



Universidade federal de Uberlândia

Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

**“Otimização do processo de produção de biodiesel pelas rotas convencional
e *in situ* a partir das amêndoas do *Dipterix alata* Vog (baru) utilizando
Metodologia de Superfície de Resposta”.**

NILSON ROBERTO PEREIRA

Uberlândia – MG, 2015



Universidade federal de Uberlândia

Programa de Pós-Graduação em Química

**“Otimização do processo de produção de biodiesel pelas rotas convencional
e *in situ* a partir das amêndoas do *Dipterix alata* Vog (baru) utilizando
Metodologia de Superfície de Resposta”.**

Tese apresentada Ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de Uberlândia como
parte das exigências para a obtenção do título de Doutor
em Química.

Doutorando: Ms. Nilson Roberto Pereira

Orientador: Professor Dr. Reinaldo Ruggiero

Uberlândia – MG, 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

P436o
2015

Pereira, Nilson Roberto, 1963-
Otimização do processo de produção de biodiesel pelas rotas convencional e in situ a partir das amêndoas do Dipterix alata Vog (baru) utilizando Metodologia de Superfície de Resposta / Nilson Roberto Pereira. - 2015.
97 f. : il.

Orientador: Reinaldo Ruggiero.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Biodiesel - Teses. 3. Transesterificação - Teses. 4. Dipterix alata vog - Teses. I. Ruggiero, Reinaldo. II. Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.



**Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 41/PPQUI.**

DATA: 25/09/2015

DISCENTE: Nilson Roberto Pereira

MATRÍCULA: 11123QMI008

TÍTULO DO TRABALHO: Otimização da obtenção do biodiesel etílico in situ a partir das amêndoas do Dipiteix alata vog (baru), utilizando metodologia de superfície de resposta.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Físico-química de macromoléculas e coloides.

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Purificação de biodiesel por técnica de absorção.

Às quatorze horas do dia vinte e cinco de setembro do ano dois mil e quinze, no Auditório I do Campus do Pontal, FACIP – Faculdade de Ciências Integradas do Pontal, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Edu Barbosa Arruda, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Júnia Oliveira Costa, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro, Anizio Marcio de Faria, da Faculdade de Ciências Integradas do Pontal, Nívia Maria Melo Coelho, do Instituto de Química da UFU e Reinaldo Ruggiero, orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Regulamentar nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidata(o). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL PELO ROTAS CONVENCIONAL E IN SITU A PARTIR DAS AMÊNDOAS DO DIPITEIX ALATA VOG (BARU) UTILIZANDO METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 60 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 30 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Edu Barbosa Arruda – UFTM

Prof. Dra. Júnia Oliveira Costa – IFET/TM

Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria – FACIP/UFU

Prof. Dra. Nívia Maria Melo Coelho – IQUFU

Professor(a) Orientador(a): Reinaldo Ruggiero – IQUFU

Agradecimentos.

Inicialmente a Deus Criador, dono e responsável pela minha fé em todos os momentos da minha jornada.

Ao Curso de Química da Faculdade de Ciências Integradas do Pontal pelo espaço cedido durante a realização dos procedimentos experimentais desenvolvidos para os trabalhos desta tese.

Às coordenações da CAPES, da CNPQ e da FAPEMIG pelo fomento para a realização das pesquisas.

Ao professor Manuel (*in memória*) pela orientação, confiança e amizade durante todo o início deste trabalho.

Ao Professor Reinaldo Ruggiero, meu orientador, por me oferecer todas as condições necessárias para que pudéssemos chegar às conclusões dos trabalhos desta tese de doutoramento.

Ao professor Hugo pela demonstração de interesse, dedicação e incentivo, atuando como co-orientador.

Ao professor Edu pelo Pela colaboração na elaboração do planejamento experimental e otimização.

Ao professor Anízio pelo incentivo e pelo auxilio nas análises do CG.

Ao meu colega de trabalho e dos cursos de mestrado e doutorado Magayver, pela ajuda nas análises químicas.

À Mayta, secretária da Pós-Graduação pela eficiência e atenção em me atender sempre que se fez necessário.

À Arlete, minha esposa, pelo incentivo e pela compreensão nos momentos difíceis.

O coração do entendido adquire o
conhecimento, e o ouvido do sábio busca a
sabedoria

Provérbios 18:15

RESUMO

O presente trabalho apresenta os resultados obtidos para a produção de biodiesel etílico através de reação de transesterificação *in situ* a partir de amêndoas do Dipterix alata vog (baru). A caracterização físico-química da semente de baru foi realizada e mostrou que essa semente é adequada para ser submetida à reação de transesterificação alcalina *in situ*. Seu baixo teor de ácidos graxos livres descarta necessidade de se realizar, previamente, uma esterificação. A metodologia de superfície de resposta aplicada aos resultados experimentais permitiu visualizar regiões que conduzem ao máximo rendimento de produção de biodiesel. Para a reação *in situ*, foi observado rendimento máximo de 40,2% quando a reação se processou a 45 °C, 0,8% e 25:1 para as variáveis: temperatura, concentração de catalisador e razão molar etanol/óleo, respectivamente. Em contrapartida, a reação de transesterificação realizada com o óleo extraído do baru obteve rendimento máximo de 83% quando os valores de temperatura, concentração de catalisador e razão molar etanol:óleo foram de 42 °C, 1,5% e 7:1, respectivamente. Além disso, foram analisados quatro antioxidantes (guaiacol, curcumina, vanilina e TBHQ) utilizando o equipamento Rancimat. Destes, a curcumina e o TBHQ alcançaram o tempo estabelecido pela especificação exigido pela ANP. Foi observado que a adição na concentração de 1000 ppm de curcumina alcançou um tempo de 6 horas e o TBHQ 21 horas de indução. A relevância deste trabalho se justifica pela economia na obtenção de biodiesel de baru pela rota *in situ*, sendo que, a eliminação das etapas de extração e refino do óleo possibilitou a redução do custo da matéria-prima. Diante do exposto, o presente trabalho tem o objetivo principal de contribuir para o desenvolvimento de novas técnicas que contribuem para a melhora na viabilidade econômica do processo de produção de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel, transesterificação, *in situ*, baru.

ABSTRACT

This work presents the results obtained for the production of ethyl biodiesel through transesterification reaction *in situ* from *Dipterix alata vog* (baru). The physicochemical characterization of baru seed was conducted and showed that this seed is suitable for submission to the reaction of alkaline transesterification *in situ*. Its low content of free fatty acids discards need to be made in advance esterification. The response surface methodology applied to the experimental results enabled display regions leading to maximum biodiesel production yield. For the *in situ* reaction has been observed maximum yield of 40.2% when the reaction has proceeded to 45 °C, 0.8% and 25:1 for the following variables: temperature, catalyst concentration and molar ratio ethanol / oil, respectively. In contrast, the reaction of transesterification performed with the extracted oil obtained Baru maximum yield of 83% when the values of temperature, catalyst concentration and molar ratio ethanol: oil were 42 °C, 1.5% and 7:1 respectively . Moreover, four antioxidants were analyzed (guaiacol, curcumin and vanillin TBHQ) using the Rancimat equipment. Of these, only curcumin and TBHQ reached the time set by the specification required by the ANP. It was observed that addition at a concentration of 1000 ppm of curcumin achieved a time of 6 hours and 21 hours induction TBHQ. The relevance of this work is justified by the economy in getting baru biodiesel by the route *in situ*, and the elimination of the steps of extraction and oil refining it possible to reduce the cost of raw materials. Given the above, this study has the main objective to contribute to the development of new techniques that contribute to the improvement in the economic viability of the biodiesel production process.

Keywords: Biodiesel, transesterification, *in situ*, baru.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Representação da equação geral da esterificação de um ácido graxo com glicerol para a formação de um triglycerídeo.....	5
Figura 2.2. Árvore do baru utilizada como fonte de matéria prima para os experimentos	8
Figura 2.3. Estrutura química dos ácidos graxos presentes no óleo de baru.....	10
Figura 2.4. Fluxograma do processo para a produção de biodiesel.....	12
Figura 2.5. Representação geral da reação de transesterificação.	12
Figura 2.6. Publicações de biodiesel entre os anos 1995 e 2014.....	13
Figura 2.7. Evolução da adição de biodiesel no diesel no Brasil	14
Figura 2.8. Mecanismo da reação de transesterificação por catálise básica.....	16
Figura 2.9. Mecanismo da reação de transesterificação por catálise ácida.	17
Figura 2.10. Etapas da autoxidação.....	22
Figura 2.11. Mecanismo da reação antioxidante.	24
Figura 2.12. Translação de eixo para análise canônica.	36
Figura 3.1. Equipamento desenvolvido no grupo para a retirada da amêndoia de baru.....	39
Figura 3.2. Componentes estruturais do fruto de baru	40
Figura 3.3. Sistema Soxhlet utilizado na extração do óleo de baru.....	41
Figura 3.4. Sistema utilizado para a separação das duas fases	44
Figura 3.5. Fluxograma da obtenção da obtenção do biodiesel eltílico <i>in situ</i> das amêndoas de baru - BEISB	46
Figura 3.6. Esquema básico de funcionamento do Rancimat.....	53
Figura 4.1. Teor de óleo extraído das amêndoas de baru por extração Soxhlet em função do tempo.	54
Figura 4.2. Perda de água das amêndoas de baru em função do tempo de aquecimento à 90 °C	55
Figura 4.3. Reação de saponificação de triglycerídeos	56
Figura 4.4. Cromatrograma por alíquota da reação do BEISB por CCD.	58

Figura 4.5. Relação entre a quantidade (massa) de óleo consumido e a de éster formado na transesterificação	59
Figura 4.6. Correlação de segunda ordem para os dados.	60
Figura 4.7. Diagrama de Pareto para determinação da significância dos efeitos de variáveis independentes na obtenção do BEISB.....	63
Figura 4.8. Superfície de resposta para temperatura e concentração de catalisador (BEISB) .	64
Figura 4.9. Superfície de resposta para temperatura e razão molar (BEISB).....	65
Figura 4.10. Superfície de resposta para concentração de catalisador e razão molar (BEISB)	66
Figura 4.11. Valores observados e valores preditos para BEISB	67
Figura 4.12. Valores apresentados do tempo de indução pela concentração para os antioxidantes testados	71
Figura 4.13. Espectro na região do infravermelho para o biodiesel etílico de baru	72
Figura 4.14. Cromatograma da separação de uma das amostras de biodiesel do óleo de baru. Condições cromatográficas: identificação dos picos.....	73
Figura 4.15. Diagrama de Pareto para o BEOB	76
Figura 4.16. Superfície de resposta para temperatura e concentração de catalisador (BEOB)	77
Figura 4.20. Placa cromatográfica de camada delgada para a obtenção do BEOB.....	78
Figura 4.17. Superfície de resposta para temperatura e razão molar (BEOB)	79
Figura 4.18. Superfície de resposta para a concentração de catalisador e razão molar (BEOB)	79
Figura 4.19. Valores observados e valores preditos para BEOB.....	80
Figura 4.21. Comparação entre os rendimentos do BEISB e BEOB	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Ácidos graxos de cadeia saturada	7
Tabela 2.2. Ácidos graxos de cadeia insaturada.....	8
Tabela 2.3. Composição centesimal aproximada do valor calórico da semente de baru.	9

Tabela 2.4. Valores comparativos da composição média entre o óleo de baru e óleo de amendoim	10
Tabela 3.1. Valores dos níveis dos fatores para obtenção do BEISB.....	42
Tabela 3.2. Valores dos níveis dos fatores para obtenção do BEOB	47
Tabela 4.1. Valores para as características físico-químicas do óleo de baru.....	56
Tabela 4.2. Valores obtidos durante a reação para cálculo da cinética da obtenção do BEISB	59
Tabela 4.3. Matriz do PCC e resultados experimentais para o BEISB.	61
Tabela 4.4. Efeitos dos fatores investigados para a obtenção do BEISB	62
Tabela 4.5. Análise de variância do ajuste obtido no experimento de obtenção do BEISB....	66
Tabela 4.6. Valores das características físico-químicas do BEISB	70
Tabela 4.7. Composição em valores percentuais de ácidos graxos do óleo do baru.	73
Tabela 4.8. Matriz do PCC e resultados experimentais para BEOB	74
Tabela 4.9. Efeitos dos fatores investigados para a obtenção do BEOB	75
Tabela 4.10. Experimentos com os níveis além dos valores propostos na matriz do PCC para o BEOB	77
Tabela 4.10. Análise de variância do ajuste obtido no experimento de obtenção do BEOB ...	80
Tabela 4.12. Valores experimentais para análise canônica	82

LISTA DE ABREVIASÕES

AGL – Ácidos graxos livres

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e Gás natural

ASTM – American Society for Testing and Materials

AOCS – American Oil Chemist's Society

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BEISB – Biodiesel Etílico *In Situ* de Baru

BEOB – Biodiesel Etílico do Óleo de Baru

BHA – Butil-hidróxi-anisol

BHT – Butil-hidróxi-tolueno

CCD – Cromatografia de Camada Delgada

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Resolução

CNNPA – Comissão Nacional de Norma e Padrões para Alimentos

prEN – Padroes de Normas Europeias

cSt – Centistokes

FTIR - Fourier Transform Infrared Spectrometry

IR – Índice de refração

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

MSR – Metodologia de Superfície de Resposta

ppm – Parte por milhão

R_{bio} – Rendimento do biodiesel

TBHQ – Terc-butil-hidroquinona

X_T – Variável temperatura

X_K – Variável concentração de catalisador

X_{RM} – Variável razão molar

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract.....	ii
Lista de figuras	iii
Lista de Abreviações	vi
Sumário.....	vii

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA	1
1.2 OBJETIVO GERAL.....	2
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
2.1 HISTÓRICO.....	4
2.2 ÓLEOS E GORDURAS.....	5
2.2.1 Definição de óleos e gorduras	5
2.2.2 Composição e estrutura dos óleos e gorduras	6
2.2.2.1 <i>Ácidos graxos</i>	6
2.2.2.2 <i>Ácidos graxos livres</i>	7
2.2.3 Características do baru	8
2.3 BIOCOMBUSTÍVEIS SUBSTITUTOS DO DIESEL MINERAL	11
2.4 BIODIESEL	11
2.5 O BIODIESEL NO BRASIL	13
2.5.1 Regulamentação do biodiesel no Brasil	14
2.6 PROCESSOS DE OBTENÃO DO BIODIESEL.....	15

2.6.1	Catálise homogênea básica e catálise homogênea ácida	15
2.6.2	Condições supercríticas.....	18
2.6.3	Catálise heterogênea.....	18
2.6.4	Reação <i>in situ</i> de diferentes matérias-primas	19
2.7	CONTROLE DE QUALIDADE DO BIODIESEL	21
2.8	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	24
2.8.1	Planejamento Fatorial.....	25
2.8.2	Métodos dos mínimos quadrados	26
2.8.3	Planejamento composto central (PCC).....	31
2.8.4	Otimização da superfície de resposta	34
2.8.5	Analise canônica.....	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	39
3.1.1	Frutos de baru utilizados neste trabalho	39
3.1.2	Caracterização física dos frutos de baru	39
3.1.3	Extração do óleo de baru	40
3.2	Composição em ácidos graxos do óleo de baru	41
3.3	Reação de obtenção do biodiesel etílico de baru (rota <i>in situ</i>).....	42
3.3.1	Monitoramento do rendimento da reação por CCD	43
3.3.2	Cinética da reação de transesterificação.....	43
3.3.3	Recuperação do solvente	43
3.3.4	Refino do biodiesel obtido	44
3.4	Reação de obtenção do biodiesel etílico a partir do óleo de baru	47
3.5	Determinação das características físico-químicas	47
3.5.1	Determinação do índice de acidez.....	47
3.5.2	Determinação do índice de iodo	48

3.5.3	Determinação do teor de água (Karl – Fischer)	48
3.5.4	Determinação do índice de refração	49
3.5.5	Determinação do ponto de névoa	50
3.5.6	Determinação da densidade relativa.....	50
3.5.7	Determinação do índice de saponificação	51
3.5.8	Determinação do índice de peróxido.....	51
3.5.9	Determinação da estabilidade oxidatitiva.....	52
3.5.10	Espectroscopia na região do infravermelho	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1	Extração do óleo de baru	54
4.1.1	Eliminação da água	54
4.2	Resultados para as características físico-químicas do óleo de baru	55
4.2.1	Densidade do óleo de baru	55
4.2.2	Índice de peróxidos do óleo de baru.....	56
4.2.3	Índice de saponificação do óleo de baru	56
4.2.4	Índice de iodo do óleo de baru	57
4.2.5	Índice de acidez do óleo de baru	57
4.3	Rendimento do biodiesel obtido.....	58
4.3.1	Determinação do rendimento qualitativo através de CCD	58
4.3.2	Cinética da reação de obtenção do BEIB	59
4.3.3	Determinação do rendimento quantitativo através do PCC	60
4.3.4	Otimização através da MSR para BEISB	64
4.4	Características físico-químicas do biodiesel etílico de baru	67
4.4.1	Índice de acidez do BEISB.....	67
4.4.2	Índice de iodo do BEISB	68
4.4.3	Viscosidade cinemática do BEISB	68

4.4.4	Índice de refração do BEISB	68
4.4.5	Ponto de névoa do BEISB	68
4.4.6	Densidade do BEISB	69
4.4.7	Estabilidade oxidativa	70
4.4.7.1	<i>Valores para os antioxidantes avaliados</i>	70
4.4.8	Espectroscopia na região do infravermelho	71
4.4.9	Cromatografia gasosa com detecção pro ionização em chama	72
4.5	Biodiesel etílico obtido a partir do óleo de baru.	74
4.6	Otimização através da MSR para BEOB	76
4.7	Comparação entre o rendimento do BEISB e BEOB	81
5	CONCLUSÕES	83
6	CONSIDERAÇÕES COMPLEMENTARES	84
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

1 INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

A busca pela geração, transformação e utilização de energia tornou-se uma atividade de grande relevância para o desenvolvimento da humanidade. A demanda energética, proporcionada por vários segmentos da sociedade, impulsionou a pesquisa e aperfeiçoamento dos processos industriais em prol do crescimento das matrizes energéticas. Pelo fato de a maior parte de toda a energia mundialmente consumida ser de origem fóssil (não renovável), desde o início do século XX verifica-se o aumento das preocupações no que se refere à substituição destes combustíveis advindo de fontes esgotáveis, por biocombustíveis (renováveis) devido às questões envolvendo esgotamento de recursos e meio ambiente (RAMOS, 2003).

Os biocombustíveis são combustíveis derivados de biomassa renovável com a capacidade de substituir de forma total ou parcial os combustíveis derivados do petróleo (BORGES, 2014).

No Brasil, dentre os biocombustíveis mais utilizados estão: o etanol, tendo como matéria prima a cana-de-açúcar e o biodiesel que, por sua vez, é obtido a partir de material lipídico, geralmente óleos vegetais e gorduras animais. O biodiesel é adicionado ao diesel de petróleo em proporções (teores) regulamentadas por legislações específicas, recebendo a denominação de BX em que X representa a porcentagem de biodiesel adicionada ao diesel comercial. Atualmente, no Brasil está em vigor a LEI N° 13.033, de 24 de setembro de 2014, conversão da Medida Provisória N° 647, de 2014 que estabelece 7% (em volume), de adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final, a partir de 1º de novembro de 2014 (MATTEI, 2010).

Devido às semelhanças das propriedades entre o biodiesel e o petrodiesel, o biodiesel pode ser utilizado como substituto total ou parcial do óleo diesel utilizado em motores movidos por combustão interna. Entre outras vantagens o biodiesel destaca-se por ser um biocombustível caracterizado pela baixa emissão de poluentes (ASHRAFUL, 2014), tais como, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, dióxidos de enxofre e fuligens, quando submetido a reações de combustão. O Biodiesel é considerado ambientalmente correto, uma vez que o dióxido de carbono gerado na combustão pode ser contabilizado no ciclo de renovação no balanço de carbono presente na biomassa (SHAAFI e VELRAJ, 2015).

O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos e gorduras obtidos de uma grande variedade de matérias-primas, tais como: algodão, pinhão manso, canola, soja, palma, amendoim, girassol, macaúba, pequi e baru, entre outros (SILVA, 2014). Também pode ser obtido a partir de gorduras de origem animal (sebo bovino, gordura de frango), bem como óleos e gorduras residuais. O Brasil possui uma enorme extensão territorial podendo, assim destinar espaços para o plantio de vegetais oleaginosos a serem destinados à produção de biodiesel.

A escolha do baru enquanto matéria-prima para ser fonte de pesquisa deste trabalho deu-se, principalmente, pelo fato de o mesmo não ser um fruto competitivo com outras culturas que fazem parte da alimentação diária do brasileiro.

Encontra-se o fruto do baru em toda a extensão do bioma Cerrado brasileiro e, com mais freqüência, nos cerradões e matas secas. Sua incidência é esparsa nos estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e no Mato Grosso do Sul. O baru pode ser considerado um indicador de sustentabilidade (ARAKAKI, 2009).

O baru é uma espécie nativa do cerrado, porém o mesmo é propagado em outras regiões como o Norte e Nordeste. É uma semente que apresenta características promissoras no que relaciona ao seu cultivo e seu plantio. É bastante observado em áreas que estão sendo recuperadas, tais como proteção de nascentes, margens de rios e córregos (DE CARVALHO CORREA, 2008). Acredita-se que em curto período de tempo, sua exploração extrativista poderá complementar a renda familiar através da comercialização de seus produtos, excepcionalmente para a produção de biodiesel.

Apesar de existirem relatos que tratam da obtenção de biodiesel a partir do *Dipterix alata vog* (BATISTA, 2012) ainda não são encontrados na literatura processos que descrevam a transesterificação *in situ* para a produção de biodiesel de Baru, considerando-se desta forma plenamente significativo e relevante os estudos e pesquisas (GAMA, 2010) para o presente contexto, uma vez que, podem ser eliminadas várias etapas do processo de obtenção de biodiesel a partir do fruto de baru.

1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi obter biodiesel etílico através da reação de transesterificação *in situ* a partir da amêndoia do *Dipterix alata Vog* (baru) utilizando planejamento composto central e otimização do processo através de metodologia de superfície de resposta.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo geral pudesse ser alcançado, os seguintes objetivos específicos tiveram que ser realizados:

- Revisar a bibliografia referente à produção de biodiesel e otimização de processos.
- Obter amêndoas de baru para a realização dos ensaios experimentais.
- Determinar o planejamento experimental para delinear os experimentos.
- Realizar a extração e quantificação dos óleos obtidos das amêndoas de baru.
- Determinar as características físico-químicas dos óleos de baru em termos de densidade, índice de peróxido, índice de saponificação, índice de iodo, índice de acidez e estabilidade oxidativa.
- Realizar as reações de transesterificação alcalina com óleos e com amêndoas de baru (*in situ*).
- Usar a técnica de superfície de resposta e análise canônica para encontrar as condições operacionais que propiciem o máximo rendimento da reação.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 HISTÓRICO

O motor diesel foi apresentado pela primeira vez ao público pelo seu construtor, Rudolf Diesel em 1900, durante uma famosa exposição mundial em Paris. Este exemplar foi alimentado com óleos de peixe e óleo de amendoim (KNOTHE, 2005b). A *priori*, a grande motivação de Rudolf Diesel ao desenvolver o motor não estava voltada a evidenciar biocombustíveis e sim o interesse em desenvolver uma máquina eficiente do ponto de vista termodinâmico, provavelmente com a pretensão de substituir máquinas a vapor da época, pois era sabido que essas máquinas convertiam apenas 8% (em média) do poder calorífico do combustível empregado (KNOTHE, 2001).

É importante ressaltar que o diesel de petróleo só surgiu com o advento dos motores de injeção direta movidos por ignição interna, desta forma a importância do petróleo se evidenciou muito rápido com a crescente utilização desses motores, nos meados do século XX. Após esse período, provavelmente pela alta eficiência do óleo diesel e pelo seu baixo custo, o emprego de óleos vegetais como combustível foi praticamente deixado de lado (DEMIRBAS, 2008).

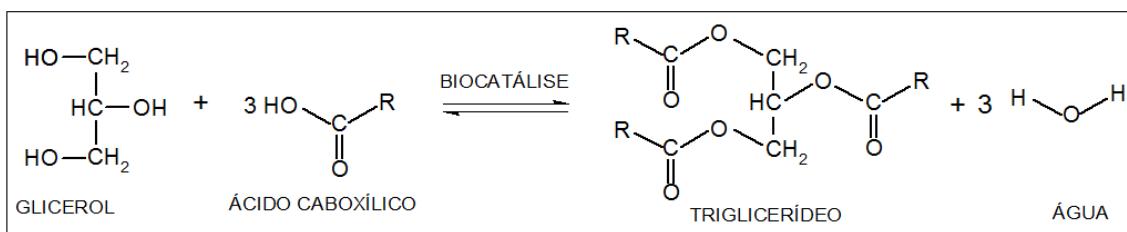
Com a primeira e inédita crise no setor petrolífero, no início dos anos setenta o preço do barril do petróleo subiu, alcançando uma alta, com o ápice de 300%. Esse fato não correspondeu às expectativas de conscientizar a população mundial de que o petróleo era um combustível com reservas não renováveis e que o esgotamento de suas reservas era um fato concreto (TAKASE, 2015). Junto com a crise iniciou-se grandes esforços direcionados à economia de energia, e em consequência disso, foi aberta uma gama de discussões, no sentido de se desenvolver pesquisas direcionadas a outras fontes de energia e também a busca de tecnologias de conversão, com o objetivo de encontrar alternativas para os combustíveis derivados do petróleo (SHAHIR, 2015).

Apesar dos óleos vegetais serem aptos a promover a combustão na câmara do motor diesel e, consequentemente, acionar o seu funcionamento, a sua utilização enquanto combustível esbarra no fato dos óleos possuírem viscosidade bem acima daquela apresentada pelo óleo diesel. Tal característica torna seu uso (*in natura*) impróprio por danificar o sistema de injeção (bico injetor e câmara de injeção), além de promover formação de materiais sólidos na câmara de combustão (ADEWALE, 2015).

2.2 ÓLEOS E GORDURAS

2.2.1 Definição de óleos e gorduras

Os óleos e gorduras (animais e vegetais) são misturas de triglicerídeos pertencentes ao grupo dos lipídios, os quais se caracterizam principalmente por serem moléculas insolúveis em água, portanto, substâncias hidrofóbicas (MORETTO, 1998). Os triglicerídeos dos óleos e gorduras são compostos por triésteres produzidos por organismos vivos através do metabolismo intracelular os quais, podem ser sintetizados por reações de esterificação entre ácidos carboxílicos chamados de (ácidos graxos) e glicerol (Figura 2.1).



Fonte: (O autor)

Figura 2.1. Representação da equação geral da esterificação de um ácido graxo com glicerol para a formação de um triglycerídeo.

Os óleos e gorduras estão presentes em várias atividades humanas, exercendo papéis fundamentais, tais como a alimentação humana, fornecendo energia e servindo também de transportes para vitaminas lipossolúveis. Os óleos e gorduras são misturas de triglicerídeos. A principal diferença entre óleos e gorduras está no seu estado físico, sendo que o termo gordura é utilizado quando o triglycerídeo encontra-se no estado sólido à determinada temperatura definida pela resolução N°. 20/77 do CNNPA, classificando óleo quando o mesmo possui ponto de fusão inferior ou igual a 20 °C e gorduras quando possuírem ponto de fusão acima desta temperatura. Os triglycerídeos são fontes naturais de ácidos graxos essenciais como o ácido linoléico. Um triglycerídeo pode ser obtido a partir de um único tipo de ácido graxo ou, mais frequentemente, da combinação de dois ou três tipos de ácidos graxos. Esta combinação pode provocar modificações no comportamento físico-químico do triglycerídeo. Existem casos, entretanto, que se torna necessário modificar as características desses materiais, para adequá-los a uma determinada aplicação (VIANNI e BRAZ-FILHO, 1996). Os ácidos graxos são constituídos por cadeias que geralmente contém de 8 a 24 átomos de carbono, sendo que o grau de insaturação, também determina o estado físico dos triglycerídeos.

São características dos ácidos graxos promoverem um paladar mais apurado aos alimentos ingeridos pelo ser humano (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007). Os ácidos graxos que

ocorrem com maior frequência na natureza são conhecidos pelos seus nomes comuns, como nos casos dos ácidos butírico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico, behênico, entre os saturados, oléico, linoléico, araquidônico e erúcico que pertencem ao grupo dos ácidos graxos insaturados (MORETTO, 1998). Diferentes espécies de oleaginosas recebem variações em sua composição e comportamento químico dependendo da estrutura de que resulta na sua origem. Geralmente as gorduras animais, a exemplo da banha, o sebo e a manteiga de leite possuem proporcionalmente maiores quantidades de radicais acila saturados ligados aos gliceróis do que os grupos insaturados. O mesmo ocorre com as gorduras (vegetais) de coco, babaçu e cacau. Nas últimas duas décadas tem existido grande procura por técnicas de modificações nos óleos e gorduras, principalmente nas áreas da saúde e nutrição. Frequentemente é encontrada a palavra azeite sendo utilizada para referenciar alguns produtos, nos quais se encontram misturas de triglycerídeos, faz-se necessário salientar que a palavra azeite é adequada apenas para o material oleaginoso extraído da poupa dos frutos, como por exemplo, azeite de oliva e azeite de dendê.

2.2.2 Composição e estrutura dos óleos e gorduras

2.2.2.1 Ácidos graxos

Os ácidos graxos são encontrados na natureza como substâncias livres ou esterificadas. A grande parte dos ácidos graxos naturais encontra-se esterificada com o glicerol, formando triglycerídeos. As unidades acila correspondentes aos ácidos graxos representam cerca de 95% do peso molecular dos triglycerídeos. As propriedades físico-químicas dos óleos e gorduras dependem, fundamentalmente, da natureza, do número de átomos de carbono e posição dos grupos acila presentes nas moléculas dos triglycerídeos (MBA, 2015).

Nos ácidos graxos saturados, os átomos de carbono estão ligados entre si por ligações simples (ligações σ) e duplas (ligação π) nos ácidos graxos insaturados. Com base no número de ligações duplas presentes na cadeia carbônica, os ácidos graxos são denominados mono insaturados, di insaturados, tri insaturados ou poli insaturados. Os ácidos graxos diferem-se basicamente um do outro pelo comprimento da cadeia carbônica e pelo número e posição das duplas ligações. As ligações duplas dos ácidos insaturados estão localizadas nas cadeias de forma não conjugada, frequentemente separadas por grupos metíleno. As duas unidades da molécula encontram-se, com frequência em um dos lados da ligação dupla, assumindo a configuração espacial do tipo *cis* = Z. Contudo, a ligação *cis* pode ser convertida no isômero *trans* = E no processo de rancificação autoxidativa, em reações de hidrogenação catalítica na

presença de níquel e nos aquecimentos prolongados em altas temperaturas (BOSQUE-SENDRA, 2012).

2.2.2.2 Ácidos graxos livres

Os ácidos graxos livres são substâncias naturais das gorduras e são também encontrados nos óleos em menores proporções. Porém, eles têm participação tão importante na constituição das moléculas que podem alterar as propriedades físico-químicas de diferentes óleos e gorduras. O índice de acidez, por exemplo, é determinado pelo teor de ácidos graxos livres presentes nos óleos e gorduras.

Nas Tabelas 2.1 e 2.2 são apresentados exemplos das principais ácidos graxos (e suas nomenclaturas) presente em óleos e gorduras.

Tabela 2.1. Ácidos graxos de cadeia saturada

Símbolo Numérico	Fórmulas	Nome Sistemático	Nome Trivial	Ponto de Fusão (°C)
C 4:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	butanóico	butírico	-6,0
C 6:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	hexanóico	capróico	-3,0
C 8:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	octanóico	caprílico	16,5
C 10:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$	decanóico	cáprico	31,0
C 12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$	dodecanóico	lauríco	44,0
C 14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$	tetradecanóico	mirístico	59,0
C 16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$	hexadecanóico	palmítico	63,0
C 18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$	octadecanóico	esteárico	70,0
C 20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}_2\text{H}$	eicosanóico	araquídico	76,1
C 22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CO}_2\text{H}$	docosanóico	behênico	80,0
C 24:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{CO}_2\text{H}$	tetracosanóico	lignocérico	84,2

Fonte: SOLOMONS (2006).

Tabela 2.2. Ácidos graxos de cadeia insaturada.

Ácido ^a	Nome trivial	Símbolo ^b	Ponto de Fusão (°C)
9(Z)-octadecanoíco	Oléico	18:1	16
11(Z)-eicosenoíco	Gondóico	20:1	24
13(Z)-docosenoíco	Erúcico	22:1	33
9(Z),12(Z)-octadecadienoíco	Linoléico	18:2	9
9(Z),12(Z),15(Z)-octadecatrienoíco	Linolênico	18:3	11

^a – nome sistemático
^b – Número de átomos de carbono: número de insaturações

Fonte: KUBTIZA (1999)

2.2.3 Características do baru

O baruzeiro é uma arvore que atinge de 15 a 20 m de altura, sua copa alongada apresenta diâmetro de 6 a 9 m (Figura 2.2).



Figura 2.2. Árvore do baru utilizada como fonte de matéria prima para os experimentos

O baru é um fruto do tipo drupa e o comprimento analisado nos frutos coletados foi cerca de 2 a 5 cm. Seu endocarpo é lenhoso, de cor mais escura que o mesocarpo fibroso

O baru (*Dipteryx alata* Vog), pertence à família *Leguminosae*, é conhecido também como cumbaru, cumaru, coco-feijão, barujó e castanha-de-ferro, de acordo com o estado de sua incidência. Sua frutificação se dá, nos meses de setembro e outubro, ocorrendo na Mata Seca e no Cerrado (FERNANDES, 2010). Os frutos, quando maduros, caem com facilidade das árvores e são fartamente consumidos pelos rebanhos criados extensivamente, funcionando como excelente complemento alimentar no período da estiagem (PEREIRA, 2010).

Pesquisas foram realizadas com o objetivo de determinar as composições químicas da polpa e da amêndoia do baru. Para tal as amêndoas e o óleo de amostras de baru foram caracterizados por meio da composição centesimal de minerais da semente e da composição em ácidos graxos e de tocoferóis do seu óleo (TAKEMOTO, 2001a). Os componentes majoritários foram lipídios (38,2%) e proteínas (23,9%). A Tabela 2.3 apresenta a composição centesimal e o valor calórico total das sementes de baru.

Tabela 2.3. Composição centesimal aproximada do valor calórico da semente de baru.

Componentes	Média em porcentagem
Substâncias voláteis a 105 °C	$6,1 \pm 0,2$
Resíduo mineral fixo (cinzas)	$2,7 \pm 0,1$
Lipídios	$38,2 \pm 0,4$
Proteínas (N x 6,25)	$23,9 \pm 0,6$
Carboidratos totais	$15,8 \pm 0,6$
Fibras totais	$13,4 \pm 0,3$
Fibras solúveis	$2,5 \pm 0,2$
Fibras insolúveis	$10,9 \pm 0,3$
Valor calórico total	502 ± 3

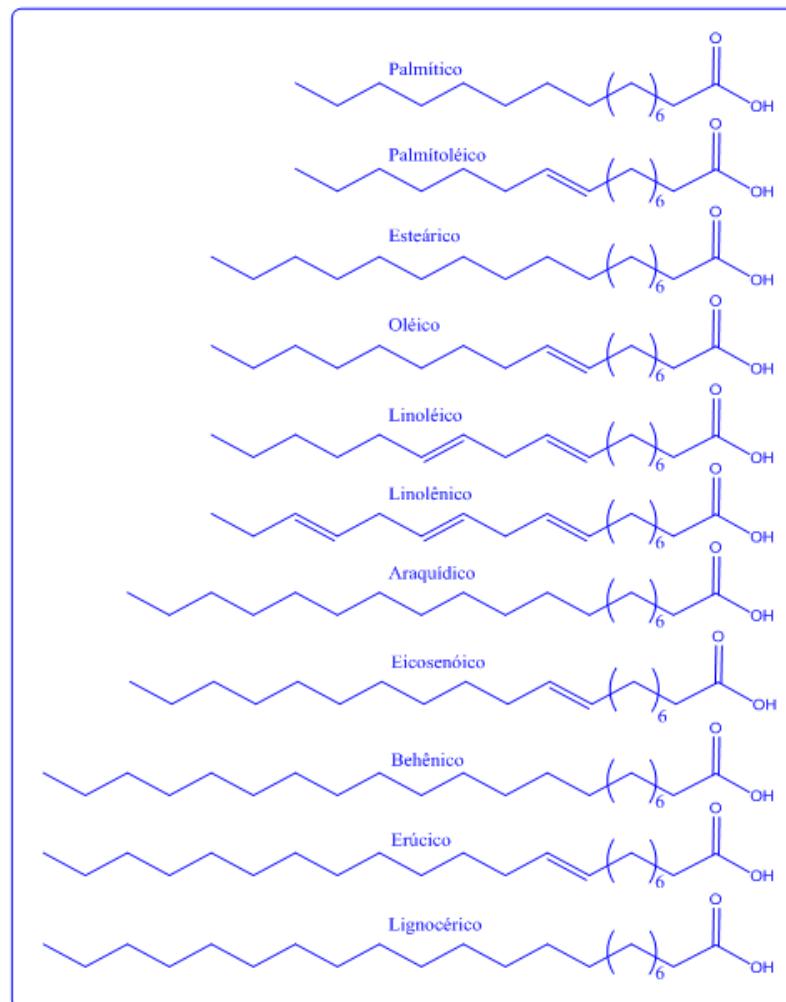
Fonte: Takemoto *et al* (2001).

O óleo da semente de baru revelou-se altamente insaturado com predominância de ácidos oléicos (50,4%) e ácido linoléico (28,9%). A significativa quantidade de lipídios verificada na semente de baru, ao lado da composição em ácidos graxos de seu óleo, sugere a sua possível utilização na alimentação humana como semelhança ao óleo de amendoim, pouco produzido e consumido atualmente em nosso país, ou como matéria prima na indústria farmacêutica ou oleoquímica. A Tabela 2.4 mostra os valores de alfatocoferol e gamatocoferol para o óleo de semente de baru dados pela técnica CLAE (TAKEMOTO, 2001b). Na Figura 2.3 estão contidos os ácidos graxos presentes no óleo de baru.

Tabela 2.4. Valores comparativos da composição média entre o óleo de baru e óleo de amendoim.

Ácidos Graxos	Valores experimentais	Valores teóricos		
	Óleo de semente de baru	Óleo de amendoim		
	Média ± DP	Ref. 17	Ref. 3	Ref. 1
C _{16:0} (palmítico)	7,6 ± 0,3	7,4	6,0-16,0	8,3-14,0
C _{18:0} (esteárico)	5,4 ± 0,3	3,1	1,3-6,5	1,0-4,4
C _{18:1} (oléico)	50,4 ± 0,6	50,7	3,5-72,0	36,4-67,1
C _{18:2} (linoléico)	28,0 ± 0,9	30,7	13,0-45,0	14,0-43,0
C _{20:0} (araquídico)	1,1 ± 0,3	0,8	1,0-3,0	1,1-1,7
C _{20:1} (gadoléico)	2,7 ± 0,1	-	0,5-2,1	0,7-1,7
C _{22:0} (behênico)	2,6 ± 0,1	2,1	1,0-5,0	2,1-4,4
C _{24:0} (lignocérico)	2,1 ± 0,3	-	0,5-3,0	1,1-2,2

Fonte: Takemoto et al (2001)



Fonte: (o autor)

Figura 2.3. Estrutura química dos ácidos graxos presentes no óleo de baru.

2.3 BIOCOMBUSTÍVEIS SUBSTITUTOS DO DIESEL MINERAL

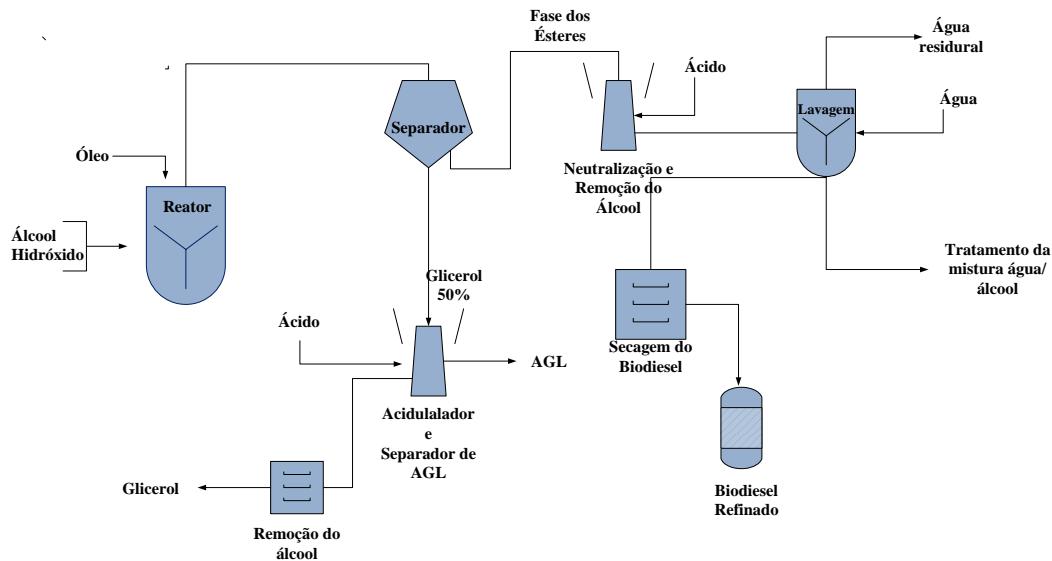
Na procura por técnicas que reduzam a alta viscosidade dos óleos vegetais, para que seja permitido seu uso em motores diesel, sem causar problemas operacionais alguns métodos têm sido investigados, tais como: pirólise, mistura binária com diesel mineral, micro emulsificação, esterificação e transesterificação (SCHWAB, 1987).

A transesterificação é uma reação química que leva a produção de ésteres monoalquílicos partindo de matérias primas contendo triglicerídeos (VICENTE, 2004). A mistura de ésteres monoalquílicos (principalmente metílicos e etílicos) possui características físico-químicas que se assemelha com as características do petrodiesel, principalmente na viscosidade sendo, na literatura, denominada como biodiesel (MA e HANNA, 1999).

2.4 BIODIESEL

No processo de obtenção de biodiesel, geralmente o óleo é submetido à agitação junto a um sistema catalítico no qual é adicionado um álcool de cadeia curta, podendo ser metanol ou etanol, na presença de um catalisador (ácido, alcalino ou enzimático). Existe uma predominância mundial pela utilização do metanol, pelo fato deste ser economicamente mais viável do que o etanol (VAN GERPEN, 2007). No Brasil, devido à elevada produção da cana-de-açúcar, pode-se vislumbrar a possibilidade de se utilizar, futuramente, como álcool predominante o etanol para a produção de biodiesel. O processo geral de transesterificação básica está representado na Figura 2.4.

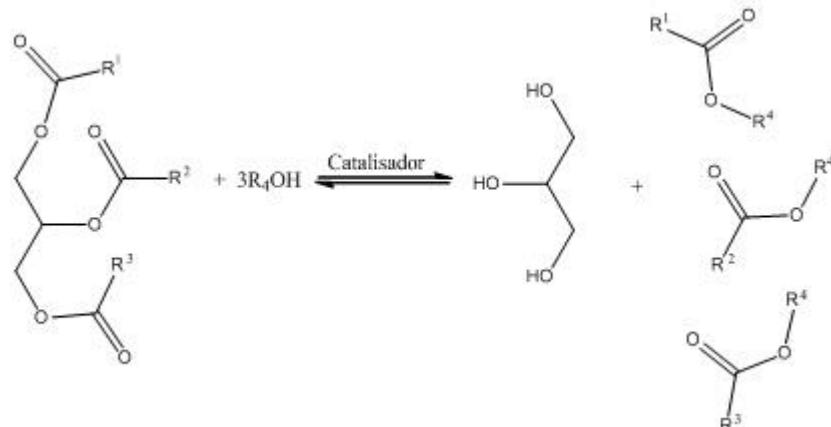
Com relação aos catalisadores, os mais utilizados, em escala industrial, são os básicos, constituídos por metais alcalinos (principalmente NaOH e o KOH) por serem mais reativos, embora os alcoolatos (catalisadores anidros) sejam mais reativos do que os catalisadores básicos (FERRARI, 2005). Nestas reações são produzidas duas fases, uma fase mais densa contendo glicerol e uma fase contendo o biodiesel. A fase contendo biodiesel é refinada (neutralização, lavagem e secagem) para que, posteriormente possa ser analisado e destinado a comercialização (VICENTE, 2004). A presença de interferentes, tais como base, álcool, sais e sabões dispersos no biodiesel pode dificultar a separação e o rendimento em ésteres podendo afetar a sua qualidade.



Fonte: (O autor)

Figura 2.4. Fluxograma do processo para a produção de biodiesel.

A reação de transesterificação, de uma maneira geral, pode ser representada pela equação demonstrada na figura 2.5.



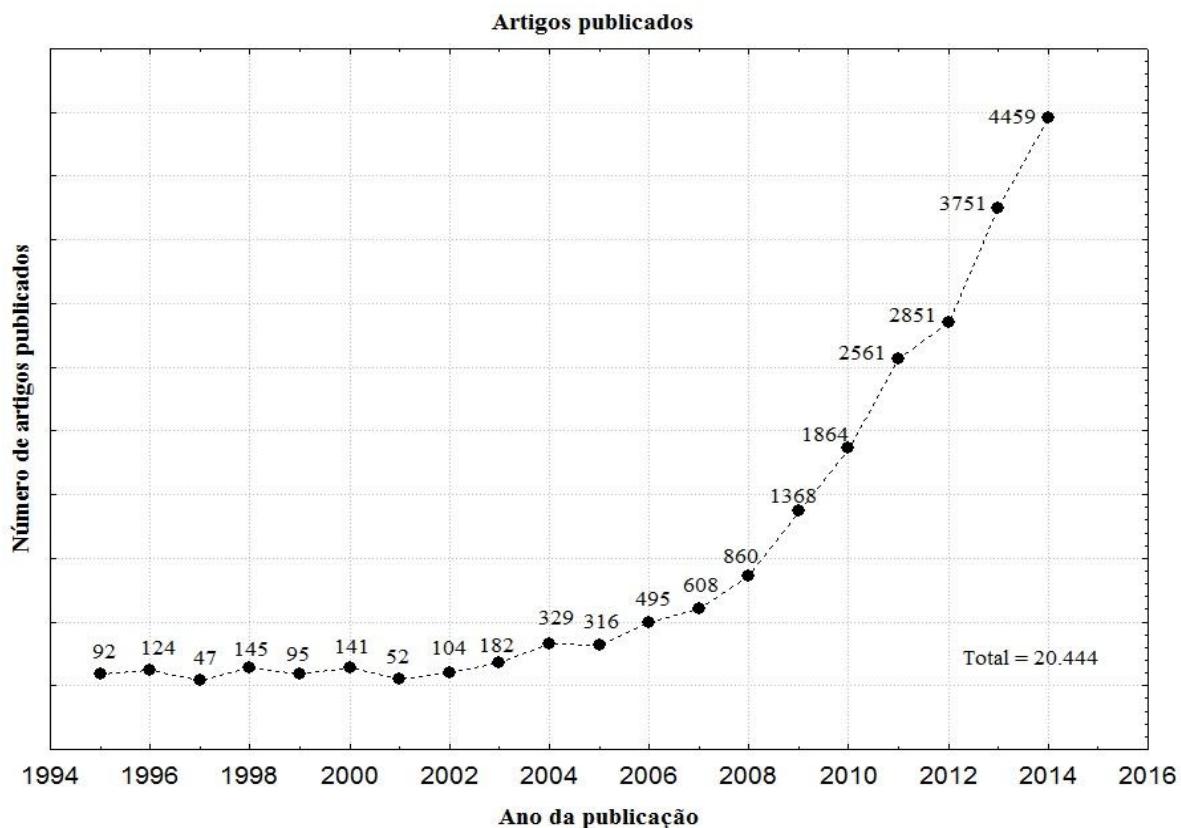
Fonte: (O autor)

Figura 2.5. Representação geral da reação de transesterificação.

Algumas espécies químicas são formadas durante a reação, a exemplo dos monoglycerídeos e diglycerídeos, considerados como subprodutos interferentes (KUCEK, 2004). Os produtos de interesse (ésteres) podem, ao final da reação, se apresentar em maiores ou menores quantidades, dependendo das condições em que a reação é processada. Para que uma quantidade máxima de ésteres seja produzida, alguns fatores são predominantes, como pureza do álcool e um menor teor de umidade presente no álcool, além do alto grau de refino do óleo (PLÁ, 2002). A eventual hidrólise dos ésteres produzidos em AGL pode interferir na quantidade e na qualidade do biodiesel produzido.

Desde a primeira publicação em 1937 até os dias atuais diversos desenvolvimentos ocorreram na produção de biodiesel e continuam acontecendo de forma exponencial. A primeira publicação com relevância, no contexto do biodiesel foi o depósito da patente do belga Charles George Chavanne, em 31 de agosto de 1937, intitulada “*Procédé de transformation d'huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants*”.

Conforme pesquisa realizada na literatura pela web (Fonte ScienceDirect, 2015), utilizando a palavra-chave biodiesel obteve-se dados com um número expressivo (20.444) de publicações. A Figura 2.6 apresenta um demonstrativo em artigos publicados no período de 1995 a 2014.



Fonte: O autor (fundamentada em consulta na web)

Figura 2.6. Publicações de biodiesel entre os anos 1995 e 2014.

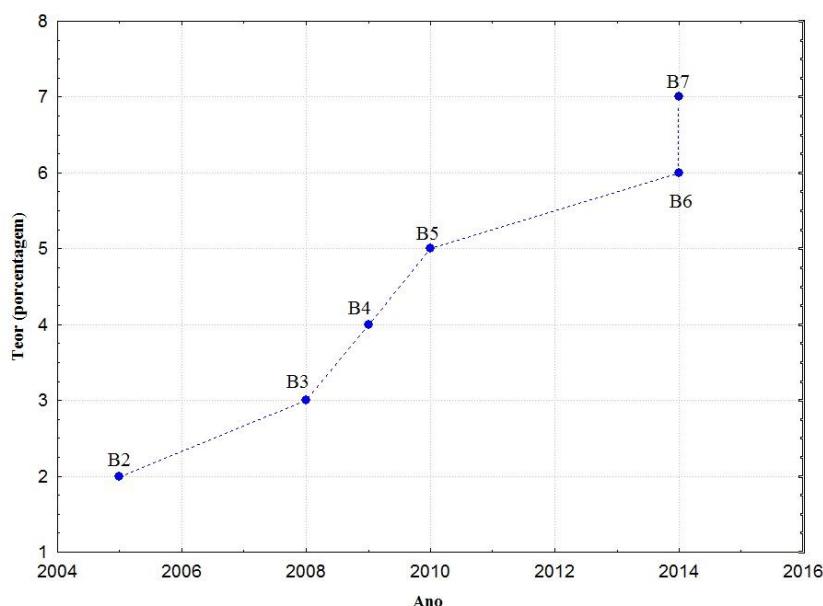
2.5 O BIODIESEL NO BRASIL

O marco inicial do biodiesel no Brasil ocorreu em 1980 com a patente PI – 8007957 de Expedito José Parente com o título “*Processo de produção de combustíveis a partir de frutos*

ou sementes de oleaginosas". Foi a primeira patente (registrada) versando sobre a produção de biodiesel.

2.5.1 Regulamentação do biodiesel no Brasil

O decreto Nº 5.448 de 20 de maio de 2005, publicado no Diário Oficial da União em 24 de maio de 2005 regulamentou a Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005 que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e autorizou os distribuidores do combustível diesel a abastecerem os veículos movidos por motores a combustão interna com adição de 2% de biodiesel ao diesel mineral. Esse percentual, no entanto pode ser superior a dois por cento em casos específicos de abastecimento de frotas veiculares cativas ou específicas; transporte aquaviário ou ferroviário; geração de energia elétrica e processo industrial específico (LÔBO, 2009). A legislação determinou que este percentual obrigatório fosse de 5% em oito anos a partir da publicação da referida lei. Em 13 de março de 2008 ficou estabelecido em 3%, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel. Em janeiro de 2010 a lei foi alterada a partir da determinação da obrigatoriedade da adição do percentual mínimo de 5%. Atualmente, o teor mínimo de biodiesel ao diesel mineral foi estabelecido através da LEI Nº 13.033, DE 24.9.2014 - DOU 25.9.2014 nas seguintes condições: em 6% (seis por cento), a partir de 1º de julho de 2014; e 7% (sete por cento), a partir de 1º de novembro de 2014. Na Figura 2.7 está ilustrado o desenvolvimento da adição do biodiesel no diesel mineral na matriz energética do Brasil (ANP, 2015).



Fonte: O autor (fundamentada em consulta na web)

Figura 2.7. Evolução da adição de biodiesel no diesel no Brasil

2.6 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL

O biodiesel pode ser obtido utilizando-se reações em meio catalítico homogêneo ou heterogêneo. Os catalisadores utilizados são ácidos, básicos ou enzimáticos (SHAHID e JAMAL, 2008).

2.6.1 Catálise homogênea básica e catálise homogênea ácida

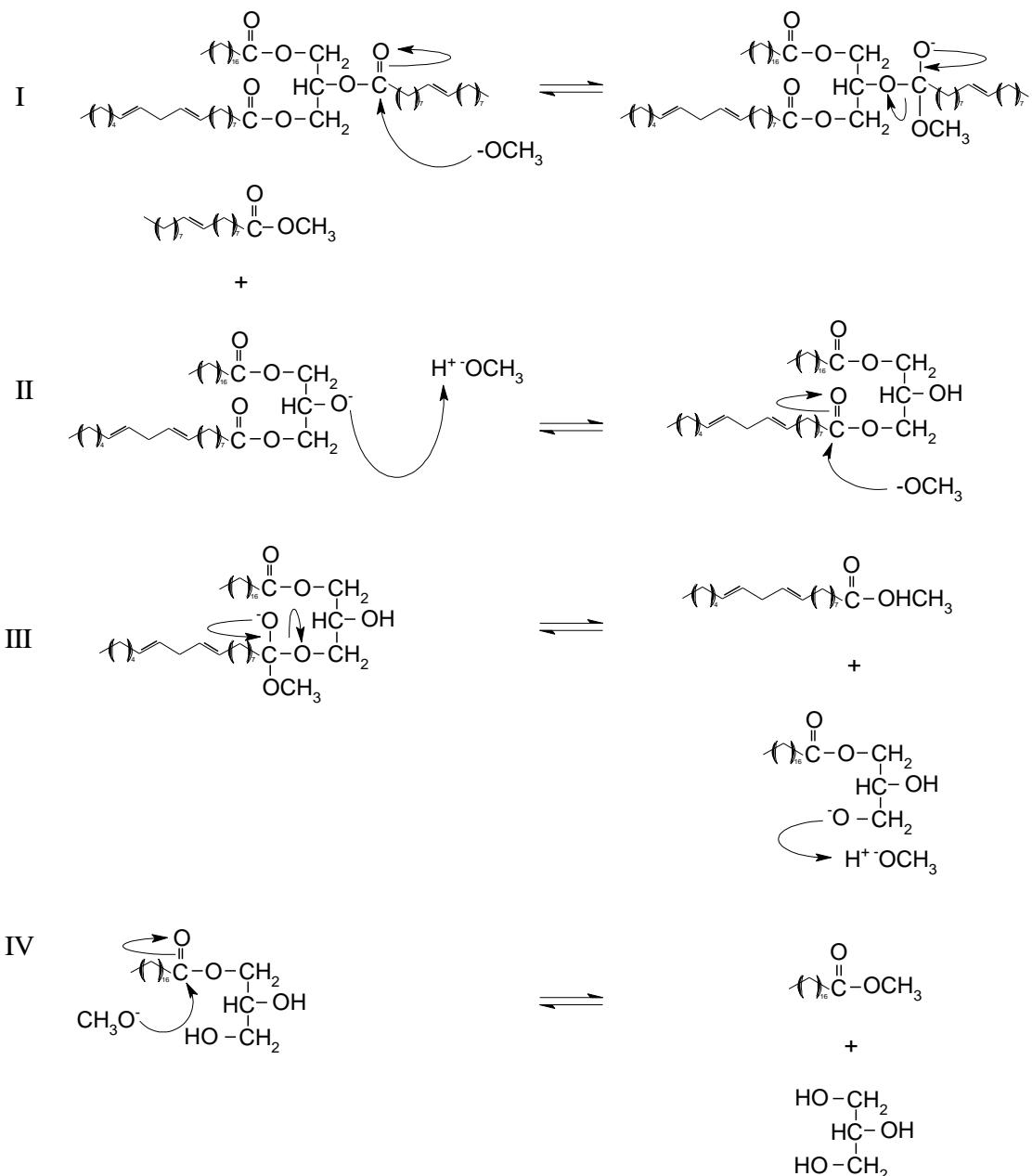
Na catálise homogênea básica se utiliza de NaOH e o KOH. O processo que utiliza o hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio torna o custo final bastante alto, pela necessidade de se utilizar óleos refinados na reação, haja vista que custo do óleo que vai desde o seu cultivo até o refino representa em torno de 70 a 85% do custo final da produção do biodiesel (DABDOUB, 2009).

Outros fatores pertinentes, mas indesejados nesta reação é a possibilidade de formação de sabões, traços de glicerina livre, glicerol total e água, dificultando a separação das fases contendo os produtos (biodiesel e glicerol). Alguns autores descrevem que a viabilidade desta técnica em escala industrial só é possível com o reaproveitamento de substâncias utilizadas no processo como álcool e a contabilização do glicerol gerado (subproduto) como valor agregado (MA e HANNA, 1999; DI SERIO, 2005).

Em uma reação de transesterificação ou alcoólise, um mol de triglicerídeo reage com três mols de álcool (relação molar de metanol ao óleo vegetal de 3:1) para formar um mol de glicerol e três mols de ésteres de grupos alquílicos de ácidos graxos. O processo é uma sequência de três reações reversíveis, em que a molécula de triglicerídeo é convertida passo a passo em diglicerídeo, monoglicerídeo e glicerol (Figura 2.8).

Ao término da reação, o glicerol é removido da fase contendo os ésteres. Quando o álcool utilizado é o metanol, geralmente a separação ocorre de maneira rápida e espontânea. Esse fato pode não ocorrer com ésteres etílicos (BARNARD, 2007), onde a solubilidade do glicerol no meio é maior, necessitando assim de procedimentos, tais como a retirada do excesso de álcool e a separação com a utilização de centrífuga, ou pelo método tradicional que é a decantação por gravidade. Após a transesterificação e a separação, neutraliza-se o meio com solução ácida, haja vista que o meio está levemente básico, para um posterior refino dos ésteres. A etapa de refino inicia- se com a remoção dos sais formados pela reação. Então uma lavagem com água é efetuada para remover quantidades pequenas de sabões e outros

interferentes, como traços de glicerol livre, metanol e outros contaminantes (POUSA, 2007). O glicerol produzido deve ser destinado a processos de refino.

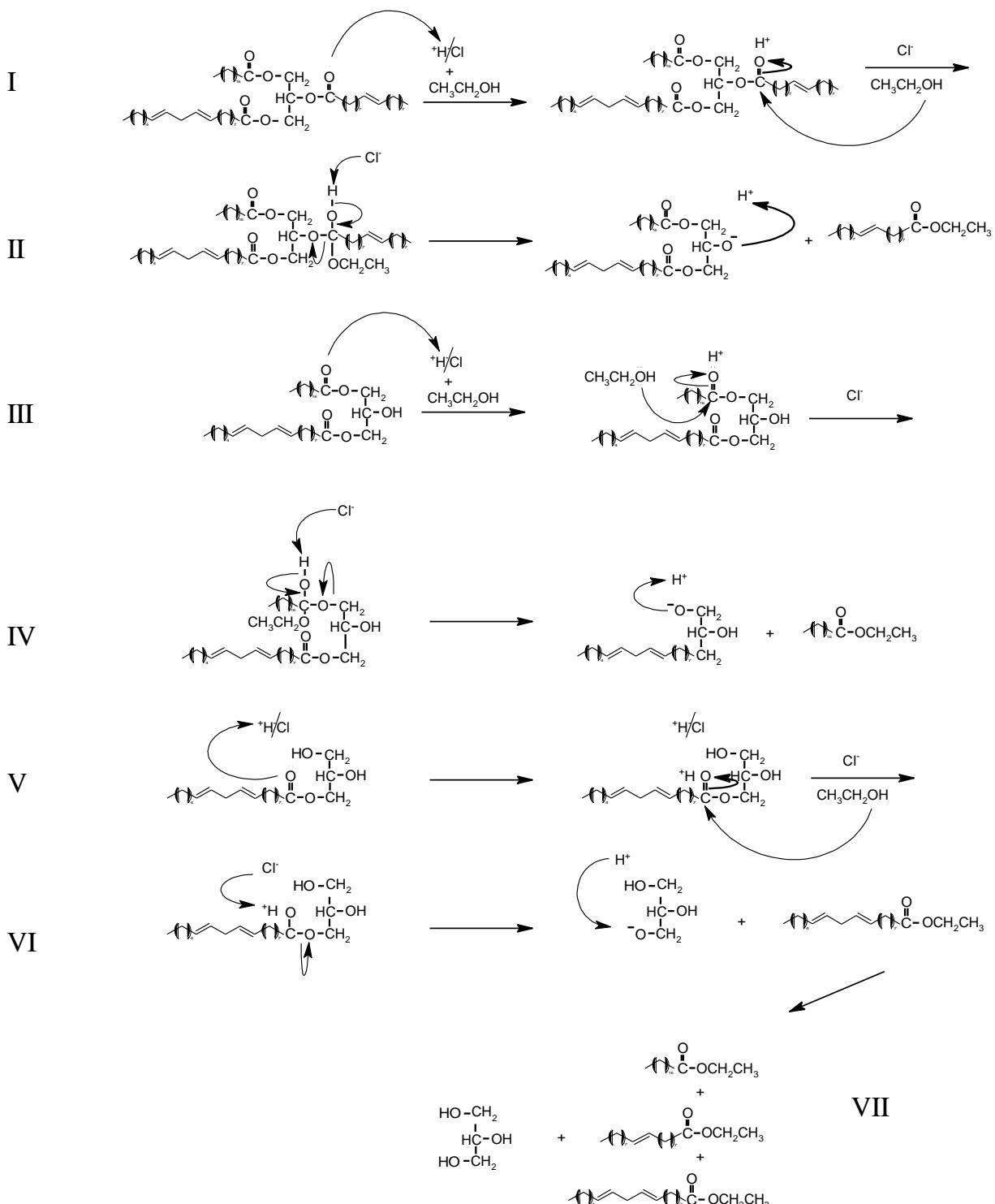


Fonte: Pereira (2010)

Figura 2.8. Mecanismo da reação de transesterificação por catálise básica.

Aos óleos e gorduras que apresentam alto índice de AGL existe a possibilidade de que sejam submetidos a processos que combinam a catálise ácida e básica, geralmente permitindo, assim a transformação completa de triglicerídeos e AGL em ésteres. Na utilização deste processo, porém, deve haver um incremento significativo no uso de catalisador, além do aumento de número de etapas e, também, a necessidade de reatores e equipamentos fabricados

com materiais especiais e de elevado custo, devido ao uso de ácido sulfúrico, metano sulfônico, entre outros, isto gera problemas relacionados à corrosividade. A Figura 2.9 apresenta um mecanismo para a reação de transesterificação ácida.



Fonte: Pereira (2010)

Figura 2.9. Mecanismo da reação de transesterificação por catálise ácida.

2.6.2 Condições supercríticas

As reações para obtenção do biodiesel em condições supercríticas consistem em submeter os componentes participantes da reação (álcool e triglicerídeo) em sistema com alta pressão e elevada temperatura (CALDAS, 2016).

Alguns autores descrevem a utilização de metanol ou etanol supercríticos como alternativa à transesterificação básica, no processo não são utilizados catalisadores e, mesmo assim os ácidos graxos livres presentes nos óleos são convertidos em ésteres sem ocorrer a formação de sabões (ASRI, 2013). A demanda de tempo para esta técnica reacional é curta (cerca de quatro minutos), a etapa de refino é simplificada sem que seja preciso neutralizar e lavar o biodiesel. A inviabilidade ocorre por que a razão molar álcool/óleo é bastante elevada, na ordem de 42:1 à temperatura acima de 340 °C e pressão de 300 atm. Para tornar o processo viável faz-se necessário amenizar as condições do sistema que utiliza álcool supercrítico (VAN KASTEREN e NISWORO, 2007). Esforços no sentido de diminuir a pressão, a temperatura e o grande volume de álcool estão sendo feitos para viabilizar processos supercríticos, contudo esses trabalhos estão sendo desenvolvidos a passos lentos (YIN, 2008).

Um trabalho utilizando metanol supercrítico demonstrou que nem a presença de água na matéria-prima exerceu efeito negativo sobre o rendimento, pois conseguiu-se conversões completas a partir de óleo com alto teor de água (KUSDIANA e SAKA, 2004). Os autores afirmam que uma determinada quantidade de água poderá até mesmo reforçar a conversão dos ésteres. Para o óleo vegetal contendo água, realizaram-se três tipos de reações: transesterificação, hidrólise de triglicerídeos e esterificação de AGL. As reações aconteceram simultaneamente, produzindo um rendimento acima de 95% em teor de ésteres convertidos. Os resultados foram comparados com rendimentos de ésteres transesterificados na presença de catalisadores ácidos e básicos. A investigação constatou que, apesar de ter utilizado óleo bruto, os rendimentos conseguidos por metanol supercrítico, se equivalem aos resultados obtidos pelo processo convencional (transesterificação alcalina) (DABDOUB, 2009).

2.6.3 Catálise heterogênea

Uma das desvantagens de se processar reações através de catálises homogêneas diz respeito à impossibilidade da recuperação dos catalisadores utilizados, isso tem levado pesquisadores do mundo todo ao dinamismo, no que tange o desenvolvimento de

catalisadores heterogêneos a serem introduzidos na produção de biodiesel (KAWASHIMA, 2009).

O foco em sistemas heterogêneos dá ênfase ao aumento e eficiência da produção, redução dos custos do biodiesel e a eliminação de algumas desvantagens encontradas na catálise básicas (KAWASHIMA, 2008). Portanto, é possível afirmar que os catalisadores sólidos oferecem vantagens no sentido de propiciarem a possibilidade de recuperação do catalisador. A utilização de catalisadores heterogêneos destaca-se também pelo fato de não produzirem emulsificações durante as reações, facilitando, desta forma, o processo de refino do biodiesel (LIU, 2008). Apesar de vários catalisadores sólidos terem demonstrado eficiência durante as pesquisas, esse processo esbarra em alguns transtornos, pois o sistema para esse tipo de reação requer condições em altas temperaturas e pressão e longos tempos de reação. Esses detalhes fazem com que a catálise heterogênea encontre limitações na produção de biodiesel.

Na literatura, também é encontrado outro grupo de catalisadores heterogêneos, que são os catalisadores enzimáticos (CHEN, 2009). Este tipo de catálise é dificultada principalmente pelo alto custo das enzimas, outro empecilho encontrado na literatura diz respeito às técnicas de imobilização das enzimas a serem utilizadas nas reações (VYAS, 2010).

2.6.4 Reação *in situ* de diferentes matérias-primas

Uma das formas de se utilizar o conteúdo oleógeno de sementes e frutos sem realizar as etapas de extração e refino do óleo é a realização de reação em um processo denominado transesterificação *in situ*, no qual as sementes são processadas diretamente na etapa catalítica (HARRINGTON e D'ARCY-EVANS, 1985). O óleo contido na semente é submetido simultaneamente à extração e reação catalítica, eliminando as etapas de extração com solvente e utilização de prensas mecânicas (HAAS, M. J., 2004).

Uma investigação utilizando diferentes tipos de ácidos e concentração de metanol, à temperatura de 30 °C foi realizada com o objetivo de obter ésteres metílicos da semente de girassol empregando a transesterificação *in situ* (SILER-MARINKOVIC e TOMASEVIC, 1998). Cálculos baseados no teor de óleo presentes nas sementes de girassol apresentaram um rendimento próximo de 98% em teor de ésteres. Outros resultados são encontrados para a reação *in situ*, catalisada por ácido sulfúrico, empregando etanol na reação, alcançando um rendimento de 90% em teor de ésteres, porém de acordo com os autores os produtos obtidos apresentaram alto índice de AGL (HAAS, M., 2004).

Planejamento experimental e otimização através de metodologia de superfície de resposta com regressão múltipla foram empregados para tratamento de dados dos resultados obtidos pela reação de transesterificação *in situ* a partir de flocos de soja comercial à temperatura de 60 °C (HAAS, M., 2004). Um bom resultado foi observado quando se avaliou o teor de éster metílico, a mistura reacional continha razão molar de 226:1:1,6 de metanol, óleo presente na soja e hidróxido de sódio respectivamente em um tempo de 8 h. Cerca de 90% em teor de ésteres foram obtidos sob as condições anteriormente relatadas. O autor ressalta que uma quantidade mínima de AGL foi determinada no produto final. Porém, o melhor resultado foi encontrado quando a reação foi realizada à temperatura do ambiente (23 °C), com razão molar 543:1:2 de metanol/óleo contido nos flocos/NaOH com o tempo de 8 h, diminuindo, assim a concentração do hidróxido de sódio. Nestas condições foi obtido rendimento de 95% em teor de ésteres metílicos. Para todos os ensaios contabilizou um rendimento total (em média) de 80% em teor de ésteres, pois o percentual de óleo nos flocos foi quantificado em 72%.

Mondala e colaboradores (2008) determinaram o rendimento de ésteres metílicos em função dos efeitos das variáveis: temperatura, concentração de ácido sulfúrico, e proporção em massa de metanol e material lipídico encontrado em águas residuais na cidade de Tuscaloosa nos EUA (MONDALA, 2009). Os resultados indicaram efeitos significativos para as variáveis temperatura, concentração de ácido, e razão em massa para o metanol e a matéria graxa presente no lodo. O produto apresentou um rendimento de 60% em teor de ésteres obtidos. Após uma análise ficou estimada uma economia de 10% no custo final do biodiesel comercial em relação aos processos convencionais de metanolise.

Estudos realizados com o objetivo de avaliar a transesterificação *in situ* para obtenção de ésteres metílicos a partir do pinhão-manso encontraram resultados animadores com relação ao rendimento do biodiesel produzido (KARTIKA, 2013). Os experimentos foram conduzidos com a utilização de sementes de pinhão-manso previamente trituradas sob a adição de hexano. A faixa para os níveis determinados para as variáveis investigadas foram: (4:1 – 6:1) para a razão molar metanol/óleo presente na semente; ($0,05 - 0,1 \text{ molL}^{-1}$) para a concentração de KOH; (700 – 900 rpm) para a velocidade de agitação do reator; (40 – 60 °C) para a temperatura e tempo de reação entre 3 e 5 h. O rendimento ótimo encontrado foi de 87% em relação à massa de biodiesel obtido e massa em óleo presente no pinhão-manso, as análises determinaram pureza de 99,7% de ésteres metílicos no biodiesel produzido. Os valores para os níveis ótimos dos fatores selecionados foram de 6:1, para a razão molar; $0,075 \text{ molL}^{-1}$ para a concentração de KOH; 800 rpm para a velocidade de agitação; a uma temperatura de 50 °C

e um tempo de reação de 5 h. As variáveis que exerceram influência na resposta do experimento foram: concentração de catalisador e razão molar álcool/óleo. Por outro lado os efeitos da velocidade de agitação, temperatura e tempo de reação não exerceram influencia significativa para o rendimento do biodiesel obtido.

Foram divulgados resultados obtidos através de processo que envolveu duas etapas que consistiu em esterificar uma alga denominada *Chlorella vulgaris* e posteriormente converter através de transesterificação *in situ* utilizando metanol supercrítico o óleo obtido pela esterificação. O pré-tratamento deu-se com adição de ácido sulfúrico à 175 °C em sistema de refluxo, consequetemente foi observada a conversão de 98% de ésteres a partir do AGL presente na alga (TSIGIE, 2012). Para reação *in situ* com metanol supercrítico foram determinadas as seguintes condições: razão em g mL^{-1} de 4:1 entre metanol/biomassa úmida; temperatura de 175 °C, pressão inicial de 220 atm com a duração de 4 h. Como resultado obtido pelo trabalho foi relatado um rendimento de 30% de biodiesel e um teor de 89,71% de ésteres metílicos.

(LEI, 2010) realizou dois procedimentos simultâneos ao converterem AGL presentes em farelo de arroz com alto índice de acidez e realizar transesterificação *in situ* em sistema de refluxo, convertendo o material oleaginoso em ésteres metílicos. Objetivando rendimento ao máximo, os autores fixaram, para as reações, as seguintes quantidades: 75 mL de metanol absoluto, 150 mL de éter de petróleo, 0,75 g de ácido sulfúrico para reagirem com 50 g de farelo de arroz. O rendimento em massa da reação biodiesel/óleo do farelo de arroz foi de 16,69%.

2.7 CONTROLE DE QUALIDADE DO BIODIESEL

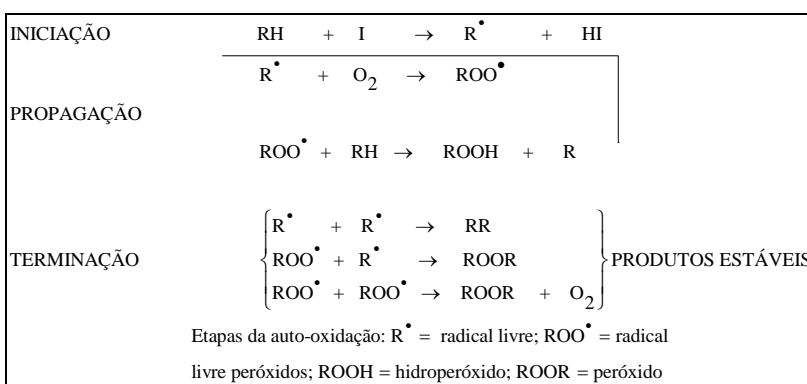
O controle de qualidade do biodiesel no Brasil é regulamentado por especificações instituídas pela ANP e adotou como referência as normas ASTM D6751 que avalia o biodiesel nos Estados Unidos e a prEN 14214 que determina a qualidade do biodiesel na Europa. Pelo fato de o biodiesel ser uma mistura de ésteres suas estruturas são oriundas de diferentes triglicerídeos e isso faz com que sua qualidade possa sofrer variações (KNOTHE, 2005a). Os ésteres constituintes do biodiesel podem sofrer variações com relação a sua cadeia carbônica, tanto no tamanho quanto à quantidade de insaturações. Diferentes tipos de ácidos graxos presente nos triglicerídeos podem influenciar nas características do biodiesel produzido. Um exemplo clássico é o ácido ricinoléico presente no óleo da mamona que possui uma hidroxila ligada à cadeia carbônica do éster, a qual dificulta o tratamento (refino) da fase

biodiesel após a transesterificação, além de influenciar na viscosidade tanto no óleo quanto no biodiesel final a qual apresenta viscosidade cinemática de 14,5 cSt, acima dos limites permitidos pela portaria da Agência Nacional do Petróleo (3,0 a 6,6 cSt); deixando os ésteres provindos da mamona fora da especificação para a viscosidade cinemática (MAIA, 2006).

O processo de obtenção do biodiesel pode levar o produto obtido ter a presença ou não de contaminantes gerados pela reação, que podem estar presentes: água, glicerol livre, glicerol total, álcool, metais (no caso de transesterificação alcalina), entre outros (KNOTHE, 2006). A qualidade do biodiesel pode estar ligada a diferentes motivos, tais como: contaminantes provindos da matéria-prima; processo de obtenção dos ésteres; estrutura molecular dos triglycerídeos (KNOTHE, 2009). Outro fator importante é o fato de que durante o seu armazenamento o biodiesel pode ser exposto à absorção de água, promovendo, desta forma um estado de degradação através da formação de peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular promovendo alteração na estabilidade oxidativa do biocombustível (KNOTHE, 2007).

A resolução ANP 45 de 25 de agosto de 2014 através do regulamento técnico 3/2014 estabeleceu as especificações contidas na referida resolução e determinou as especificações que regulam a qualidade a ser exigida para o biodiesel comercializado.

A estabilidade oxidativa conceitua-se como a resistência incorporada ao biodiesel resistir à oxidação ou a autooxidação (XIN, 2009). Na Figura 2.10 são apresentadas algumas etapas já conhecidas do processo de autooxidação que podem ser observadas em cadeias carbônicas em contato com oxigênio (O_2).



Fonte: adaptada de KNOTHE (2009)

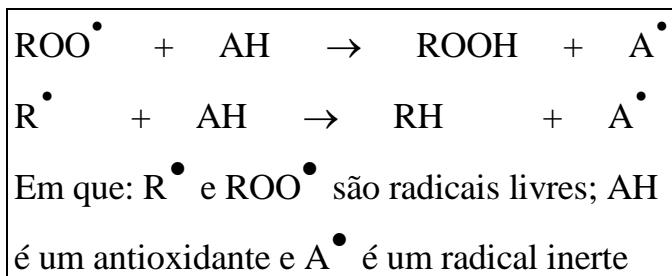
Figura 2.10. Etapas da autooxidação.

A estabilidade dos ésteres componentes do biodiesel geralmente é determinada pela composição dos ácidos graxos do triglycerídeo original. Os ácidos graxos insaturados e poliinsaturados são mais susceptíveis à oxidação do que os compostos saturados. A

explicação para isso é que as duplas ligações dos ácidos graxos insaturados possuem ligações mais sensíveis aos ataques dos radicais livres. Entende-se assim que a estabilidade à oxidação não está correlacionada apenas com o índice de iodo (expressado pelo número de insaturações), mas também com o número total de grupos metilenos alílicos (RAMSEWAK, 2000; FERREIRA, 2013). Por esta razão, compostos poliinsaturados como os ácidos graxos linoléico e linolênico, por exemplo, são mais reativos ao ataque oxidativo. O grupo metileno cujas extremidades possuem duplas ligações recebem ataques do oxigênio por mecanismo de autoxidação, formando como produtos primários hidroperóxidos alílicos. Os hidroperóxidos, por sua vez são compostos que possuem baixa estabilidade com possibilidade de formar vários produtos secundários, a exemplo dos aldeidos e cetonas, podendo ainda reagir com cadeias de ácidos graxos e formar espécies de alto peso molecular através de reação de polimerização. Processos oxidativos configuram-se em um grande problema na produção, armazenamento e comercialização do biodiesel, pois a presença de espécies de alto peso molecular resultantes da polimerização influencia no aumento da viscosidade do combustível, causando assim problemas no motor e nos bicos de injeção. Ademais, a produção de ácidos orgânicos eleva o índice de acidez e consequetemente, aumenta o risco de corrosões nas peças que constituem o tanque, o motor e o sistema de injeção (JANAUN e ELLIS, 2010; KARAVALAKIS, 2011; KIVEVELE, 2011; JAIN e SHARMA, 2012).

Portanto, a estabilidade oxidativa do biodiesel depende evidentemente das proporções de diferentes ácidos graxos saturados e insaturados presentes na constituição dos ésteres (SARIN, 2009). Outros fatores, tais como irradiação ultravioleta, exposição do combustível a alta temperatura e presença de traços de elementos metálicos podem influenciar na diminuição global da estabilidade oxidativa do biodiesel. Sendo que a foto-oxidação requer exposição à radiação de luz na presença de um foto-sensibilizador, o que o torna um processo oxidativo ao biodiesel menos provável. Esses fatores podem causar, de maneira significativa, impactos à qualidade deste biocombustível. Algumas investigações relatam a utilização de antioxidantes naturais e também sintéticos, a exemplo de BHT (butil-hidróxi-tolueno), BHA (butil-hidróxi-anisol) e TBHQ (terc-butil-hidroquinona), também conhecidos como antioxidantes fenólicos primários utilizados como forma de melhorar a estabilidade do biodiesel. Os compostos fenólicos (antioxidantes primários) realizam a doação de um hidrogênio aos radicais livres formados durante a iniciação do processo, inibindo dessa forma a propagação e, consequetemente a finalização do mecanismo de oxidação, através da interrupção da reação em cadeia. O átomo de hidrogênio presente na molécula do antioxidante reage com os radicais livres mais facilmente do que o hidrogênio alílico dos triglicerídeos

insaturados, formando espécies estavelmente inativas e uma radical inerte (LIANG, 2006), de acordo com a Figura 2.11.



Fonte: adaptada de KNOTHE (2009).

Figura 2.11. Mecanismo da reação antioxidant.

2.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Planejar a forma como irão se desenvolver os procedimentos experimentais relativos a um estudo, quando o processo envolve uma série de variáveis e estas apresentam uma larga faixa de valores é um procedimento bastante útil, pois otimiza e direciona o trabalho para os objetivos aos quais pretende chegar o pesquisador, além de ser uma forma adequada de organizar e tratar os dados (BARROZO, 2005).

O método clássico de trabalho experimental é aquele no qual os fatores são variados um de cada vez enquanto os demais são mantidos constantes. Este método apresenta a desvantagem do grande número de ensaios necessários quando muitas variáveis são estudadas e a aleatoriedade na escolha ou seleção dos valores destas variáveis. Além de não possibilitar a obtenção dos efeitos exercidos entre as variáveis estudadas (BARROZO, 2006).

É fato concreto que na pesquisa e na indústria sempre existirá um interesse de se obter o rendimento máximo de certa reação e, supondo que essa reação seja controlada por algumas variáveis do sistema (fatores) e que o pesquisador sabe que essas variáveis influenciam na resposta (rendimento) de seu produto de interesse. As variáveis, por sua vez podem ser testadas em diferentes valores (níveis), e a equação de redução que descreve essa influência que, por sua vez é chamada de superfície de resposta. Com a utilização de planejamentos experimentais (e de regressão) pode-se extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, minimizando o número de experimentos (AKINTUNDE, 2015).

As diversas possibilidades de combinação das variáveis que exercem influência em um processo qualquer, propiciam condições favoráveis para que técnicas estatísticas sejam usadas no projeto e análise dos experimentos. A técnica estatística da superfície de resposta, que tem como base o planejamento fatorial dos experimentos (NETO, 2010), permite verificar

os efeitos individuais e as interações entre as variáveis, a avaliação de erros experimentais e de regressão e o equacionamento empírico dos resultados em função das variáveis escolhidas (HELLER, 1986).

A organização de um planejamento fatorial consiste em selecionar os fatores e escolher os níveis que serão estudados. O planejamento é representado na forma de potência, fornecendo assim o número de experimentos a serem realizados, por exemplo: um planejamento 2^k , sendo $k = 3$, indica que dois níveis foram escolhidos para três variáveis em estudo e que oito experimentos deverão ser realizados. Esta classe de planejamentos fatoriais é a mais simples e é útil nos casos onde a situação experimental pode ser representada por uma equação de regressão de primeira ordem (LEARDI, 2009).

No planejamento 2^k a interação entre as variáveis pode ser incluída na regressão, por exemplo, supondo que os x_1 e x_2 são níveis pesquisados dos fatores 1 e 2, respectivamente e que a resposta y pode ser dada pela Equação:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + e_{ri}$$

Na Equação β_0 , β_1 , β_2 e β_{12} são coeficientes constantes e e_{ri} é o erro aleatório dos fatores 1, 2 e da interação 12 usado devido a incapacidade da equação em representar os valores reais da resposta. Neste caso, $\beta_{12}x_1x_2$ representam o desvio da linearidade, e é equivalente a assumir que o efeito de x_1 sobre a resposta y depende do nível de operação de x_2 .

2.8.1 Planejamento Fatorial

O primeiro passo para planejar qualquer experimento é iniciar as etapas eliminando ao máximo os possíveis erros que poderão comprometer negativamente o processo. Pode-se classificar de forma concisa três tipos de erros

Erro experimental ou erro grossoiro: Quando o erro é repetido nas mesmas condições e apresentam resultados diferentes. A flutuação entre as repetições é chamada de erro experimental. Ocorrem de forma ocasional, são frequentemente grandes e podem causar resultados tanto altos quanto baixos. Normalmente associados a erros humanos. Os valores oriundos de erros grosseiros são considerados anômalos, resultados que diferem marcadamente de todos outros dados de um conjunto de réplicas de medidas. Normalmente são excluídos do conjunto de resultados e não compõe a média.

Erro sistemático (determinados): São erros que tornam a média de conjunto de dados diferente do valor de referência. Este tipo de erro define uma tendência de que os valores das

medidas sejam mais baixos ou mais altos do que deveriam teoricamente ser. Isto implica que o erro sistemático afeta a exatidão da medida (dos resultados). Exemplo de fonte de erros sistemáticos: equipamentos mal ajustados, perda de reagente por degradação, etc.

Tendo eliminado os erros experimentais e erros sistemáticos, o próximo passo seria especificar os níveis para cada um dos fatores estudados a serem usados nos experimentos.

Erros aleatórios (indeterminados): São erros que se distribuem de forma mais ou menos simétrica em torno da média. É o tipo de erro que afeta a precisão da medida. Os erros aleatórios são também chamados de erros indeterminados por não ter a fonte do erro precisamente conhecida, ou seja, o erro aleatório ocorre mesmo com um controle rigoroso das condições experimentais.

Em um planejamento completo (2^k) é necessário realizar os experimentos de forma tal a testar todas as possíveis combinações dos valores das variáveis. Isso induz a assimilar que o expoente determina a quantidade de experimentos a serem realizados pelo planejamento. Usando o exemplo de um planejamento 2^3 , ou seja, dois níveis e três fatores o que resulta em oito ensaios diferentes, pois $2^3 = 8$. Podendo generalizar dizendo que para k fatores um planejamento completo de dois níveis exige a realização de $2 \times 2 \times 2 = 8$ ensaios distintos, por esse motivo é chamado de planejamento fatorial completo 2^k . É necessário elaborar uma lista de combinações entre os valores atribuídos aos fatores. A esta lista de combinações da-se o nome de matriz experimental ou matriz de planejamento (DE BARROS NETO, 2003).

2.8.2 Métodos dos mínimos quadrados

O método dos mínimos quadrados implica em uma técnica de regressão que possibilita encontrar o melhor ajuste para um conjunto de resultados tentando minimizar a soma dos quadrados das diferenças (resíduos) entre o valor estimado e os dados observados. É uma forma de estimação bastante utilizada nas mais diversas áreas, tais como economia, engenharia, psicologia e na quimiometria.

Requisitos necessários para o método dos mínimos quadrados:

Considerando-se uma variável aleatória y relacionada com uma variável controlada X dada pela relação linear

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_i$$

Para $i = 1, 2, \dots, n$ em que,

- A variável aleatória y_i apresenta a resposta para o i -ésimo ponto experimental associada a um valor x_i da variável independente.

- As variáveis $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ representam componentes de erros desconhecidos considerados como variáveis aleatórias não observadas. Supor que essas variáveis aleatórias ε_i são independentes e identicamente distribuídas com distribuição normal. O parâmetro β_0 e β_1 são desconhecidos
Dedução de uma regressão pelos mínimos quadrados, considerando-se, como exemplo cinco níveis para os n fatores.

Para determinar os valores de β_0 e β_1 , deve-se ajustar a equação M_1 a um conjunto de cinco pares de valores (y_i, X_i) para um determinado conjunto de pontos. Então se faz necessário resolver um sistema de cinco equações.

$$\begin{aligned}y_1 &= \beta_0 + \beta_1 X_1 + \varepsilon_1 \\y_2 &= \beta_0 + \beta_1 X_2 + \varepsilon_2 \\&\dots \\y_5 &= \beta_0 + \beta_1 X_5 + \varepsilon_5\end{aligned}$$

Em que cada equação contém um par de valores (Y_i, X_i) = (rendimento, fator), e cujas incógnitas são β_0 e β_1 . Este sistema pode ser representado pela seguinte equação matricial:

$$\mathbf{y} = \mathbf{x}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varepsilon}$$

Em que:

$$\mathbf{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_5 \end{bmatrix} \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} 1 & X_1 \\ 1 & X_2 \\ \dots & \dots \\ 1 & X_5 \end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \dots \\ \varepsilon_5 \end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\beta} = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_0 \end{bmatrix}$$

A equação matricial, em geral, permanecerá válida, independentemente de quantos sejam os parâmetros do modelo. Sendo necessário, enfim apenas ampliar as matrizes apropriadamente. Ajustar o modelo por ajuste dos mínimos quadrados é localizar a reta cuja soma dos quadrados dos resíduos seja mínima.

Se, no nível para o fator X_i , a resposta observada é y_i , e a resposta prevista pela reta de regressão é \hat{y}_i , o resíduo deixado pelo modelo é

$$e = y_i - \hat{y}_i$$

Onde $\hat{y}_i = \beta_0 + \beta_1 + X_1$, sendo que os estimadores de β_0 e β_1 , para os quais queremos obter estimativas numéricas. Usando matrizes, pode-se escrever:

$$\hat{y}_i = \mathbf{x}b$$

Em que \hat{y} e b são as matrizes contendo respectivamente os valores previstos pelo modelo e os estimadores dos parâmetros:

$$\hat{y} = \begin{bmatrix} \hat{y}_1 \\ \hat{y}_2 \\ \dots \\ \hat{y}_5 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad b = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \end{bmatrix}$$

Se y_i são conhecidos, os resíduos dependerão apenas dos valores a serem escolhidos para b_0 e b_1 . No ajuste por mínimos quadrados, esses valores são aqueles que tornam o somatório $\sum e_i^2$ o menor possível. Para que o valor de $\sum e_i^2$ seja mínimo, faz-se necessário que suas derivadas em relação a b_0 e b_1 se anulem (PIMENTEL, BARROS NETO, 1996).

$$\frac{\partial(\sum e_i^2)}{b_0} = 0$$

$$\frac{\partial(\sum e_i^2)}{b_1} = 0$$

Para a equação de regressão temos a expressão $\hat{y}_i = \beta_0 + \beta_1 X_i$ substituindo na equação M₃, elevando ao quadrado e fazendo o somatório, obtém-se

$$\sum e_i^2 = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum (y_i - b_0 - b_1 X_i)^2$$

Uma vez derivando e igualando a zero, têm-se

$$\frac{\partial(\sum e_i^2)}{b_0} = -2 \sum (y_i - b_0 - b_1 X_i) = 0$$

$$\frac{\partial(\sum e_i^2)}{b_1} = -2 \sum X_i (y_i - b_0 - b_1 X_i) = 0$$

Anulando o fator -2 e desdobrando todos os somatórios, obtém-se um sistema de duas equações lineares em b_0 e b_1 , denominadas de equações normais:

$$nb_0 + b_1 \sum X_i = \sum y_i$$

$$b_0 + \sum X_i b_1 = \sum X_i^2 = \sum X_i y_i$$

Isolando b_0 em M₉ e, obtêm-se

$$b_0 = \frac{\sum y_i - b_1 \sum X_i}{n}$$

Ou

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{X}$$

Substituindo a primeira dessas expressões em M₁₀ pode-se escrever:

$$\frac{(\sum y_i - b_1 \sum X_i) \sum X_i}{n} + b_1 \sum X_i^2 = \sum X_i y_i$$

Assim,

$$\frac{\sum X_i \sum y_i}{n} + b_1 \left(\sum X_i^2 - \frac{(\sum X_i)^2}{n} \right) = \sum X_i y_i$$

Isolando b_1 ,

$$b_1 = \frac{\sum X_i y_i - \frac{\sum X_i \sum y_i}{n}}{\sum X_i^2 - \frac{(\sum X_i)^2}{n}}$$

Simplificando M₁₂,

$$b_1 = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$$

Todas as deduções apresentadas até agora foram em função de uma regressão linear simples. Para experimentos com mais de um fator torna-se necessário realizar uma regressão múltipla.

A regressão múltipla apresenta um funcionamento parecido com o da regressão simples, porém leva em considerações diversas variáveis x influenciando y ao mesmo tempo.

Modelo de regressão múltipla

Seja n observações numa variável resposta y e p variáveis independentes x₁, x₂, ..., x_k:

y	x ₁	x ₂	x ₃	x _k
y ₁	x ₁₁	x ₂₁	x ₃₁x _{k1}
y ₂	x ₁₂	x ₂₂	x ₃₂x _{k2}
y ₃	x ₁₃	x ₂₃	x ₃₃x _{k3}
.
.
.
y _n	x _{1n}	x _{2n}	x _{3n}x _{kn}

Em que o modelo linear é representado por

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 X_{1i} + \beta_2 X_{2i} + \beta_3 X_{3i} + \dots + \beta_p X_{pi} + \varepsilon_i$$

Em que ε_i : erro aleatório

X₁, X₂,..., X_p : são fixos.

O modelo linear de regressão múltipla pode ser escrito pela equação matricial:

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \dots \\ y_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & x_{11} & x_{21} & \dots & x_{k1} \\ 1 & x_{12} & x_{22} & \dots & x_{k2} \\ 1 & x_{13} & x_{23} & \dots & x_{k3} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{1n} & x_{2n} & \dots & x_{kn} \end{pmatrix} \mathbf{x} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \dots \\ b_n \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \dots \\ \varepsilon_n \end{pmatrix}$$

A equação R₁ também pode ser escrita pela forma reduzida $y = xb + e$, que se equivale a: $e = y - xb$

A solução de mínimos quadrados continua sendo alcançada através da minimização da soma do quadrado dos $\sum_{i=1}^n e_i^2$ onde é permitido reescrever como $e'e$.

Então substituindo e por $y - xb$:

$$S(b) = (y - xb)'(y - xb) = y'y - y'xb - b'x'y + b'x'xb$$

Com a finalidade de simplificar deriva-se $S(b)$ em relação a b

$$\frac{\partial S}{\partial b} = -2x'y + 2x'xb = 0$$

$$x'xb = x'y$$

Então:

$$\boxed{b = (x'x)^{-1}x'y}$$

2.8.3 Planejamento composto central (PCC)

Planejamentos compostos centrais são planejamentos de 1^a ordem aumentados por pontos adicionais para permitir a estimativa dos parâmetros de uma superfície de 2^a ordem (BARROS NETO, 2003). São planejamentos fatoriais do tipo 2^k (matriz A , onde k representa o número de fatores ou variáveis) ou factorial fracionado com níveis codificados em “-1” e “+1” aumentados por pontos adicionais (matriz A^{ad}), como se identifica nas matrizes a seguir.

$$A = \begin{bmatrix} X_1 & X_2 & X_3 & \dots & X_k \\ -1 & -1 & -1 & \dots & -1 \\ -1 & -1 & -1 & \dots & +1 \\ -1 & +1 & +1 & \dots & -1 \\ -1 & +1 & +1 & \dots & +1 \\ -1 & -1 & -1 & \dots & -1 \\ -1 & -1 & -1 & \dots & +1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ +1 & +1 & +1 & \dots & +1 \end{bmatrix} \quad A^{ad} = \begin{bmatrix} X_1 & X_2 & X_3 & \dots & X_k \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -\alpha & 0 & 0 & \dots & 0 \\ +\alpha & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -\alpha & 0 & \dots & 0 \\ 0 & +\alpha & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -\alpha & \dots & 0 \\ 0 & 0 & +\alpha & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -\alpha \\ 0 & 0 & 0 & \dots & +\alpha \end{bmatrix}$$

Na matriz A^{ad} , o valor de α deve ser selecionado pelo pesquisador de acordo com os limites físicos de cada variável e réplicas no ponto central (n_r) devem ser feitas para atingir algumas propriedades do planejamento (ortogonalidade e domínio experimental). Portanto, num planejamento composto central, o número de experimentos (N) a serem feitos pelo pesquisador pode ser determinado pela Equação:

$$N = 2k + 2^k + nr$$

Considerando um PCC que três fatores sejam estudados, o número de pontos fatoriais é 8 ($G = 2^k$) e o número dos pontos adicionais 7 ($T = 2k+n_r$), considerando apenas uma réplica ($n_r= 1$) do ponto central.

$$y_u = \beta_0 + \sum_{j=1}^3 \beta_j x_{ju} + \sum_{j=1}^3 \beta_j x_{ju} \left(x_{ju}^2 - \bar{x}_j^2 \right) + \sum_1^p \sum_1^p \beta_{jp} x_{ju} x_{pu} \varepsilon_u \quad (j > p) \quad (u = 1 \dots n)$$

Convertendo o modelo acima para a forma matricial obtém-se:

$$X = \begin{bmatrix} \beta_0 & \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & \beta_{11} & \beta_{22} & \beta_{33} & \beta_{12} & \beta_{13} & \beta_{23} \\ +1 & -1 & -1 & -1 & 1-c & 1-c & 1-c & +1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 & 1-c & 1-c & 1-c & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & 1-c & 1-c & 1-c & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & +1 & 1-c & 1-c & 1-c & -1 & -1 & -1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & 1-c & 1-c & 1-c & +1 & -1 & -1 \\ +1 & +1 & -1 & +1 & 1-c & 1-c & 1-c & +1 & +1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 & -1 & 1-c & 1-c & 1-c & -1 & -1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & 1-c & 1-c & 1-c & -1 & +1 & +1 \\ +1 & 0 & 0 & 0 & -c & -c & -c & 0 & 0 & 0 \\ +1 & -\alpha & 0 & 0 & \alpha^2 - c & -c & -c & 0 & 0 & 0 \\ +1 & +\alpha & 0 & 0 & \alpha^2 - c & -c & -c & 0 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & -\alpha & 0 & -c & \alpha^2 - c & -c & 0 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & +\alpha & 0 & -c & \alpha^2 - c & -c & 0 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & 0 & -\alpha & -c & -c & \alpha^2 - c & 0 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & 0 & +\alpha & -c & -c & \alpha^2 - c & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Na matriz X , c foi inserido como artifício matemático no sentido de tornar ortogonal a $X^T X$. O valor de c pode ser calculado pela Equação E₃, conforme se apreende na literatura.

$$c = \frac{G + 2\alpha^2}{G + T} \quad E_3$$

O produto $X^{-1}e X$ pode ser descrito:

- Não se valendo do PCC, seriam necessários a realização de 27 experimentos (3^k), ao passo que com ele, tal quantia se reduziu para apenas 15 ensaios experimentais;
- O elemento $X^{-1}X(1,1)$ equivale ao número de experimentos ($N = G + T = 15$);
- Elementos diagonais correspondentes aos coeficientes de 1ª ordem: $G + 2\alpha^2$;
- Elementos diagonais correspondentes aos coeficientes de interação: G ;
- A matriz ($k \times k$) simétrica correspondente aos coeficientes quadráticos e podem ser representados pelas Equações E4 e E5:

$$p = \frac{GT - 4G\alpha^2 - 4\alpha^2 + 2(G+T)\alpha^4}{G+T} \quad E_4$$

$$p = \frac{GT - 4G\alpha^2 - 4\alpha^2}{G+T} \quad E_5$$

O planejamento composto central ortogonal é um PCC com a particularidade de possuir coeficientes nulos nas posições alheias à diagonal principal. Tal fato facilita a estimativa dos coeficientes do modelo e não os deixa correlacionados entre si (MYERS, 1976). Ou seja:

$$q=0 \rightarrow GT - 4G\alpha^2 - 4\alpha^4 = 0 \quad E_6$$

Resolvendo a equação E₆ para α tem-se:

$$\alpha = \left(\frac{QG}{4} \right)^{1/4} \quad E_7$$

Em que:

$$Q = \left[(G+T)^{\frac{1}{2}} - G^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad E_8$$

A equação E₈ permite reduzir o número de experimentos e calcular o valor de α a fim de se chegar a uma matriz ortogonal.

Técnicas de Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e análise canônica serão feitas, agora algumas considerações importantes a respeito da otimização através da MSR e conceitos de análise canônica.

Considerando-se uma determinada resposta de interesse (η) em função de k variáveis independentes ($\xi_1, \xi_2, \xi_3 \dots \xi_k$).

$$\eta = f(\xi_1, \xi_2, \xi_3 \dots \xi_k) \quad E_9$$

É necessário salientar que a função f geralmente é desconhecida ou possui uma forma complexa sob a ótica analítica e matemática. Porém, as técnicas de superfícies de resposta têm como objetivo aproximar a função do tipo f a um polinômio de ordem baixa numa região das variáveis independentes quer de 1ª ou 2ª ordem (Equações E₁₀ e E₁₁, respectivamente). Também é usual a função f ser apresentada com as variáveis ξ_i na sua respectiva forma codificada x_i .

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k \quad E_{10}$$

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{ij} x_i x_j \quad E_{11}$$

A fim de sistematizar, as técnicas de superfície de resposta objetivam descobrir valores de previsão de respostas futuras, bem como encontrar os valores das variáveis independentes nos quais a resposta esteja otimizada, ou seja, maximizada ou minimizada conforme a natureza do problema (GONTIJO, 2014).

No processo de otimização mencionado em seguida, certamente algumas dificuldades podem ser inerentes à localização dos pontos ótimos da função estimada. Algumas questões tais como: o fato da região experimental usada ser uma vizinhança do ponto ótimo ou o ponto otimizado estar distante da região experimental usada (ou ainda, ausência de pontos ótimos em qualquer domínio experimental).

Independentemente da natureza dos pontos que otimizam a função f , como suposições básicas, as variáveis independentes devem ser quantitativas, contínuas, controladas no processo e medidas com os menores erros possíveis com a eliminação dos erros sistemáticos.

2.8.4 Otimização da superfície de resposta

Pode-se escrever um modelo de segunda ordem através da forma geral e matricial de acordo com a equação:

$$\square \quad \underline{y} = \underline{b}_0 + \underline{x}' \underline{b} + \underline{x}' \underline{B} \underline{x} \quad E_{12}$$

Em que:

$$\underline{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ x_k \end{bmatrix}, \quad \underline{b} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ b_k \end{bmatrix}, \quad \underline{B} = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12}/2 & \dots & b_{13}/2 & b_{1k}/2 \\ b_{21}/2 & b_{22} & \dots & b_{23}/2 & b_{2k}/2 \\ b_{31}/2 & b_{32}/2 & \ddots & b_{33} & b_{3k}/2 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ b_{k1}/2 & b_{k2}/2 & \dots & b_{k3}/2 & b_{kk} \end{bmatrix}$$

Observações

$\underline{x}' \underline{b}$: são os termos de 1ª ordem na função de resposta equivalente a $\sum_{j=1}^k \beta_j x_j$

$\underline{x}' \underline{B} \underline{x}$: são os termos de 2ª ordem equivalente a $\sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 \sum_{j=1}^k \sum_{m=1}^k \beta_{jm} x_j x_m$

Caso a superfície representada pela Equação E12 possuir um ponto de máximo ou um ponto de mínimo, existirá, portanto um conjunto de condições $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$, tal que:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = 0 \\ \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = 0 \\ \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_3} = 0 \\ \vdots \\ \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_k} = 0 \end{array} \right. \quad E_{13}$$

A solução do sistema de equações apresentado em E13, representada por $\underline{x}_0 = (x_1^0, x_2^0, x_3^0, \dots, x_k^0)$, será o ponto de máximo ou ponto de mínimo (ponto estacionário). Em outros termos ter-se-ia:

$$\frac{\partial y}{\partial \underline{x}} = \frac{\partial y}{\partial \underline{x}} (\underline{b}_0 + \underline{x}' \underline{b} + \underline{x}' \underline{B} \underline{x}) = \underline{b} + 2 \underline{B} \underline{x} = 0 \quad E_{14}$$

No ponto estacionário $\underline{x} \rightarrow \underline{x}^0$. Da equação E₁₄ realizando a devida separação:

$$\underline{x}^0 = -\frac{1}{2} B^{-1} \underline{b} \quad E_{15}$$

Sendo assim, o ponto estacionário \underline{x}^0 pode ser:

- Um ponto onde a superfície de resposta atinge um ponto máximo.
- Um ponto onde a superfície de resposta atinge um ponto mínimo.
- Um ponto nem de máximo nem de mínimo, ponto de sela (*saddle point*).

Pode-se ainda interpretar o procedimento do ponto de vista ótimo da superfície f a medida que pode existir:

- Uma região de máximo e não um ponto de máximo.
- Uma região de mínimo e não um ponto de mínimo, e ainda pode ser que.
- O ponto estacionário esteja fora da região experimental.

2.8.5 Analise canônica

A análise canônica é uma técnica que permite determinar a natureza do ponto estacionário (VIEIRA, 2006). Em conceitos matemáticos, implica numa translação da superfície de respostas da origem $(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) = (0, 0, 0, \dots, 0)$ para o ponto estacionário x^0 , neste sentido a função de resposta é formulada em termos de variáveis inusitadas como se segue $(w_1, w_2, w_3, \dots, w_k)$, cujos eixos correspondem ao eixos principais do sistema de contorno (Figura 2.12).

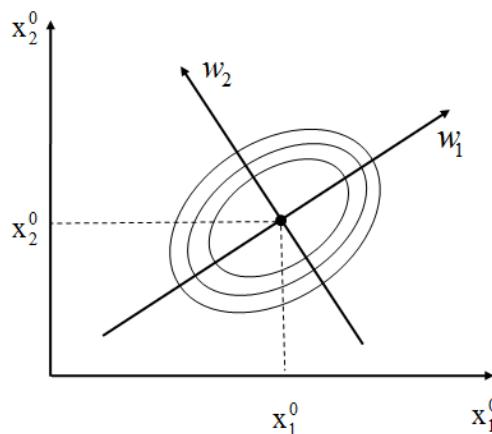


Figura 2.12. Translação de eixo para análise canônica.

A utilidade da análise canônica pressupõe a redução de uma forma quadrática para a forma canônica dentro do estudo de uma superfície de resposta e localização de condições ótimas. Assim pode-se enunciar o seguinte teorema:

Se $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_k$ são raízes características (todas reais) da matriz simétrica real A , então existe uma transformação ortogonal $\underline{x} = P \underline{w}$ tal que a forma quadrática real $Q = \underline{x}' A \underline{x}$ é transformada para a forma canônica $\lambda_1 w_1^2, \lambda_2 w_2^2, \dots, \lambda_k w_k^2$.

Assim, a resposta \hat{y} pode ser reescrita na forma canônica como:

$$y = y_0 + \lambda_1 w_1^2, \lambda_2 w_2^2, \dots, \lambda_k w_k^2 \quad E_{16}$$

Em que:

\hat{y}_0 representa a resposta estimada no ponto estacionário $\underline{x}^o = -\frac{1}{2} B^{-1} \underline{b}$.
 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_k$ são constantes (autovalores da matriz B) e de acordo com sua grandeza e o seu sinal ajudam o investigador a determinar a natureza do ponto estacionário e explorar regiões de interesse.

Desta forma, continuemos a discussão deste conteúdo no intuito de realizar a superfície de resposta para uma nova origem x_o . Então deve ser definido:

$$\underline{z} = \underline{x} - \underline{x}_0 \quad E_{17}$$

Então:

$$\hat{y} = b_0 + (\underline{z}' + \underline{x}_0') \underline{b} + (\underline{z}' + \underline{x}_0) \underline{B}(\underline{z} + \underline{x}_0) \quad E_{18}$$

Ou

$$\hat{y} = b_0 + \underline{x}_0' \underline{b} + \underline{x}_0' B \underline{x}_0 + \underline{z}' \underline{b} + \underline{z}' B \underline{x}_0 + \underline{x}_0' B \underline{z} + \underline{z}' B \underline{z} \quad E_{19}$$

Reagrupando os termos e dando a devida nomenclatura (lembrando que $\underline{z}' B \underline{x}_0$ e $\underline{x}_0' B \underline{z}$ são equivalentes), tem-se:

$$\hat{y} = \hat{y}_0 + \underline{z}' (\underline{b} + 2B\underline{x}_0) + \underline{z}' B \underline{z} \quad E_{20}$$

Se $\underline{x}^o = -\frac{1}{2} B^{-1} \underline{b}$ então, a equação H_{20} pode ser escrita como:

$$\hat{\underline{y}} = \hat{\underline{y}}_0 + \underline{z}' [\underline{b} - 2B(\frac{1}{2}B^{-1}\underline{b})] + \underline{z}' B \underline{z} \quad E_{21}$$

Como $[\underline{b} - 2B(\frac{1}{2}B^{-1}\underline{b})] = 0$, então:

$$\hat{\underline{y}} = \hat{\underline{y}}_0 + \underline{z}' B \underline{z} \quad E_{22}$$

A superfície de 2ª ordem na nova origem x_o é representada pela equação $\hat{\underline{y}} = \hat{\underline{y}}_0 + \underline{z}' B \underline{z}$, transformando-se a forma quadrática $\underline{z}' B \underline{z}$ para uma forma canônica têm-se $\lambda_1 w_1^2, \lambda_2 w_2^2, \dots, \lambda_k w_k^2$. E_{23}

Em que:

$\lambda_1 w_1^2, \lambda_2 w_2^2, \dots, \lambda_k w_k^2$ são as raízes características da matriz B . Logo existe uma transformação $\underline{z}' B \underline{z} = \underline{w}' M' B M \underline{w} = \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2$, sendo M uma matriz ($k \times k$) ortogonal.

Existe uma importância na determinação da matriz M por que a transformação $w = M'z$ permite no âmbito da pesquisa a obtenção da expressão que relaciona as variáveis z_i com as variáveis w_i .

Portanto, tendo a superfície de resposta (Equação E_{12}) devidamente trasladada para a forma canônica (Equação E_{16}), é possível fazer as seguintes interpretações:

- Se $\lambda_i < 0$, $i = 1, 2, 3, \dots, k$, quando ocorrer uma movimentação em qualquer direção a partir do ponto estacionário, tem-se um decréscimo de $\hat{\underline{y}}$ é um ponto, i.e., o ponto estacionário \underline{x}_0 é um ponto de resposta máxima da superfície ajustada;
- Se $\lambda_i > 0$, $i = 1, 2, 3, \dots, k$, quando ocorrer uma movimentação em qualquer direção a partir do ponto estacionário, tem-se um acréscimo de $\hat{\underline{y}}$ é um ponto, i.e., o ponto estacionário \underline{x}_0 é um ponto de resposta mínima da superfície ajustada;
- Se $\lambda_i > 0$, $i = 1, 2, 3, \dots, k$, determina-se uma região quase estacionária na direção do eixo correspondente;
- se λ_i , $i = 1, 2, 3, \dots, k$, têm sinais diferentes, o ponto estacionário \underline{x}_0 não é de máximo nem de mínimo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1.1 Frutos de baru utilizados neste trabalho

Estabeleceu-se um cronograma para as etapas do monitoramento das árvores de localização, em coordenadas geográficas ($18^{\circ}58'20,9''S$ $49^{\circ}26'34,3''W$), das quais colheram-se os frutos de baru durante os três primeiros anos das pesquisas (anos de 2011 – 2013). O intervalo compreendido entre a verificação da frutificação das árvores aconteceu nos meses de julho e agosto e, posteriormente à maturação dos frutos de baru realizou-se a coleta no mês de setembro, mês em que observou a queda dos frutos maduros. Esta coleta foi realizada diariamente até o término da queda dos frutos. Os frutos foram abertos, as amêndoas retiradas, embaladas e acondicionadas em refrigerador com temperatura a $5^{\circ}C$ até o momento da extração do óleo. Os frutos foram abertos com a utilização de um equipamento próprio fabricado pelo grupo de pesquisa que trabalhou para a construção desta tese (Figura 3.1).



Figura 3.1. Equipamento desenvolvido no grupo para a retirada da amêndoas de baru

3.1.2 Caracterização física dos frutos de baru

No que tange aos dados dos frutos de baru estudados, observou-se que a semente apresentava comprimento entre 1,5 a 3,5 cm (Figura 3.2).



Figura 3.2. Componentes estruturais do fruto de baru

Após a colheita, obteve-se, por árvore monitorada, a média de 180 kg de frutos. Foram colhidos um total de 6920 frutos (2307 frutos (média)/árvore). Destes, foi utilizada, uma amostra de 50 frutos para a determinação dos valores (média) das massas das partes constituintes do fruto. Os 50 frutos foram distribuídos em 5 lotes de 10 frutos cada. Retirou-se as amêndoas do endocarpo utilizando o equipamento apresentado na figura 3.1, posteriormente realizou-se medições das amêndoas, com o objetivo de quantificar as médias de seu tamanho (em centímetros) e de sua massa (em gramas). O teor do óleo dos frutos de baru obtido está descrito na seção resultados e discussões.

3.1.3 Extração do óleo de baru

Com a finalidade de quantificar o teor de óleo presente nas amêndoas, realizou-se a extração do óleo do *Dipterix alata* Vog (baru) conforme o método da American Oil Chemists Society - AOCS Bc 3-49. Antes do procedimento de extração, propriamente dito, as amêndoas foram laminadas em um triturador industrial. Posteriormente, o material triturado foi transferido para um cartucho com forma de cilindro, confeccionado com tecido de algodão. Transferiu-se o cartucho para um extrator adaptado tipo soxhlet (Figura 3.3).

O balão, o condensador e o extrator foram colocados em uma manta aquecedora e termostatizados à 70 °C.

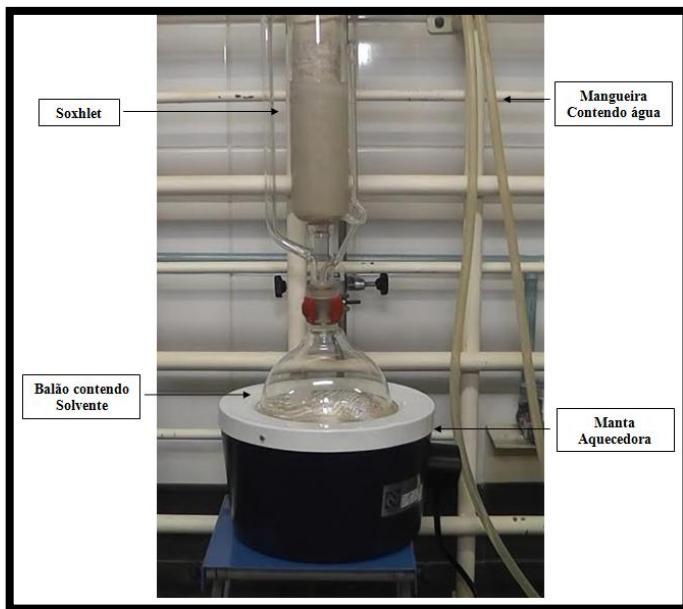


Figura 3.3. Sistema Soxhlet utilizado na extração do óleo de baru

Utilizou-se, aproximadamente 200 g de hexano por 100 g de amêndoas de baru trituradas como para a atividade extratora do óleo de baru. Foi montado um sistema de refrigeração para manter a temperatura do condensador à 10 °C, a fim de evitar maiores perdas de solvente para o ambiente. Após uma hora em que o sistema permaneceu em refluxo, o material foi recolhido e outro cartucho previamente confeccionado foi introduzido ao extrator para que fosse dada continuidade ao processo, até que as amêndoas disponíveis se submetessem ao processo de extração total. Em cada etapa de extração, utilizou-se aproximadamente 100 g de amêndoas de baru para as extrações do óleo. O procedimento foi realizado através de sucessivas etapas até que todo o óleo das amêndoas fosse totalmente retirado. Após o procedimento para a extração, foi realizada a secagem do óleo de baru utilizando dióxido de silício (sílica) Tixosil 333 marca Rhodia.

3.2 Composição em ácidos graxos do óleo de baru

A composição em ácidos graxos do óleo extraído da amêndoas de baru (pelo método soxhlet) foi determinada por cromatografia em fase gasosa, empregando um cromatógrafo a gás marca Thermo modelo GC Focus Series, com detector por ionização de chama. O cromatógrafo faz parte da relação de equipamentos do curso de Química da Faculdade de Ciências integradas do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia. Foi injetado uma quantidade de 1 µL de biodiesel metílico preparado a partir de óleo de baru. Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram separados em coluna capilar CP9080 da Agilent com

diâmetro interno 0,32 mm, espessura do filme 0,25 µm e comprimento de 30 m. Foram obedecidas as seguintes condições de operação: temperatura programada da coluna: isoterma a 200 °C; temperatura do injetor: 250 °C; temperatura do detector: 350 °C; gás de arraste: nitrogênio, velocidade linear 100 mL/min; razão de divisão da amostra 50:1; Fluxo de amostra na coluna: 2 mL/min. Identificou-se os ácidos graxos por comparação dos valores das áreas e os tempos de retenção de padrões (internos) puros dos ésteres metílicos (marca Aldrich) de ácidos graxos com componentes separados das amostras. A quantificação foi realizada através da normalização das áreas dos picos apresentadas no cromatograma.

3.3 Reação de obtenção do biodiesel etílico de baru (*rota in situ*)

As amêndoas de baru foram trituradas e submetidas à desidratação em estufa à 90 °C para retirada do excesso de umidade. O material foi retirado da estufa em intervalos sucessivos de 20 min e deixado para retornar à temperatura do ambiente em um dessecador acoplado a uma bomba de vácuo e, posteriormente, levado à balança analítica. Após verificação da massa constante, as amêndoas foram submetidas à reação *in situ*. As reações foram realizadas em um reator de vidro com capacidade para 600 mL, imerso em banho-maria, com controle de temperatura. A agitação foi realizada com a utilização de um agitador mecânico, com rotação fixada em 750 rpm. A mistura resultante da reação foi levada à filtração a vácuo. Após completar a filtração, o líquido obtido foi separado através de evaporador rotativo, com pressão reduzida em 500 mmHg e aquecimento de 85 °C. O condensador do rota evaporador foi alimentado por água em temperatura de 20 °C.

As quantidades para os componentes participantes da reação de transesterificação (em proporção) são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Valores dos níveis dos fatores para obtenção do BEISB

$\alpha = 1,414$		Valores codificados					
Variáveis	Codificadas	Variáveis	- α	-1	0	+1	+ α
Valores reais							
X _T	Temperatura (°C)	25	28	35	42	45	
X _K	Catalisador (%)	0,56	0,60	0,70	0,80	0,84	
X _{RM}	Razão molar	15,2:1	18,2:1	20,0:1	25,0:1	27,1:1	

O procedimento experimental foi aplicado em todas as reações que compõem a matriz experimental. A agitação do sistema reacional foi realizada por um agitador mecânico com controle de rotação, por um período de 50 min e os resultados (conversão dos triglicerídeos em ésteres) avaliados, inicialmente, de forma qualitativa, por cromatografia de camada delgada (CCD) em placa cromatográfica de sílica gel.

3.3.1 Monitoramento do rendimento da reação por CCD

A CCD foi realizada com eluente constituído de hexano, acetato de etila e ácido acético glacial, na proporção respectiva de 7/2/1. O gotejamento das amostras se deu da seguinte maneira: Inicialmente (no tempo zero) gotejou a amostra do óleo a ser submetido à reação de transesterificação, em seguida retirou-se amostras do sistema reacional, em espaço de tempo de 3 minutos, até que se completou 50 minutos desde o inicio da reação até o desligamento do agitador. Faz-se necessário informar que o material gotejado na placa de CCD foi em quantidades de gotículas. Depois de eluídas e separadas as amostras contidas na placa cromatográfica, a mesma foi colocada em papel toalha, até que foi verificada totalmente a sua secagem. Posteriormente a placa foi revelada em cuba contendo vapores de iodo ressublimado.

3.3.2 Cinética da reação de transesterificação

A reação de transesterificação entre óleos e gorduras e um álcool consiste de algumas etapas reversíveis. Inicialmente, o triglicerídeo reage com o álcool formando diglicerídeo que, por sua vez, é convertido em monoglicerídeo; por fim, o monoglicerídeo reage com álcool formando glicerol, sendo que uma molécula de éster é produzida por etapa, conforme é demonstrado na Figura 2.8. As reações são reversíveis, embora o equilíbrio químico favoreça a formação de glicerol e ésteres. Com o objetivo de estimar a cinética da reação de transesterificação do óleo de baru na formação do biodiesel apresentou-se de maneira estimada o mecanismo cinético da reação.

3.3.3 Recuperação do solvente

Com o objetivo de quantificar o solvente recuperado através da rota evaporação (descrito no item 3.3) pesou-se o etanol logo após a condensação do mesmo e observou-se, assim, a recuperação de, aproximadamente 50% do solvente (etanol). Posteriormente, a

mistura contendo os produtos de interesse foi transferida para um funil de decantação (Figura 3.4) no qual observou-se a separação de duas fases distintas: a fase inferior contendo o glicerol e a fase superior constituída pelo biodiesel.



Figura 3.4. Sistema utilizado para a separação das duas fases

3.3.4 Refino do biodiesel obtido

As duas fases obtidas pela separação foram acondicionadas em frascos distintos, sendo que a fase contendo glicerol foi armazenada com a finalidade de realizar pesquisas futuras e os ésteres foram refinados através de procedimentos convencionais. Inicialmente, houve a necessidade de neutralizar o líquido utilizando solução etanólica de ácido clorídrico de concentração $0,5\text{ molL}^{-1}$ e, posteriormente lavar com uma quantidade de, aproximadamente 30% de água destilada com relação ao volume total do sistema, por uma sequência de cinco lavagens. O biodiesel refinado foi seco em um filtro a vácuo, utilizando como material secante, sílica previamente ativada sob aquecimento de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, por um tempo de duas horas, em estufa. Após o procedimento de refino e secagem do biodiesel o mesmo foi submetido às análises de determinação das características físico-químicas.

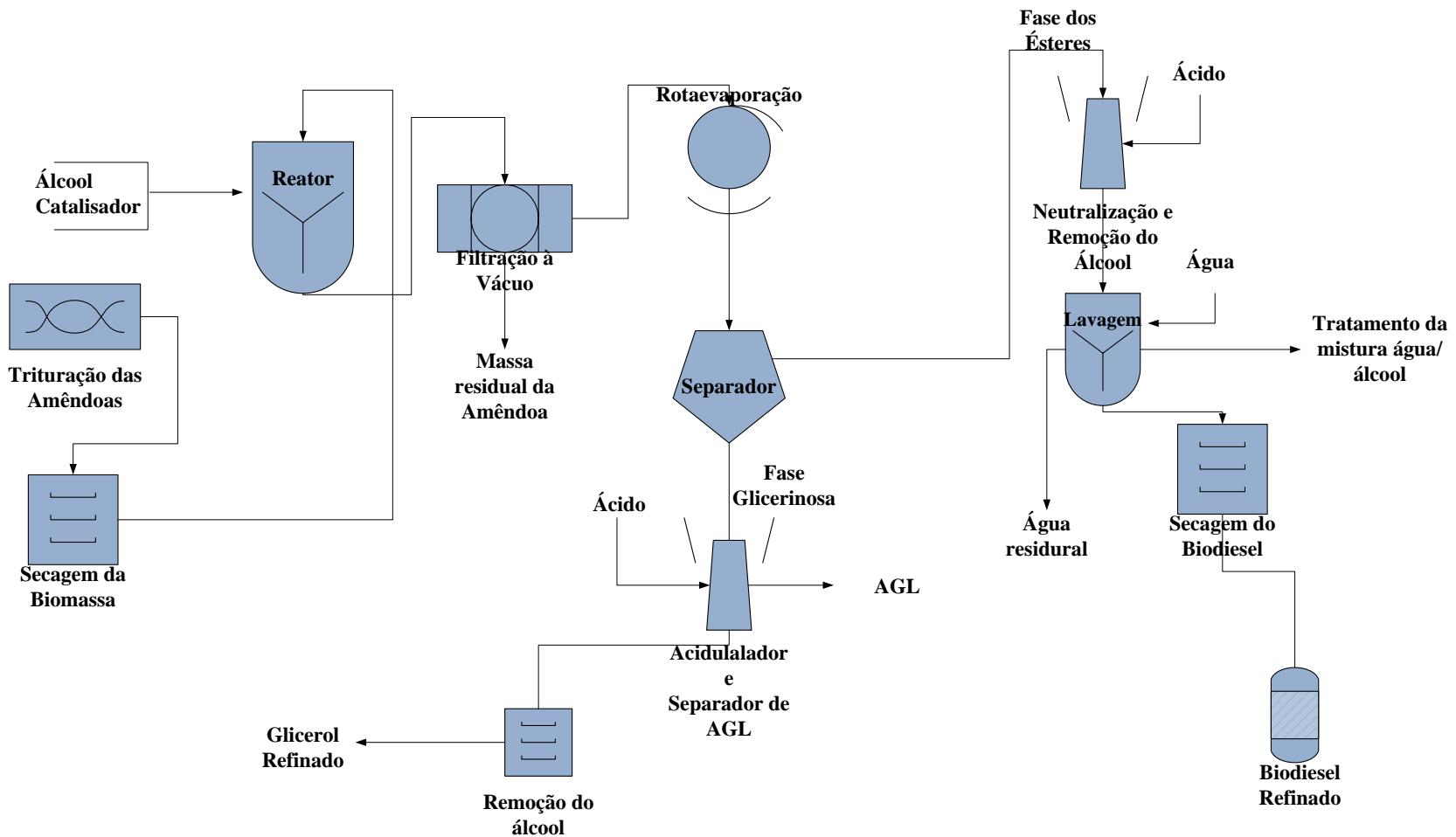
O rendimento do biodiesel etílico obtido através da transesterificação *in situ*, foi determinado levando-se em consideração a relação entre a massa do biodiesel refinado pela massa inicial do óleo contido na amêndoia ($\pm 40\%$) submetido à reação, conforme mostra a equação 1.

$$R_{bio} = \frac{M_{bio(ref)}}{M_{óleo(inic)}} \times 100 \quad (1)$$

Em que R_{bio} é o rendimento do biodiesel (a qual posteriormente será denominado de variável dependente) $M_{bio(ref)}$ representa a massa do biodiesel refinado e $M_{óleo(inic)}$ é a massa inicial do óleo presente na amêndoia de baru submetida à reação

O critério utilizado na escolha das variáveis independentes foi fundamentado na própria literatura (fundamentação teórica) e experiências práticas na área de obtenção de biodiesel. As variáveis selecionadas foram: temperatura do sistema reacional, (X_T), concentração do catalisador, (X_K), e razão molar álcool/óleo (X_{RM}). A velocidade do reator foi fixada em 700 rpm. (Foram levadas também em consideração as características físico-químicas das espécies químicas utilizadas).

Os níveis da temperatura foram selecionados em 25 °C para o mais baixo e 45 °C para o mais alto. A escolha dos níveis da concentração do catalisador teve como influência os resultados obtidos em práticas preliminares. Os níveis mínimos e máximos escolhidos foram 0,56% e 0,84% em massa referente a massa total da reação. Os níveis para a razão molar álcool/óleo foram escolhidos como 15,2:1 e 27,1:1. Depois de obtidos os resultados experimentais, analisou-se o conjunto de dados experimentais por meio de regressão múltipla, onde os efeitos isolados das variáveis avaliadas, bem como suas interações e termos quadráticos foram quantificados. Uma correlação foi obtida após estimação dos respectivos parâmetros. Foram considerados insignificantes parâmetros com nível de significância maior que 0,05 (probabilidade máxima de erro do teste estatístico). O planejamento estatístico utilizado foi o ortogonal. A Figura 3.5 apresenta as etapas dos procedimentos realizados na obtenção do biodiesel etílico *in situ* do baru.



Fonte: (O autor)

Figura 3.5. Fluxograma da obtenção da obtenção do biodiesel eltílico *in situ* das amêndoas de baru - BEISB

3.4 Reação de obtenção do biodiesel etílico a partir do óleo de baru

Para efeito de comparações foi realizada a otimização do biodiesel etílico a partir do óleo de baru em que as reações seguiram os mesmos procedimentos descritos para a obtenção do biodiesel *in situ*. As quantidades para os componentes participantes da transesterificação para o biodiesel etílico a partir do óleo de baru - BEOB (em proporção) são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Valores dos níveis dos fatores para obtenção do BEOB

$\alpha = 1,414$		Valores codificados					
Variáveis	Codificadas	Variáveis	- α	-1	0	+1	+ α
Valores reais							
X _T	Temperatura (°C)	25	28	35	42	45	
X _K	Catalisador (%)	0,3	0,5	1,0	1,5	1,7	
X _{RM}	Razão molar	4,6:1	5:1	6:1	7:1	7,5:1	

3.5 Determinação das características físico-químicas

Com a finalidade de analisar a qualidade do óleo, bem como do biodiesel obtido, realizaram-se as análises para algumas de suas principais características físico-químicas (índice de acidez, índice de iodo, teor de água, índice de refração, ponto de névoa, densidade relativa, índice de saponificação, índice de peróxido e estabilidade oxidativa).

3.5.1 Determinação do índice de acidez

O índice de acidez foi determinado conforme método da AOAC – 940.28

Transferiu-se dois gramas da amostra do óleo para um erlenmeyer de 125, adicionaram-se ao recipiente 25 mL de solução neutra de éter etílico mais álcool etílico na proporção, em volume de 2:1 respectivamente. Adicionaram-se à solução duas gotas de indicador fenolftaleina 1% e titulou-se com solução KOH 0,1 N até a predominância de uma coloração rósea. O índice da acidez foi determinado como sendo a razão do volume de base gasto na titulação pela massa da amostra analisada.

$$a) \text{Índice de acidez} = V \times f \times 5,61/P$$

$$b) \% \text{ de ácido oléico} = V \times f \times 0,282 \times 100/P$$

V = volume em mL de KOH gasto na titulação

f = fator de correção da solução KOH

P = massa em gramas da amostra

3.5.2 Determinação do índice de iodo

O índice de iodo foi determinado conforme método AOAC – 920.159

Pesaram-se aproximadamente 0,150 g a 0,200 g de amostra para o teste, com precisão de 0,001 g, colocando-a em um frasco de 500 mL. Esta amostra foi dissolvida, utilizando 20 mL de uma mistura de solventes preparada com volumes iguais de ciclohexano e ácido acético glacial. Após, adicionaram-se exatamente 25 mL de reagente de Wijs, preparado com cloreto de iodo em ácido acético. Colocou-se o frasco no escuro por 1 h, com tampa apropriada. Posteriormente, adicionaram-se 20 mL de solução de iodeto de potássio 100 gL⁻¹ e 150 mL de água. Titulou-se com solução padrão de tiossulfato de sódio 0,1 molL⁻¹ até o desaparecimento total da cor amarela do iodo. Adicionaram-se gotas de solução de amido 5 gL⁻¹ e continuou-se a titulação até o desaparecimento total da cor azul depois de forte agitação. Um teste em branco foi realizado com a solução sem a amostra. O índice de iodo foi expresso em gramas de iodo/100 gramas de ácidos graxos da amostra. Os resultados foram obtidos através da equação abaixo.

$$I_{\text{iodo}} = (V_b - V_a) \cdot f \cdot 1,27 / m_{\text{amostra}}$$

I_{iodo} = índice de iodo

V_a = mL da solução de tiossulfato de sódio gasto na titulação da amostra.

V_b = mL da solução de tiossulfato de sódio gasto na titulação do branco.

M_a = massa em gramas da amostra.

f = fator de correção da solução de tiossulfato de sódio.

3.5.3 Determinação do teor de água (Karl – Fischer)

Em um erlenmeyer de 250 mL de capacidade adicionaram-se 50 mL de metanol. Fechou-se o sistema com tampa adaptada a uma bureta de 25 mL, e submetendo-a uma agitação. Adicionou reagente de Karl Fischer padronizado em quantidades apropriadas ao solvente. Adicionou-se cuidadosamente ao erlenmeyer uma massa de aproximadamente 2,0 g da amostra a ser analisada e titulou-se com reagente de Karl Fischer até a detecção do ponto

final. Os valores para o índice de água foram determinados de acordo com as normas NBR 11348-05 descrito pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) pelo método Karl Fischer para a determinação do teor de água e conforme trabalho de (RODRIGUES, 2007).

Nota: faz-se necessário tampar rapidamente o tubo de entrada da amostra a fim de evitar a absorção de umidade atmosférica. Os resultados foram determinados pela equação abaixo.

$$E_{KF} = (5,6 \cdot V_{KF} \cdot 100) / m_a$$

E_{KF} = equivalente em água do reagente de Karl Fischer, em mg/mL

5,6 mg = massa da água padronizada para cada mL de reagente de Karl Fischer

V_{KF} = Volume de Karl Fischer gasto na titulação

m_a = massa da amostra titulada em gramas

Mediu-se a viscosidade cinemática das amostras em viscosímetro do tipo Oswald de capilar 100, da marca Schott na temperatura de 40 °C mantida constante em um banho maria. A determinação da constante do aparelho foi calculada através do tempo de escoamento da água deionizada. Introduziu-se no equipamento 10,00 mL do líquido a ser determinado. Com o auxílio de um pipetador de borracha, promoveu-se a subida do líquido até cerca da metade do bulbo superior deixando-o escoar e mediu-se o tempo gasto para percorrer da primeira até a segunda marca no segundo bulbo. A constante do aparelho foi calculada através dos dados do tempo gasto pela água deionizada para percorrer todo o caminho pré-determinado. As medidas da viscosidade cinemática das amostras foram realizadas da mesma forma. O tempo de escoamento foi determinado por um cronômetro marca cronobio SW 2018.

3.5.4 Determinação do índice de refração

Ajustou-se previamente o refratômetro de Abbé com água destilada (Índice de refração a 20°C = 1,333). Colocaram-se duas gotas de amostra entre os prismas, e focalizando-a. A leitura na escala informou diretamente o índice de refração absoluto à temperatura do ambiente. Os prismas foram rigorosamente lavados com tolueno e acetona, respectivamente e, posteriormente, secos com papel absorvente. O cálculo para a conversão do IR em função da diferença das temperaturas foi realizado como sugere Moretto, 1999 e está expresso abaixo.

Cálculo - 40 °C – Temperatura ambiente = T °C

$$- T ^\circ C \times 0,000326 = y$$

Exemplo – Amostra que a 15 °C dê um IR = 1,4730

$$40 ^\circ C - 15 ^\circ C = 25 ^\circ C \times 0,000362 = 0,0090$$

$$1,4730 - 0,090 = 1,4640$$

3.5.5 Determinação do ponto de névoa

Preparou-se um sistema composto de tubos de ensaio adaptados para introdução de um termômetro com capacidade de medir temperatura mínima de -10 °C. O bulbo do termômetro permaneceu introduzido no tubo de ensaio, que teve sua abertura totalmente vedada com uma mangueira de silicone com diâmetro da parte interna igual ao diâmetro do termômetro e diâmetro da parte externa com medida precisa para se encaixar no tubo de ensaio. Em um bêquer foi introduzido o sistema descrito acima imerso em solução 1:1 de éter etílico: acetona e gelo seco de forma a estabelecer uma faixa de temperatura ideal para o experimento. Determinou-se a temperatura a olho nu, no momento preciso a ser notado o primeiro indicio de turbidez da amostra analisada.

3.5.6 Determinação da densidade relativa

A densidade relativa foi determinada conforme método AOAC – 920.012

Filtrou-se a amostra para eliminar qualquer vestígio de impureza e traços de umidade, posteriormente termostatizou-a a uma temperatura de aproximadamente 20 °C. Encheu-se o recipiente do picnômetro, adicionando a amostra cuidadosamente pelas paredes para evitar a formação de bolhas de ar. Tampou-se o picnômetro e colocou-o em banho termostatizado na temperatura de 20°C. Conservou-se o conjunto imerso na água e esperou-se atingir a temperatura acima especificada por 20 min. Removeu-se com cuidado parte da amostra que havia escorrido pela lateral do recipiente com lenço de papel macio. Retirou-se do banho e secou-o, evitando o manuseio excessivo. Pesou-se e calculou-se a densidade utilizando a seguinte fórmula.

$$D = A - (B/C)$$

A = massa do recipiente contendo a amostra analisada

B = massa do recipiente vazio

C = massa da água à temperatura proposta

D = densidade relativa

3.5.7 Determinação do índice de saponificação

Pesaram-se dois gramas de óleo de baru em um erlenmeyer de 250 mL. Adicionaram-se, com auxilio de uma bureta, 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio preparada previamente. Depois de pesar 4 g de KOH, transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL de capacidade e completou-se com água destilada. O erlenmeyer foi adaptado em aquecimento por refluxo. Aqueceu-se o líquido em ebulição branda por meia hora, aguardou-se a solução resfriar e, posteriormente adicionaram-se duas gotas de fenolftaleína alcoólica a 1% e titulando-a com ácido clorídrico 0,5 molL⁻¹ até o desaparecimento da coloração rósea. Realizou-se o mesmo procedimento descrito acima para um branco a ser utilizado nos cálculos. A diferença entre a quantidade em mL de ácido gastos nas duas titulações é equivalente à quantidade de KOH gasto na saponificação.

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{(V-v) \times f \times 28}{P}$$

(V – v) = diferença entre o volume em mL de HCl gasto nas titulações

f = fator de correção

P = massa da amostra

28 = equivalente grama de KOH

3.5.8 Determinação do índice de peróxido

A determinação do índice de peróxido do óleo de baru foi feita baseada no método AOAC-965.33 descrito pela Association of Official Analytical Chemists.

Pesou aproximadamente 5,0 g de óleo de baru em um Erlenmeyer de 250 mL. Adicionou 30 mL de uma mistura de ácido acético com clorofórmio com proporção 3:2 em volume nessa mesma ordem e agitou até a homogeneização do meio. Adicionou exatamente 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio e aguardou pelo tempo de um minuto em local sob proteção da luminosidade. Adicionou 30 mL de água destilada, titulou com solução de tiosulfato de sódio na concentração descrita. Adicionou sobre a mistura de coloração alaranjada 0,5 mL de solução 1% de amido, previamente preparada, o que resultou na mudança da coloração de alaranjado para azul. Continuou a titulação como o tiosulfato até o desaparecimento da cor azul. Um ensaio em branco foi realizado em paralelo. Abaixo a fórmula expressa para calcular o índice de peróxido.

$$IP = (V_b - V_a) \cdot C \cdot f \cdot 1000 / m_a$$

IP: índice de peróxidos em meq /1000g de amostra de óleo

Va: volume em ml da solução titulante gasta para a amostra de óleo

Vb: volume em ml da solução titulante gasta para a amostra do branco

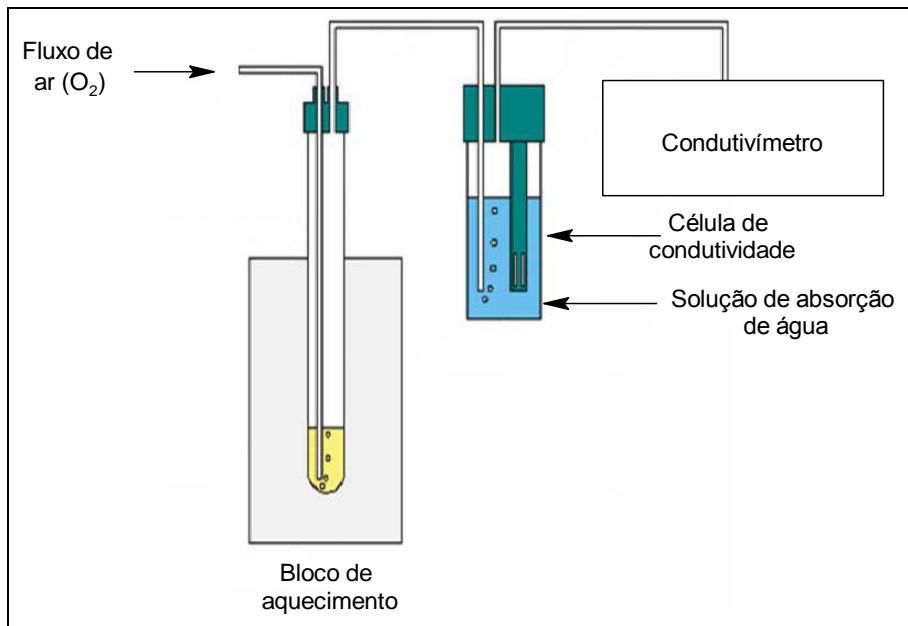
ma : massa de amostra de óleo em gramas

C: Concentração molL⁻¹

f: fator de correção da solução de tiossulfato de sódio 0,1 molL⁻¹

3.5.9 Determinação da estabilidade oxidatitiva

A determinação da estabilidade oxidativa foi realizada de acordo com a adaptação do método da AOCS 40, método recomendado Cd 12b-92. O procedimento de limpeza dos fracos e tubos do Rancimat utilizado foi criterioso para se evitar contaminantes remanescentes da lavagem dos mesmos. As amostras foram analisadas com diferentes concentrações dos quatro diferentes antioxidantes: vanilina, guaiacol, curcumina e TBHQ nas concentrações 50, 100, 200, 300, 400, 500 e 1000 mgL⁻¹. Realizaram-se as análises no equipamento Rancimat, modelo 873, em temperatura de 110 °C e taxa de insuflação de ar de 10 L/h. Foram pesados 4 g de amostras nos tubos do Rancimat. A oxidação foi realizada pela passagem de ar através da amostra analisada sob temperatura constante. Coletaram-se os produtos voláteis dispersos no ar em água deionizada. A determinação dos produtos voláteis se deu pela mudança da condutividade elétrica da água. Os compostos gerados se apresentaram por uma curva em que o período de indução pode ser calculado usando a intersecção da tangente de inclinação e a tangente nivelada à curva. O esquema básico de funcionamento do Rancimat conforme ilustrado na Figura 3.6 consiste na passagem de fluxo de ar através da amostra mantida sob aquecimento constante.



Fonte: PEREIRA (2010)

Figura 3.6. Esquema básico de funcionamento do Rancimat.

3.5.10 Espectroscopia na região do infravermelho

Uma análise na região do infravermelho foi realizada para verificar qualitativamente a presença dos ésteres. A análise do BEISB foi realizada em espectrofotômetro de infravermelho FTIR da marca Perkin Elmer, modelo 1430. A análise foi realizada utilizando um pastilhador manual e KBr grau espectroscópico previamente seco a 100 °C por 2 h, sendo a análise realizada com 32 ciclos com resolução 1 cm^{-1} na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Extração do óleo de baru

Conforme o procedimento de extração do óleo das amêndoas de baru obteve-se (média) de 39,6 g de massa oleógena a partir de 100 g de massa de amêndoas, ou seja, 39,6% de massa total das amêndoas. Para a realização do procedimento de retirada do óleo foi utilizado inicialmente, como solvente 200 g de hexano. A Figura 4.1 apresenta o comportamento da massa obtida no processo de extração em período total de 160 min, sendo que os valores representados cumulativamente.

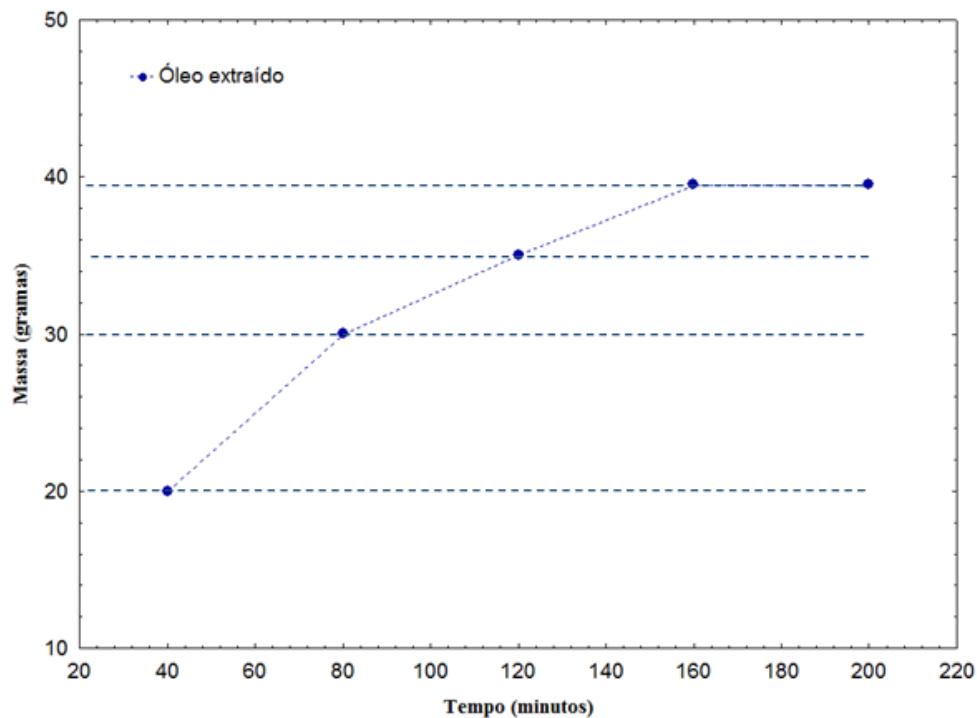


Figura 4.1. Teor de óleo extraído das amêndoas de baru por extração Soxhlet em função do tempo.

4.1.1 Eliminação da água

Conforme os resultados apresentados na Figura 4.2 relacionados à eliminação da água (através de secagem em estufa) presente nas amêndoas de baru previamente trituradas, nota-se uma variação, em massa, de 165,81 para 155,0 g em intervalo de tempo de aproximadamente 120 min. Observando, assim a retirada de 8% de umidade. Procedimento extremamente

necessário, uma vez que a água interfere na produção de biodiesel, promovendo a formação de sabões.

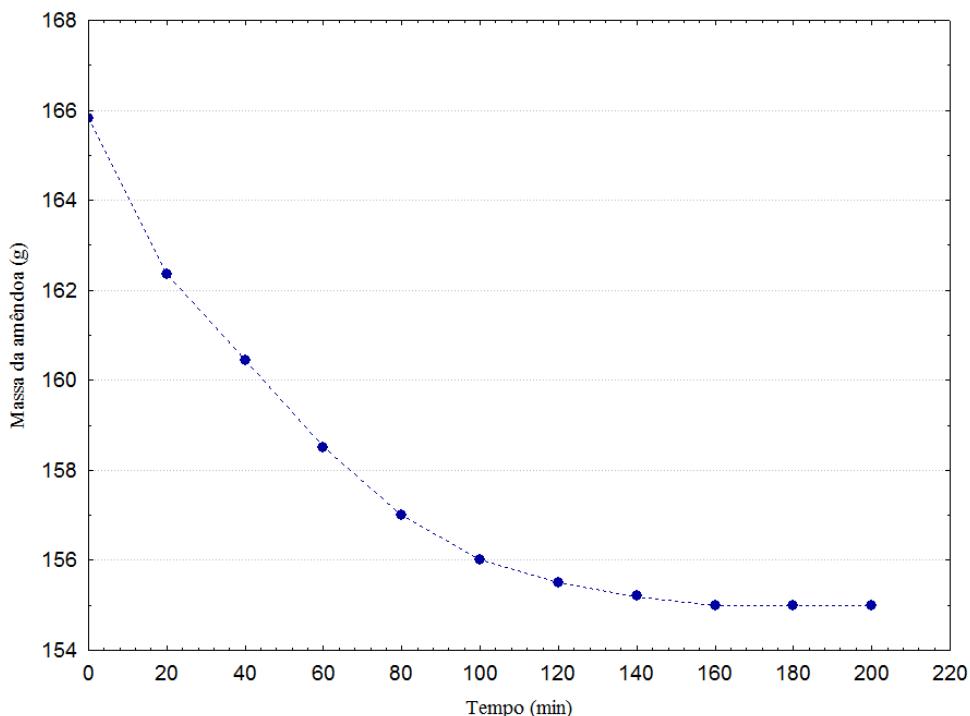


Figura 4.2. Perda de água das amêndoas de baru em função do tempo de aquecimento à 90 °C

4.2 Resultados para as características físico-químicas do óleo de baru

A determinação das características físico-químicas do óleo é de suma importância para uma prévia avaliação da adequabilidade da matéria-prima para cada processo, pois a qualidade do biodiesel depende fundamentalmente, dos triglicerídeos usados na transesterificação. Dentre algumas justificativas para essas análises pode-se afirmar que, dependendo dos valores encontrados pode-se determinar a rota catalítica adequada para determinada reação química de obtenção dos ésteres.

Para o óleo de baru, determinaram-se as seguintes características físico-químicas: densidade, índice de peróxido, índice de saponificação, índice de iodo e índice de acidez.

4.2.1 Densidade do óleo de baru

A densidade para os triglicerídeos é diretamente proporcional ao seu peso molecular e inversamente proporcional ao seu grau de insaturação. Por esse motivo os triglicerídeos são mais densos no seu estado sólido do que no seu estado líquido. O valor médio para a densidade do óleo de baru foi obtido à temperatura de 20 °C. O resultado obtido é apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Valores para as características físico-químicas do óleo de baru

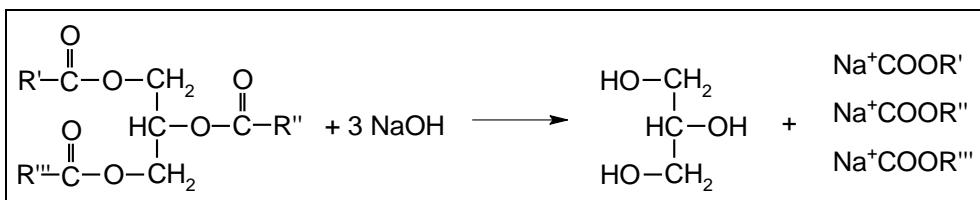
Característica Físico-química	Unidade	Valor ± Desvio padrão
Densidade	KgL ⁻¹	0,915 ± 0,032
Índice de peróxido	meq/1000g	6,3 ± 0,2
Índice de saponificação	KOH/g(óleo)	180 ± 2
Índice de iodo	mg I/100 g (óleo)	88 ± 2
Índice de acidez	mgKOH/g(óleo)	0,49 ± 0,0

4.2.2 Índice de peróxidos do óleo de baru

Os peróxidos orgânicos formados no início da rancificação possuem uma ação fortemente oxidativa e reagem com o iodeto de potássio, liberando iodo que será titulado com tiosulfato de sódio, em presença de amido como indicador. O índice de peróxido é a medida do conteúdo do oxigênio reativo em termo de miliequivalentes de oxigênio por 100 g de gordura. O método determina em mols por 1000 g de amostra, todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio. Estas substâncias são consideradas peróxidos ou produtos similares provenientes da oxidação de gorduras.

4.2.3 Índice de saponificação do óleo de baru

Quando um óleo é aquecido com solução aquosa de hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio forma-se glicerol e uma mistura de sais alcalinos de ácidos graxos, ou seja, o procedimento básico para a produção de sabão. A reação pode ser representada pela equação química ilustrada pela Figura 4.11



Fonte: (O autor)

Figura 4.3. Reação de saponificação de triglicerídeos

Índice de saponificação é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da

amostra. O índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes. Este índice é importante para demonstrar a presença de óleos de alta proporção de ácido graxo de baixo peso molecular em misturas com outros óleos. O índice de saponificação dos glicerídeos neutros varia com a natureza dos ácidos graxos constituintes do óleo. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação. O índice de saponificação para o óleo de baru é apresentado na tabela 4.1.

4.2.4 Índice de iodo do óleo de baru

O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes no óleo. Assim, numa molécula de triglycerídeos, com uma dupla ligação na cadeia carbônica do ácido oléico, absorverá 1/3 do iodo absorvido pela molécula do ácido linolênico que apresenta três duplas ligações na cadeia. O índice de iodo representa a verdadeira insaturação dos óleos ou dos ácidos graxos quando as duplas ligações não são “conjugadas” e nem se situam em posições adjacentes à carboxila, pois nesses casos a adição de halogênio é incompleta, ou seja, não é quantitativa. Sob determinadas condições o iodo pode ser quantitativamente introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e triglycerídeos. O número de gramas de iodo, portanto, proporciona uma medida do grau de insaturação dos óleos extraídos com éter. Por essa razão, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, consequentemente, maior será este índice. Para cada óleo existe um intervalo característico do valor do índice de iodo; este valor também está relacionado com o método empregado na sua determinação. A tabela 4.1 apresenta o valor de índice de iodo para o óleo de baru determinado neste trabalho.

4.2.5 Índice de acidez do óleo de baru

O índice de acidez é um dos dados mais importantes para se avaliar o estado de conservação dos óleos. Um processo de decomposição se realizado por hidrólise, oxidação ou mesmo fermentação, normalmente altera a concentração do pH do meio. A decomposição dos triglycerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é um forte indício da presença de ácidos graxos livres. O índice de acidez é definido como a quantidade de hidróxido de potássio, expressa em mg, necessária para neutralizar um grama da amostra, (podendo ser também determinado em solução normal por cento do ácido graxo principal, no caso do óleo de baru o ácido oléico). Determinou-se percentual de ácido graxo livre utilizando

como referência o ácido oléico (282 g/mol) e os resultados encontrados para o índice de AGL foram em média 2,46%

As determinações experimentais para as características físico-químicas do óleo de baru foram realizadas em réplicas, totalizando nove ensaios para todas as características e estão expressas na Tabela 4.1

Os resultados determinados para as características físico-químicas do óleo de baru mostraram-se bem próximos aos valores de outros óleos que possuem índice de insaturação semelhante, como exemplo, o óleo de amendoim (TAKEMOTO, 2001b)

Os resultados do índice de acidez mostraram que o óleo de baru é favorável para a produção de biodiesel por transesterificação alcalina, pois o limite recomendável (de acordo com a literatura) para a etanólise é de até 5% de AGL. A partir deste valor é sugerido um tratamento ácido na matéria prima antes de ser destinada a catálise básica.

4.3 Rendimento do biodiesel obtido

4.3.1 Determinação do rendimento qualitativo através de CCD

O rendimento qualitativo da reação pode ser observado na Figura 4.3, em que é ilustrada a placa de cromatografia de camada delgada utilizada para monitorar a reação. Na parte superior da placa (linha pontilhada) está localizada a região de eluição característica dos ésteres (biodiesel) que são formados durante a reação de transesterificação. A linha contínua ao centro delimita a região de eluição característica dos triglicerídeos (principais componentes dos óleos). O comportamento da eluição da amostra do óleo antes da reação pode ser verificado em A, e da obtenção de ésteres pode ser verificado de B até H, concluindo-se que um rendimento reacional significativo pode ser verificado em G e H, num total de 21 min. Observa-se, portanto que aos vinte e um minutos todo o óleo foi convertido em ésteres metílicos.

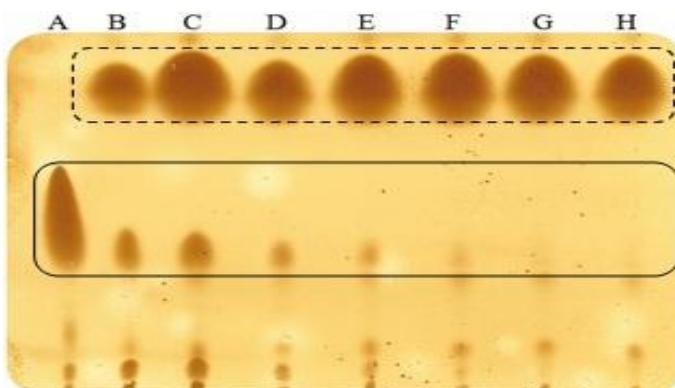


Figura 4.4. Cromatograma por alíquota da reação do BEISB por CCD.

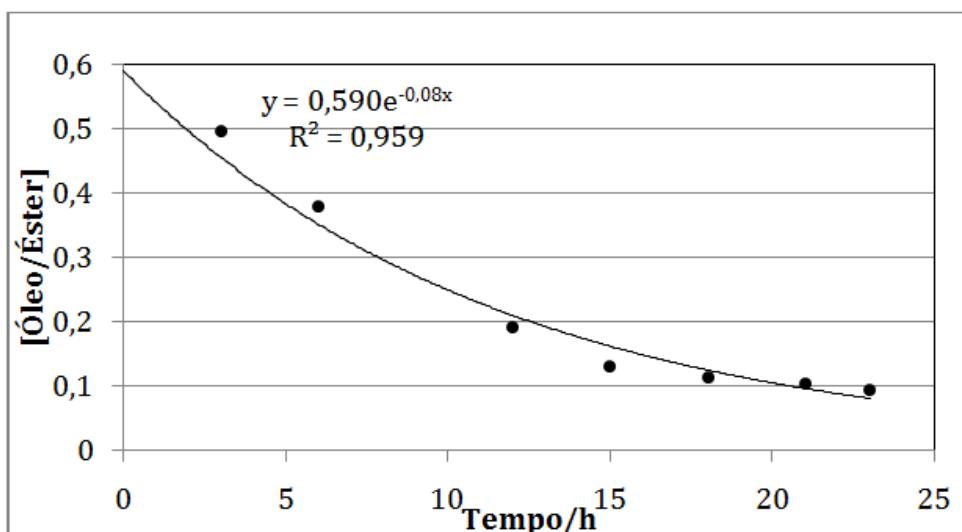
4.3.2 Cinética da reação de obtenção do BEIB

Acompanhou-se a reação de transesterificação pelo método de cromatografia de camada delgada (CCD). Na Tabela 4.2 são apresentados os dados obtidos durante o monitoramento da reação de transesterificação

Tabela 4.2. Valores obtidos durante a reação para cálculo da cinética da obtenção do BEISB

Tempo/h	[Óleo/Éster]	1/[Óleo/Éster]
3	0,4961	2,016
6	0,3805	2,628
12	0,1931	5,179
15	0,1311	7,625
18	0,1151	8,690
21	0,1047	9,556
23	0,0958	10,44

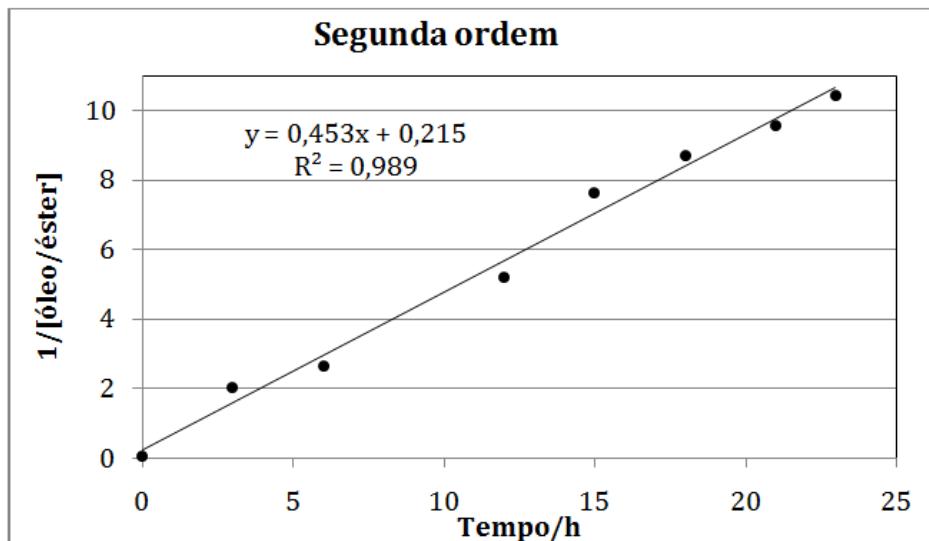
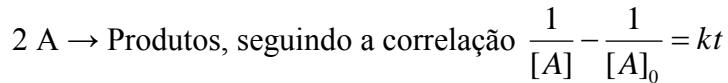
Como não se pode controlar a quantidade exata de amostra colocada na placa cromatográfica, a quantidade de óleo consumida foi relacionada à quantidade de éster (biodiesel) formada pela relação de massa dos componentes após recortar a mancha de cada componente impresso em papel homogêneo e pesar em balança de sensibilidade igual a 0,0001g. O gráfico da relação de massa óleo/éster (Figura 4.4), que tem uma relação direta com a concentração de óleo consumida na reação mostra um decaimento exponencial.



Fonte: (O autor)

Figura 4.5. Relação entre a quantidade (massa) de óleo consumido e a de éster formado na transesterificação.

O gráfico 1/[óleo/éster] fornece uma correlação linear de $R^2 = 0,99$ (Figura 4.5), o que nos leva (baseado nesta estimativa) a atribuir ao mecanismo uma cinética de segunda ordem no consumo do óleo para a formação do biodiesel. Esta correlação se baseia na equação geral



Fonte: (O autor)

Figura 4.6. Correlação de segunda ordem para os dados.

Por estes dados pode-se estimar a constante de velocidade para o processo de transesterificação do óleo de baru: $k = 0,4534 \text{ h}^{-1}$ ou $1,26 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

4.3.3 Determinação do rendimento quantitativo através do PCC

Conforme a metodologia proposta foi aplicado ao experimento um planejamento composto central, que consiste em adicionar a um planejamento fatorial 2^K corridas adicionais chamados de pontos axiais ($\pm\alpha$), onde o valor de α é escolhido tendo em vista a obtenção de uma matriz de variância e covariância ortogonal. No presente estudo o valor de α (valor adimensional extremo de cada variável) foi de 1,414; que mensura a distância compreendida entre o ponto axial e a origem. Os resultados para os rendimentos do biodiesel de baru obtidos pela rota *in situ* estão expressos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Matriz do PCC e resultados experimentais para o BEISB.

Exp.	Níveis codificados			Valores reais			
	X _T	X _K	X _{RM}	T °C	K %	RM	R _{bio} (%)
1	-1	-1	-1	28	0,60	18,2:1	32,0
2	-1	-1	1	28	0,60	25,0:1	33,0
3	-1	1	-1	28	0,80	18,2:1	34,0
4	-1	1	1	28	0,80	25,0:1	35,0
5	1	-1	-1	42	0,60	18,2:1	38,0
6	1	-1	1	42	0,60	25,0:1	39,5
7	1	1	-1	42	0,80	18,2:1	39,0
8	1	1	1	42	0,80	25,0:1	40,2
9	-α	0	0	25	0,70	20,0:1	33,0
10	α	0	0	45	0,70	20,0:1	39,5
11	0	-α	0	35	0,56	20,0:1	36,0
12	0	α	0	35	0,84	20,0:1	36,5
13	0	0	-α	35	0,70	15,2:1	35,0
14	0	0	α	35	0,70	27,1:1	35,0
15	0	0	0	35	0,70	20,0:1	35,0
16	0	0	0	35	0,70	20,0:1	36,0
17	0	0	0	35	0,70	20,0:1	35,5
18	0	0	0	35	0,70	20,0:1	34,8

A análise dos resultados experimentais obtidos pode ser melhor visualizada por meio de uma análise estatística, em que os efeitos das variáveis são quantificados. Para isso foi realizado neste trabalho uma regressão múltipla, levando em consideração os resultados obtidos em termos do rendimento observado em função das variáveis independentes. Para esta análise as variáveis independentes foram convertidas em equações adimensionais para a temperatura (T), para a concentração do catalisador (K) e para a razão molar entre etanol e óleo de baru (RM), conforme as equações 2, 3 e 4.

$$X_T = \left(\frac{T(\text{°C}) - 35}{7} \right) \quad (2)$$

$$X_K = \left(\frac{K(\%) - 0,7}{0,1} \right) \quad (3)$$

$$X_{RM} = \left(\frac{RM - 20}{3,5} \right) \quad (4)$$

Na Tabela 4.4 são apresentados, para a regressão obtida na obtenção do BEISB os valores para os coeficientes estimados dos fatores (variáveis), do desvio padrão, dos valores de t e nível de significância (p) para intervalo de confiança de 95%.

Tabela 4.4. Efeitos dos fatores investigados para a obtenção do BEISB

Coeficientes	Valor estimado	Desvio padrão	t de Student	Nível de Significância
β_0	35,269	0,3096	113,90	0,0000
β_1	2,6577	0,1896	14,016	0,0000
β_2	0,5339	0,1896	2,8159	0,0226
β_3	0,3916	0,1896	2,0656	0,0727
β_{11}	0,5458	0,2322	2,3504	0,0460
β_{22}	0,5458	0,2322	2,3504	0,0466
β_{33}	-0,0791	0,2322	-0,3409	0,7419
β_{12}	-0,2875	0,2322	-1,2380	0,2508
β_{13}	0,0875	0,2322	0,3768	0,7161
β_{23}	-0,0375	0,2322	-0,1615	0,8757

Na Equação 5 é mostrada a equação de regressão em notação matricial, onde \hat{y} é rendimento do biodiesel metílico de baru.

$$\hat{y} = 81,39 + \underline{x}' \underline{b}_1 + \underline{x}' \underline{B}_1 \underline{x} \quad (5)$$

A equação 6 ilustra os coeficientes reais (com os parâmetros que foram estatisticamente significativos , com p abaixo de 0,05) substituindo, assim os valores da equação matricial.A variabilidade dos dados do experimento pode ser explicada pelo modelo, numa magnitude de 94%, fato informado pelo coeficiente de correlação.

$$R_{bio} = 35,22 + 2,66_T + 0,53_K + 0,39_{RM} + 0,55_{T^2} + 0,54_{K^2} \quad (6)$$

Em que: $\underline{x} = \begin{pmatrix} T \\ K \\ RM \end{pmatrix}$; $\underline{b} = \begin{pmatrix} 2,66 \\ 0,53 \\ 0,39 \end{pmatrix}$ e $\underline{B} = \begin{pmatrix} 0,55 & 0 & 0 \\ 0 & 0,54 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Ao analisar o diagrama de Pareto (Figura 4.7), observa-se a evidência do efeito da variável temperatura sendo a que mais influencia significativamente o processo de produção de biodiesel etílico *in situ*. Embora as variáveis concentração de catalisador e razão molar álcool/óleo representem alguma influência, seus efeitos são menores do que os efeitos da temperatura linear.

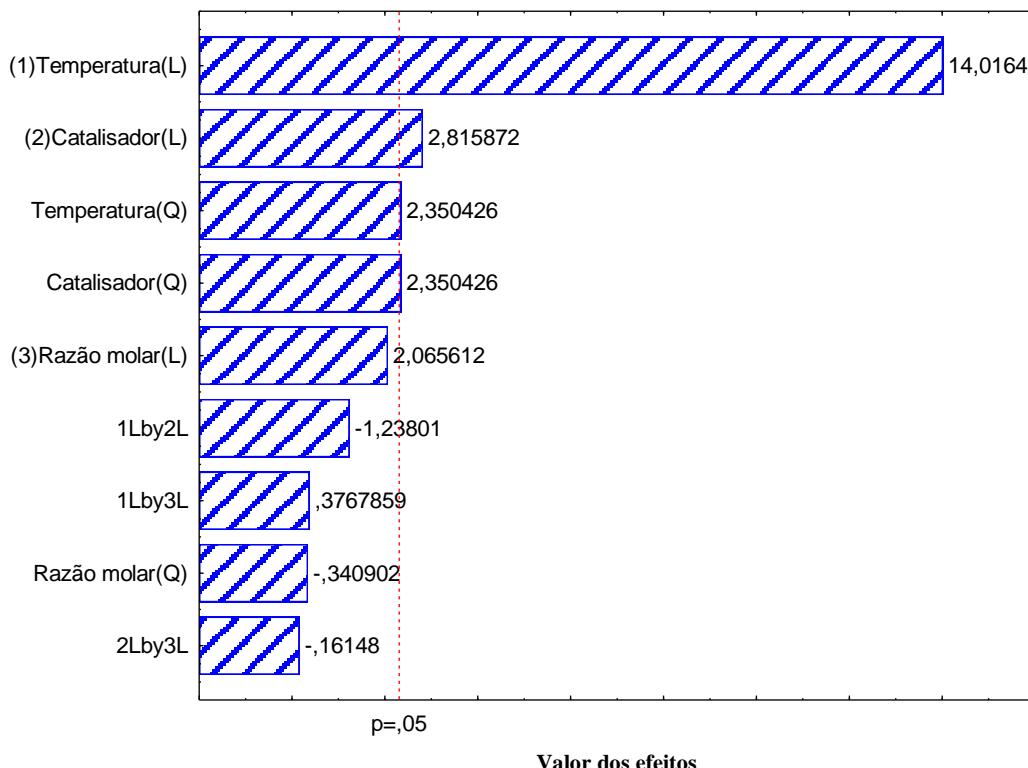


Figura 4.7. Diagrama de Pareto para determinação da significância dos efeitos de variáveis independentes na obtenção do BEISB.

Os resultados obtidos a partir da análise estatística demonstram que 94% da variabilidade dos dados foram explicados pela equação 6 para o rendimento do biodiesel etílico *in situ* de baru. Os resíduos foram distribuídos de forma independente e aleatória de acordo com uma distribuição normal com média zero e variância constante.

Após o ajuste da equação evidenciou-se, através dos parâmetros, que as três variáveis selecionadas para a realização do experimento influenciaram nas respostas, porém não foram observadas influências significativas em nenhuma interação entre as variáveis. Observa-se que as três variáveis tiveram efeito isolado na resposta. Entretanto apenas as variáveis temperatura e concentração de catalisador exerceiram influência nos termos quadráticos. Os resultados experimentais obtidos são apresentados na tabela 4.3 em que verifica que a temperatura é o fator que exerce maior influência na conversão. Tal fato é evidenciado quando se compara os experimentos 9 e 10, onde a elevação da temperatura de 25 °C para 45

$^{\circ}\text{C}$, mantendo as demais variáveis no nível intermediário, proporcionou uma elevação no rendimento de mais de 5,5 pontos percentuais. Observa-se também que ao elevarmos a temperatura de 42 $^{\circ}\text{C}$ para 45 $^{\circ}\text{C}$ houve uma elevação de 32% para 38% no rendimento da reação constatando, assim, uma grande influência da variável temperatura no resultado do experimento. Já a variável que menos influenciou o rendimento foi a razão molar álcool/óleo (RM), como pode ser observado comparando os experimentos 13 e 14, nos quais verifica-se um aumento de valores de 15,2:1 para 27,1:1; não houve nenhuma alteração na resposta. A variável concentração de catalisador, a exemplo da razão molar álcool/óleo, exerceu pequena influência no rendimento da reação, haja vista o aumento de apenas 0,5 ponto percentual verificado em sua elevação de 36,0% para 36,5% mostrada nos ensaios 11 e 12.

4.3.4 Otimização através da MSR para BEISB

A superfície de resposta apresentada na Figura 4.8 mostra o rendimento da reação em função da temperatura e concentração de catalisador (X_T - X_K). Conforme resultado, conclui-se que o rendimento aumenta com a temperatura, provavelmente pelo aumento da colisão entre as moléculas participantes da reação. Os melhores resultados foram obtidos para temperaturas acima de 44 $^{\circ}\text{C}$ e a concentração de catalisador acima de 0,85%. O limite superior da temperatura deve ser escolhido de forma a não favorecer a evaporação do álcool e alterar a razão molar álcool-óleo.

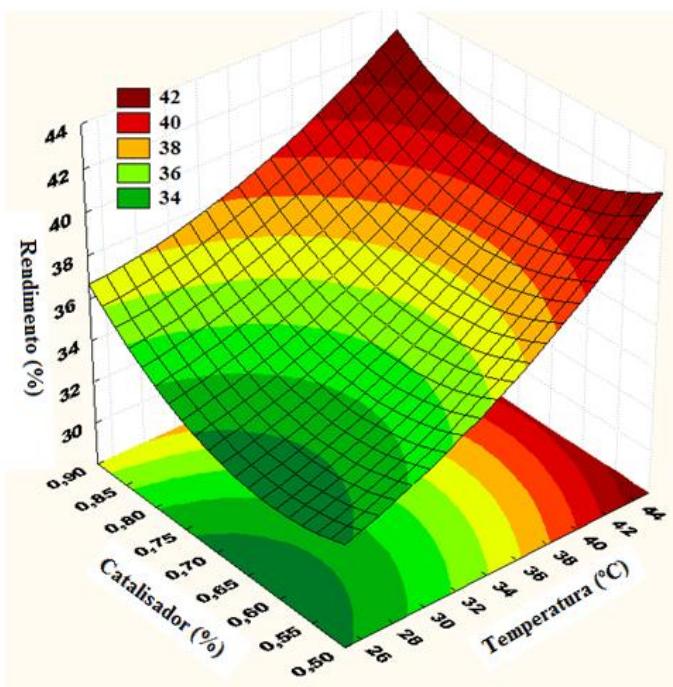


Figura 4.8. Superfície de resposta para temperatura e concentração de catalisador (BEISB)

A Figura 4.9, é apresentado o resultado da variação do rendimento em função da temperatura e da razão molar álcool-óleo (X_T-X_{RM}), no qual concluiu-se que a razão molar álcool-óleo entre 23:1 e 27:1 conduzem as melhores resultados de rendimento da reação.

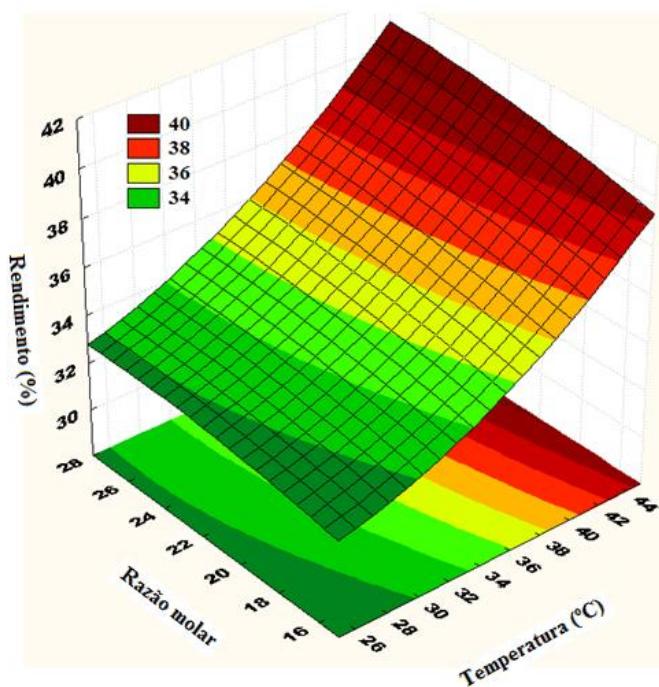


Figura 4.9. Superfície de resposta para temperatura e razão molar (BEISB)

Conforme o resultado (Figura 4.10) obtido para a superfície de resposta (concentração de catalisador e razão molar (BEISB)), a região onde se encontra o ponto ótimo é definida pela razão molar álcool/óleo (X_K-X_{RM}), em um valor aproximadamente de 27:1 e a maior concentração de catalisador (0,85%).

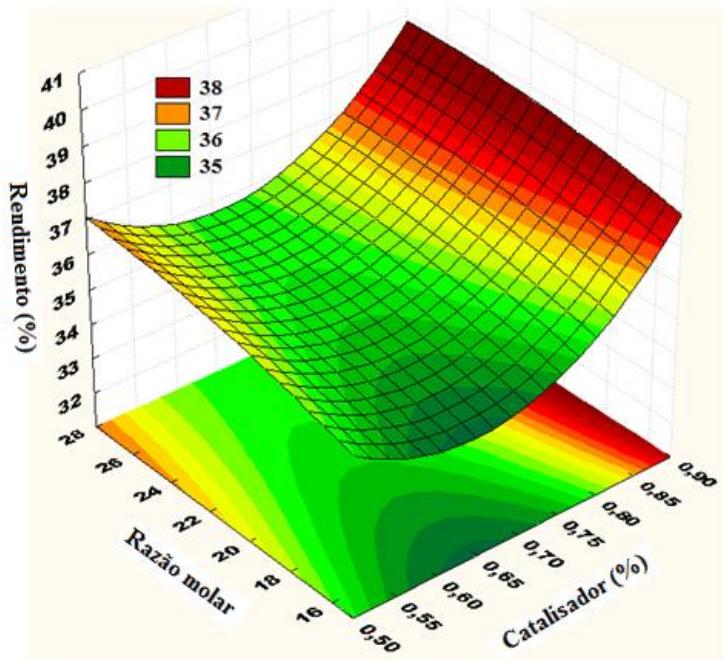


Figura 4.10. Superfície de resposta para concentração de catalisador e razão molar (BEISB)

Os valores numéricos que representam a qualidade do ajuste de regressão estão apresentados na Análise de Variância (ANOVA). Tabela 4.5

Tabela 4.5. Análise de variância do ajuste obtido no experimento de obtenção do BEISB

FV	SQ	GL	QM	F
Regressão	94,789	5	18,958	53,705
Resíduo	4,2354	12	0,3532	
Total	99,024	17		

$$F_{\text{tabelado}} \ 5,12 = 3,11$$

O teste de hipótese torna-se fundamentalmente importante para avaliar a correlação existente entre fatores e resposta de uma regressão. No que tange à hipótese nula, ou seja, a hipótese afirmativa de que não há nenhuma correlação entre fatores investigados e respostas obtidas, não se aplica ao ajuste de regressão para o experimento, haja vista que o $F_{\text{tabelado}} \ 5,12 = 3,11$ é bem menor do que o $F_{\text{calculado}} = 53,705$.

Conforme os resultados apresentados na Figura 4.11, concluímos que a resposta de linearidade (para a qualidade do ajuste dos pontos experimentais) foi bastante satisfatória, com $R^2 = 0,94$ (94%) demonstrando que os pontos dos resultados experimentais estão bem próximos dos valores preditos (reta), significando em pequeno percentual de resíduos (6%).

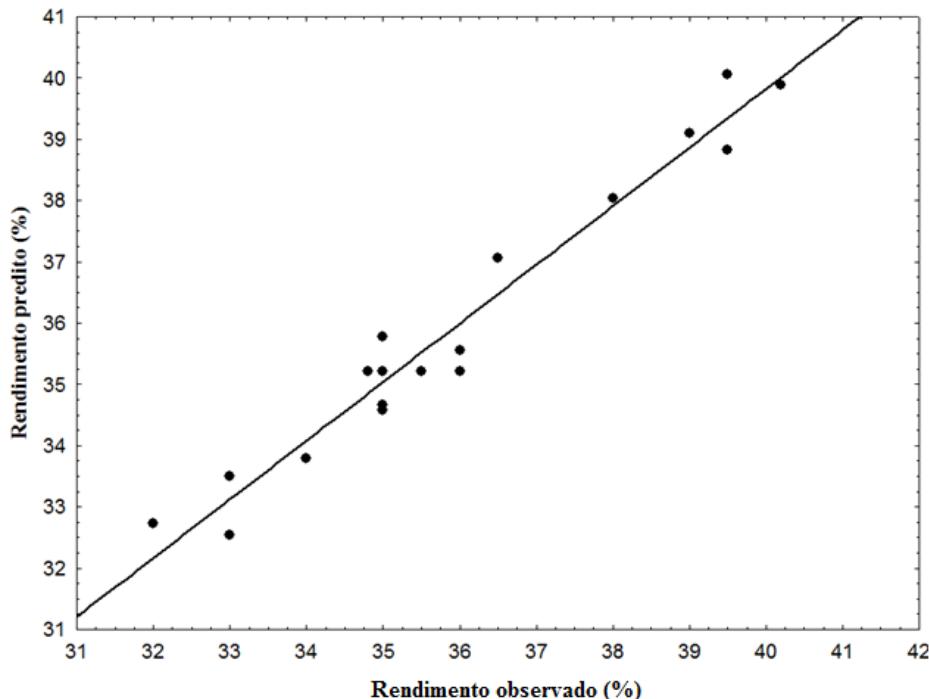


Figura 4.11. Valores observados e valores preditos para BEISB

4.4 Características físico-químicas do biodiesel etílico de baru

As normas que determinam a qualidade do biodiesel no Brasil são regidas pela ANP que, por sua vez, referenciam suas especificações tendo como base o padrão de qualidade americano, ASTM D6751, e as normas estabelecidas pela união européia EN 14214. O biodiesel obtido neste trabalho foi submetido à determinação de algumas das propriedades importantes deste bicompostível (índice de acidez, índice de Iodo, teor de água, viscosidade cinemática, índice de refração, ponto de névoa, densidade e estabilidade oxidativa).

4.4.1 Índice de acidez do BEISB

O índice de acidez é um dado importante, pois é um dos parâmetros necessários de ser avaliado, principalmente durante a estocagem do biodiesel, já que a alteração do seu valor pode detectar a presença de água. Sabe-se que processos de decomposição realizados por hidrólise, oxidação ou mesmo fermentação, normalmente altera o pH do meio. O índice de acidez é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. O valor encontrado para o índice de acidez para o BEISB foi de 0,26 mg KOH/g.

Este valor se mostra aceitável pelas normas vigentes e atende as condições necessárias para a comercialização do biodiesel produzido.

4.4.2 Índice de iodo do BEISB

O índice de iodo determina a insaturação dos ésteres presentes no biodiesel, então o número de gramas de iodo, portanto, proporciona uma medida do grau de insaturação dos éteres. Por essa razão, quanto maior a insaturação dos ésteres, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, consequentemente, maior será o índice.

O número de insaturações também gera efeito nos valores de densidade e de viscosidade, além de estar associado à estabilidade oxidativa dos biodieseis. O valor encontrado para o índice de iodo para o BEISB foi 64,0 mg I₂/g

4.4.3 Viscosidade cinemática do BEISB

A viscosidade cinemática é definida como capacidade de escoamento de um fluido. A viscosidade cinemática afeta a atomização do combustível no momento de sua injeção na câmara de combustão e contribui para a formação de depósitos no motor. Quanto maior a viscosidade, maior a tendência do combustível em causar tais problemas. A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação. A configuração de duplas ligações influencia na viscosidade, sendo que duplas ligações em configuração *cis* apresentam viscosidade inferior à da configuração *trans*, enquanto a posição das duplas ligações tem menor efeito sobre a viscosidade. A viscosidade cinemática à 40 °C, encontrada para o BEISB foi 4,30 cSt.

4.4.4 Índice de refração do BEISB

O índice de refração está relacionado com o grau de insaturação das ligações dos ésteres, por outro lado é afetado também por outros fatores tais como: teor de ácidos graxos livres e oxidação. O índice de refração é indicado à temperatura de 40 °C. O índice de refração aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de insaturação dos ésteres que formam o biodiesel. O valor do índice de refração observado para o BEISB foi 1,445.

4.4.5 Ponto de névoa do BEISB

Em baixas temperaturas, o biodiesel tende a solidificar-se parcialmente e, consequentemente perde a sua fluidez, levando a problemas tais como: interrupção do fluxo

do combustível e entupimento dos sistemas de injeção e filtração no motor. Por conta desse comportamento foram elaborados três ensaios para determinar a qualidade do biodiesel neste quesito. O ponto de névoa é o ponto de entupimento do filtro e a temperatura em que o combustível perde a capacidade de filtrar. Esta característica é de suma importância, principalmente para avaliar a aplicabilidade em regiões de clima mais frio. Por limitações no que tange a equipamentos neste trabalho foram realizados ensaios apenas para o ponto de névoa. O limite máximo para esta característica depende da região onde é armazenado e comercializado o biodiesel, sendo que no estado de Minas Gerais esse limite se encontra numa faixa de 14 °C para os meses mais quentes e vai a 8 °C para os meses de clima mais frio. O ponto de névoa encontrado para o BEISB foi de 13 °C.

4.4.6 Densidade do BEISB

A densidade do biodiesel é diretamente proporcional a estrutura molecular dos ésteres. Quanto maior for o comprimento da cadeia carbônica do éster alquílico, maior será sua densidade, no entanto, este valor será inversamente proporcional ao seu grau de insaturação. Outro fator importante que influencia na densidade do biodiesel é o seu grau de impureza que está correlacionado de maneira tal que quanto maior o número de contaminantes tão maior será a densidade desse biocombustível. A resolução brasileira determina que após a data de certificação o biodiesel tem um prazo máximo de um mês para ser comercializado. Vencido este prazo deverá ser realizada nova análise para a densidade à 20 °C. Se houver diferença inferior a 3,0 unidades em relação ao valor presente no certificado deverão ser novamente analisados o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação. O valor determinado para a densidade a 20 °C para o BEISB foi de 865 KgL⁻¹.

A Tabela 4.6 apresenta os valores para as características físico-químicas apresentadas e os limites exigidos segundo a seguinte resolução: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicombustíveis (ANP) Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014.

Tabela 4.6. Valores das características físico-químicas do BEISB

Características	BEISB	SD	Limite ANP
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,26	0,01	0,50
Índice de Iodo (mg I ₂ /g)	64,0	1,2
Viscosidade cinemática à 40 °C (mm ² /s)	4,30	0,21	3,00-6,00
Índice de refração	1,445	0,042
Ponto de névoa (°C)	13	1	5-14
Densidade a 20 °C (KgL ⁻¹)	865	1	850-900
Teor de água (mgKg ⁻¹)	225	1	200-350
Estabilidade oxidativa à 110 °C (h)	3,15	0,02	6,00 (min)

Ressalta-se que todos os valores obtidos para avaliar as características físico-químicas apresentadas na Tabela 10 foram determinados a partir do biodiesel etílico de baru sem o incremento de aditivos. Observa que, com exceção da estabilidade oxidativa e o ponto de névoa todos os demais valores das características físico-químicas do biodiesel etílico de baru atendem as especificações determinadas pelas normas vigentes no Brasil. Isto significa que, levando em consideração estas propriedades, o biocombustível produzido de acordo com os procedimentos realizadas neste trabalho pode ser utilizado, pois se adequam aos critérios do biodiesel consumido na atualidade em nosso país. A temperatura relativa ao ponto de névoa reduz de maneira bastante acentuada quando se mistura o biodiesel ao diesel mineral, fator realizado para tornar a mistura comercialmente permitida. Com relação à estabilidade oxidativa é comum que os ésteres produzidos a partir da transesterificação não alcance o limite mínimo exigido, pois se tratando de substâncias químicas de alto teor de insaturação sua resistência à oxidação é inferior a do diesel convencional. Para melhorar a estabilidade dos ésteres normalmente são adicionados estabilizantes antioxidantes ao biodiesel comercializado.

4.4.7 Estabilidade oxidativa

4.4.7.1 Valores para os antioxidantes avaliados

Na Figura 4.12 estão apresentados os antioxidantes que foram adicionados ao biodiesel etílico obtidos do baru pela rota *in situ*. O gráfico mostra o tempo de indução em função da concentração adicionada aos ésteres. Os antioxidantes testados se subdividem em

dois grupos: o grupo dos antioxidantes fenólicos naturais, a saber, a vanilina, o guaiacol e a curcumina, e o grupo dos antioxidantes sintéticos; o TBHQ. De todos eles, aqueles que apresentaram a propriedade estabilizante para o biodiesel testado em uma concentração máxima de 1000 ppm, de maneira a alcançar o tempo de indução de 6 h estabelecido pela especificação exigido pela ANP foram a curcumina e o TBHQ. Sendo que o TBHQ é o que alcança o tempo mais expressivo (21 h). Para o BEISB a estabilidade oxidativa mostrou-se bem abaixo do limite estabelecido pela ANP. Este fato já era esperado, haja vista que durante a transesterificação (conversão dos triglicerídeos em ésteres), os tocoferois e algumas vitaminas presentes na matéria-prima são degradadas durante a reação dou separada do biodiesel durante o refino. Esta deficiência sempre é resolvida com a adição de antioxidantes (naturais ou sintéticos) com o intuito de oferecer um maior tempo na estabilidade oxidativa dos bicompostíveis.

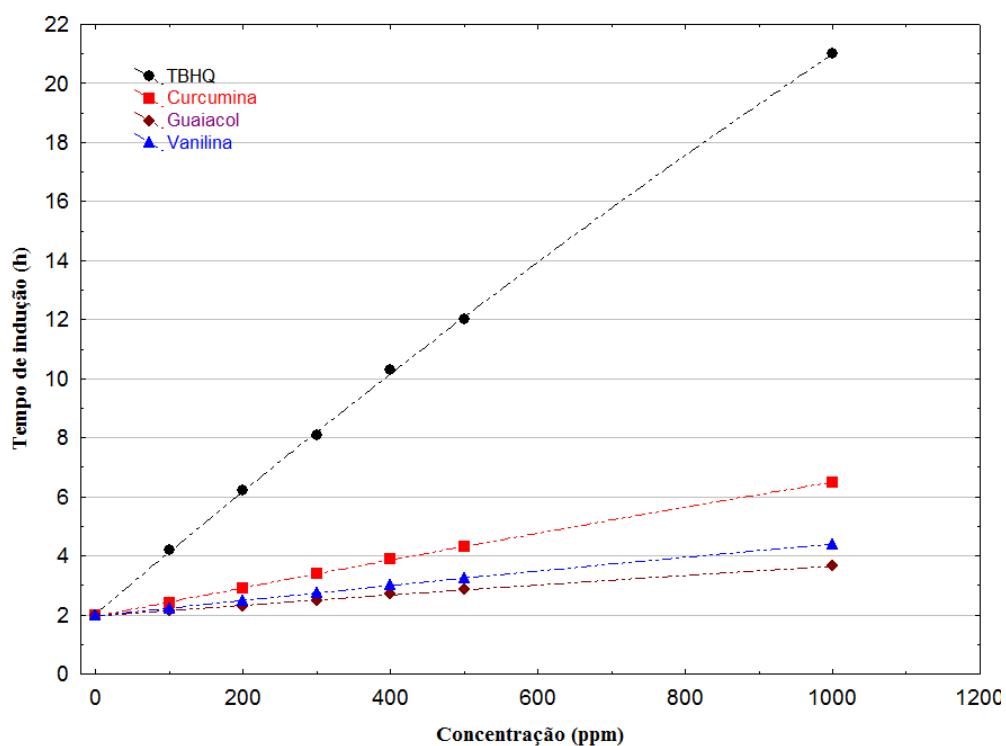


Figura 4.12. Valores apresentados do tempo de indução pela concentração para os antioxidantes testados

4.4.8 Espectroscopia na região do infravermelho

As ligações dos grupos funcionais C=O e C-O presentes nas moléculas dos ésteres, na região do infravermelho, apresentam vibrações de estiramento entre 1735-1750 cm⁻¹ e 1000-1300 cm⁻¹, respectivamente (GONTIJO, 2014).

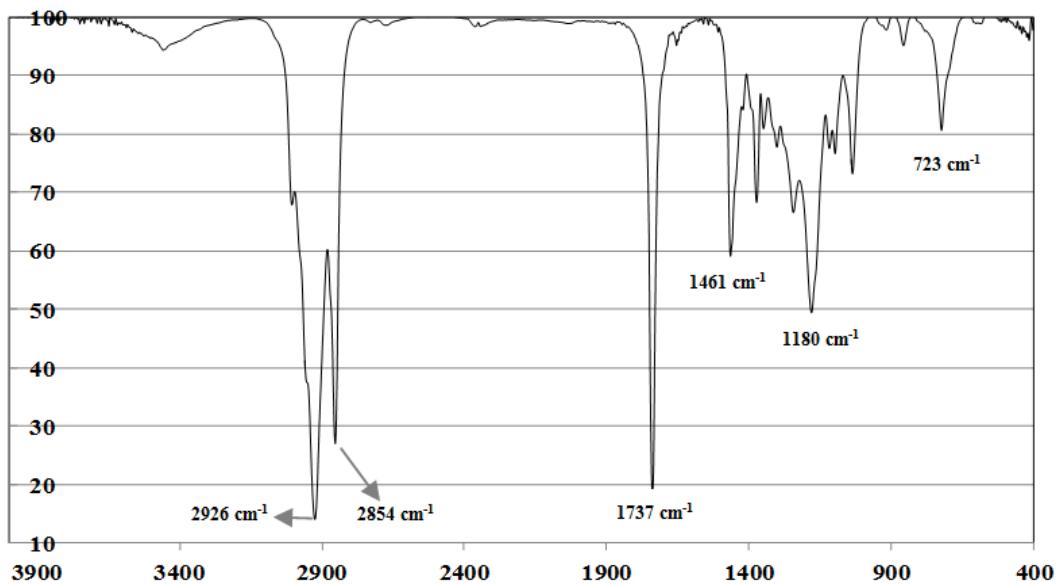


Figura 4.13. Espectro na região do infravermelho para o biodiesel etílico de baru

Além destes valores obtidos através da análise o BEISB, Figura 4.13 observa-se bandas de absorções médias nas deformações axiais de C–H, próximos a 3000 cm⁻¹; região próxima a 1461 cm⁻¹ referente à geometria angular de C–H, e ; região próxima a 723 cm⁻¹, referente à deformação angular –CH₂– assimétrico. Pode-se afirmar assim que a amostra analisada é constituída por uma mistura de ésteres.

4.4.9 Cromatografia gasosa com detecção pro ionização em chama

Na figura 4.14 estão descritos, através do cromatograma, gerado pela análise de cromatografia gasosa, os tempos de retenção na coluna durante a análise realizada para determinar a composição de ácidos graxos do óleo de baru.

A caracterização da composição da composição em ácidos graxos para o óleo de baru foi realizada por cromatografia gasosa. Os ésteres analisadas foram preparados por reação de transesterificação básica utilizando metanol como reagente.

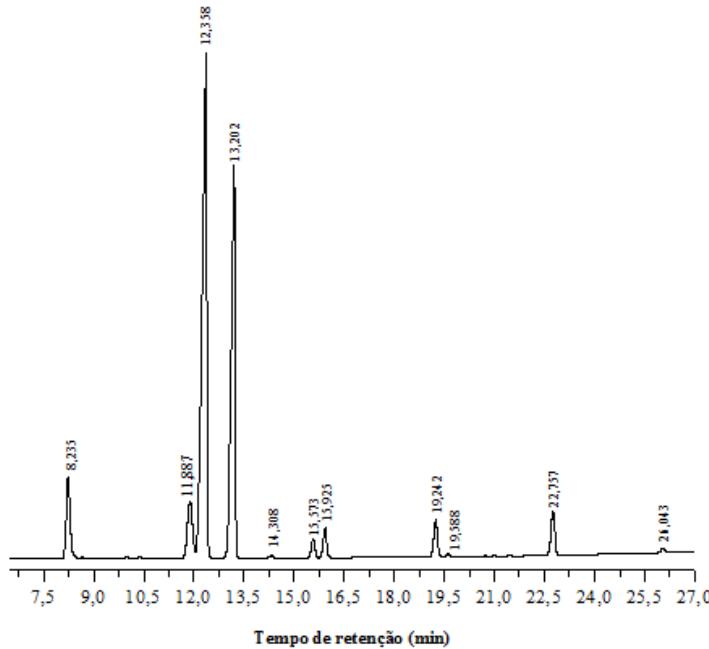


Figura 4.14. Cromatograma da separação de uma das amostras de biodiesel do óleo de baru.
Condições cromatográficas: identificação dos picos.

O cromatograma (Figura 4.14) foi gerado através da curva de calibração, determinada por padrão externo de ésteres puros.

Os valores expressos para a concentração de ácidos graxos contidos na Tabela 4.7 representam a média da área integrada, calculada em triplicatas.

Tabela 4.7. Composição em valores percentuais de ácidos graxos do óleo do baru.

Ácido graxo		Valor da Área (%) ±DP	Tempo de Retenção (min)
Palmítico	C16	6,28±0,01	8,235
Palmitoleico	C16:1	0,12±0,01	11,887
Esteárico	C18	5,87±0,04	12,338
Oléico	C18:1	46,66±0,01	13,202
Linoléico	C18:2	30,84±0,03	14,308
Linolênico	C18:3	0,21±0,00	15,573
Araquídico	C20	1,38±0,02	15,925
Eicosenóico	C20:1	2,10±0,00	19,242
Behênico	C22	2,77±0,02	19,588
Erúcico	C22:1	0,21±0,01	22,737
lignocérico	C24	3,56±0,07	26,043

Nota-se um alto índice de instauração para óleo de baru (77,5%), com predominância na concentração de ácido oléico e ácido linoléico, os quais apresentam 46,66% e 30,84, respectivamente.

4.5 Biodiesel etílico obtido a partir do óleo de baru.

Na Tabela 4.8 são apresentados os resultados do PCC dos ensaios experimentais realizados para a obtenção de BEOB.

Tabela 4.8. Matriz do PCC e resultados experimentais para BEOB

Exp.	Níveis codificados			Valores reais			
	X _T	X _K	X _{RM}	T °C	K(m)%	RM	R _{bio} (%)
1	-1	-1	-1	28	0,5	5,0:1	62,5
2	-1	-1	1	28	0,5	7,0:1	66,0
3	-1	1	-1	28	1,5	5,0:1	68,0
4	-1	1	1	28	1,5	7,0:1	68,5
5	1	-1	-1	42	0,5	5,0:1	74,1
6	1	-1	1	42	0,5	7,0:1	78,6
7	1	1	-1	42	1,5	5,0:1	78,0
8	1	1	1	42	1,5	7,0:1	83,0
9	-α	0	0	25	1,0	6,0:1	65,0
10	α	0	0	45	1,0	6,0:1	79,0
11	0	-α	0	35	0,3	6,0:1	69,0
12	0	α	0	35	1,7	6,0:1	63,0
13	0	0	-α	35	1,0	4,6:1	68,0
14	0	0	α	35	1,0	7,5:1	73,1
15	0	0	0	35	1,0	6,0:1	70,0
16	0	0	0	35	1,0	6,0:1	72,0
17	0	0	0	35	1,0	6,0:1	71,0
18	0	0	0	35	1,0	6,0:1	71,0

A conversão das variáveis independentes em equações adimensionais para as variáveis estudadas estão representadas pelas equações 8, 9 e 10

$$x_1 = \left(\frac{T(\text{°C}) - 35}{7} \right) \quad (8)$$

$$x_2 = \left(\frac{K(\%) - 1,0}{0,5} \right) \quad (9)$$

$$x_3 = \left(\frac{RM - 6}{1} \right) \quad (10)$$

Na Tabela 4.9 são apresentados, para a regressão obtida na obtenção do BEOB os valores para os coeficientes estimados dos fatores (variáveis), do desvio padrão, dos valores de t e nível de significância (p) para intervalo de confiança de 95%.

Tabela 4.9. Efeitos dos fatores investigados para a obtenção do BEOB

Coeficientes	Valor estimado	Desvio padrão	t de Student	Nível de Significância
β_0	70,764	0,5287	133,85	0,0000
β_1	5,7083	0,3237	17,632	0,0000
β_2	1,8297	0,3237	5,6518	0,0005
β_3	1,7260	0,3237	5,3315	0,0007
β_{11}	0,8542	0,3965	2,1542	0,0633
β_{22}	0,3542	0,3965	0,8932	0,3978
β_{33}	0,1292	0,3965	0,3258	0,7529
β_{12}	0,0375	0,3965	0,0946	0,9279
β_{13}	0,6875	0,3965	1,7339	0,1212
β_{23}	-0,3125	0,3965	-0,7881	0,4533

Na equação 11 estão ilustrados os coeficientes reais (com os parâmetros que foram estatisticamente significativos) substituindo assim os valores da equação matricial.

$$\hat{y} = 71,09 + \underline{x}' \underline{b} + \underline{x}' \underline{B} \underline{x} \quad (11)$$

Onde:

$$\underline{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}; \quad \underline{b} = \begin{pmatrix} 5,71 \\ 1,83 \\ 1,73 \end{pmatrix} \text{ e } \underline{B} = \begin{pmatrix} 0,85 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Através da análise do diagrama de Pareto (Figura 4.15) observa-se a que a influência do efeito da variável temperatura, assim como aconteceu com a obtenção o biodiesel etílico *in situ* de baru, foi a que mais influenciou o processo. As variáveis concentração do catalisador e razão molar álcool óleo tiveram uma influência mais discreta do que a temperatura. A exemplo das respostas para o BEISB as interações entre as variáveis não exerceram influência significativas nas reações.

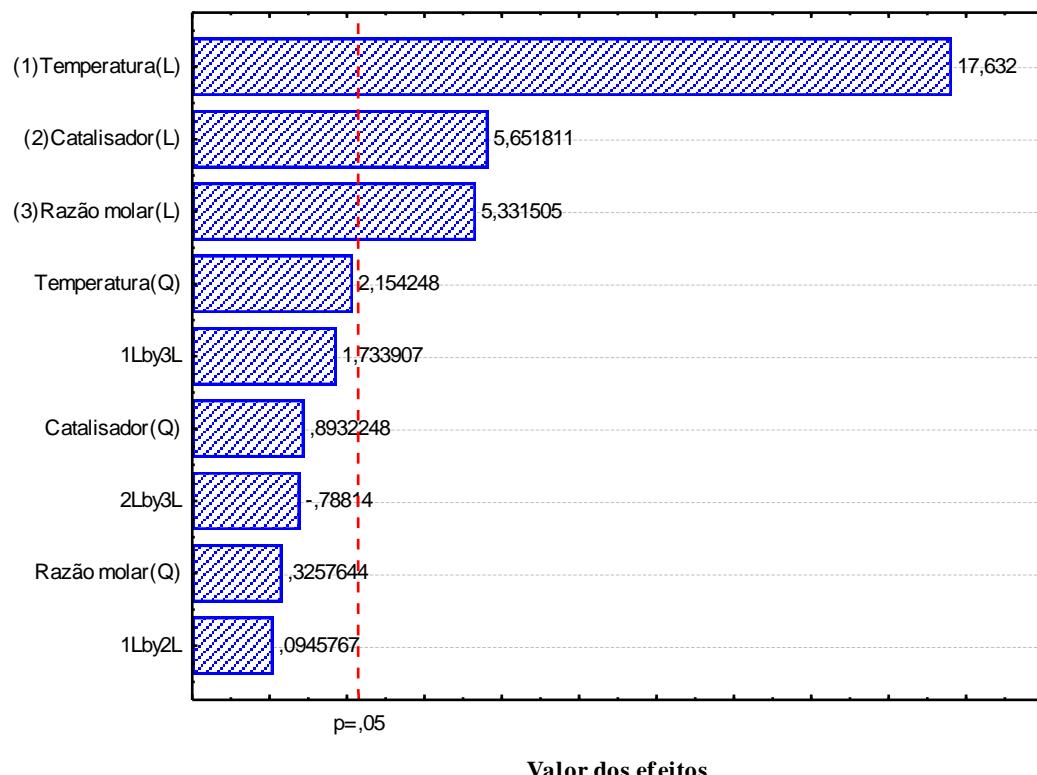


Figura 4.15. Diagrama de Pareto para o BEOB

4.6 Otimização através da MSR para BEOB

Conforme o resultado apresentado na Figura 4.16 conclui-se que o rendimento do BEOB em função das variáveis $X_T \text{--} X_K$, apresentou maior quantidade de ésteres formados em temperaturas acima de 44 °C quando utilizou o catalisador em percentuais de 1,2% e 1,6%. Podendo, assim definir que estes dados correspondem à região ótima no procedimento experimental.

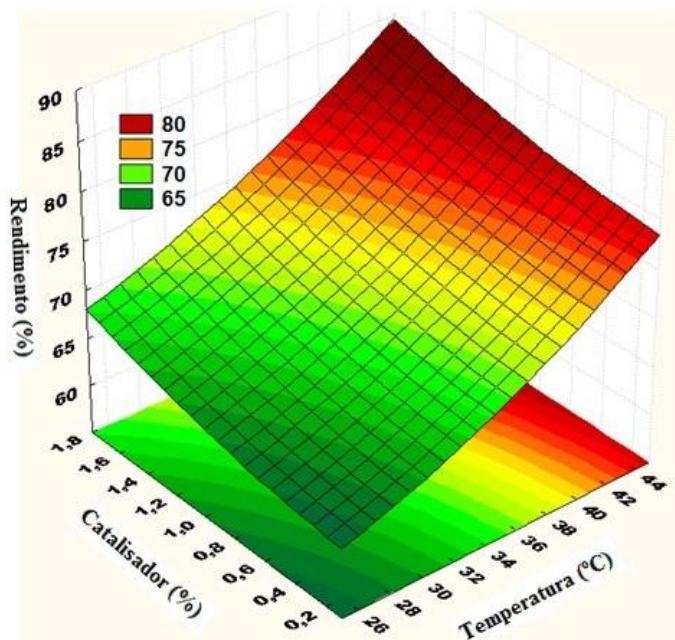


Figura 4.16. Superfície de resposta para temperatura e concentração de catalisador (BEOB)

É apresentada na superfície de resposta (Figura 4.16) uma expansão, na qual é informado que, provavelmente podem-se conseguir maiores rendimentos de biodiesel submetendo as reações a condições de temperatura e concentração de catalisador, de maneira a extrapolar os níveis máximos, determinados para o experimento para a obtenção do BEOB, ou seja, acima, de 45 °C e 0,9 % para temperatura e concentração de catalisador, respectivamente. Com o objetivo de investigar se é possível conseguir maiores rendimentos em condições de temperatura e concentração de catalisador mais elevadas, realizaram-se três reações de acordo com a Tabela 4.11. Faz-se necessário ressaltar que foi mantido o maior nível para a variável razão molar e o sistema reacional permaneceu em reação pelo período de uma hora.

Tabela 4.10. Experimentos com os níveis além dos valores propostos na matriz do PCC para o BEOB

Níveis das Variáveis			
Reações	Temperatura (°C)	Catalisador (%)	R _{bio} (%)
1	50	1,5	75
2	55	2,0	72
3	60	2,5	50

Na tabela 4.11 são apresentados os resultados para o rendimento do BEOS quando elevou-se os níveis das variáveis concentração de catalisador e temperatura acima dos valores sugeridos pelo planejamento apresentado na matriz (Tabela 4.8). Nota-se que a elevação dos níveis fez com que o rendimento diminuisse.

É observado na placa cromatográfica utilizada para monitorar a reação (Figura 4.20), uma grande formação de ácidos graxos livres durante a reação, nota-se também menor rendimentos em relação ao rendimento máximo (78,3 %) apresentados nos resultados do experimento anterior.

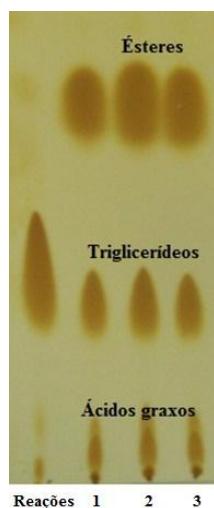


Figura 4.20. Placa cromatográfica de camada delgada para a obtenção do BEOB

Um menor rendimento no experimento expresso na Tabela 4.10 em comparação do teor observado na Tabela 4.7 se deu, provavelmente, em função do deslocamento do equilíbrio da reação de transesterificação, pois como relatou-se no item 3.3.2 a cinética da reação de transesterificação consiste em etapas reversíveis, sendo assim, o rendimento da reação é beneficiado pelo aumento dos níveis temperatura e concentração de catalisador somente até certos valores.

Ao analisar a Figura 4.17 que, por sua vez, ilustra o rendimento de BEOB relacionando as variáveis X_T - X_{RM} , identifica-se a região de máximo em função destes dois fatores (temperatura e razão molar etanol/óleo) quando utiliza-se, uma razão molar em torno de 8:1 em temperatura acima de 44 °C.

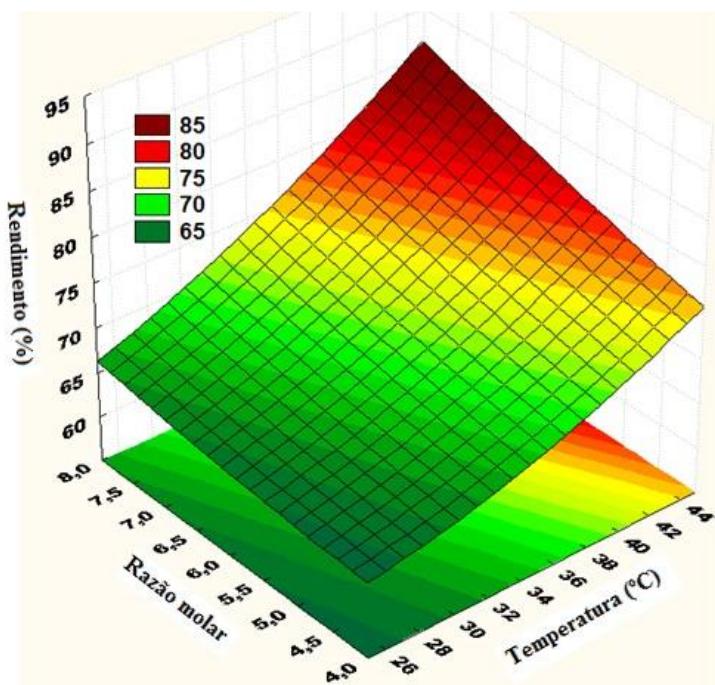


Figura 4.17. Superfície de resposta para temperatura e razão molar (BEOB)

Na Figura 4.18, que corresponde à relação entre as variáveis X_K-X_{RM} , é revelado que a região ótima é definida quando se utiliza para a razão molar e a concentração de catalisador os valores de 8:1 e 1,6%, respectivamente.

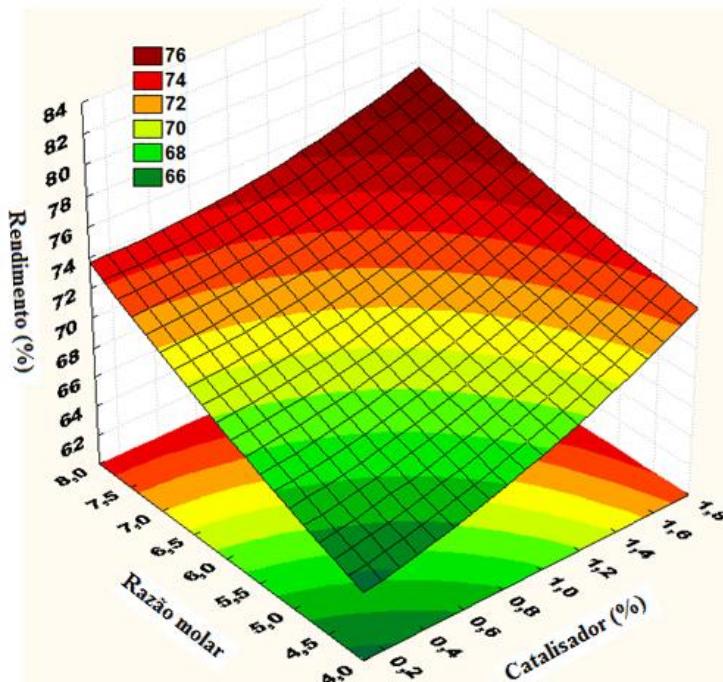


Figura 4.18. Superfície de resposta para a concentração de catalisador e razão molar (BEOB)

Análise de Variância (ANOVA) para a variabilidade do ajuste de regressão.

Tabela 4.10. Análise de variância do ajuste obtido no experimento de obtenção do BEOB

FV	SQ	GL	QM	F
Regressão	472,77	4	118,19	97,726
Resíduo	15,722	13	1,2094	
Total	488,49	17		
$F_{tabelado} \ 4,13 = 3,18$				$R^2 = 0,96$

Observa-se através da Tabela 4.10 que a hipótese nula não se aplica ao ajuste de regressão para o experimento, haja vista que o $F_{tabelado} \ 4,13 = 3,18$ é bem menor do que o F calculado = 97,726.

A Figura 4.19 apresenta os resultados dos resíduos gerados pelo ajuste da reta. Conforme o resultado verifica-se um pequeno percentual de resíduos, já que os valores observados estão bem próximos da reta, onde se localizam os valores preditos. A exemplo do que foi observado para o rendimento do BEISB a qualidade do modelo pode ser determinada através da análise dos resíduos gerados pelo ajuste. O R^2 para o modelo apresentou um valor de 96%. Motivo pelo qual fica evidenciada a boa qualidade do modelo.

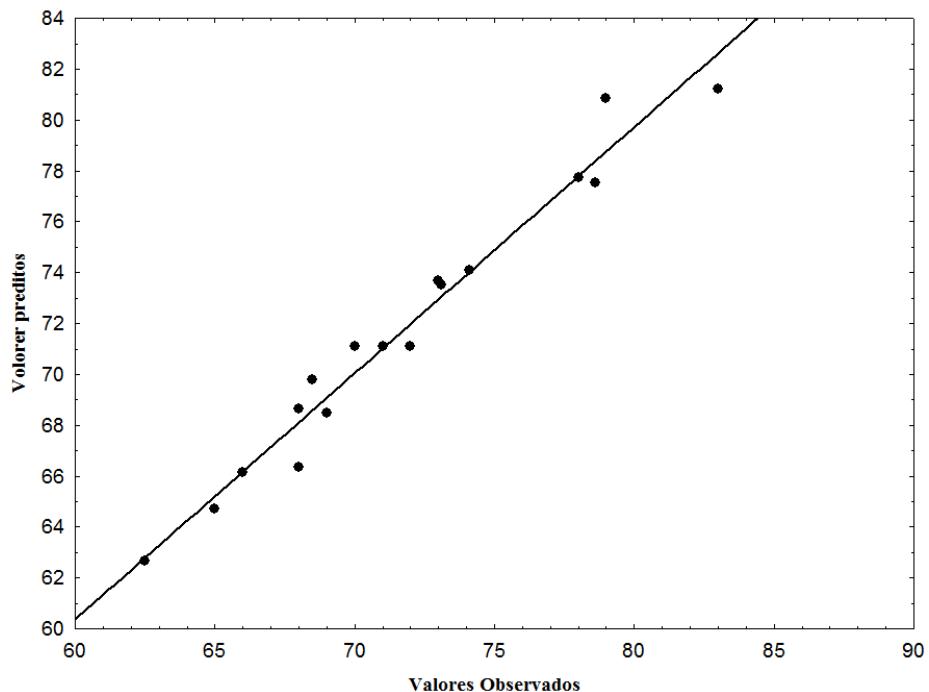


Figura 4.19. Valores observados e valores preditos para BEOB

4.7 Comparação entre o rendimento do BEISB e BEOB

A Figura 4.20 apresenta a comparação dos resultados dos rendimentos obtidos para o BEISB e BEOB.

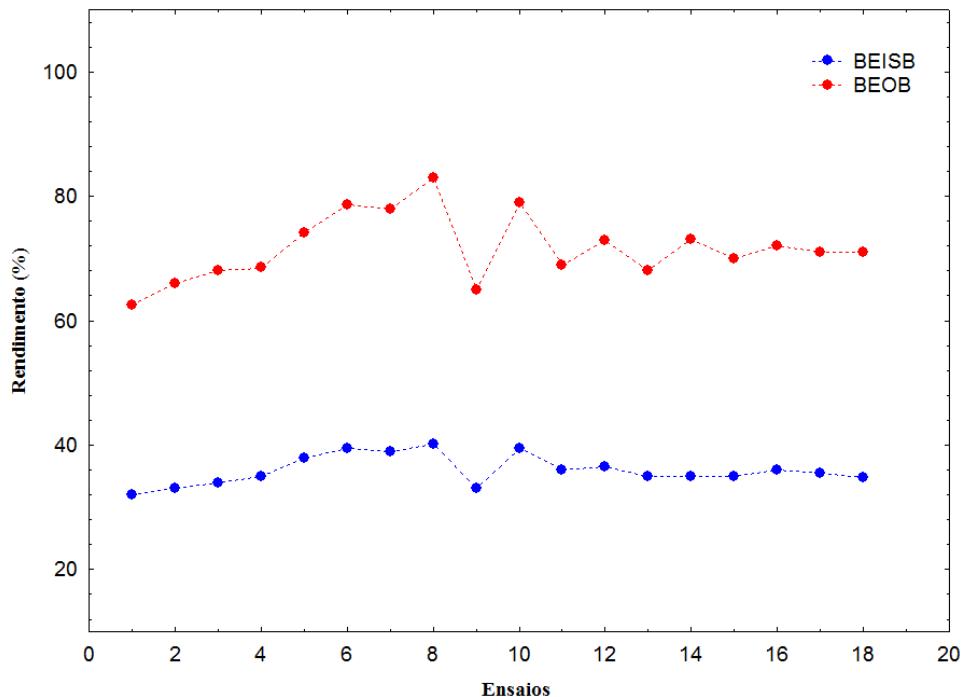


Figura 4.21. Comparação entre os rendimentos do BEISB e BEOB

Conforme os resultados a obtenção de BEOB apresentou uma média de rendimento de 71,7% com o valor máximo de 78,3%, com desvio padrão de 5,7%. Para o BEISB obteve-se uma média de rendimento de 35,9% com o valor máximo de 40,2%, com desvio padrão de 2,4. Verifica-se que o rendimento do BEISB é inferior a pouco menos da metade do BEOB. O baixo rendimento do processo *in situ* se deve ao fato do óleo ainda não ter sido extraído. Essa comparação pode, futuramente, auxiliar na análise de viabilidade econômica, uma vez que o caso *in situ*, apesar do baixo rendimento, não possui custos de extração. O resultado de menor rendimento do BEISB em relação ao BEOB ainda pode ser considerado de relevância para pesquisas futuras, uma vez que é sabido que 70% do custo final da produção do biodiesel está relacionado ao triglicerídeo usado na reação, pois a extração e o tratamento do óleo são fatores que mais oneram o processo. Foi observado que a variável experimental que exerce maior influência no rendimento da produção de biodiesel para ambos os casos é a temperatura. Essa constatação é evidenciada nos experimentos 5, 6, 7, 8 e 10, para as duas rotas (Tabelas 4.2 e 4.7), sendo que estes experimentos foram realizados nas temperaturas mais altas dos seus respectivos planejamentos, variando a concentração e a razão molar álcool/óleo (RM) foram dos níveis inferior ao superior (-1 a +1). Ainda assim,

proporcionaram pequenas variações nos rendimentos de produção de biodiesel, as quais podem estar associadas a erros experimentais.

Além disso, foi constatado que a variação da concentração de catalisador promove acréscimos mais significativos também para temperaturas de reação mais elevadas. Tal observação fica evidente no experimento 12, realizado no ponto central de temperatura, para o qual o valor obtido para o rendimento pode ser associado ao nível mais elevado de concentração de catalisador, o que não ocorre nos experimentos realizados a baixas temperaturas, para os quais não se verifica variações relevantes no rendimento mediante alterações nos níveis de concentração de catalisador e razão molar de álcool:óleo.

É de conhecimento geral que no que tange à produção de biodiesel, o interesse do pesquisador é encontrar um ponto ótimo. O ponto ótimo para a síntese em questão seria um ponto de máximo. Porém na Tabela 4.12 demonstra-se que em nenhuma das otimizações (BEOB e BEISB) houve a possibilidade de se calcular o ponto de máximo, uma vez que as raízes latentes encontradas na análise canônica para ambos os experimentos nos revela sinais distintos, ou seja, sinais negativos e sinais positivos.

Tabela 4.12. Valores experimentais para análise canônica

Experimentos	Ponto estacionário X_T ; X_K ; X_{RM}	Raízes características λ_1 ; λ_2 ; λ_3
BEISB	(-2,820; -1,177; 1,195)	(0,6961; 0,4071; -0,082)
BEOB	(-3,812; -1,873; 1,209)	(0,9912; 0,4035; -0,065)

É sabido que para a otimização de um ponto de máximo todas as raízes características devem possuir sinais negativos. Sendo assim a otimização dos processos podem ser visualizadas somente observando a região ótima, demonstradas e discutidas nas subseções Metodologia de Superfície de Resposta.

5 CONCLUSÕES

Conclui-se pelos resultados obtidos com a realização dos experimentos envolvidos neste trabalho que a transesterificação *in situ* para a obtenção do biodiesel etílico a partir das amêndoas de baru é uma boa alternativa para a viabilização do processo de produção de biodiesel. Através da metodologia de superfície de resposta foi permitido visualizar regiões de máximo onde denota claramente as melhores condições para o experimento na obtenção do biodiesel etílico a partir das amêndoas e óleo de baru. Foi notado que rendimento máximo de 40,2% foi obtido quando a reação se processou a 45 °C, 0,8% e 25:1 para as variáveis temperatura, concentração de catalisador e razão molar etanol/óleo, respectivamente. O coeficiente de correlação múltipla ao quadrado (R^2) foi satisfatório e apresentou um valor de 0,94 (94%). A otimização da transesterificação realizado com o óleo extraído do baru apresentou resultados bastante significativo levando em consideração utilizou óleo bruto para as reações. Um resultado de 83% foi obtido quando os valores para a temperatura, concentração de catalisador e razão molar etanol:óleo foi de 42 °C, 1,5% e 7:1 respectivamente. Quando comparou os melhores resultados obtidos por ambos os métodos encontrou um coeficiente de 0,48, o que significa que a transesterificação *in situ* produz cerca de 50% de biodiesel em comparação ao processo tradicional da metanólise. Isso indica que levando em consideração que o óleo refinado, enquanto matéria prima representa aproximadamente 75% do custo global da produção de biodiesel classifica-se a técnica de produção *in situ* bastante promissora.

6 CONSIDERAÇÕES COMPLEMENTARES

Os conhecimentos, fundamentações e descrições apresentadas nos itens de planejamento experimental e otimização do processo foi elaborada tendo com base conhecimentos assimilados no curso de Estatística Aplicada e Planejamento de Experimentos ministrado pelo Professor Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo, docente integrado ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Os procedimentos experimentais foram realizados em parceria entre o Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia e o Curso de Química da Faculdade de Ciências Integradas do Pontal com a colaboração do Professor Dr. Hugo de Souza Rodrigues, coordenador do Laboratório de Pesquisa Oleoquímica e Derivados (LAPODER).

As atividades desenvolvidas no presente trabalho possuem, até o momento, os seguintes resultados (publicações – consequências diretas e/ou indiretas deste trabalho)

Resumos expandidos (ANEXO 1):

- i. Determinação da estabilidade oxidativa para os ésteres metílicos obtidos a partir do óleo de canola.
- ii. Biodiesel etílico de baru (*Dipteryx alata* Vog): caracterização físico-química e distribuição de massas.
- iii. Utilização de fibra de coco verde (*Cocos nucifera*) como biossecante alternativo no tratamento de óleo residual para produção de biodiesel
- iv. Avaliação da influência de algumas variáveis (temperatura, tipo de solvente e agitação do sistema) na obtenção de biodiesel de óleo residual, utilizando planejamento fatorial.
- v. Produção de biodiesel etílico in situ utilizando semente de girassol
- vi. Obtenção de biodiesel metílico a partir o óleo de amendoim utilizando planejamento fatorial fracionário.

Artigo (de otimização de processos) submetido (ANEXO 2)

Analysis of the production of biodiesel catalyzed by sodium methoxide obtained from baru oil (*Dipteryx alata* Vog) using response surface methodology.

Artigo (de baru) publicado: (ANEXO 3)

Use of baru oil (*Dipteryx alata* Vog) to produce biodiesel and study of the physical and chemical characteristics of biodiesel/petroleum diesel fuel blends.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEWALE PETER, DUMONT MARIE-JOSÉE e NGADI MICHAEL. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, n. 0, p. 574-588, 2015.

AKINTUNDE ARAMIDE M., AJALA SHERIFF O. e BETIKU ERIOLA. Optimization of Bauhinia monandra seed oil extraction via artificial neural network and response surface methodology: A potential biofuel candidate. **Industrial Crops and Products**, v. 67, n. 0, p. 387-394, 2015.

ARAKAKI ANDRÉA HARUKO, SCHEIDT GESSIEL NEWTON, PORTELLA AUGUSTUS CAESER, ARRUDA EJ DE e COSTA RB DA. O baru (*Dipteryx alata* Vog.) como alternativa de sustentabilidade em área de fragmento florestal do Cerrado, no Mato Grosso do Sul. **Interações**, v. n. p. 31-39, 2009.

ASHRAFUL A. M., MASJUKI H. H., KALAM M. A., RIZWANUL FATTAH I. M., IMTENAN S., SHAHIR S. A. e MOBARAK H. M. Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 80, n. p. 202-228, 2014.

ASRI NYOMAN PUSPA, MACHMUDAH SITI, WAHYUDIONO, SUPRAPTO, BUDIKARJONO KUSNO, ROESYADI ACHMAD e GOTO MOTONOBU. Palm oil transesterification in sub- and supercritical methanol with heterogeneous base catalyst. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 72, n. 0, p. 63-67, 2013.

BARNARD T. MICHAEL, LEADBEATER NICHOLAS E., BOUCHER MATTHEW B., STENCEL LAUREN M. e WILHITE BENJAMIN A. Continuous-Flow Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 3, p. 1777-1781, 2007.

BARROS NETO B DE, SCARMINIO IEDA SPACINO e BRUNS ROY EDWARD. Como fazer experimentos. **Pesquisa e**, v. n. p., 2003.

BARROZO MAS, FELIPE CAS, LACERDA AF e LISBOA MH. Analysis of soybean seed quality related to drying in parallel flow sliding bed. **Seed Science and Technology**, v. 33, n. 3, p. 675-685, 2005.

BARROZO MAS, FELIPE CAS, SARTORI DJM e FREIRE JT. Quality of soybean seeds undergoing moving bed drying: countercurrent and crosscurrent flows. **Drying technology**, v. 24, n. 4, p. 415-422, 2006.

BATISTA ANTONIOCARLOSFERREIRA, DE SOUZA RODRIGUES HUGO, PEREIRA NILSONROBERTO, HERNANDEZ-TERRONES MANUELGONZALO, VIEIRA ANDRESSATIRONI e DE OLIVEIRA MARCELOFIRMINO. Use of baru oil (*Dipteryx alata* Vog.) to produce biodiesel and study of the physical and chemical characteristics of biodiesel/petroleum diesel fuel blends. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 48, n. 1, p. 13-16, 2012.

BORGES KAREN ARAÚJO, SQUISSATO ANDRÉ LUIZ, SANTOS DOUGLAS QUEIROZ, NETO WALDOMIRO BORGES, BATISTA ANTÔNIO CARLOS FERREIRA, SILVA TIAGO ALMEIDA, VIEIRA ANDRESSA TIRONI, DE OLIVEIRA MARCELO FIRMINO e HERNÁNDEZ-TERRONES MANUEL GONZALO. Homogeneous catalysis of soybean oil transesterification via methylic and ethylic routes: Multivariate comparison. **Energy**, v. 67, n. 0, p. 569-574, 2014.

BOSQUE-SENDRA JUAN M., CUADROS-RODRÍGUEZ LUIS, RUIZ-SAMBLÁS CRISTINA e DE LA MATA A. PAULINA. Combining chromatography and chemometrics for the characterization and authentication of fats and oils from triacylglycerol compositional data—A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 724, n. 0, p. 1-11, 2012.

CALDAS BÁRBARA S., NUNES CÁTIA S., SOUZA PAULO R., ROSA FERNANDA A., VISENTAINER JESUÍ V., JÚNIOR OSCAR DE OLIVERA S. e MUNIZ EDVANI C. Supercritical ethanolysis for biodiesel production from edible oil waste using ionic liquid [HMim][HSO₄] as catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, n. p. 289-297, 2016.

CHEN YINGMING, XIAO BO, CHANG JIE, FU YAN, LV PENGMEI e WANG XUEWEI. Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 3, p. 668-673, 2009.

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

DE BARROS NETO BENÍCIO, SCARMINIO IEDA SPACINO e BRUNS ROY EDWARD; Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria: Editora da UNICAMP. 2003

DE CARVALHO CORREA GILMARCOS, NAVES RONALDO VELOSO, DA ROCHA MARA RÚBIA, CHAVES LÁZARO JOSÉ e BORGES JACOMO DIVINO. Determinações físicas em frutos e sementes de baru (*Dipteryx alata* Vog.), cajuzinho (*Anacardium othonianum* Rizz.) e pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.), visando melhoramento genético. **Bioscience Journal**, v. 24, n. 4, p., 2008.

DEMIRBAS A. Biodiesel production via rapid transesterification. **Energy Sources, Part A**, v. 30, n. 19, p. 1830-1834, 2008.

DI SERIO M, TESSER R, DIMICCOLI M, CAMMAROTA F, NASTASI M e SANTACESARIA E. Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 239, n. 1, p. 111-115, 2005.

FERNANDES DANIELA C., FREITAS JULYANA B., CZEDER LUDMILA P. e NAVES MARIA MARGARETH V. Nutritional composition and protein value of the baru (*Dipteryx alata* Vog.) almond from the Brazilian Savanna. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 90, n. 10, p. 1650-1655, 2010.

FERRARI ROSELI APARECIDA, OLIVEIRA V DA S e SCABIO ARDALLA. Biodiesel de soja—taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FERREIRA FLAVIO DIAS, KEMMELMEIER CARLOS, ARROTÉIA CARLA CRISTINA, DA COSTA CHRISTIANE LUCIANA, MALLMANN CARLOS AUGUSTO, JANEIRO VANDERLY, FERREIRA FRANCINE MAERY DIAS, MOSSINI SIMONE APARECIDA GALERANI, SILVA EXPEDITO LEITE e MACHINSKI JR MIGUEL. Inhibitory effect of the essential oil of Curcuma longa L. and curcumin on aflatoxin production by Aspergillus flavus Link. **Food Chemistry**, v. 136, n. 2, p. 789-793, 2013.

GAMA PAOLA ERVATTI, GIL RASS e LACHTER ELIZABETH RODITI. Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1859-1862, 2010.

GONTIJO LUCAS CAIXETA, GUIMARÃES ELOIZA, MITSUTAKE HERY, SANTANA FELIPE BACHION DE, SANTOS DOUGLAS QUEIROZ e BORGES NETO WALDOMIRO. Quantification of soybean biodiesels in diesel blends according to ASTM E1655 using mid-infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Fuel**, v. 117, Part B, n. p. 1111-1114, 2014.

HAAS MICHAEL J, SCOTT KAREN M, MARMER WILLIAM N e FOGLIA THOMAS A. In situ alkaline transesterification: an effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 81, n. 1, p. 83-89, 2004.

HAAS MICHAELJ, SCOTT KAREN M, MARMER WILLIAM e FOGLIA THOMASA. In situ alkaline transesterification: An effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 81, n. 1, p. 83-89, 2004.

HARRINGTON KEVIN J. e D'ARCY-EVANS CATHERINE. Transesterification in situ of sunflower seed oil. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 24, n. 2, p. 314-318, 1985.

HELLER BARBARA. Statistics for experimenters, an introduction to design, data analysis, and model building : G.E.P. Box, W.G. Hunter and J.S. Hunter, John Wiley and Sons, New York, NY. 1978. **Mathematical Modelling**, v. 7, n. 9–12, p. 1657-1658, 1986.

JAIN SIDDHARTH e SHARMA M. P. Application of thermogravimetric analysis for thermal stability of Jatropha curcas biodiesel. **Fuel**, v. 93, n. 0, p. 252-257, 2012.

JANAUN JIDON e ELLIS NAOKO. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 4, p. 1312-1320, 2010.

KARAVALAKIS GEORGIOS, HILARI DESPINA, GIVALOU LIDA, KARONIS DIMITRIOS e STOURNAS STAMOS. Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants. **Energy**, v. 36, n. 1, p. 369-374, 2011.

KARTIKA I AMALIA, YANI MUHAMMAD, ARIONO DANU, EVON PH e RIGAL LUC. Biodiesel production from jatropha seeds: Solvent extraction and in situ transesterification in a single step. **Fuel**, v. 106, n. p. 111-117, 2013.

KAWASHIMA AYATO, MATSUBARA KOH e HONDA KATSUHISA. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource technology**, v. 99, n. 9, p. 3439-3443, 2008.

_____. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. **Bioresource technology**, v. 100, n. 2, p. 696-700, 2009.

KIVEVELE T. T., MBARAWA M. M., BERECZKY A., LAZA T. e MADARASZ J. Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of biodiesel produced from Croton Megalocarpus oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 6, p. 1244-1248, 2011.

KNOTHE GERHARD. Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels. **Inform**, v. 12, n. 11, p. 1103-1107, 2001.

_____. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059-1070, 2005a.

_____. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, p. 669-677, 2007.

_____. Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 7, p. 759-766, 2009.

KNOTHE GERHARD, SHARP CHRISTOPHER A e RYAN THOMAS W. Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 1, p. 403-408, 2006.

KNOTHE GERHARD, VAN GERPEN JON HARLAN e KRAHL JURGEN; The biodiesel handbook: AOCS press Champaign, IL, v.1. 2005b.

KUCEK KARLA THOMAS; Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino. Universidade Federal do Paraná, 2004.

KUSDIANA DADAN e SAKA SHIRO. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource technology**, v. 91, n. 3, p. 289-295, 2004.

LEARDI RICCARDO. Experimental design in chemistry: A tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 652, n. 1-2, p. 161-172, 2009.

LEI HONG, DING XUEFENG, ZHANG HONGXI, CHEN XUE, LI YUNLING, ZHANG HONG e WANG ZICHEN. In situ production of fatty acid methyl ester from low quality rice bran: An economical route for biodiesel production. **Fuel**, v. 89, n. 7, p. 1475-1479, 2010.

LIANG YUNG CHEE, MAY CHOO YUEN, FOON CHENG SIT, NGAN MA AH, HOCH CHUAH CHENG e BASIRON YUSOF. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. **Fuel**, v. 85, n. 5-6, p. 867-870, 2006.

LIU XUEJUN, HE HUAYANG, WANG YUJUN, ZHU SHENLIN e PIAO XIANGLAN. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, v. 87, n. 2, p. 216-221, 2008.

LÔBO IVON PINHEIRO, FERREIRA SÉRGIO LUIS COSTA e CRUZ ROSENIRA SERPA. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MA FANGRUI e HANNA MILFORD A. Biodiesel production: a review. **Bioresource technology**, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.

MAIA ANA CAROLINA SOUSA, TEIXEIRA JC, LIMA SM, FERREIRA CLÁUDIO VICENTE e STRAGEVITCH LUIZ; Estudo do impacto da adição do biodiesel de mamona ao óleo diesel mineral sobre a propriedade viscosidade cinemática. CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 2006. p.

MATTEI LAURO FRANCISCO. Programa Nacional para produção e uso do biodiesel no Brasil (PNPB): trajetória, situação atual e desafios. **BNB. Documentos Técnicos Científicos**, v. 41, n. 04, p., 2010.

MBA OGAN I., DUMONT MARIE-JOSÉE e NGADI MICHAEL. Palm oil: Processing, characterization and utilization in the food industry – A review. **Food Bioscience**, v. 10, n. 0, p. 26-41, 2015.

MONDALA ANDRO, LIANG KAIWEN, TOGHIANI HOSSEIN, HERNANDEZ RAFAEL e FRENCH TODD. Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and secondary sludges. **Bioresource technology**, v. 100, n. 3, p. 1203-1210, 2009.

MORETTO ELIANE; Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos: Varela. 1998

NETO BENÍCIO BARROS, SCARMINIO IEDA SPACINO e BRUNS ROY EDWARD; Como fazer experimentos: Aplicações na Ciência e na Indústria: Bookman. 2010

PEREIRA NILSON ROBERTO. Estudos oleoquímicos e obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir do óleo extraído do Dipiteryx alata vog (baru). n. p., 2010.

PLÁ JUAN ALGORTA. Perspectivas do biodiesel no Brasil. **Indicadores Econômicos FEE**, v. 30, n. 2, p. 179-190, 2002.

POUSA GABRIELLA PAG, SANTOS ANDRÉ LF e SUAREZ PAULO AZ. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, 2007.

RAMOS LUIZ PEREIRA, KUCEK KARLA THOMAS, DOMINGOS ANDERSON KURUNCZI e WILHELM HELENA MARIA. Biodiesel. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento-Edição nº**, v. 31, n. p. 29, 2003.

RAMSEWAK R. S., DEWITT D. L. e NAIR M. G. Cytotoxicity, antioxidant and anti-inflammatory activities of Curcumin I-III from Curcuma longa. **Phytomedicine**, v. 7, n. 4, p. 303-308, 2000.

RODRIGUES HUGO DE SOUZA. Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba-Acrocomia aculeata. n. p., 2007.

SARIN AMIT, ARORA RAJNEESH, SINGH N. P., SHARMA MEETA e MALHOTRA R. K. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. **Energy**, v. 34, n. 9, p. 1271-1275, 2009.

SCHWAB AW, BAGBY MO e FREEDMAN B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**, v. 66, n. 10, p. 1372-1378, 1987.

SHAAFI T. e VELRAJ R. Influence of alumina nanoparticles, ethanol and isopropanol blend as additive with diesel-soybean biodiesel blend fuel: Combustion, engine performance and emissions. **Renewable Energy**, v. 80, n. p. 655-663, 2015.

SHAHID EJAZ M e JAMAL YOUNIS. A review of biodiesel as vehicular fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 9, p. 2484-2494, 2008.

SHAHIR V. K., JAWAHAR C. P. e SURESH P. R. Comparative study of diesel and biodiesel on CI engine with emphasis to emissions—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, n. 0, p. 686-697, 2015.

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

SILVA TIAGO ALMEIDA, DE ASSUNÇÃO ROSANA MARIA NASCIMENTO, VIEIRA ANDRESSA TIRONI, DE OLIVEIRA MARCELO FIRMINO e BATISTA ANTONIO CARLOS FERREIRA. Methylic and ethylic biodiesels from pequi oil (*Caryocar brasiliense* Camb.): Production and thermogravimetric studies. **Fuel**, v. 136, n. 0, p. 10-18, 2014.

SUAREZ PAULO AZ e MENEGHETTI SIMONI M PLENTZ. Assuntos Gerais. **Quim. Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.

TAKASE MOHAMMED, ZHAO TING, ZHANG MIN, CHEN YAO, LIU HONGYANG, YANG LIUQING e WU XIANGYANG. An expatiate review of neem, jatropha, rubber and karanja as multipurpose non-edible biodiesel resources and comparison of their fuel, engine and emission properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, n. 0, p. 495-520, 2015.

TAKEMOTO EMY, OKADA ISAURA A, GARBELOTTI MARIA LIMA, TAVARES MÁRIO e AUED-PIMENTEL SABRIA. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nativo do município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Rev Inst Adolfo Lutz**, v. 60, n. 2, p. 113-7, 2001a.

_____. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nativo do município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 60, n. 2, p. 113-117, 2001b.

TSIGIE YESHITILA ASTERAYE, HUYNH LIEN HUONG, ISMADJI SURYADI, ENGIDA ADAM MEKONNEN e JU YI-HSU. In situ biodiesel production from wet Chlorella vulgaris under subcritical condition. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, n. 0, p. 104-108, 2012.

VAN GERPEN JON HARLAN, PETERSON CHARLES L e GOERING CARROLL E; Biodiesel: an alternative fuel for compression ignition engines: American Society of Agricultural and Biological Engineers. 2007

VAN KASTEREN JMN e NISWORO AP. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 50, n. 4, p. 442-458, 2007.

VIANNI ROMEU e BRAZ-FILHO RAIMUNDO. Acmos GRAXOS NATURAIS: IMPORTANCIA E OCORRENCIA EM ALIMENTOS. **Química Nova**, v. 19, n. p. 4, 1996.

VICENTE GEMMA, MARTINEZ MERCEDES e ARACIL JOSE. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource technology**, v. 92, n. 3, p. 297-305, 2004.

VIEIRA LUIZ GUSTAVO MARTINS; Otimização dos processos de separação em hidrociclones filtrantes. 2006.

VYAS AMISH P., VERMA JASWANT L. e SUBRAHMANYAM N. A review on FAME production processes. **Fuel**, v. 89, n. 1, p. 1-9, 2010.

XIN JIAYU, IMAHARA HIROAKI e SAKA SHIRO. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. **Fuel**, v. 88, n. 2, p. 282-286, 2009.

YIN JIAN-ZHONG, XIAO MIN e SONG JI-BIN. Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 5, p. 908-912, 2008.

ANEXO 1

Determinação da estabilidade oxidativa para os ésteres metílicos obtidos a partir do óleo de canola.

Pereira, N. R^a.; Rodrigues, H.S^a.; Arruda, E.B^b.; Ruggiero, R^a.

Universidade Federal de Uberlândia^a; Universidade Federal do Triângulo Mineiro^b

In: 52º Congresso Brasileiro de Química, 2012, Recife. Anais do 52º Congresso Brasileiro de Química, 2012. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2012/trabalhos/1/1666-13718.html>

ii

Biodiesel etílico de baru (*Dipteryx alata vog*): caracterização físico-química e distribuição de massas.

Pereira, N. R^a.; Rodrigues, H.S^a.; Arruda, E.B^b.; Ruggiero, R^a.

Universidade Federal de Uberlândia^a; Universidade Federal do Triângulo Mineiro^b

In: 52º Congresso Brasileiro de Química, 2012, Recife. Anais do 52º Congresso Brasileiro de Química, 2012. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2012/trabalhos/1/564-13718.html>

iii

Avaliação da influência de algumas variáveis (temperatura, tipo de solvente e agitação do sistema) na obtenção de biodiesel de óleo residual, utilizando planejamento fatorial

Pereira, N. R^a.; Rodrigues, H.S^a.; Arruda, E.B^b.; Ruggiero, R^a.

Universidade Federal de Uberlândia^a; Universidade Federal do Triângulo Mineiro^b

In: 53º Congresso Brasileiro de Química, 2012, Rio de Janeiro. Anais do 53º Congresso Brasileiro de Química, 2013. 978-85-85905-06-4. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2013/trabalhos/1/2387-13718.html>

iv

Utilização de fibra de coco verde (*Cocos nucifera*) como biossecante alternativo no tratamento de óleo residual para produção de biodiesel

Butura, R.V^a.; Pereira, N. R^a.; Rodrigues, H.S^a.; Batista, A.C.F^a.; Arruda, E.B^b.; Ruggiero, R^a.
Universidade Federal de Uberlândia^a; Universidade Federal do Triângulo Mineiro^b

In: 53º Congresso Brasileiro de Química, 2012, Rio de Janeiro. Anais do 53º Congresso Brasileiro de Química, 2013. ISBN: 978-85-85905-06-4. Disponível em: <
<http://www.abq.org.br/cbq/2013/trabalhos/1/3144-13718.html>

v

Obtenção de biodiesel metílico a partir do óleo de amendoim utilizando planejamento fatorial fracionário.

Pereira, N. R^a; Rodrigues, H.S^a; Batista, A.C.F^a; Arruda, E.B^b; Ruggiero, R^a.
Universidade Federal de Uberlândia^a; Universidade Federal do Triângulo Mineiro^b

In: 54º Congresso Brasileiro de Química, 2014, Natal. Anais do 54º Congresso Brasileiro de Química, 2014. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2014/trabalhos/1/4719-13718.html>

Vi

Produção de biodiesel etílico *in situ* utilizando semente de girassol.

Pereira, N. R^a; Rodrigues, H.S^a; Batista, A.C.F^a; Arruda, E.B^b; Ruggiero, R^a.
Universidade Federal de Uberlândia^a; Universidade Federal do Triângulo Mineiro^b

In: 54º Congresso Brasileiro de Química, 2012, Natal. Anais do 54º Congresso Brasileiro de Química, 2014. ISBN: ISBN 978-85-85905-10-1. Disponível em: <
<http://www.abq.org.br/cbq/2014/trabalhos/1/4971-13718.html>

ANEXO 2

Artigo submetido

**Analysis of the production of biodiesel catalyzed by potassium methoxide obtained from
baru oil (*Dipteryxalata*Vog.) using response surface methodology**

Nilson Roberto Pereira^{a,b}, Marcos A. S.Barrozo^c, Hugo de Souza Rodrigues^b, Edu Barbosa
Arruda^d,Reinaldo Ruggiero

^a*Instituto de Química, ^bFaculdades Integradas do Pontal, ^cFaculdade de Engenharia Química
Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila 2121 Bloco 1D,38 400-902,
Uberlândia, MG, Brazil, Phone +55 34 3239 4434 , +55 34 3239 4385, reinaldo@ufu.br.*

^d*Faculdade de Engenharia Química Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Av.
FreiPaulino, 30, Uberaba MG Brazil*

ANEXO 3

Artigo publicado

CURRENT PROBLEMS. Alternative Fuels

USE OF BARU OIL (*Dipteryx alata* Vog.) TO PRODUCE BIODIESEL AND STUDY OF THE PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF BIODIESEL/PETROLEUM DIESEL FUEL BLENDS

**Antonio Carlos Ferreira Batista,¹ Hugo de Souza Rodrigues,¹
Nilson Roberto Pereira,² Manuel Gonzalo Hernandez-Terrones,²
Andressa Tironi Vieira,³ and Marcelo Firmino de Oliveira³**

*We describe production of methyl and ethyl esters derived from baru oil (*Dipteryx alata* Vog.). Water and alcohols are removed from the biodiesel obtained by simple distillation. We study the acidity, density, iodine number, viscosity, water content, peroxide number, external appearance, and saponification number of the oil, its methyl and ethyl esters (biodiesels) and their blends (B5, B10, B15, B20, and B30) with commercial diesel fuel.*

Key words: *baru, biodiesel, transesterification, biofuel.*

Today one of the most important areas in science and technology is production and use of fuels [1-5]. Fossil fuels (petroleum, coal, and natural gas) are non-renewable energy sources. Fuels of plant origin (such as methanol, ethanol, vegetable oils, and biodiesel) are renewable energy sources [6, 7]. They have an insignificant environmental impact and do not interfere with the atmospheric carbon balance.

Vegetable oils and animal fats consist of a mix of triglycerides, which are hydrophobic substances produced in living organisms via intracellular metabolism. Oils and fatty acids are important in the human diet, since they provide the body with energy and are used in transport of fat-soluble vitamins A, D, E, and K. Furthermore, they are natural sources of essential fatty acids such as linoleic and arachidonic acids. The saturated fatty acids most frequently found in nature include butyric, capric, lauric, myristic, palmitic, and stearic acids; the unsaturated fatty acids most commonly encountered are arachidonic and erucic acids [8].

¹ Laboratory of Renewable Energy and Environment of Pontal (LERMAP), UFU, 38302-000, Ituiutaba, MG, Brazil. E-mail: flash@pontal.ufu.br, hsrodrigues@pontal.ufu.br. ² Institute of Chemistry, UFU – 38400-902, Uberlandia, MG, Brazil. E-mail: mhernandez@iqufu.ufu.br, nilson@pontal.ufu.br. ³ Department of Chemistry, School of Philosophy, Sciences and Letters of Ribeirao Preto, USP, 14040-901, Ribeirao Preto, SP, Brazil. E-mail: dessaqtironi@yahoo.com.br, marcelex@ffclrp.usp.br. Translated from *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Maset*, No. 1, pp. 11 – 13, January – February, 2012.

Table 1

Over the past 20 years, increased research has been focused on technologies for converting oils and fatty acids into other products [9, 10]. The development of methods for epoxidation, hydrogenation and transesterification of oils in the presence of catalysts and biocatalysts has enabled synthesis of products that are an alternative to conventional petroleum products. Transesterification, for instance, produces oil with reduced viscosity, which allows it to be used as biofuel [11,12].

Biodiesel is a mix of monoalkyl esters, derived from vegetable oils or animal fats, and fatty acids. During transesterification, the oil reacts with methanol or ethanol [13] in the presence of base (alkoxide) or acid [14]. Fuel usable in diesel engines can be partially or completely replaced by biofuel. Diesel fuel containing 2%, 5%, and 10% biodiesel is called B2, B5, and B10, respectively, and pure biodiesel is called B100. Biodiesel production can be achieved using any kind of animal fat or vegetable oil, fatty acids and their wastes [15].

Baru oil (*Dipteryx alata* Vog., family Leguminosae) was used in this work to produce biodiesel since, despite its nutritional properties [2], it is not a routine food product [2]. The Baru fruit grows in an extensive area of the Brazilian Cerrado biome. Baru fruits contain mainly fats (38.2%) and proteins (23.9%) [2]. Despite the potential for use of baru oil in biodiesel production, few papers in the literature are devoted to this oil. The aim of this paper is to describe extraction of baru oil and production of methyl and ethyl ester biodiesels from it, and then to prepare specific blends of these biodiesels with conventional petroleum diesel fuel (B5, B10, B15, B20, B30, and B100). We compare the results of physical and chemical testing of the biodiesel and its blends with official standards (ASTM and EN 1424) for biodiesel.

The baru oil was obtained by pressing whole baru seeds in a conventional mechanical press, according to the AOCS (American Oil Chemists Society) method Bc 3-49 (1993). The oil obtained was filtered through a cotton-filled glass tube 10 cm in diameter. In order to obtain the methoxides and ethoxides according to the procedure described in [2], we used analytical grade potassium hydroxide, methanol, and ethanol. The mixtures of oil, alcohol, and potassium hydroxide were stirred at 40°C for 40 minutes. The transesterification process was monitored by thin-layer chromatography: the mobile phase was a 5:95 solution of ethyl acetate in hexane. Using this method, we observed an increase in the biodiesel band and a decrease in the oil band over time. The biodiesel was separated from the glycerol and washed with a 0.1 M HCl solution, followed by simple distillation at 100°C, in order to remove both water and alcohol.

The physical and chemical characteristics of the esters were determined according to methods established by AOAC International (Association of Official Analytical Chemists), ASTM (American Society for Testing and Materials) and ABNT (Brazilian Association of Technical Standards). We determined the acid number (ASTM D445-03, ASTM D446-95), the relative density (AOAC 920, 212, 985), the iodine number (AOAC 920, 159), the kinematic viscosity (ASTM D445-03, ASTM E77-98, ASTM D446-00), the water content (Karl Fischer method, ABNT NBR 11348-05), the peroxide number (AOAC-965.33), the saponification number (AOAC-Cd 3-25) and the refractive index (AOAC-Cc 7-25).

We found that using methanol was more efficient for biodiesel production (91% oil conversion) than using ethanol (86% oil conversion). Table 1 summarizes the physical and chemical characteristics of the oil, its methyl and ethyl esters and their blends with petroleum diesel fuel. We see that the acid numbers for the pure methyl and ethyl esters (respectively 0.295 and 0.420 mg KOH/g) do not exceed the maximum value permitted by the ASTM and EN 1424 standards. The acid number of all the blends are within the range from 0.278 to 0.320 mg KOH/g. The relative density of both biodiesel types and all the blends ranges between 865 and 878 kg/m³, meeting the requirements of the standard EN 1424. The iodine number ranges from 6.50 to 65.31 mg I₂/100 g for all the studied samples. According to the EN 1424 standard, the maximum permissible iodine number is 120 mg I₂/100g. The viscosity of the studied samples (1.90 to 2.08 mm²/s) meet the

requirements of the ASTM standard (1.9 to 6.0 mm²/s) but do not satisfy the requirements of the EN 1424 standard (3.5 to 5.0 mm²/s).

The water content in the baru oil (1546 ppm) exceeds the value permitted by the ASTM and EN 1424 standards (max 500 ppm). However, the water content in the methyl and ethyl ester biodiesels is respectively 342 and 420 ppm, demonstrating that transesterification is a suitable method for biodiesel production. We also determined the peroxide number (2-4 mg/1000 g), the ester number (22.56 to 187.44), the saponification number (22.85 to 188.2 mg KOH/g), and the refractive index at 40°C (1.4495 to 1.4729) for the samples (see Table 1).

These data confirm the quality of the baru oil, biodiesel derived from baru oil, and blends of the biodiesel with petroleum diesel fuel. The fact that these products meet the official requirements for fuel quality is evidence that using baru oil for biodiesel production is a feasible approach.

REFERENCES

1. M. J. Dabdoub and J. L. Bronzel, "Biodiesel: A critical overview of the state-of-the-art and prospects in science and industry," *Quim. Nova*, 32, 776-792 (2009).
2. E. Takemoto, I. A. Okada, M. L. Garbelotti, and S. Aued-Pimentel, "Chemical composition of baru seed and oil (*Dipteryx alata* Vog.) native to Pirenopolis in the Brazilian state of Goias," *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 60, 113-117 (2001).
3. H. A. Arakaki, G. N. Scheidt, A. C. Portella, E. J. Arruda, and R. B. Costa, "Baru (*Dipteryx alata* Vog.) as a sustainable alternative within the Cerrado forest remnant in Mato Grosso do Sul (Brazil)," *Interacoes*, 10, 31-39 (2009).
4. D. L. M. Neopomuceno, "Baru (*Dipteryx alata* Vog.) extractivism in Pirenopolis (Brazilian state of Goias) and its sustainability," Thesis for the Master's Degree in Ecology and Sustainable Production, Catholic University of Goias(2006).
5. J. B. Robinson, "The proof of the pudding: Making energy efficiency work," *Energy Policy*, 19(7), 631-645 (1991).
6. M. F. Oliveira, A. A. Saczk, L. L. Okumura, and N. R. Stradiotto, "Analytical methods employed at quality control of fuel ethanol," *Energy & Fuels*, 23, 4853-4859 (2009).
7. H. S. Rodrigues, "Synthesis of ethyl and methyl esters via transesterification reactions starting from Latin American macauba palm oil (*Acrocomia aculeata*)," Doctoral dissertation, FFCLRP-USP (2007).
8. L. A. G. Goncalves, "Nutritional implications of fatty diets," *Oleos e Graos*, 5, 27 (1996).
9. A. Aboll  , L. Kouakou, and H. Planche, "The viscosity of diesel oil and mixtures with straight vegetable oils: Palm, cabbage palm, cotton, groundnut, copra and sunflower," *Biomass and Bioenergy*, 33(9), 1116-1121 (2009).
10. L. L. N. Guarieiro, A. C. Pinto, P. F. Aguiar, and N. M. Ribeiro, "Analytical method for quantifying the proportion of biodiesel in a biodiesel/diesel blend," *Quim. Nova*, 31(2), 421-426 (2008).
11. A. Demirbas, "Progress and recent trends in biodiesel fuels," *Energy Conversion and Management*, 50(1), 14-34 (2009).
12. A. Demirbas, "Importance of biodiesel as transportation," *Fuel Energy Policy*, 35(9), 4661-4670 (2007).
13. J. V. Gerpen, "Biodiesel processing and production," *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1097-1107 (2005).
14. G. Vicente, M. Martinez, and J. Aracil, "Optimisation of integrated biodiesel production. Part II: A study of the material balance," *Bioresource Technology*, 98(9), 1754-1761 (2007).
15. M. F. Oliveira, A. T. Vieira, A. C. F. Batista, H. S. Rodrigues, and N. R. Stradiotto, "A simple and fast method for production and characterization of methylic and ethylic biodiesels from tucum oil via alkaline route" *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, in press (2011).

<http://www.hindawi.com/journals/jbb/aip/238474/>.