496	-0,33116	-1,44306
Metanol*Tempo	X <sub>1</sub> .X <sub>2</sub>	-4,0300	-2,96127	0,094270	-4,52777	0,49777	-2,01500

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A marcação em vermelho demonstra que as duas variáveis de controle na sua forma linear bem como as interações delas próprias nos termos quadrado foram as de maior significância no intervalo definido.

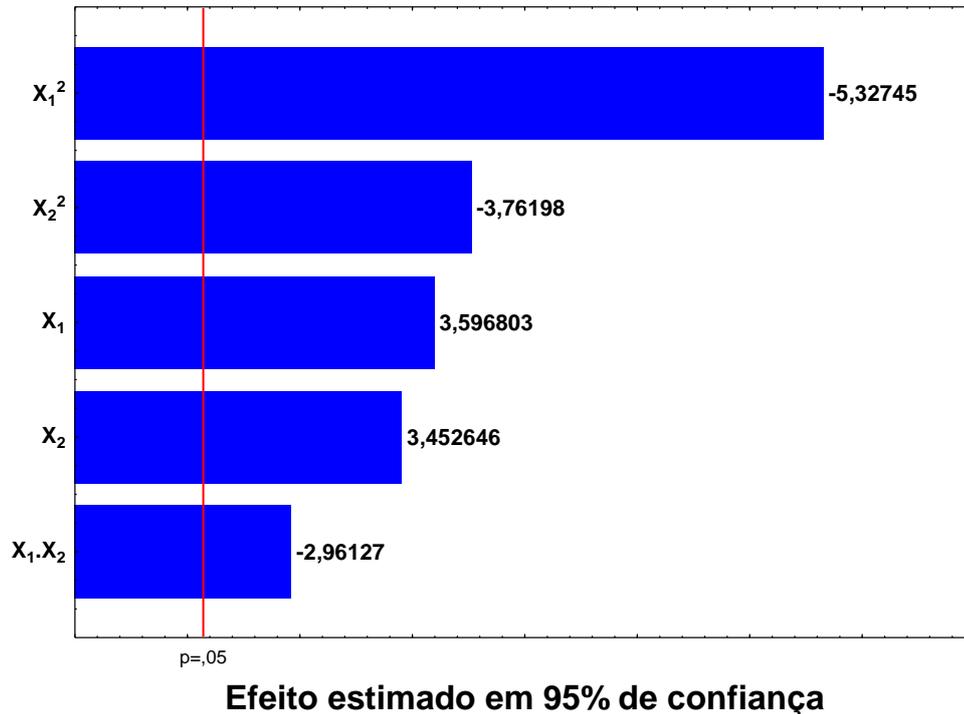
A significância observada para interação X<sub>1</sub>X<sub>2</sub> apresentando efeito negativo evidencia que mesmo a influência individual dessas variáveis possuindo efeito positivo no rendimento mássico de biodiesel a própria influência entre elas provoca a diminuição do produto relativizando as quantidades de tempo e metanol no mesmo meio reacional de acordo com Tyson e colaboradores (2004).

Dos coeficientes obtidos, o modelo matemático pode ser equacionado de modo que os coeficientes representem os fatores de influência, o modelo encontrado foi expresso na Equação 11.

$$R(\%) = 89,1028 + 4,07524.X_1 - 1,53886.X_1^2 + 4,06108.X_2 - 1,44306.X_2^2 - 2,01500.X_1.X_2 \quad (\text{Eq. 11})$$

A Figura 31 apresenta o diagrama de Pareto para o estudo, evidenciando as variáveis de influência e seus fatores de significância no modelo.

**Figura 31** - Hidroesterificação metílica - diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis de estudo e suas interações.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

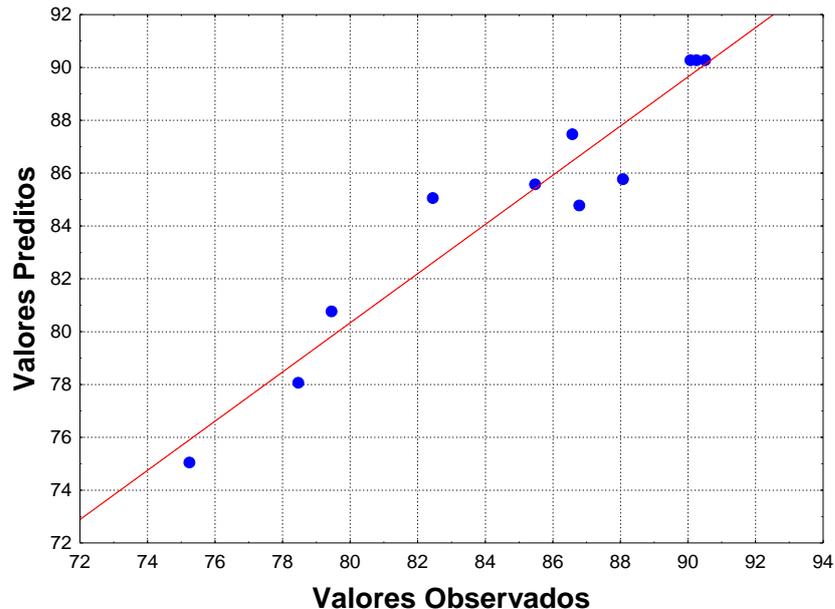
Pelo gráfico observa-se que a variável de maior influência é o fator quadrático do metanol ( $X_1^2$ ) apresentando influência negativa no rendimento, acompanhado do fator quadrático do tempo ( $X_2^2$ ). A justificativa encontra-se no fato que em longos períodos reacionais juntamente com a elevada acidez do meio proveniente do catalisador ácido, estes promovem a oxidação do biodiesel formado, levando a menores rendimentos como observado por Milinski (2007) em seu estudo da esterificação e ácidos graxos.

Já os fatores lineares de metanol ( $X_1$ ) e tempo ( $X_2$ ) influenciaram de maneira positiva o rendimento, esperando-se assim que o rendimento tenha um valor crescente do limite inferior até valores medianos das variáveis estudadas e posteriormente diminua no limite superior.

O ajuste do modelo matemático em uma regressão linear, auxiliado pelos coeficientes determinados pela análise de covariância (ANOVA) retornou valor de  $R^2$  0,94428, implicando que o modelo expresso pelo *software* se ajusta a 94,44% dos dados experimentais colhidos, se mostrando para as corridas experimentais um bom ajuste de modelo preditivo.

A eficiência de predição do modelo se confirma pela Figura 32, uma vez que apresenta os valores preditos pelo modelo *versus* os valores experimentais realizados, de modo que o ajuste se dá pela tendência dos pontos à linha demarcada em vermelho.

**Figura 32** - Hidroesterificação metílica - valores preditos pelo modelo versus valores observados em experimentos.



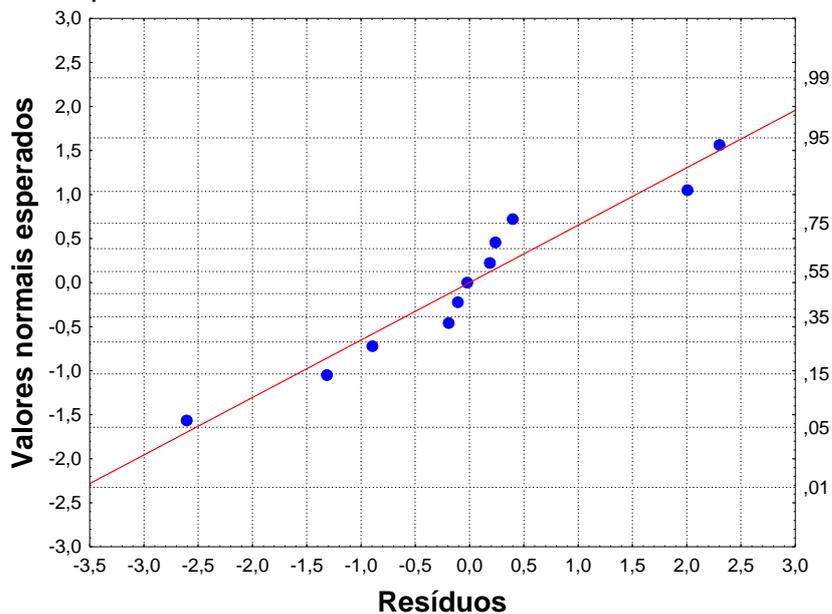
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A análise de covariância aplicada aos dados que foi obtido o modelo implica uma regressão linear através de um modelo de distribuição normal de média zero sob um modelo estatístico de uma curva normal.

A verificação do ajuste dos dados experimentais a uma distribuição normal pode ser verificado na Figura 33, em que os resíduos do rendimento mássico observado acompanham uma curva normal de regressão, seguindo um ajuste de 94,44% dos dados.

Um bom valor de ajuste pode não implicar uma predição ideal dos valores experimentais que possam ser realizados posteriormente com base no modelo, que pode apresentar erros sistemáticos embutidos ou mesmo erros intrínsecos ao processo que não foram contabilizados (LOVATTO, et al., 2007).

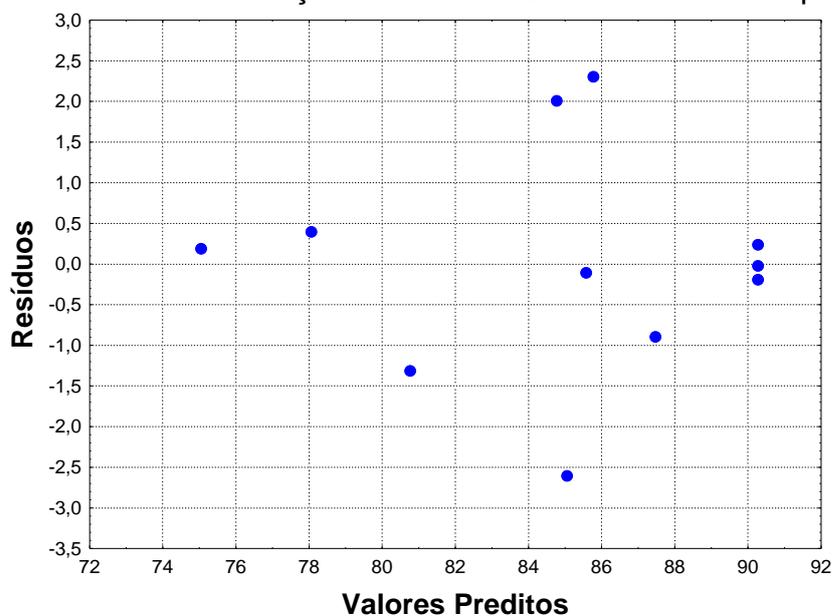
**Figura 33** - Hidroesterificação metílica - Valores normais esperados em confronto com os resíduos experimentais.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

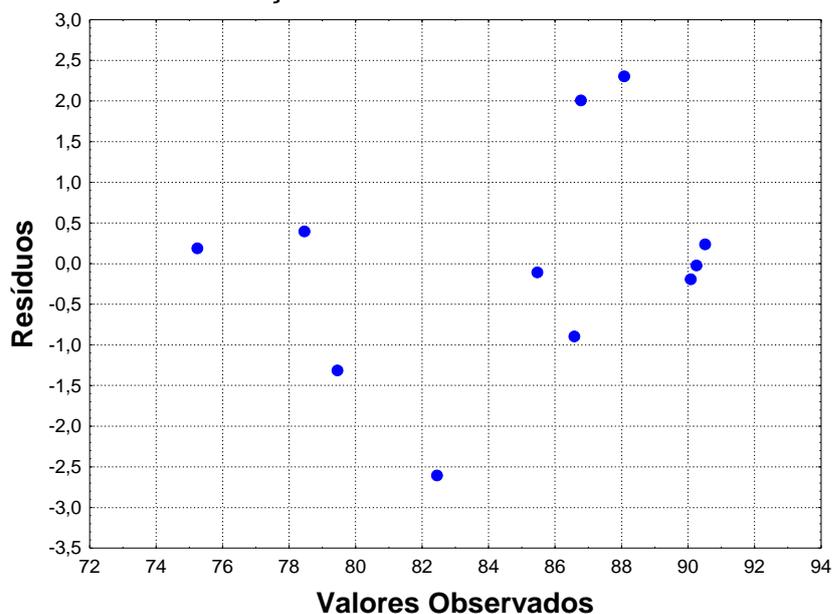
A maneira de se minimizar a intervenção dos erros é pela análise do gráfico de resíduos pelos valores preditos (Figura 34) e resíduos pelos valores observados (Figura 35).

**Figura 34** - Hidroesterificação metílica - resíduos dos valores preditos.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

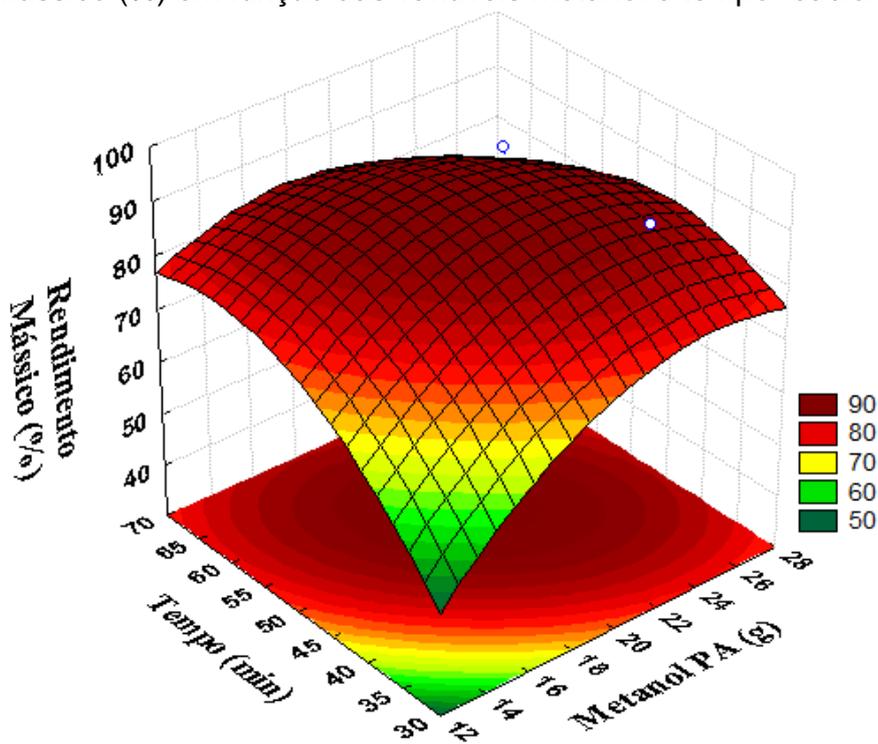
**Figura 35** - Hidroesterificação metílica - resíduos dos valores observados.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A otimização estatística para a hidroesterificação utilizando metanol abordou duas variáveis de estudo, quantidade de álcool e tempo reacional, uma superfície de resposta para o rendimento foi obtida, sendo esta apresentada na Figura 36.

**Figura 36** - Hidroesterificação metílica - Superfície de resposta do rendimento mássico (%) em função das variáveis metanol e tempo reacional.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

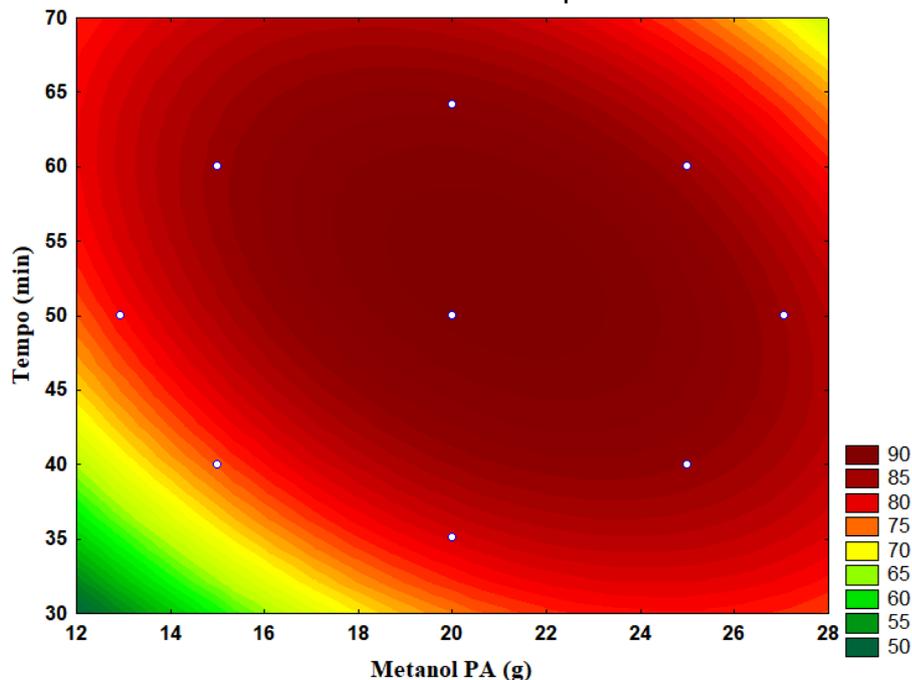
Pela análise da Figura 36, o comportamento dos eixos metanol e tempo confirma o efeito de inferência observado no diagrama de Pareto apresentado na Figura 31. Ao se incrementar os valores de álcool e tempo tem-se o rendimento aumentado de forma crescente e linear até se atingir os picos máximos do intervalo definido para as variáveis, onde nota-se a tendência decrescente do rendimento.

O decréscimo de rendimento é matematicamente explicado pela influência negativa das variáveis na sua forma quadrática, oriunda da influência química interna das variáveis, onde o próprio álcool em excesso no meio reacional promove a oxidação dos ésteres de ácido graxo formados conforme explica Araújo et al. (2009).

Outra justificativa se dá pelo processo de hidrólise continuado, que promove a quebra das moléculas de éster de ácido graxo, biodiesel, formadas durante o processo, provocando a perda de produto no meio (LIMA et al., 2014; ENCINAR et al., 1999).

A projeção da superfície é apresentada na Figura 37, em que evidenciada a região de maior rendimento assinalada pela coloração vermelho escuro.

**Figura 37** - Hidroesterificação metílica - Projeção do rendimento mássico em função do metanol e tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Pela Figura 37, observamos que a região de maior rendimento se encontra dentro dos limites da matriz experimental, evidenciando a região otimizada para o intervalo.

O *Statistica*® 7.0 retornou como valores críticos da superfície, os pontos de máximo em função das variáveis, tais valores se encontram expressos na Tabela 23.

**Tabela 23** - Valores de máximo rendimento para o intervalo de variáveis estudado.

Variáveis	Metanol - $X_1$	Tempo - $X_2$
Valores	20,92	52,87
Codificados	0,184	0,287

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os valores codificados fornecidos como pontos de máximo apresentados na Tabela 23 foram levados à substituição no modelo matemático apresentados na Equação 11, o qual retornou valor de rendimento de 90,76%. Com os valores decodificados realizaram-se experimentos em triplicata, obtendo-se como valor médio de rendimento das amostras 92,12%±0,5, indicando a boa representatividade do modelo à região maximizada.

#### 6.2.4. Análise estatística da hidroesterificação etílica

Para a otimização da rota hidroesterificação utilizando etanol 98°GL, os valores de rendimento foram então coletados de acordo com cada experimento processado predito pela matriz experimental, e foram então levados ao *Statistica*® 7.0 onde foram processados e analisados. Os dados trabalhados encontram-se apresentados na Tabela 24.

**Tabela 24** - Variáveis de controle (codificadas) e variável de resposta, rendimento mássico para a hidroesterificação etílica.

Amostras	Etanol 98GL ( $X_1$ )	Tempo ( $X_2$ )	Rend. Mass. R (%)
1	25g (-1)	40min (-1)	74,29
2	35g (+1)	40min (-1)	84,52
3	25g (-1)	60min (+1)	85,28

**Tabela 24** - Variáveis de controle (codificadas) e variável de resposta, rendimento mássico para a hidroesterificação etílica.

(continuação)

Amostras	Etanol	Tempo ( $X_2$ )	Rend. Mass.
	98GL ( $X_1$ )		R (%)
4	35g (+1)	60min (+1)	88,67
5	30g (0)	50min (0)	89,87
6	22,93g (- $\alpha$ )	50min (0)	74,96
7	37,07g ( $\alpha$ )	50min (0)	88,62
8	30g (0)	35,1min (- $\alpha$ )	77,52
9	30g (0)	64,2min (+ $\alpha$ )	87,28
10	30g (0)	50min (0)	90,87
11	30g (0)	50min (0)	89,92
12	30g (0)	50min (0)	90,35

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Com o uso do etanol 98°GL os valores de foram menores que para o uso do metanol, justificado pela menor efetividade do ataque nucleofílico do etanol quando comparado ao metanol.

Os dados foram tratados conforme distribuição normal *t-Student*, bicaudal com alfas de 0,05. O modelo foi obtido e analisado através de um DCCR. Os valores encontrados no sumário de efeitos, e estatísticos se encontram dispostos na Tabela 25.

**Tabela 25** - Valores de efeito, distribuição t-Student (95%), análise normal de variância e coeficientes do modelo matemático para a hidroesterificação etílica.

Fator	Código	Efeito	t(5)	p	-95% Coef.	95% Coef.	Coef
Média		90,3754	128,7130	0,000000	88,57053	92,18039	90,3754
Metanol	$X_1$	8,24468	9,5730	0,000211	3,01539	5,22929	4,12234
(Metanol) <sup>2</sup>	$X_1^2$	-8,0611	-7,8440	0,000541	-5,35145	-2,70970	-4,03058
Tempo	$X_2$	7,24696	8,4145	0,000389	2,51653	4,73043	3,62348
(Tempo) <sup>2</sup>	$X_2^2$	-7,4475	-7,2469	0,000781	-5,04463	-2,40287	-3,72375
Metanol*Tempo	$X_1.X_2$	-3,4200	-2,8121	0,037455	-3,27313	-0,14687	-1,71000

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Todos os valores demarcados em vermelho indicam que os fatores estudados são representativos e inferentes para o intervalo de confiança adotado de 95%, sendo as interações intervariáveis e intravariáveis,

Ainda da Tabela 27 obtemos os valores dos coeficientes do modelo matemático proposto, aquele que melhor descreve os pontos experimentais obtidos através de uma regressão linear. O modelo proposto pelo programa se encontra apresentado na Equação 12.

$$R(\%) = 90,3754 + 4,12234.X_1 - 4,03058.X_1^2 + 3,32348.X_2 - 3,72375.X_2^2 - 1,71000.X_1.X_2 \quad (\text{Eq. 12})$$

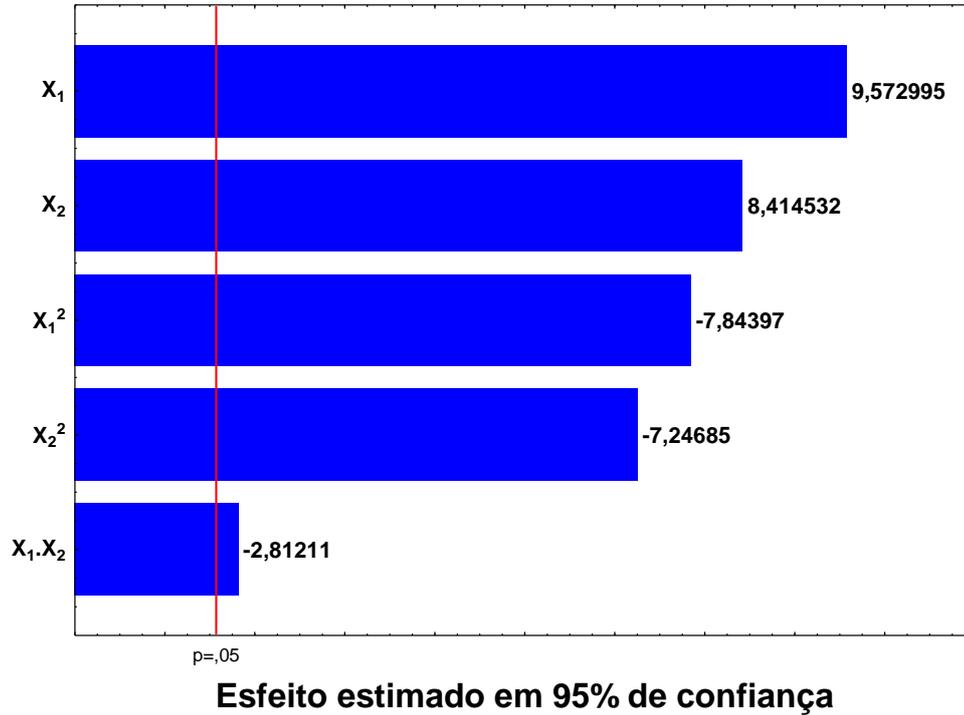
Os coeficientes de regressão ajustados pelo modelo retornou valor de  $R^2$  o de 0,9810, indicando que o modelo matemático obtido representa 98,10% das respostas colhidas experimentalmente para a matriz de DCCR previamente elaborada. Valores semelhantes foram encontrados por Lopes (2008) em seu trabalho de produção de biodiesel através de óleo de soja.

O diagrama de Pareto para a hidroesterificação etílica se apresenta na Figura 38, de modo que todos os fatores estudados no processo foram significativos para a reação.

De maneira contrária ao observado para a hidroesterificação metílica, as variáveis lineares de etanol 98°GL ( $X_1$ ) e tempo ( $X_2$ ) foram as mais significativas com influência positiva no rendimento.

Já as variáveis quadradas do etanol 98°GL ( $X_1^2$ ) e tempo ( $X_2$ ) influenciaram negativamente no rendimento, indicando um ponto de máximo bem definido.

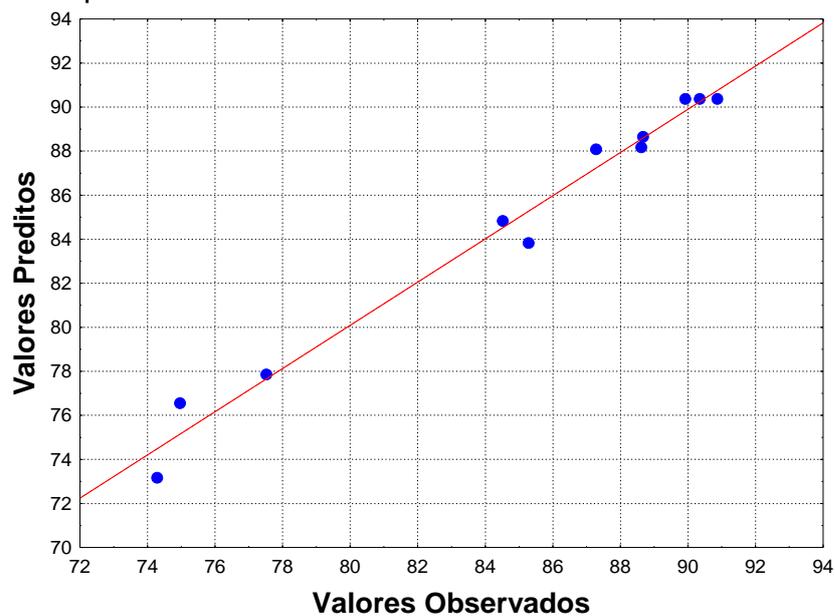
**Figura 38** - Hidroesterificação etílica - diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis de estudo e suas interações.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os valores obtidos o modelo matemático, valores preditos, foram dispostos contra os valores observados o qual se apresentam em Figura 39 seguinte.

**Figura 39** - Hidroesterificação etílica - valores preditos pelo modelo versus Valores Observados em experimentos.

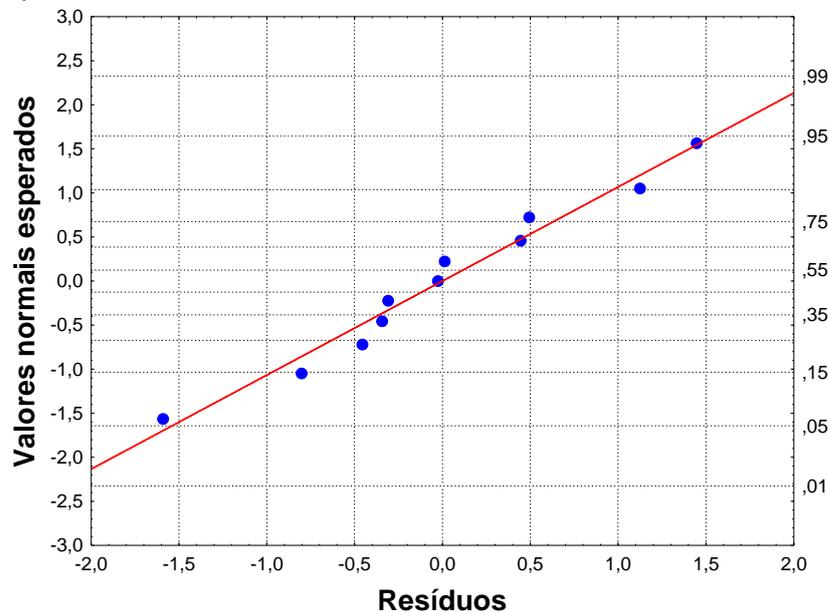


Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A confirmação do bom ajuste da regressão linear que forneceu os valores de coeficientes do modelo matemático expresso pela Equação 12 está disposta no gráfico de valores preditos pelos valores observados nas amostras (Figura 39). Os valores de ajuste seguem uma distribuição normal, que acompanha o modelo traçado pela reta vermelha apresentada no gráfico.

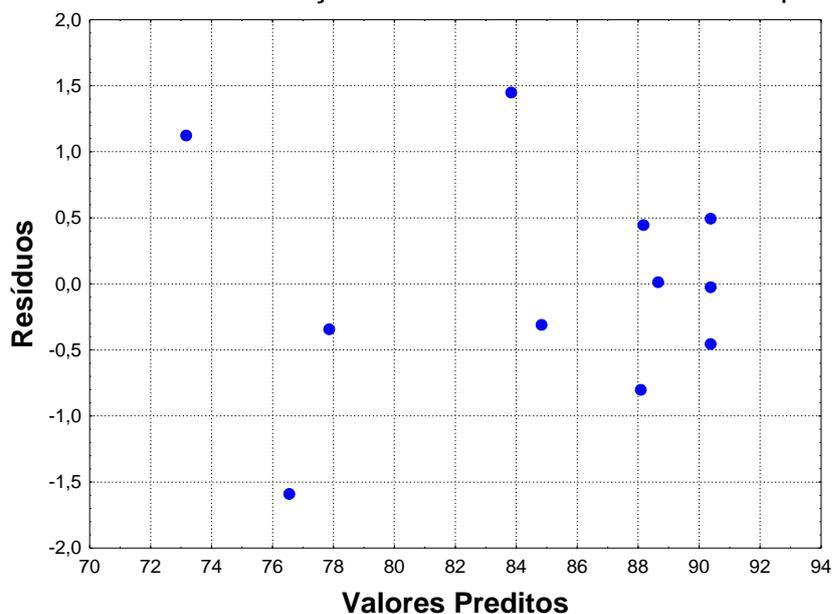
A boa aproximação de 98% da regressão linear, utilizando a distribuição normal *t-Student* pode ser verificada na Figura 40 que traz a dispersão dos valores normais esperados de acordo com o modelo *versus* os resíduos obtidos dos valores experimentais coletados.

**Figura 40** - Hidroesterificação etílica - valores normais esperados em confronto com os resíduos experimentais.

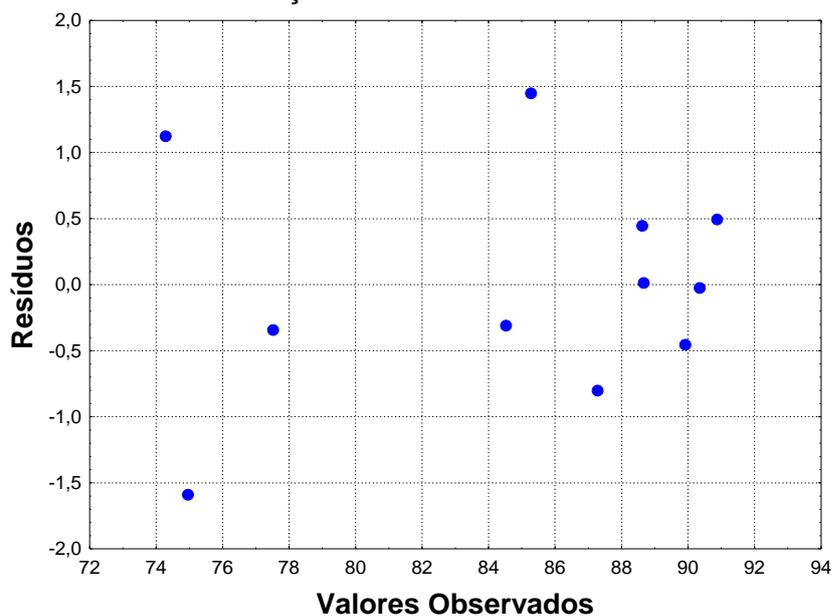


Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

O modelo obtido e demonstrado na Equação 10 se mostra fiel à boa representação dos dados experimentais ao se verificar os gráficos de dispersão dos resíduos pelos valores preditos, na Figura 41, e os resíduos pelos observados, Figura 42. A dispersão aleatória de dispersão dos pontos residuais ilustra o bom ajuste do modelo aos dados observados.

**Figura 41 - Hidroesterificação etílica: resíduos dos valores preditos.**

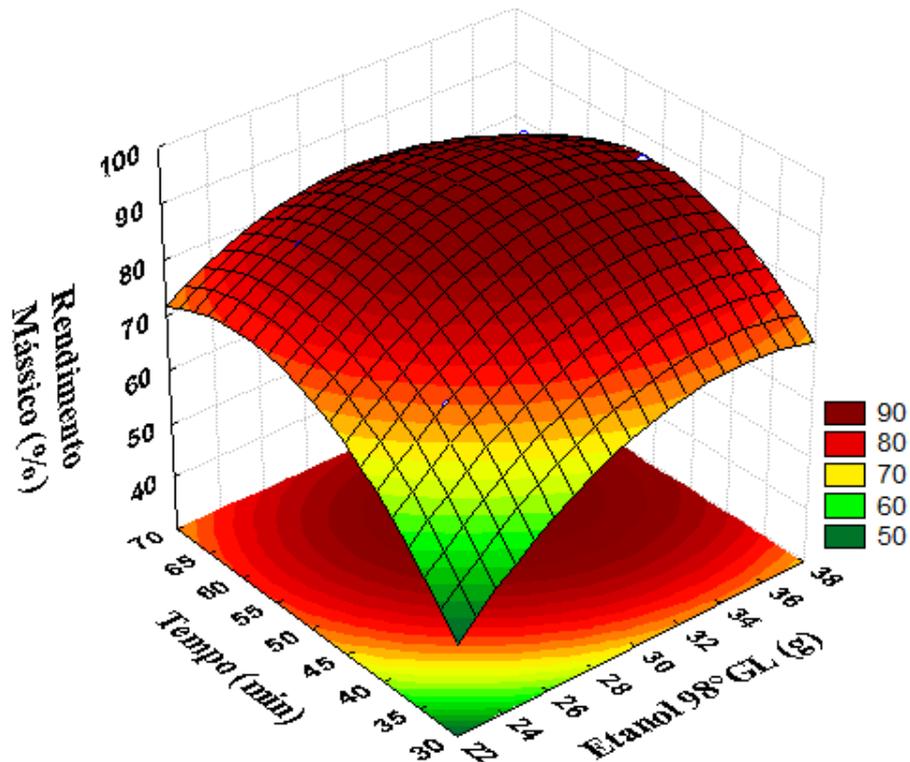
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**Figura 42 - Hidroesterificação etílica: resíduos dos valores observados.**

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Partindo para a otimização da hidroesterificação utilizando etanol 98°GL, obteve-se a superfície de resposta do rendimento em função das variáveis álcool e tempo, mostrada na Figura 43.

**Figura 43** - Hidroesterificação etílica - superfície de resposta do rendimento mássico (%) em função das variáveis metanol e tempo reacional.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

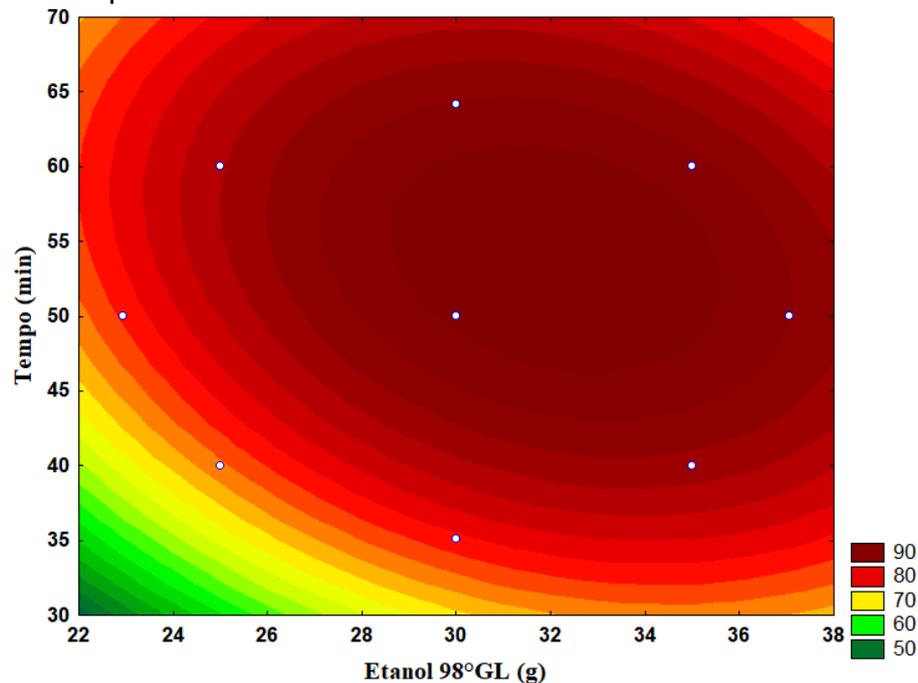
Da observação da superfície (Figura 43), tem-se que o eixo do etanol apresenta valores crescentes de rendimento para baixos valores de tempo, sofrendo ligeiro decréscimo no limite superior da variável, o mesmo sendo observado para o eixo do tempo, comportamento que evidencia o efeito das variáveis sugerido pelo modelo.

Onde as variáveis apresentam incrementos positivos no rendimento para sua interação linear, ao mesmo tempo em que sua interação quadrática infere de forma negativa no rendimento.

Para a região de maiores valores de álcool e tempo, o rendimento tem seu valor diminuído, quimicamente, o excesso de tempo reacional associado à presença de maior quantidade de água oriunda do meio favorece a hidrólise dos ésteres de ácido graxo que compõem o biodiesel, acarretando assim na perda de produto e diminuição da variável de resposta conforme relata Encinar et al. (2005).

A projeção da superfície, ilustrada na Figura 44 evidencia a região de máximo rendimento, demarcada em vermelho escuro, encontrada dentro dos limites determinados para o experimento.

**Figura 44** - Hidroesterificação etílica - projeção do rendimento mássico em função do metanol e tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Da projeção da superfície e com a resposta do programa, se obtiveram os valores críticos da superfície, valores que descrevem o ponto de máximo rendimento mássico do biodiesel, valores apresentados na Tabela 26.

**Tabela 26** - Valores de máximo rendimento para o intervalo de variáveis estudado.

Variáveis	Etanol 98°GL- $X_1$	Tempo - $X_2$
<b>Valores</b>	32,11	53,86
<b>Codificados</b>	0,422	0,386

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os valores codificados foram substituídos no modelo matemático expresso pela Equação 12 retornando como valor de rendimento 91,85%. Os coeficientes determinados foram então lavados a experimento em triplicata que retornaram como valor médio de rendimento  $91\% \pm 0,7$ , valor estatístico semelhante ao encontrado no trabalho de Paiva (2010) quanto ao tratamento de ajuste experimental realizado, corroborando com a boa predição do modelo ao experimento otimizado.

Dos pontos otimizados finais, apresentam-se na Tabela 27 os valores de rendimento mássico obtido para cada uma das rotas bem como os seus valores de variáveis otimizados.

**Tabela 27** - Valores de máximos fatores e rendimento equivalente das rotas de processo otimizadas.

	Catalisador (g)	Álcool (g)	Tempo (min)	Rendimento Mássico (%)
<b>Transesterificação Metílica</b>	0,54	22,62	58	96±0,7
<b>Transesterificação Etílica</b>	0,41	28,62	53	94±0,5
<b>Hidroesterificação Metílica</b>	-	20,92	53	91±0,5
<b>Hidroesterificação Etílica</b>	-	32,11	54	91±0,7

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

No trabalho de Guzato (2010), dado com a produção de biodiesel via transesterificação etílica foram encontrados valores semelhantes da otimização com rendimentos inferiores, o que pode ser justificado pelo fato de Guzato (2010) não apresentar otimização para o tempo reacional do processo, levando assim a diminuição do rendimento quando se fixa um tempo de reação superior ao esperado para a otimização.

### 6.3. CROMATOGRAFIA GASOSA

#### 6.3.1. Cromatografia Gasosa da Transesterificação Metílica

As amostras de biodiesel do ponto maximizado foram analisadas por cromatografia gasosa conforme metodologia apresentada para obtenção dos teores de ésteres a partir dos triglicerídeos contidos no óleo residual de fritura. Os valores são apresentados na Tabela 28.

**Tabela 28** - Teor de ésteres metílicos obtidos a partir dos triglicerídeos contidos no óleo residual de fritura por transesterificação.

Ésteres Metílicos	<sup>a</sup> NC/ND	% (massa)
Palmitato de Metila	C16:0	8,7 ± 0,1
Palmitoleato de metila	C16:1	0,30 ± 0,1
Estearato de metila	C18:0	3,85 ± 0,1

**Tabela 28** - Teor de ésteres metílicos obtidos a partir dos triglicerídeos contidos no óleo residual de fritura por transesterificação.

(continuação)

Ésteres Metílicos	<sup>a</sup> NC/ND	% (massa)
Oleato de metila	C18:1	30,2 ± 0,5
Linoleato de metila	C18:2	54
Linolenato de metila	C18:3	0,27
Araquidato de metila	C20:0	0,47 ± 0,1
Gadoleato de metila	C20:1	nd
Behenato de metila	C22:0	0,61 ± 0,1
Eruciato de metila	C22:1	nd
Lignocérico	C24:0	0,24 ± 0,1
∑ Saturados	-	13,9 ± 0,1
∑ Insaturados	-	84,8 ± 0,1

<sup>a</sup>NC = número de carbonos; ND = número de duplas ligações, nd = não detectado

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Dos dados apresentados na Tabela 28 tem-se como teor de ésteres totais 98,7%, saturados e insaturados. O parâmetro estabelecido pela ANP como mínimo valor é de 96,5%, dessa forma, a rota metílica de transesterificação retornou valores comportados no limite estabelecido indicando a adequação do produto às normas vigentes no Brasil.

No trabalho de Marques et al. (2010) para determinação de ésteres graxos em biodiesel metílico observou-se consonância de resultados de modo a encontrar como componentes majoritários na mistura biodiesel o linoleato de metila e oleato de metila.

Os ésteres verificados correspondem a um perfil de cromatograma típico do biodiesel metílico que se compõe em maioria de ésteres de ácido graxo insaturados (REDA & CARNEIRO, 2007; MARQUES et al., 2008).

### 6.3.2. Cromatografia Gasosa da Transesterificação Etílica

Os resultados das análises de cromatografia gasosa para o biodiesel (variáveis otimizadas) oriundo transesterificação etílica são mostrados na Tabela 29.

**Tabela 29** - Teor de ésteres etílicos obtidos a partir dos triglicerídeos contidos no óleo residual de fritura por transesterificação.

Ésteres Etílicos	<sup>a</sup> NC/ND	% (massa)
Palmitato de Metila	C16:0	8,8 ± 0,1
Palmitoleato de metila	C16:1	0,20 ± 0,1
Estearato de metila	C18:0	3,95 ± 0,1
Oleato de metila	C18:1	29,9 ± 0,5
Linoleato de metila	C18:2	53
Linolenato de metila	C18:3	0,19
Araquidato de metila	C20:0	0,67 ± 0,1
Gadoleato de metila	C20:1	nd
Behenato de metila	C22:0	0,81 ± 0,1
Eruciato de metila	C22:1	nd
Lignocérico	C24:0	0,29 ± 0,1
∑ Saturados	-	14,5 ± 0,1
∑ Insaturados	-	83,3 ± 0,1

<sup>a</sup>NC = número de carbonos; ND = número de duplas ligações, nd = não detectado

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

O total de ésteres para a rota de transesterificação etílica, somados os saturados e insaturados, foi de 97,8% estando acima do limite mínimo estipulado pela ANP como sendo de no mínimo 96,5%. Nota-se que mesmo na diferença da utilização do álcool, as rotas metílica e etílica na transesterificação apresentaram índices de ésteres saturados e insaturados na mesma faixa, com variação de uma unidade para mais ou para menos indicando que o álcool utilizado na reação leva

aos mesmos produtos finais, não influenciando significativamente na composição da amostra.

Ferrari et al. (2005) ao determinar a composição e taxa de conversão para ésteres etílicos obteve valores de ésteres insaturados próximos ao determinado experimentalmente no presente trabalho. Dependendo da matéria-prima, o biodiesel pode conter mais ou menos ácidos graxos insaturados em sua composição a qual também sofre influência em razão do processo de conversão utilizado.

### 6.3.3. Cromatografia Gasosa da Hidroesterificação Metílica

A Tabela 30 apresenta os teores de ésteres metílicos determinados por cromatografia gasosa para as amostras do ponto de máximo da rota de hidroesterificação.

Verificados a quantidade de ésteres totais obtidos na hidroesterificação ácida, obteve-se 98,7% estando acima do limite mínimo de aceitabilidade pela ANP. A quantidade de ésteres insaturados também foi menor quando comparados às quantidades observadas na transesterificação.

**Tabela 30** - Teor de ésteres metílicos obtidos a partir dos triglicerídeos contidos no óleo residual de fritura por hidroesterificação.

Ésteres Metílicos	<sup>a</sup> NC/ND	% (massa)
Palmitato de Metila	C16:0	12,2 ± 0,1
Palmitoleato de metila	C16:1	nd
Estearato de metila	C18:0	6,0 ± 0,1
Oleato de metila	C18:1	23,5 ± 0,5
Linoleato de metila	C18:2	47,3 ± 0,2
Linolenato de metila	C18:3	4,7 ± 0,1
Araquidato de metila	C20:0	nd
Gadoleato de metila	C20:1	nd
Behenato de metila	C22:0	nd

**Tabela 30** - Teor de ésteres metílicos obtidos a partir dos triglicerídeos contidos no óleo residual de fritura por hidroesterificação.

(continuação)

<b>Ésteres Metílicos</b>	<sup>a</sup> NC/ND	% (massa)
Eruciato de metila	C22:1	nd
Lignocérico	C24:0	5,0 ± 0,1
∑ Saturados	-	23,2 ± 0,1
∑ Insaturados	-	75,5 ± 0,1

<sup>a</sup>NC = número de carbonos; ND = número de duplas ligações, nd = não detectado

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os estudos de Georgogianni et al. (2007) também apontaram o menor índice de ésteres insaturados em razão do favorecimento da reação de hidroesterificação para a formação de cadeias saturadas e de maior número de componentes em relação aos carbonos da cadeia.

#### 6.3.4. Cromatografia Gasosa da Hidroesterificação Etílica

Os dados da cromatografia gasosa para os ésteres etílicos da hidroesterificação no ponto otimizado são apresentados na Tabela 31.

**Tabela 31** - Teor de ésteres etílicos obtidos a partir dos triglicerídeos contidos no óleo residual de fritura por hidroesterificação.

<b>Ésteres Metílicos</b>	<sup>a</sup> NC/ND	% (massa)
Palmitato de Metila	C16:0	12,6 ± 0,1
Palmitoleato de metila	C16:1	0,2 ± 0,1
Estearato de metila	C18:0	4,3 ± 0,2
Oleato de metila	C18:1	24,3 ± 0,4
Linoleato de metila	C18:2	46,7 ± 0,2
Linolenato de metila	C18:3	3,2 ± 0,1
Araquidato de metila	C20:0	nd

**Tabela 31** - Teor de ésteres etílicos obtidos a partir dos triglicerídeos contidos no óleo residual de fritura por hidroesterificação.

(continuação)

Ésteres Metílicos	<sup>a</sup> NC/ND	% (massa)
Gadoleato de metila	C20:1	nd
Behenato de metila	C22:0	nd
Eruciato de metila	C22:1	nd
Lignocérico	C24:0	5,8 ± 0,1
∑ Saturados	-	22,7 ± 0,1
∑ Insaturados	-	74,4 ± 0,1

<sup>a</sup>NC = número de carbonos; ND = número de duplas ligações, nd = não detectado

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A quantidade total de ésteres obtidas no processo foi de 97,1%, superando o valor mínimo de 96,5%. Na Tabela 31 observa-se também que menores quantidades de ésteres insaturados foram formados na hidroesterificação etílica quando em comparação com a transesterificação etílica.

Este fenômeno sugere que após a produção inicial de ácidos graxos os produtos atuam como catalisador ácido de Brønsted (MARU et al., 2009). De acordo com os estudos de Minami e Saka (2006), o ácido graxo é dissociado eliminando um próton, o qual protona o oxigênio da carbonila dos triacilgliceróis, diacilgliceróis e monoacilgliceróis, favorecendo, assim um ataque nucleofílico pela água, seguido pela desprotonação do ácido carboxílico.

#### 6.4. CÁLCULO DOS CUSTOS DE PRODUÇÃO

Para o cálculo dos custos de produção de um litro de biodiesel, se utilizou como valores de reagentes aqueles delimitados nas otimizações experimentais.

Para o reciclo e recuperação do catalisador alcóxido adicionado em excesso ao meio, considerou-se 75% de recuperação conforme apresentado em trabalho de avaliação econômica de uma planta de biodiesel por Encarnação (2008).

Levados em contas os gastos equivalentes de reagente, energia elétrica e térmica, águas de lavagem e afins, os custos por litro de biodiesel oriundo de cada uma das rotas é apresentado na Tabela 32.

**Tabela 32** - Custo processual por litro de biodiesel gerados pelas rotas otimizadas.

<b>Rota</b>	<b>Custo por litro de biodiesel</b>
<b>Transesterificação Metílica</b>	R\$ 3,535
<b>Transesterificação Etílica</b>	R\$ 3,518
<b>Hidroesterificação Metílica</b>	R\$ 2,630
<b>Hidroesterificação Etílica</b>	R\$ 2,670

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Apesar dos custos de produção se apresentarem altos de acordo com o valor do diesel praticado em abril de 2018, como sendo R\$ 3,769 por litro, os custos apresentados se referem à produção em escala de bancada, prevendo que para plantas pilotos, que operem com no mínimo 1000 toneladas de biodiesel por ano, podem ter os custos reduzidos em 17% com o aproveitamento energético em ciclo fechado e venda dos subprodutos gerados conforme abordam Encarnação (2008), Benedetti et al. (2006) e De Lima (2011).

Encarnação (2008) retrata que para plantas que operem com 100.000 toneladas de biodiesel processado por ano os custos se reduzem em até 30% quando comparados com a escala de bancada.

Vale ressaltar que a transesterificação, uma vez otimizada apresentou maiores rendimentos que a hidroesterificação otimizada, porém, os custos de processo do biodiesel por esta rota apresentam economia de 22% em relação aquela para via metílica e 7,1% para via etílica.

Logo, uma proporção de equivalência mostra que o custo de 1L de biodiesel via transesterificação metílica equivale à produção de 1,28L de biodiesel pela hidroesterificação metílica. Já pela transesterificação etílica, 1L de biodiesel produzido nesta rota equivale à produção de 1,07L pela hidroesterificação etílica.

Apesar dos preços finais do biodiesel comercial já estar incluso impostos e tributos federais, Zonin (2008) em seu estudo de caso da indústria de biodiesel, estima que os impostos e tributações elevem em média 10% dos custos de produção do biodiesel, para pequenas escalas, o que ainda tornaria o biodiesel da hidroesterificação mais competitivo e atrativo

Um dos fatores que é responsável pela diferença entre os rendimentos das rotas metílica e etílica se dá em razão do maior impedimento estérico que apresenta o íon etóxi em relação ao metóxi na etapa de ataque nucleofílico do triglicerídeo (DEMIRBAS et al., 2009; D'AGOSTO et al., 2015).

A molécula de triglicerídeo ou mesmo diglicerídeos dificulta a aproximação do radical etóxi, maior em volume quando comparado ao metóxi, que acessa mais facilmente o sítio de reação na molécula de ácido graxo (FERRARI et al., 2005; GERIS et al., 2007). Esse maior impedimento sofrido pelo radical do etanol leva a diminuição do rendimento quando comparado os mesmos tempos reacionais da rota metílica (KNOTHE et al., 2003; FUKUDA et al., 2001).

Outro fator, somado ao impedimento estérico, é a força dos nucleófilos formados com a desprotonação dos álcoois reacionais, originando o íon metóxi do metanol e etóxi do etanol 98°GL (KIM, et al., 2004). O metóxi, por possuir apenas um grupo metil, atuando como elétron-repelente, possui um menor efeito indutivo sobre o átomo de oxigênio, que quando comparado ao oxigênio do radical etóxi possui uma densidade de carga concentrada maior (RINALDI, et al., 2007).

Essa maior densidade de carga e menor efeito indutivo do grupo metil comparado ao etil levam o radical metóxi a ter maior força em um ataque nucleofílico (DEMIRBAS, 2003), o que pode ser visto também pela força dos pKa's das espécies originárias, como sendo de 15,5 para o metanol e de 15,9 para o etanol. O menor pKa do metanol o torna mais propenso à desprotonação quanto o etanol, ao serem submetidos no mesmo reacional. Por esse meio, a força do nucleófilo metóxi supera o etóxi, levando a maiores efetividades de ataque nucleofílico (VICENTE, et al., 2004).

A presença de água oriunda dos alimentos e as elevadas temperaturas do processo de cozimento favorecem as reações de hidrólise, as quais elevam o índice de acidez dos óleos residuais devido à produção de ácidos graxos livres, sendo um fator limitante para o emprego de rotas convencionais de produção de biodiesel como a transesterificação alcalina (ACCARINI, 2006).

No processo de hidroesterificação, a quantidade de ácidos graxos livres ou a quantidade de água presentes no material graxo não é importante, porque a primeira etapa do processo é a hidrólise dos triacilgliceróis (D'AGOSTO et al., 2015). A segunda etapa envolve a reação de esterificação do ácido graxo livre com o álcool na presença de um catalisador (MARU et al., 2009).

Assim, a hidroesterificação ácida, não é prejudicada pelo excesso de água do meio reacional, corrobora com o uso do óleo residual de fritura como matéria-prima para a síntese de biodiesel (BASHA et al., 2009).

## 7. CONCLUSÃO

Em termos dos experimentos, primeiramente as rotas estudadas, sejam elas transesterificação e hidroesterificação utilizando metanol PA e etanol 98°GL, se mostraram eficazes na produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais, evidenciada pela conformidade dos produtos obtidos dentro dos parâmetros analisados e especificados pela ANP.

Para os valores otimizados, a rota metílica de transesterificação apresentou como variáveis de máximo rendimento a quantidade de 0,6 g de NaOH, razão molar óleo de fritura:metanol de 1:12 e tempo reacional de 58 minutos com rendimentos de 96%. Para a rota metílica via hidroesterificação, a razão molar óleo de fritura:metanol foi de 1:11 com tempo reacional de 58 minutos e rendimentos em torno de 91%.

A rota etílica em transesterificação apresentou como variáveis que maximizam o rendimento 0,47 g de NaOH, razão molar óleo de fritura:etanol 98°GL 1:11 e tempo reacional de 47 minutos com rendimentos de 94%. Para a hidroesterificação a razão molar óleo de fritura: etanol 98°GL foi de 1:12 com tempo de reação de 57 minutos apresentando rendimento de 91%.

As rotas estudadas não só se verificaram eficazes na produção do biodiesel, como também eficientes, apresentando altos rendimentos quando comparados com trabalhos da literatura. A transesterificação apresentou conversões em rendimento maiores que a hidroesterificação em razão do processo de otimização levado às variáveis de maior influência. Uma definição prévia dessas variáveis poderia levar a rendimentos diferenciados tendo em vista a complexidade da matéria-prima de trabalho.

Apesar de a hidroesterificação ter apresentado rendimento pouco menor à transesterificação, cerca de 96% em comparativo, os custos de produção da hidroesterificação foram menores, levando do ponto de vista econômico uma

vantagem na produção, onde o menor custo da hidroesterificação compensa o menor rendimento em comparação à transesterificação.

Os rendimentos comparativos das rotas metílica e etílica, também analisados, comprovaram o observado pela teoria das forças dos nucleófilos metóxi e etóxi, sendo para este menor o rendimento quanto para o metóxi em razão do maior impedimento estérico do grupo etil e também do maior efeito indutivo positivo que este grupo exerce sobre o oxigênio, o que leva a maior eficiência do ataque do nucleófilo metóxi.

Além dos parâmetros caracterizados se apresentarem compatíveis para o que estabelece a ANP, a cromatografia gasosa realizada para as amostras obtidas do ponto otimizado, de máximo rendimento mássico de biodiesel observado, apresentaram resultados comparáveis com a literatura. Desse modo, tanto as rotas, quanto catalisadores e materiais se mostraram eficazes para a obtenção de um produto obtido pelas rotas de maior uso, quer seja a transesterificação metílica homogênea.

O custo da produção de biodiesel pela hidroesterificação foi inferior ao custo médio nacional do diesel de petróleo no mês de setembro de 2017. Os custos podem ser minimizados com a maior produção em uma planta piloto, com maior reaproveitamento de reagentes e venda dos subprodutos gerados como glicerol e torta de biodiesel.

## REFERÊNCIAS

ACCARINI, J. H. Biodiesel no Brasil: estágio atual e perspectivas. **Bahia Análise e Dados**. Salvador, v. 16, n. 1, p. 51-63, 2006.

ALANDER, J.; ANDERSON, A. C.; BAGGE, C.; BRINGSARVE, K.; HJORTH, M.; JOHANSSON, M.; GRANROTH, B.; NORBERG, S.; PEDERSEN, M.; PERSSON, M.; WENNERMARK, B.; WENNERMARK, M. *Handbook of Vegetable Oils and Fats*, 2a. Ed., Aarhus Karlshamn AB: Sweden, 2007.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, <<http://www.anp.gov.br/>> Acesso em: 12 mar 2018.

ARAÚJO, G. S.; CARVALHO, R. H. R.; SOUSA, E. M. B. D. Produção de biodiesel a partir de óleo de coco (*Cocos nucifera L.*) bruto. **International Workshop Advances in Cleaner Production**, São Paulo, 2009.

BARROS, R. Energia para um novo mundo, **Monte Castelo Ideias**. Rio de Janeiro, p. 160, 2007.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S. AND BRUNS, R. E., “Planejamento e Otimização de Experimentos”, Editora Unicamp, Campinas, SP, 278 p., 1995.

BASHA, S. A., RAJA GOPAL, K., JEBARAJ, S. *A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance*. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 13, p. 1628–1634, 2009

BEN, site do Governo Federal do Brasil, **Ministério das Minas e Energia – MME**, endereço <<http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial>> Acesso em 12 de abr. 2018.

BENEDETTI, O, PLÁ, J. A.; RATHMANN, R.; PADULA, A. D. Uma proposta de modelo para avaliar a viabilidade do Biodiesel no Brasil. **Teoria e evidência econômica**, v. 14, n.82, p. 81-107, 2006.

BORTOLUZZI, O. R. S. A poluição dos solos e águas pelos resíduos de óleo de cozinha. Brasília: UnB, 2011. 36 p. Tese (Doutorado) Curso de Licenciatura em Ciências Biológicas, Faculdade de Ciências Biológicas, Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

BONA, E.; BORSATO, D., DA SILVA, R. S. S. F. , BENETASSO, D. L., SOUZA, D. A., “Planejamento e otimização de sistemas mistos controlados por variáveis qualitativas e quantitativas”, **Acta Scientiarum, Maringá**, PR, v.24, n.6, p.1843-1850, 2002.

BOX, G. E., HUNTER, J. S. *Statistics for experiments to design, data analysis and model building*, Nova Iorque, 1978.

BRASIL, Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 14 jan. 2005.

BRASIL, Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 25 de set. 2014.

BRASIL, Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 24 de mar. 2016.

BRUNSCHWIG, C.; MOUSSAVOU, W.; BLIN, J. *Use of bioethanol for biodiesel production*. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.38, n.2, p.283-301, 2012.

CASTRO H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C.; AGUIAR, C. L. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, v. 27, p. 146, 2004.

CANAKCI, M.; J. V GERPEN. *Biodiesel production via acid catalysis*. **Trans.** v. 42, n.5, p1203–1210,1999).

CHISTI, Y., Biodiesel from microalgae beats bioethanol, **Trends in Biotechnology**, v. 26, n. 3, p. 126-131, 2008.

CORDEIRO, C. S., SILVA, F. R., RAMOS, L. P. *Heterogeneous catalysts for biodiesel production*. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

D'AGOSTO, M. A.; SILVA, M. A.; OLIVEIRA, C. M.; FRANCA, L. S.; MARQUES, L. G.; Aurélio Lamare Soares MURTA, A. L.; FREITAS, M. A. *Evaluating the potential of the use of biodiesel for power generation in Brazil*, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 807-817, 2015.

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

DE LIMA, A. M. Estudos recentes e perspectivas da viabilidade técnico-econômica da produção de biodiesel. **Embrapa Agroenergia-Documentos (INFOTECA-E)**, 2011.

DEMIRBAS, A., *Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification*. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 4, p. 923-927, 2009.

DEMIRBAS, A. *Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey*, **Energy Conversion and Management**, v. 44, n.13, p.2093-2109, 2003.

DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; LÓPEZ, F. J.; MITTELBAACH, M.; *Energy Fuels*. **Applied Energy** n. 18, p.77, 2004.

DORADO, M. P.; PINZI, S.; DE HARO, A.; FONT, R.; GARCIA, J. O. *Visible and NIR Spectroscopy to assess biodiesel quality: determination of alcohol and glycerol traces*. **Fuel**, v.90, p.2321-2325, 2011.

EMBRAPA, site do Governo Federal do Brasil, **Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária**, Biblioteca, disponível em <<https://www.embrapa.br/biblioteca>>, Acesso em 18 de mai. 2018.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, J. M. *Preparation and properties of biodiesel from *Cynara cardunculus* L. oil*. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 9, p.2927-2931, 1999.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. *Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yield and characteristics of the biodiesel*. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.44, p. 5491, 2005.

FAEMG. Disponível em: <<http://www.faemg.org.br/agronegocios/histSojaBrasil.pdf>> Acesso em: 18 de abr. 2018.

FELIZARDO, P., M. CORREIA, J. N., RAPOSO, I., MENDES, J. F., BERKEMEIER, R., BORDADO, J. M. *Production of biodiesel from waste frying oils*. **Waste Management**, v. 26, p. 487-494, 2006.

FELIZARDO, P.; BAPTISTA, P.; MENEZES, J.C.; CORREIA, M. J. N. *Multivariate Near Infrared Spectroscopy Models for Predicting Methanol and Water Content in Biodiesel*. **Analytica Chimica Acta**, v.595, p. 107-113, 2007.

FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, S. V.; SACABIO, 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, 19-23, 2005.

FIDELIS, S. N., Fontes de Energia Renováveis Complementares no Setor Elétrico Brasileiro: o Caso da Energia Eólica. Tese apresentada a UFRJ para obtenção de grau Doutor em Ciências, 2006.

FORTENBERY, T. R., *Biodiesel Feasibility Study: An Evaluation of Biodiesel Feasibility in Wisconsin*, **Department of Agricultural and Applied Economics Staff Paper**, v. 481, 2005.

FUKUDA, H., KONDO, A., NODA, H. *Biodiesel fuel production by transesterification of oils*, **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

GEORGOGIANNI, K. G.; KONTOMINAS, M. G.; TEGOU, E.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V., *Biodiesel Production: Reaction and Process Parameters of Alkali-Catalyzed Transesterification Waste Frying Oils*. **Energy & Fuels**, 21, p. 3023-3027, 2007.

GERIS, R., CARVALHO, R. J., SANTOS, N. A., AMARAL, B. A., MAIA, I. S., biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica, **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

GERPEN J. V., *Biodiesel processing and production*, **Fuel Processing Technology**, v. 86, n.10, p. 1097-1107, 2005.

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

GIOIELLI, R. C.; SILVA, C. R. Propriedades físicas de lipídios estruturados a partir de banha e óleo de soja. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.42, n.2, p.223-235, 2006.

GOODSTEIN, D. *Out of gas: the end of the age of oil*, **W. W. Norton Company**, New York, 2004.

GUZATO, R. Otimização da metodologia TDSP para a produção de biodiesel e projeto de planta piloto. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, 2010.

HAALAND, P. D., O'CONNELL, M. A. *Discussion a sistematic approach toplanning for a designed industrial experimete*, **Technometrics**, v. 35, n.1, p. 17-20, 1993.

HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T. L.; MCCORMICK, R. L.; **Energy Fuels**,v.15, p. 1207, 2001.

HARTIKKA; TUUKKA; KLISKI U.; KURONEN N.; MIKKONEN S. *Diesel Fuel Oxidation Stability: A Comparative Study*, **SAE Technical Paper**, 2013.

HILDEBRAND, D. H. J. *Am. Oil Chem. Soc.* v. 61, p. 552, 1984.

HILL J., NELSON E., TILMAN D., POLASKY S., Tiffany D. *Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels*. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, USA, v. 103, n.30, p. 11206-11210, 2006.

HOTZA, D., DA COSTA, J. C. D. *Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4915-4935, 2008.

HUMES, C. B. *Aquecimento global significa clima de mudança para empresas*. Trad. George El Khouri Andolfato. U.S.A., **Financial Times**, 4 de fev. 2007.

IAE – International Agency of Energy, *Traz dados gerais sobre a energia no mundo*. Disponível em <<https://www.iea.org/>>. Acesso em 18 de abr. 2017.

IGNATIOS, Miguel. *Um governo auto-suficiente*. **Gazeta Mercantil**, p. A-3, 11 maio 2006.

KIM, H. J.; KANG, B.; KIM, M. J.; PARK, Y. M.; KIM, D. K.; LEE, J. S.; LEE, K. Y. *Transtesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst*. **Catalysis Today**, v. 93, p.315-320, 2004.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O.; BAGBY, M.O. *Biodiesel: the use of vegetable oils and the irderivatives as alternative diesel fuel*. **National Center for Agricultural Utilization Research**, USA, Peoria (IL), 2003.

KNOTHE, G. *Structure indices in FA chemistry. How relevantis the iodine value?* **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.79, p. 847-854, 2002.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual de Biodiesel. São Paulo: Editora Edgard Blücher, n. 12, p. 5-7, 2006.

KUSDIANA, D., SAKA, S. *Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol*, **Fuel**, v. 80, n.5, p. 639-698, 2001.

LAPUERTA, M.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, A. R.; ÁLVAREZ, B. *Effect of the test temperature and anti-oxidant condition on the oxidation stability of commercial biodiesel fuels*. **Fuel**, v. 93, p. 391-396, 2012.

LEHMANN, J.; JOSEPH S.; *Biochar for environmental management: Science and Technology*, 1a. ed., Routledge: Londres, 2009.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. *A Review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. **Applied Energy**, v.87, p. 1083-1095, 2010.

LIMA, A. V., RIBEIRO, C. D., & FONSECA, P. R. Demanda de gasolina no Brasil: análise e proposição de modelos. **SIMPOI**, São Paulo, pp. 1-15, 2014.

LIMA, J. L. Biodiesel de babaçu (Orbignyasp.) obtido por via etanólica. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.

LIMA, L. R.; MARCONDES, A. A. *Álcool Carburante – Uma estratégia brasileira*. Editora UFPR. Curitiba, 2002.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOPES, A. C. O. Estudo das variáveis de processo na produção e na purificação do biodiesel de soja via rota etílica. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Alagoas. Unidade Acadêmica do Centro de Tecnologia, Maceió, 2008.

LOVATTO, P. A.; LEHNEN, C. R.; ANDRETTA, I.; CARVALHO, A. D.; HAUSCHILD, L. Meta-análise em pesquisas científicas – enfoque em metodologias. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 01, p. 285-294, 2007.

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

MARQUES, M. V.; SILVA, C. F. G.; NACIUK, F. F.; FONTOURA, L. A. M.; **Analytica**, v. 33, n. 72, 2008.

MARQUES, M. V., NACIUK, F. F., MELLO, A. D. S., SEIBEL, N. M., FONTOURA, L. A. M. Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno. **Química Nova**, v. 33, n.4, p. 978-980, 2010.

MARU, M. M.; LUCCHESI, M. M.; LEGNANI, C.; QUIRINO, W. G.; BALBO, A.; ARANHA, I. B.; COSTA, L. T.; VILANI, C.; SENA, L. A.; DAMASCENO, J. C.; CRUZ, T. S.; LIDÍZIO, L. R.; SILVA, R. F.; JORIO, A.; ACHETE, C. A. *Biodiesel compatibility with carbon steel and HDPE parts*. **Fuel Processing Technology**, v.90, n. 9, p.1175-1182, 2009.

MATA T. M., MARTINS A. A., NIDIA. S., *Microalgae for biodiesel production and other applications: A review*, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 217-232, 2010.

MATTEI, L. Programa Nacional para Produção e Uso do Biodiesel no Brasil (PNPB): Trajetória, Situação Atual e Desafios, **Documentos Científicos**, v. 41, n. 4, p. 731-752, 2010.

MINAMI, E.; SAKA, S. *Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process*. **Fuel**, v. 85, n. 17/18, p. 2479-2483, 2006.

MEHER L.C., VIDYA SAGAR D., NAIK S.N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.

MEHER, L.C., VIDYA SAGAR, D., NAIK, S.N. *Technical aspects of biodiesel production by transesterification — a review*, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2004.

MILINSK, M. C. Análise comparativa entre oito métodos de esterificação na determinação quantitativa de ácidos graxos em óleo vegetal. 2007. Tese (Doutorado) Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas Departamento de Química, Maringá.

MME - Ministério das Minas e Energia, **Balanco Energético Nacional 2016**, Rio de Janeiro, 2017, disponível em <<http://www.cbdb.org.br/informe/img/63socios7.pdf>.> Acesso em 20 de ago. 2017.

MONTEIRO, M. A. A. Determinação de sacarose no xarope artificial de groselha por medidas de viscosidade: uma abordagem interdisciplinar. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, v. 30, n. 3, p. 566-578, 2013.

MOURA, A. S., BAKKE, A. H., SILVA, L. B. Estatística multivariada: aplicação da análise fatorial na engenharia de produção. **Revista Gestão Industrial**, v.4, n.4, 2008.

MOTA, Claudio J. A.; SILVA, Carolina X. A. da; GONCALVES, Valter L. C.. Glicerquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

NARASIMHARAO, K.; LEE, A.; WILSON, K. J. Biobased Mater. **Bioenergy**, v. 1, p. 19, 2007.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação do óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, p.531-539, 2000.

NETO, W. B.; SILVA, T. A. R. Estudo da redução de acidez do óleo residual para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial fracionado. **Rev. Virtual Quim.**, v.5, n.5, p.828-839, 2013.

NOUREDDINI, H.; MEDIKONDURU, V. J. **American Oil Chemistry Society**. V. 74, p. 419, 1997.

OLIVEIRA, J. F., LEITE, P. M., SOUZA, L. B., MELLO, V. M., SILVA, E. C., RUBIM, J. C., MENEGHETTI, S. M., SUAREZ P. A. *Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production*, **Biomass & Bioenergy**, v. 33, p. 449-453, 2009.

OLIVEIRA, M. A. F. C.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. J. **American Oil Chemical Society**, v. 84, p. 385, 2007.

PAIVA, E. J. M. Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de babaçu e etanol utilizando a transesterificação alcalina tradicional com agitação mecânica e assistida por ultrassons, 2010. Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena.

PETERSON, C. L.; COOK, J. L.; THOMPSON, J. C.; TABERSKI, J. S.; Appl. Eng. Agric., v. 18, p.5, 2002.

PIMENTEL M. F., RIBEIRO M. G. S., CRUZ R. S., STRAGEVITCH L., PACHECO J. G., *Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration*, **Microchemical Journal**, v. 82, n. 2, p. 201-206, 2006.

PINHEIRO, F. F., Produção de biodiesel assistida por ultra-som, Universidade Federal do Ceará, Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre, Ceará, 2009.

POUSA, G. P., SANTOS A. L., SUAREZ, P. A. *History and policy of biodiesel in Brazil*. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, 2007.

RAMOS, L. P., SILVA, F. R., MANGRICH, A. S., CORDEIRO, S. C. Tecnologias de Produção de Biodiesel, **Revista Virtual de Química**, v. 3, n.5, p. 385-405, 2011.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. **Analytica**, v. 27, n. 60, 2007.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINUK, L. L.; ROSSI, A. V., SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1374-1380, 2007.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos e otimização de processos: Uma estratégia sequencial de planejamentos, 2005.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; J. **Braz. Chem. Soc.** v. 9, p. 415-422, 1998.

SILVA, L. D. L. Estudos de óleos residuais oriundos de processo de fritura e qualificação desses para obtenção de monoésteres (Biodiesel), 2008.

SITE do Governo Federal do Brasil, **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**, Biblioteca. Disponível em <[https://www.ipen.br/portal\\_por/portal/interna.php?secao\\_id=873](https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=873)>. Acesso em 15 de mai. 2018.

SITE do Governo Federal do Brasil, **Empresa de Pesquisas Energéticas: petróleo, gás naturais e biocombustíveis**. Disponível em <<http://www.epe.gov.br/Petroleo/Paginas/default.aspx>>. Acesso em 15 de mai. 2018.

SITE do Governo Federal do Brasil, **Agência Nacional do Petróleo – ANP**, Ministério das Minas e Energia, disponível em < <http://www.anp.gov.br/wwwanp/> > Acesso em 18 de mai. 2018.

SUAREZ, A. Z.; MENEGHETTI, S. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, São Paulo , v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. **Quimica Nova**, v. 32, p. 768, 2009.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; SAIDINA A. N.; MAZAHERI, H. *A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil*. **Applied Energy**, v. 104, p. 683-710, 2013.

TIFFANY, D. G. & EIDMAN, V. R., **Food, Agriculture, and the Environment: Economic Issues**, p. 325–340, 2005.

TESSER, R.; CASALE, L.; VERDE, D.; DI SERIO, M.; SANTACESARIA, E.; **Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 157, p. 539, 2010.

TOLMASQUIM, M. T.; GURREIRO, A. e GORINI, R. Matriz energética brasileira. 2007.

TYSON, K. S.; BOZELL, J.; WALLACE, R.; PETERSEN, E.; MOENS, L.; *Biomass Oil Analysis: Research Needs and Recommendations*, **National Renewable Energy Laboratory**: Golden, Colorado, 2004.

TYSON, K.S.; MCCORMICK, R.L. *Biodiesel Hand ling and Use Guide Third Edition*, 2006.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. *Integrated biodiesel production: a comparasion of different homogeneous catalysts systems*. **Bioresource Tecnology**, v. 92, n.3, p.297-305, 2004.

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E.; *Química Orgânica: Estrutura e Função*, **Bookman**: Porto Alegre, 2004.

YODER, J.; GALINATO, S.; GRANATSTEIN, D.; GARCIA-PEREZ, M. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 1851, 2011.

ZONIN, V. J. Potenciais e limitações na indústria de biodiesel no Brasil: um estudo de caso, 2008. Dissertação (Mestrado) Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção e Sistema, São Leopoldo.