



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL, ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA DO PROCESSO E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO PRODUTO

Mestranda: Ana Paula de Lima

Orientador: Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto

Co-Orientador: Prof. Dr. Douglas Queiroz Santos

Área de Concentração: Química de Produtos Naturais

UBERLÂNDIA

Fevereiro 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL, ANÁLISE
QUIMIOMÉTRICA DO PROCESSO E CARACTERIZAÇÃO DAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO PRODUTO**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Uberlândia,
como requisito para obtenção do
título de Mestre em Química.

UBERLÂNDIA

Fevereiro 2013



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÉMICO, NÚMERO 167/COPGQ.

DATA: 28/02/2013

DISCENTE: Ana Paula de Lima

MATRÍCULA: 11112QMI001

TÍTULO DO TRABALHO: Transesterificação do óleo de girassol, análise quimiométrica do processo e caracterização das propriedades físico-químicas do produto.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Química de Produtos Naturais

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Produção de biodiesel etílico e metílico a partir de oleaginosas produzidas no Estado de Minas Gerais – Rede Mineira de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico na Produção do Biodiesel: da matéria-prima ao produto.

Às quatorze horas do dia vinte e oito de fevereiro do ano dois mil e treze, no Auditório 3Q do Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Alexandre Soares dos Santos, da Universidade Federal dos Vales de Jequitinhonha e Mucuri, Sérgio Antônio Lemos de Moraes, do Instituto de Química da UFU e Waldomiro Borges Neto, professor(a) 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 Interna nº 01/2010/COPGQ. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, 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) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será manídeo como a origem.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. 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 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 16 horas e 00 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Alexandre S. dos Santos – UFVJM

Prof. Dr. Sérgio A. Lemos de Moraes – IQUFU

Orientador(a): Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto – IQUFU

Universidade Federal de Uberlândia - Avenida João Naves de Ávila, nº 2121, Bairro Santa Mônica - 38.400-144 - Uberlândia - MG

+55 - 34 - 3238-4385

coquimica@ufu.br

<http://www.coquimica.ig.ufu.br>

Dedico todo o meu trabalho à minha
mãe Ambrozina, pelo amor,
ajuda e apoio incondicionais.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela vida, por me iluminar e colocar tantas oportunidades no meu caminho.

Às minhas mães, Ambrozina e Jussara, pelo apoio de sempre, pelos sacrifícios realizados, por todo amor e dedicação.

Ao Tio Jamir, Tio Jairo, Tia Fátima, minhas irmãs Ana Lúcia e Rafaela. Vocês que mesmo estando longe sempre estiveram presentes na minha vida e fizeram de tudo para me ver bem. Sou muito grata a vocês.

Ao meu namorado Leonardo e sua família que entraram na minha vida e permaneceram. Leo, obrigada pela motivação, ajuda, pelos consolos e pela paciência de me ouvir quando tudo parecia dar errado. Obrigada por acreditar em mim.

Aos meus orientadores: Professor Dr. Waldomiro Borges Neto e Professor Dr. Manuel Gonzalo Hernandez-Terrones (triste ausência). Ao Manuel, somente uma frase: “Os bons morrem jovens, você acabou indo embora cedo demais”.

Ao meu Co-Orientador Professor Dr. Douglas Queiroz Santos por acreditar no meu trabalho, incentivar e me dar forças para concluir-lo. Obrigada pelo suporte.

Agradeço aos meus amigos e colegas do LABIQ pelos momentos de alegria e trabalho, assim como as colaborações.

À Universidade Federal de Uberlândia por fornecer toda estrutura física e tecnológica para a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Química por todo auxílio e conhecimento adquirido durante minha formação.

Ao CNPq pelo financiamento do projeto.

A todas as pessoas que contribuíram de forma direta e indireta para a realização deste trabalho.

Resumo

Este trabalho contribui para o estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de girassol, iniciando pela análise físico-química do óleo e a obtenção do biodiesel utilizando as rotas metílica e etílica, a partir da reação de transesterificação. Os catalisadores utilizados foram homogêneos e básicos.

Para a otimização das condições reacionais foram analisadas as variáveis: razão molar, rotação, tempo de reação, tipo de catalisador, concentração de catalisador e temperatura. Para o biodiesel etílico, o tempo, a rotação e concentração de catalisador são as que revelaram maior importância operacional, enquanto que para o biodiesel metílico a concentração de catalisador, o tempo e a temperatura são mais relevantes. As condições de rendimento máximo determinado pelo planejamento fatorial foram: hidróxido de potássio como catalisador; razão molar de álcool:óleo 6:1; rotação de 260 rpm; concentração do catalisador de aproximadamente 0,19% (m/m); temperatura de 35 °C e tempo de reação de 35 min, para o biodiesel etílico. Para biodiesel metílico foram: hidróxido de potássio como catalisador; razão molar de álcool:óleo 6:1; rotação de 189 rpm; temperatura de 46 °C; concentração do catalisador de aproximadamente 0,42% (m/m) e tempo de reação de 60 min. O processo apresenta uma tolerância para as variáveis de maior influência sobre a reação, o que significa que pequenas variações quantitativas individuais das condições não afetam significativamente o rendimento global permitindo um maior controle do processo. Os biodiesel otimizados foram caracterizados (análise físico-química) segundo normas da ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Através dos coeficientes de dilatação térmica dos biodiesel obtive-se os algoritmos matemáticos para o biodiesel metílico e etílico, respectivamente: $\mu_T = \mu_{medida} - 0,7330 \times (T - T_{medida})$ e $\mu_T = \mu_{medida} - 0,7340 \times (T - T_{medida})$. Estes algoritmos permitem a correção das massas específicas dos biodiesel, importante para transações comerciais. Pode-se observar diferenças significativas entre os modelos matemáticos estabelecidos confrontados com os resultados pressupostos pela norma EN 14214.

Palavras-chave: biodiesel, girassol, Quimiometria, Algoritmo Matemático.

Abstract

This work contributes to the study of the production of biodiesel from sunflower oil, starting with oil analysis and obtaining biodiesel using methyl and ethyl routes from the transesterification reaction. The catalysts used were homogeneous and basic.

For the optimization of reaction conditions, the variables examined were: molar ratio, speed, reaction time, catalyst type, catalyst concentration and temperature. For ethyl biodiesel, time, rotation and catalyst concentration are the variables most important operational, while for methyl biodiesel, the catalyst concentration, time and temperature are most relevant. The conditions for maximum yield were determined by factorial design: potassium hydroxide (KOH) as the catalyst, molar ratio of alcohol: oil 6:1; rotation of 260 rpm catalyst concentration of about 0.19% (w / w); temperature of 308 K and reaction time of 35 min, for ethyl biodiesel . For biodiesel methyl were: potassium hydroxide (KOH) as the catalyst, molar ratio of alcohol: oil 6:1; rotation of 189 rpm; temperature of 319 K; catalyst concentration of about 0.42% (w / w) and reaction time of 60 min. The process has a tolerance for the variables of greatest influence on the reaction, which means that small variations quantitative individual conditions do not significantly affect the overall yield, allowing greater control of the process.

The biodiesels optimized were characterized (physical-chemical analysis) according to standards of the ANP - National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels.

Through the thermal expansion coefficients of biodiesels obtained mathematical algorithms for biodiesel methyl and ethyl, respectively, $\mu_T = \mu_{measured} - 0.7330 \times (T - T_{measured})$, $\mu_T = \mu_{measured} - 0.7340 \times (T - T_{measured})$. These algorithms allow the correction of the specific mass of biodiesel, important business transactions.. You can observe significant differences between the mathematical models established compared to the results by standard EN 14214.

Keywords: Chemometrics, mathematical algorithm, biodiesel, sunflower.

Lista de Siglas

ANP: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AOCS: American Oil Chemists Society

ASTM: American Society for Testing and Materials

IA: Índice de acidez

CNPE: Conselho Nacional de Políticas Energéticas

CEN: Comité Européen de Normalisation

FFA: Free fat acids

FAEE: Fatty acid ethyl ester (biodiesel etílico)

FAME: Fatty acid methyl ester (biodiesel metílico)

GC: Gas Chromatography

GEE: Gases de efeito estufa

HPLC: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês High-Performance Liquid Chromatography)

IEA: International Energy Agency

OPEP: Organização dos Países Exportadores de Petróleo

PNPB: Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel

RPM: Rotações por minuto

SCF: Supercritical Fluid

TG: Triglicerídeos

UE: União Europeia

BTU: British thermal unit

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição de ácidos graxos do óleo de girassol (Fonte: Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária).....	10
Tabela 2: Comparação das algas com outras matérias primas para biodiesel em relação ao teor de óleo ..	12
Tabela 3: Méritos e deméritos dos catalisadores básicos homogêneos	17
Tabela 4: Comparação das principais tecnologias de produção de biodiesel	20
Tabela 5: Comparativo entre as especificações do biodiesel	22
Tabela 6: Métodos analíticos para o biodiesel	24
Tabela 7: Qualidade do biodiesel e desempenho do motor	26
Tabela 8: Matriz do planejamento fatorial 2^{6-2} para o biodiesel etílico de girassol... <td>42</td>	42
Tabela 9: Matriz do planejamento composto central para o biodiesel etílico de girassol.	44
Tabela 10: Condições operacionais para a reação de transesterificação etílica do óleo de girassol.	49
Tabela 11: Matriz do planejamento fatorial 2^{6-2} para o biodiesel metílico de girassol.	51
Tabela 12: Matriz do planejamento composto central para o biodiesel metílico de girassol.	53
Tabela 13: Condições operacionais para a reação de transesterificação metílica do óleo de girassol.	58
Tabela 14: Caracterização físico-química do óleo de girassol.....	61
Tabela 15: Caracterização físico-química dos biodiesel metílico (FAME) e etílico (FAEE) de Girassol.	62
Tabela 16: Valores de massa específica em função da temperatura do diesel.....	67

Tabela 17: Valores medidos das massas específicas em função da temperatura do biodiesel metílico e etílico de girassol, FAME e FAEE, respectivamente..... 68

Lista de Figuras

Figura 1: (a) Consumo mundial de energia. (b) Uso de energia em regiões	4
Figura 2: Impactos das emissões de biodiesel	8
Figura 3: Representação gráfica da contribuição financeira dos parâmetros mais importantes na produção de biodiesel	8
Figura 4: Potencial de produção de oleaginosas por região	11
Figura 5: Teores mínimos e máximos de algumas fontes oleaginosas utilizadas para produção de biodiesel	13
Figura 6: Mecanismo da reação de transesterificação	19
Figura 7: Analisador de viscosidade automático utilizado para determinação de viscosidade do óleo e dos biodieselis.	36
Figura 8: Aparelho para determinação do Ponto de fulgor.	37
Figura 9: Esquema de funcionamento do Rancimat 873 e o Analisador de estabilidade oxidativa.	39
Figura 10: Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial fracionado que avalia os efeitos de cada variável e suas interações, no rendimento da reação de transesterificação do óleo de girassol.	43
Figura 11: Rendimento do biodiesel etílico de girassol observado no experimento vs valor previsto no modelo de regressão multivariada.	45
Figura 12: Superfície de resposta para o tempo vs concentração de catalisador....	46
Figura 13: Superfície de resposta para a rotação vs concentração de catalisador ..	47
Figura 14: Superfície de resposta para a rotação vs tempo.	48
Figura 15: Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial fracionado que avalia os efeitos de cada variável e suas interações, no rendimento da reação de transesterificação do óleo de girassol.	52
Figura 16: Rendimento do biodiesel metílico de girassol observado no experimento vs valor previsto no modelo de regressão multivariada.	54
Figura 17: Superfície de resposta para rotação vs concentração de catalisador.	55
Figura 18: Superfície de resposta para concentração de catalisador vs temperatura.	56
Figura 19: Superfície de resposta para rotação vs temperatura.	57

Figura 20: Gráfico de $\ln(\mu_0/\mu)$ versus $(T-T_0)$ para diesel.....	67
Figura 21: Regressão linear simples da massa específica versus temperatura para o diesel.....	68
Figura 22: Gráfico de $\ln(\mu_0/\mu)$ versus $(T-T_0)$ para biodiesel etílico de girassol.....	69
Figura 23: Resíduo versus valor previsto para os dados da figura 22 do biodiesel etílico de girassol.....	70
Figura 24: Gráfico de $\ln(\mu_0/\mu)$ versus $(T-T_0)$ para biodiesel metílico de girassol...	71
Figura 25: Resíduo versus valor previsto para os dados da figura 24 do biodiesel metílico de girassol.....	72
Figura 26: Regressão linear simples da massa específica versus temperatura do biodiesel metílico e etílico de girassol e diesel.....	73
Figura 27: Resíduo versus valor previsto para os dados do biodiesel etílico de girassol.....	74
Figura 28: Resíduo versus valor previsto para os dados do biodiesel metílico de girassol.....	75
Figura 29: Gráfico de Normalidade para biodiesel etílico de girassol.....	75
Figura 30: Gráfico de Normalidade para biodiesel metílico de girassol.....	76

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	4
1.1 Contexto Histórico.....	4
1.2 Biodiesel.....	5
1.2.1 Definição	5
1.2.2 Vantagens do Biodiesel.....	5
1.2.3 Perspectivas econômicas e sociais	6
1.2.4 Desvantagens do Biodiesel.....	7
1.2.5 Matérias-Primas	9
1.2.5.1 Óleo de Girassol para Biodiesel	12
1.2.6 Catalisadores	14
1.2.7 Álcool	17
1.3 Tecnologias aplicadas na produção de biodiesel	18
1.4 Parâmetros para avaliar a qualidade do Biodiesel	20
1.5 Planejamento Experimental Estatístico.....	26
1.6 Coeficiente de dilatação térmica e Algoritmo matemático	29
2. OBJETIVOS	31
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	32
3.1 Reagentes e Materiais.....	32
3.2 Otimização	32
3.2.1 Transesterificação via rota metílica da condição otimizada.....	32
3.2.2 Transesterificação via rota etílica da condição otimizada.....	33
3.3 Caracterização Físico-Química para o Óleo de girassol e seus biodieseis metí- lico e etílico.....	33
3.3.1 Índice de Saponificação	34

3.3.2 Índice de Acidez.....	35
3.3.3 Massa específica.....	35
3.3.4 Viscosidade Cinemática a 40 °C	36
3.3.5 Ponto de Fulgor	36
3.3.6 Estabilidade Oxidativa	37
3.3.7 Glicerina Total.....	39
3.3.8 Glicerina Livre	39
3.3.9 Índice de Peróxidos	40
3.4 Algoritmo e Coeficiente de Expansão Térmica	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 Transesterificação etílica do óleo de girassol – Otimização do processo.....	42
4.2 Transesterificação metílica do óleo de girassol – Otimização do processo	50
4.3 Caracterização físico-química	61
<i>Analizando as caracterizações físico-química dos biodieséis</i>	62
4.3.1 <i>Glicerina livre e total</i>	62
4.3.2 <i>Ponto de Fulgor</i>	63
4.3.3 <i>Metanol e etanol.....</i>	63
4.3.4 <i>Massa específica</i>	63
4.3.5 <i>Viscosidade cinemática a 40 °C.....</i>	64
4.3.6 <i>Número de cetano.....</i>	64
4.3.7 <i>Estabilidade à oxidação</i>	65
4.3.8 <i>Índice de acidez.....</i>	66
4.3.9 <i>Aspecto</i>	66
4.4 Coeficiente de Dilatação Térmica e Algoritmo Matemático.....	66
4.4.1 Biodiesel Etílico e Metílico de Girassol	68
4.5 Aplicação do Algoritmo e sua Importância Financeira	76

5. CONCLUSÕES	79
6. REFERÊNCIAS	80

1. INTRODUÇÃO

1.1 Contexto Histórico

O consumo de energia é uma exigência fundamental para a existência humana. Uma elevada percentagem da produção mundial de energia é gerada a partir de combustíveis fósseis, mas suas reservas são finitas [1, 2].

O crescimento econômico em aceleração na maioria dos países em desenvolvimento, resultou em uma demanda cada vez maior de energia. A necessidade de mobilidade e as aspirações das pessoas por uma vida melhor impulsionam o aumento da demanda por petróleo. De acordo com a IEA (International Energy Agency) e a OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo), a demanda por petróleo tem um aumento de cerca de 1,0% ao ano e atingirá um nível de aproximadamente 105 milhões de barris por dia em 2030 [3].

A Figura 1 mostra o consumo mundial de energia e o uso de energia por região de 1980 até o presente e projetado até 2030.

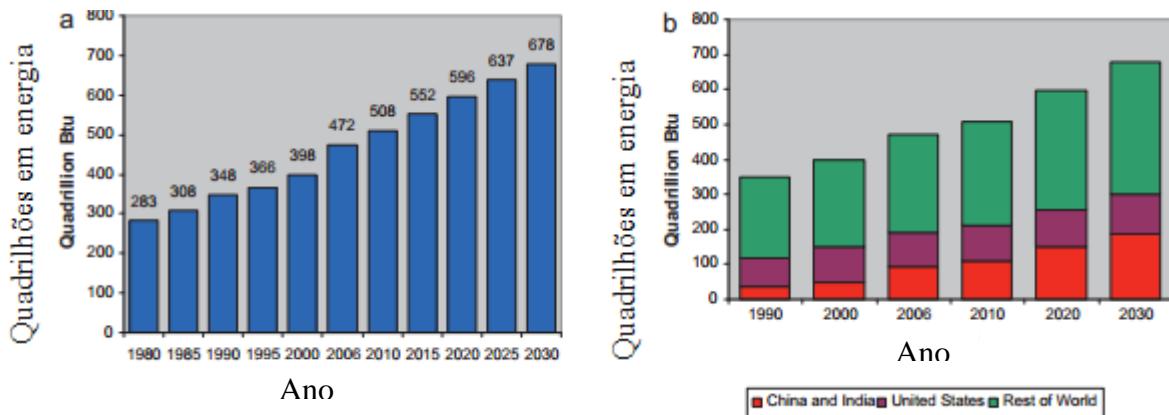


Figura 1: (a) Consumo mundial de energia. (b) Uso de energia em regiões [4].

De acordo com o relatório da Agência Internacional de Energia (IEA), o mundo vai precisar 60% a mais de energia em 2030 do que hoje, dos quais 45% serão contabilizados pela China e Índia. Se esta tendência continuar, o mundo será confrontado com uma crise de energia porque as reservas de petróleo em todo o mundo estarão esgotadas em menos de 45 anos [4].

O transporte é a atividade com o futuro mais incerto no que diz respeito a demanda de energia na União Europeia (UE). Na verdade, cerca de 67% da demanda atual de petróleo na UE é considerada necessária para atender esse setor. A União Europeia depende fortemente das importações de petróleo, o consumo de combustível está entre as suas principais preocupações [5].

O problema não reside apenas na escassez dos recursos fósseis mas também na emissão de poluentes e consequentemente a degradação ambiental [6, 7]. Os setores de transporte e energia são as principais fontes antropogênicas responsáveis por mais de 20% e 60% das emissões dos gases de efeito estufa (GEE) na EU, respectivamente. A agricultura é a terceira maior fonte antrópica, o que representa cerca de 9% das emissões de GEE, onde os gases mais importantes são o óxido nitroso (N_2O) e metano (CH_4) [8].

Em suma, o aquecimento global, crises energéticas, alta demanda de energia e disponibilidade de novas tecnologias estão entre os fatores que catalisam a busca por fontes alternativas de energia [9]. Estas preocupações foram abordadas por uma variedade de mandatos legislativos e regulamentares e incentivos econômicos em todo o mundo [10]. Neste contexto, o biodiesel se torna uma alternativa que contribui para a continuidade do fornecimento de energia sendo ainda uma fonte renovável de energia [2, 11].

1.2 Biodiesel

1.2.1 Definição

O biodiesel é uma mistura de alquilésteres de cadeia linear obtida da transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras com alcoóis de cadeia curta e esta reação tem como coproduto o glicerol [12]. É um biocombustível de fonte renovável [13]; formado, mais comumente, pela reação de transesterificação [14, 15] cuja função é reduzir significativamente a viscosidade do óleo [16, 17]. O biodiesel pode ser usado como combustível alternativo e como aditivo para o diesel de petróleo. O prefixo "bio" denota sua origem biológica e de caráter renovável [5].

1.2.2 Vantagens do Biodiesel

As principais vantagens do uso de biodiesel é que ele é biodegradável, matéria prima com disponibilidade imediata [18], renovável, pode ser usado sem modificação dos motores

já existentes é essencialmente livre de enxofres e aromáticos [13, 19] e apresenta valores mais elevados de aquecimento [20]. O biodiesel reduz as emissões de dióxido de carbono líquido em 78% quando comparado com o diesel convencional, como possui oxigênio na sua molécula, a sua queima ocorre de maneira mais limpa[21].

O biodiesel tem uma série de vantagens técnicas: (1) prolonga a vida útil do motor e reduz a necessidade de manutenção, pois o biodiesel tem melhores qualidades lubrificantes que o diesel fóssil [22], (2) é mais seguro para transporte e armazenamento por ter um alto ponto de fulgor; o que lhe confere manuseio e armazenamento mais seguros (3); e reduz as emissões de escape, exceto para o NOx [23].

Com a ampliação do mercado do biodiesel, milhares de famílias brasileiras serão beneficiadas [24], principalmente agricultores do semiárido brasileiro, com o aumento de renda proveniente do cultivo e comercialização das plantas oleaginosas utilizadas na produção do biodiesel. A produção de biodiesel já gerou cerca de 600 mil postos de trabalho no campo, de acordo com dados do Ministério do Desenvolvimento Agrário [25].

A utilização do biodiesel produzido no Brasil permite reduzir a dependência das importações de diesel, o que representa uma vantagem estratégica do ponto de vista econômico. Outra vantagem diz respeito ao fato do Brasil dispor de solo e clima adequados ao cultivo de oleaginosas, o que assegura o suprimento interno e possibilita potencial de exportação. Além disso, a indústria nacional de biodiesel possui cerca de 57 produtores e encontra-se com aproximadamente 60% da sua capacidade de produção ociosa. Isto significa que, se toda a capacidade fosse utilizada, a indústria do biodiesel poderia atender à demanda do B10, caso o mesmo se tornasse obrigatório [26].

1.2.3 Perspectivas econômicas e sociais

O biodiesel pode ser um importante produto para exportação e para a independência energética nacional, associada à geração de emprego e renda nas regiões mais carentes do Brasil [27]. O PNPB, Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel, foi criado para promover o desenvolvimento regional, especialmente através da inserção de um mercado maior representado pelos agricultores familiares na região Nordeste [24].

Acredita-se que as regiões mais carentes do Brasil poderão vir a ser grandes produtoras de biodiesel. A demanda mundial por combustíveis de origem renovável será crescente, e o Brasil tem potencial para ser um grande exportador mundial, principalmente no contexto atual de mudanças climáticas. A produção de biodiesel é estratégica para o Brasil e pode significar uma revolução no campo, gerando emprego, renda e desenvolvimento para todo o País, especialmente para o Norte e o Nordeste [27].

Estudos desenvolvidos pelos Ministério do Desenvolvimento Agrário, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Ministério da Integração Nacional e Ministério das Cidades mostram que a cada 1% de substituição de óleo diesel por biodiesel produzido com a participação da agricultura familiar podem ser gerados cerca de 45 mil empregos no campo, com uma renda média anual de aproximadamente R\$4.900,00 por emprego. Admitindo-se que para um emprego no campo são gerados três empregos na cidade, seriam criados, então, 180 mil empregos. Numa hipótese otimista de 6% de participação da agricultura familiar no mercado de biodiesel, seriam gerados mais de 1 milhão de empregos. Estes dados mostram claramente a importância de priorizar a agricultura familiar na produção de biodiesel [27].

1.2.4 Desvantagens do Biodiesel

A queima do biodiesel no motor a diesel produz uma redução significativa das emissões de material particulado (PM), CO e HC, mas na maioria dos casos também provoca um aumento das emissões de NOx (cerca de 10-23%) quando comparado ao combustível diesel [28, 29], que pode ser visto na Figura 2.

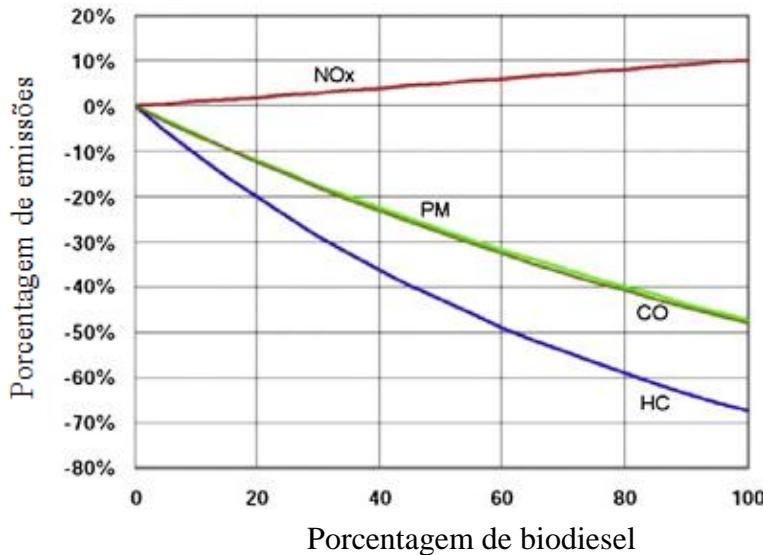


Figura 2: Impactos das emissões de biodiesel [30].

Biodiesel é mais caro que o diesel. O principal fator econômico a considerar para os custos de insumos de produção de biodiesel é a matéria-prima, que é cerca de 75-80% do custo operacional total [18], como mostra a Figura 3.

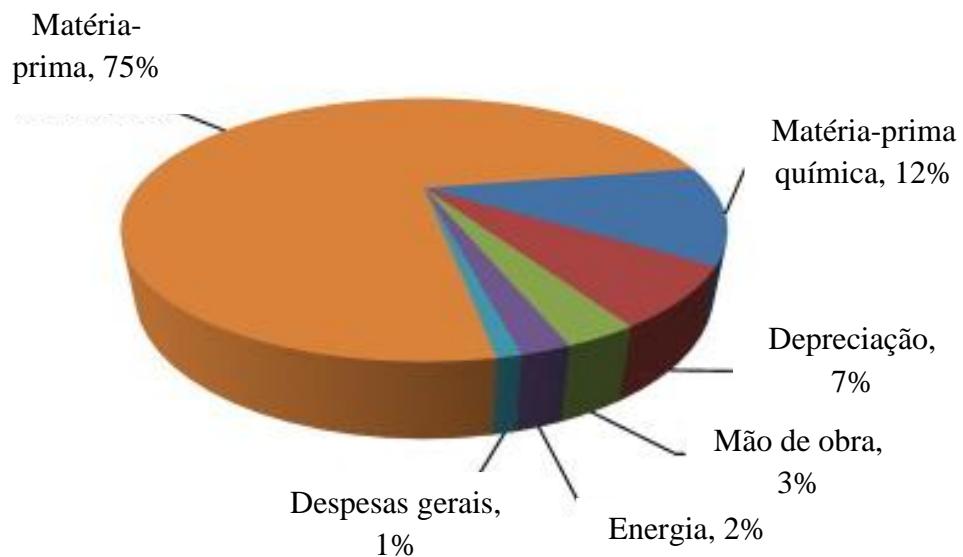


Figura 3: Representação gráfica da contribuição financeira dos parâmetros mais importantes na produção de biodiesel [9].

Biodiesel produzido a partir de óleos vegetais virgens custa muito mais que o diesel, que é uma grande desvantagem para a comercialização de biodiesel no mercado. Portanto, é necessário encontrar formas de minimizar o custo de produção de biodiesel. Neste contexto, os métodos que podem reduzir os custos das matérias-primas, bem como o consumo de energia são uma preocupação especial [31, 32]. Embora os biocombustíveis ainda sejam mais caros do que os combustíveis fósseis, a sua produção está aumentando em países ao redor do mundo. Incentivado por medidas políticas e metas de biocombustíveis para os transportes, a produção mundial está estimada em mais de 35 bilhões de litros [8].

A maior crítica, muitas vezes levantada contra os biocombustíveis, em particular contra a produção do combustível em larga escala, é que poderia desviar a produção de alimentos. O argumento básico é que os programas de cultivo de energia competem com as culturas alimentares de várias maneiras e, portanto, pode causar escassez de alimentos e aumento de preços [1].

1.2.5 Matérias-Primas

Os óleos vegetais possuem 98% de triglicerídeos e pequenas quantidades de mono e diglicerídeos. Estes contêm quantidades substanciais de oxigênio em sua estrutura. Os ácidos graxos, que compõem os triglicerídeos, variam em seu comprimento de cadeia de carbono e do número de ligações duplas. Diferentes tipos de óleos vegetais têm diferentes tipos de ácidos graxos [33]. Na Tabela 1 encontram-se os ácidos graxos presentes no óleo de girassol.

O Brasil, devido às boas condições de clima, solo e vasta extensão territorial possui uma grande diversidade de matérias primas potenciais para produção de biodiesel. A escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel depende largamente de fatores geográficos e da economia local. Dependendo da origem e da qualidade da matéria-prima; mudanças no processo de produção podem ser necessárias [34].

Tabela 1: Composição de ácidos graxos do óleo de girassol (Fonte: Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária).

Ácido graxo	Nomenclatura	g/100g
C< 14	-	< 0,4
C 14:0	Mirístico	< 0,5
C 16:0	Palmítico	3,0 -10,0
C 16:1	Palmitoléico	< 1,0
C 18:0	Esteárico	1,0 - 10,0
C 18:1	Oléico	14,0 - 35,0
C 18:2	Linoléico	55,0 - 75,0
C 18:3	Linolênico	< 0,3
C 20:0	Araquídico	< 1,5
C 20:1	Eicosenoíco	< 0,5
C 22:0	Behênico	< 1,0
C 22:1	Erúcico	< 0,5
C 24:0	Lignocérico	< 0,5
C 24:1	Tetracosenoíco	< 0,5

Vários estudos têm sido realizados com diferentes óleos, tais como os de sementes de algodão, soja, óleos resíduais de cozinha, colza, semente de girassol, dendê, óleo do farelo de arroz, pinhão manso [33, 35, 36]. Mais de 350 oleaginosas foram identificadas, as quais apenas soja, palma, girassol, cárтamo, algodão, canola e óleo de amendoim são consideradas fontes potenciais de óleos para combustíveis alternativos para motores diesel [37, 38]. Girassol e canola são de rápida expansão das culturas o que favorece a produção de biodiesel a partir destas oleaginosas [24].

Resíduos de óleos vegetais e gorduras animais já foram utilizados como matérias-primas para a produção de biodiesel além do óleo de fritura usado [39, 40]. A utilização destes tipos de matérias-primas elimina a necessidade de por fim a estes jogando-os no meio ambiente e, mais importante, contribuir para o fornecimento de biodiesel. No entanto, os grandes desafios, especialmente para o fluxo de matéria-prima de resíduos, como óleo de cozinha usado e gordura, são a infraestrutura de coleta e logística. Por exemplo, o sistema de recolhimento para o óleo de cozinha usado pode ser um obstáculo pois as fontes são geralmente dispersas e sem qualquer controle de qualidade [41].

Existem várias outras fontes de biodiesel: amêndoas, andiroba (*Carapa guianensis*), babaçu (*Orbignia sp.*), cevada, camelina (*Camelina sativa*), coco, copra, cumaru (*Dipteryx odorata*), óleo de peixe, amendoim, pinhão manso, o louro, a aveia as microalgas (*Chlorella*

vulgaris), pequi (*Caryocar sp.*), sementes de papoula, arroz, gergilim, sorgo, sementes de fumo e trigo [37].

A Figura 4 representa o potencial de produção de oleaginosas por região no Brasil.



Figura 4: Potencial de produção de oleaginosas por região [26].

Há um crescente interesse no biodiesel à base de algas para uma produção de alto rendimento e por ser não-comestíveis, e não competir por terra com a produção de alimentos [41]. Os lipídeos e ácidos graxos de microalgas variam de acordo com as condições de cultura. Óleo de algas contém ácidos graxos monoinsaturados. Os ácidos graxos foram determinados no óleo de algas nas seguintes proporções: 36% de oléico (18:1), 15% de palmítico (16:0) 11% de esteárico, (18:0) e 7,4% de linoléico (18:2). A elevada proporção de gorduras saturadas e ácidos graxos monoinsaturados nesta alga é considerada ideal do ponto de vista da qualidade dos combustíveis em que a polimerização de combustível durante a combustão seria substancialmente inferior ao que ocorreria com combustível derivado de gorduras polinsaturadas [37].

Segundo algumas estimativas, o rendimento (por acre) de óleo de algas é mais de 200 vezes o rendimento das plantas oleaginosas (óleos vegetais) com melhor desempenho. As microalgas são organismos que realizam fotossíntese. Eles podem completar todo um

ciclo de crescimento em poucos dias. Aproximadamente 46 toneladas de óleo hectare / ano podem ser produzidas a partir de algas diatomáceas. Diferentes espécies de algas produzem quantidades diferentes de óleo. Algumas algas produzem até 50% de óleo por peso [37]. Observe a comparação entre as algas e diferentes oleaginosas para produção de biodiesel na Tabela 2.

Tabela 2: Comparação das algas com outras matérias primas para biodiesel em relação ao teor de óleo [42].

Matéria prima	Conteúdo de óleo (%)	Rendimento de óleo (L/ha/ano)
Mamona	53	1413
Pinhão manso	35–40	1892
Linhaça	40–44	–
Soja	15–20	446
Girassol	25–35	952
Colza	38–46	1190
Óleo de palma	30–60	5950
Óleo de amendoim	45–55	1059
Óleo de oliva	45–70	1212
Milho	48	172
Coco	63–65	2689
Farelo de arroz	15–23	828
Gergelim	–	696
Microalgas (baixo teor de óleo)	30	58700
Microalgas (médio teor de óleo)	50	97800
Microalgas (alto teor de óleo)	70	136900

1.2.5.1 Óleo de Girassol para Biodiesel

Os principais macronutrientes orgânicos encontrados na semente de girassol são lipídios, carboidratos e proteínas. O conteúdo de lignina (20-28%), celulose (31,3%) e hemicelulose (25,2%) são mais elevados. O conteúdo de lignina de um combustível lignocelulósico é fortemente relacionado ao seu valor de aquecimento. Os valores de aquecimento elevados de lignina relatados são maiores do que os de celulose e hemicelulose.

A celulose e a hemicelulose (holocelulose) juntas têm um poder calorífico de $18,60 \text{ kJ g}^{-1}$, enquanto a lignina tem um poder calorífico variando entre $23,6\text{--}26,58 \text{ g kJ}^{-1}$ [16]. O alto teor de lignina limita a possibilidade de rápida degradação [43].

O girassol é cultivado em várias regiões do mundo, com destaque para Rússia, Hungria e Estados Unidos, sendo a Argentina, o maior produtor mundial do grão. Os principais produtos do girassol são o óleo produzido de suas sementes e a torta ou farelo resultante da extração do óleo, que é utilizada na alimentação animal [44]. No Brasil, cerca de 91% da produção de girassol é destinada ao processamento industrial resultando em cerca de 12 milhões de toneladas de farelo e 10 milhões de toneladas de óleo. [45].

Observando a Figura 5, percebe que o teor de óleo do girassol (50%) é mais que o dobro do teor de óleo da soja (20%). O girassol rende cerca de 600 quilos de óleo por hectare, contra 450 quilos, em média, obtidos com a soja [46].

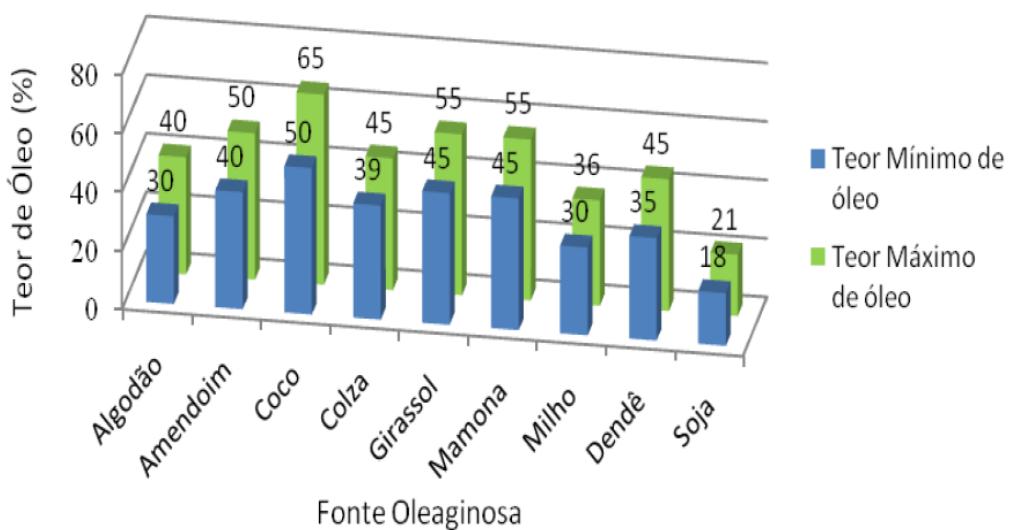


Figura 5: Teores mínimos e máximos de algumas fontes oleaginosas utilizadas para produção de biodiesel [34].

A época do plantio de girassol é de julho/agosto, já a soja é em dezembro, o que poderia resultar em rotação de cultura, melhorando o solo e obtendo diversidade de oleaginosa.

O girassol é uma planta que não exige muitos cuidados, tem pouco custo, é tolerante às variações climáticas tendo baixa exigência hídrica, e tolerante também às variações de solo [47]. Outro ponto a favor do uso dessa oleaginosa é o fato de a planta diminuir a incidência de pragas, doenças e ervas daninhas e poder ser incorporada ao solo como adubo [46].

No Brasil, a região sul era a maior produtora de girassol, hoje a líder de produção é a região centro-oeste, principalmente o Mato Grosso, que é responsável por 67% da produção nacional de girassol. Segundo os números da Companhia Nacional de Abastecimento (Conab) a produção mato-grossense atingiu 75 milhões de toneladas na safra 2011/12, que corresponde a 53% de aumento em relação a safra anterior, quando a colheita chegou a 49 milhões de toneladas [48].

Tratores e caminhões da Ataliba Leonel, uma fazenda de produção de sementes da Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo, estão usando 100% de biodiesel de girassol em seus motores. Os resultados são, até agora, muito bons. As máquinas apresentam um rendimento 10% maior por litro consumido em relação ao diesel convencional e não há sinais de desgaste além do normal nos equipamentos, afirmam os responsáveis [49].

1.2.6 Catalisadores

A reação de transesterificação de óleos ou gorduras é realizada na presença de catalisadores ácidos, básicos, enzimáticos, resinas de troca iônica, lipases ou fluidos supercríticos [50]. Os catalisadores mais empregados são os catalisadores homogêneos alcalinos, que são mais eficientes, promovendo altos rendimentos.

Os catalisadores mais usados são KOH (hidróxido de potássio) e NaOH (hidróxido de sódio). O catalisador NaOH, é mais barato e mais fácil de obter, embora a reação catalisada por KOH seja mais rápida [51]. Este processo é muito sensível à pureza dos reagentes, ou seja, a presença de ácidos graxos livres e água pode levar à formação de sabões [52]. Problemas operacionais no processo de produção convencional geralmente estão ligados ao catalisador (por exemplo, hidróxido de sódio e potássio), porque eles são perigosos, cáusticos e higroscópicos [21].

Alcóxidos de metais alcalinos (como CH_3ONa para a metanolise) são os catalisadores mais ativos, pois eles dão rendimentos muito elevados ($> 98\%$) em menor tempo de reação, mesmo que sejam aplicados em baixas concentrações molares (0,5% mol), no entanto, são mais sensíveis à presença de água [53]. Hidróxidos de metal alcalino (KOH e NaOH) são mais baratos que alcóxidos metálicos, mas menos ativo. No entanto, eles são uma boa alternativa, simplesmente através do aumento da concentração de catalisador para 1 ou 2% mol. Transesterificação catalisada por base é muito mais rápida do que transesterificação catalisada por ácido e é o método mais utilizado comercialmente. Colocando que, juntamente com o fato de que os catalisadores alcalinos são menos corrosivos que os ácidos, processos industriais geralmente favorecem catalisadores básicos, como alcóxidos de metais alcalinos e hidróxidos, bem como carbonato de sódio ou de potássio [21].

Lipases são enzimas que atuam sobre lipídeos, catalizando alguma reação química que estas moléculas possam sofrer e possuem vantagens sobre os catalisadores ácidos e alcalinos, mas seu custo é um fator limitante para sua utilização na produção em larga escala do biodiesel [37].

Catalisador ácido é normalmente utilizado para a esterificação de ácidos graxos livres [54]. Normalmente, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) é usado como catalisador em reações homogêneas, as quais, embora eficazes, levam a sérios problemas de contaminação em decorrência da corrosão, que se traduzem em maiores custos de produção. No entanto, outros pesquisadores relatam que o rendimento do produto é baixo quando o ácido sulfúrico é usado como catalisador [55].

Atualmente, a indústria do biodiesel é dominada pela aplicação de catalisadores homogêneos, devido à sua utilização simples e menor tempo necessário para a conversão de óleos para seus ésteres correspondentes. No entanto, uma das maiores desvantagens dos catalisadores homogêneos é que não podem ser reutilizados ou reciclados, porque eles são consumidos na reação e a separação dos catalisadores exige mais equipamentos, o que poderia resultar em maiores custos de produção. Além disso, o processo não é ecologicamente correto, pois uma grande quantidade de esgoto seria produzido na etapa de separação. Com base nas premissas acima, o uso de catalisadores sólidos como MgO , ZnO , CeO_2 e La_2O_3 parecem ser uma solução adequada para superar os problemas associados com

catalisadores homogêneos. No entanto, um dos principais problemas associados com catalisadores heterogêneos é a formação de três fases com álcool e óleo, o que leva a limitações de difusão, assim, reduz a taxa da reação. Catalisadores heterogêneos como zeólitas hierárquica, são usados para superar as desvantagens dos catalisadores homogêneos utilizados nas plantas industriais [53].

São exemplos de catalisadores heterogêneos: guanidinas hidrogenizadas em polímeros orgânicos, sais metálicos de aminoácidos, as resinas básicas, metal alcalino, zeólitas, o acetato de cálcio e acetato de bário, Na/NaOH/ γ -Al₂O₃, lipases imobilizadas, óxido de estanho, MnO, TiO, Li / CaO e aluminato de zinco foram estudados por diferentes grupos de pesquisa [57, 58].

Além disso, a recuperação do catalisador homogêneo utilizado no processo industrial é um procedimento complexo e caro. O uso de um catalisador sólido vai lidar com sucesso com as questões econômicas e ambientais do processo homogêneo. Em particular, isso resultaria em algumas melhorias importantes da produção de biodiesel, tais como a reutilização do catalisador, a facilidade de separação dos produtos de reação e catalisador por filtração, separação e fácil purificação do biodiesel e as fases de glicerol, diminuindo significativamente a quantidade de água necessária para lavar os produtos da reação [32, 59].

Entretanto, catalisadores homogêneos são mais econômicos porque o processo é realizado a uma baixa temperatura (40-60 °C), menor tempo (30-90 min) e a pressão atmosférica. Além disso, a taxa de conversão é elevada, sem passos intermédios [60].

Na Tabela 3 está resumido as principais vantagens e desvantagens do uso de catalisadores básicos homogêneos.

Tabela 3: Vantagens e desvantagens dos catalisadores básicos homogêneos [60].

Vantagens	Desvantagens
Baixo custo	Exigência de baixo FFA
Cinética favorável	Condições anidras
Atividade catalítica elevada, taxa de reação muito rápida, 4.000 vezes mais rápida do que catalisadores ácidos	Saponificação (se FFA > 2%)
Condição de reação leve e menos energia	Águas residuais da purificação

1.2.7 Álcool

Entre os alcoóis que podem ser usados na reação de transesterificação estão o metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. O metanol e o etanol são utilizados com mais frequência. Etanol é um álcool de preferência no processo de transesterificação em comparação com o metanol, porque ele é derivado de produtos agrícolas, é renovável e biologicamente menos tóxico no ambiente. Contudo o metanol é preferível por causa de seu baixo custo e suas vantagens físicas e químicas (álcool de cadeia curta e polar) [37].

O álcool mais frequentemente utilizado neste processo, apesar da toxicidade, é o metanol pois seu preço é historicamente menor do que a de outros alcoóis. No entanto, o crescimento da produção e de consumo de etanol conduziu o etanol a preços mais baixos do que o metanol em alguns países, como Brasil [61].

As vantagens da produção de biodiesel utilizando-se o metanol incluem: a separação da fase éster (biodiesel) da glicerina acontece de forma instantânea; a recuperação do álcool é completa, podendo ser retornado ao processo; a síntese é mais atrativa sob o ponto de vista industrial, por ser mais rápida e econômica do que as demais [62].

Por outro lado, a rota etílica é reconhecida como a mais ecologicamente correta, pois o etanol é uma fonte renovável [42]. A produção de éster etílico é um pouco mais complexa,

exigindo maior número de etapas e de uso de centrífugas específicas e otimizadas para uma boa separação da glicerina dos ésteres. Quanto mais álcool adicionado ao óleo, mais rápida é a conversão em éster, no entanto um excesso pode estabilizar a emulsão dificultando a separação do glicerol [62].

1.3 Tecnologias aplicadas na produção de biodiesel

Existem diferentes métodos de produção de biodiesel e aplicação, tais como o uso direto, mistura, microemulsões, craqueamento térmico (pirólise) do óleo vegetal e transesterificação. Algumas metodologias propostas no passado tais como a pirólise e a quebra de óleos e gorduras, podem produzir compostos que são menores que os de triglicérides de origem (TG) e, portanto, adequado para ser utilizado como combustível. No entanto, a pirólise não é muito seletiva e uma ampla gama de compostos é geralmente obtida. Dependendo da fonte de TG e o método pirolítico empregado, alcanos, alcenos, aromáticos, ésteres, CO₂, CO, água e H₂ são produzidos em proporções variadas. Remoção de oxigênio a partir de moléculas de substrato é outra desvantagem dos métodos de produção pirolítico. Craqueamento catalítico tem sido utilizada em um esforço para controlar os tipos de produtos gerados pelo TG, usando uma grande variedade de catalisadores, incluindo: SiO₂/Al₂O₃, NiMo/g-Al₂O₃, NiSiO₂, Al₂O₃, o MgO, compostos de zeólitas [21].

Pirólise e craqueamento catalítico de óleos e gorduras resultam na produção de alcanos, alcenos, alcadienos, cicloalcanos, alquilbenzenos, ácidos carboxílicos, compostos aromáticos e pequenas quantidades de produtos gasosos. Trata-se de aquecimento na ausência de ar ou oxigênio e clivagem de ligações químicas para produzir moléculas pequenas [37].

Metanol supercrítico é outro jeito de produzir biodiesel através da reação de transesterificação em alta temperatura e pressão (por exemplo, 350 °C, 43 MPa), sem qualquer catalisador. A reação requer uma razão molar metanol:óleo muito elevada (42:1), mas é concluída em menos de 4 min [41].

O processo de fluido supercrítico proporciona vantagens, tais como solubilidade em fase melhor, supera as limitações de transferência de massa, a taxa de reação elevada, fácil separação e purificação dos produtos sintetizados. O processo pode ser realizado mesmo na

presença de umidade e FFA. No entanto, sua aplicação na produção em larga escala é limitada pelo alto custo envolvido devido alta temperatura e pressão, e envolvendo um álcool de alta razão molar com o óleo [63].

O método mais comum de produção de biodiesel é a transesterificação (alcoólise) de óleo (triglicerídeos) com metanol na presença de um catalisador que dá biodiesel (ésteres metílicos de ácidos graxos, FAME) e glicerol (subproduto). A seleção do catalisador depende da quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo. A reação estequiométrica requer 1 mol de triglicerídeos e 3 mol de álcool. No entanto, o excesso de álcool é usado para impulsionar a reação reversível, a fim de aumentar o rendimento de ésteres de alquila [21]. A conversão do óleo de cozinha usado em ésteres metílicos, através do processo de transesterificação reduz o peso molecular para aproximadamente, um terço, reduz a viscosidade a cerca de um sétimo, reduz ligeiramente o ponto de inflamação e aumenta a volatilidade, e o ponto de fluidez se reduz consideravelmente [37, 64]. Abaixo, na figura 6, está representado o mecanismo da reação de transesterificação.

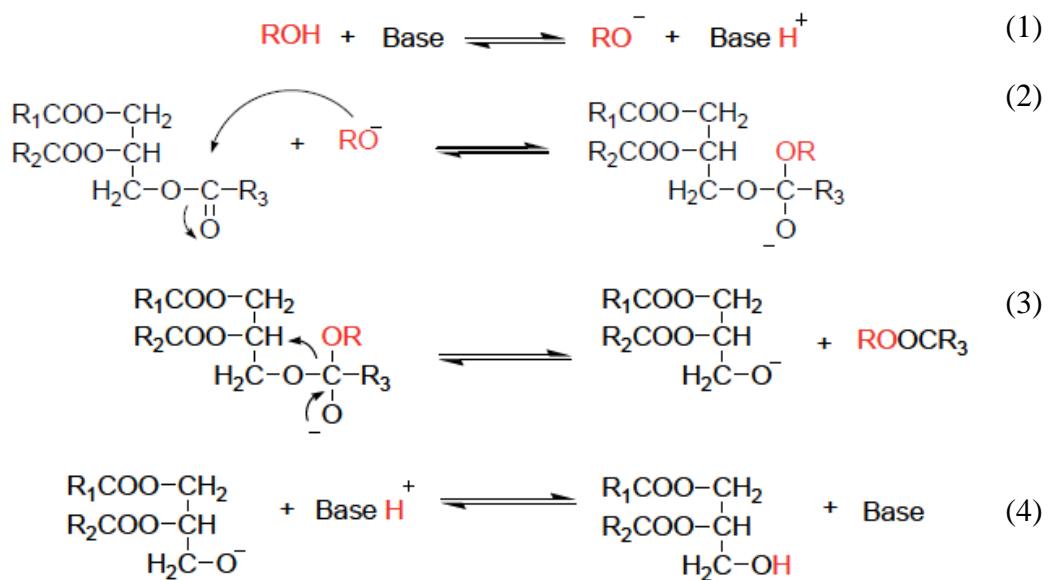


Figura 6: Mecanismo da reação de transesterificação [65].

O primeiro passo é a reação da base com álcool, produzindo o catalisador protonado e um alcóxido (Reação 1). O ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo gera um complexo intermediário tetraédrico a partir do qual um ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico são formados (Reação 2 e 3). Posteriormente, o catalisador é

desprotonado, formando o diglicerídeo, regenerando a espécie ativa (Reação 4) que, então, reagirá com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Dessa forma, diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol [66].

A legislação enxerga como biodiesel os produtos dos métodos descritos acima, mas somente os ésteres de alquila que estão normatizados.

Na tabela abaixo, encontra-se uma comparação entre diferentes tecnologias de produção de biodiesel.

Tabela 4: Comparação das principais tecnologias de produção de biodiesel [42].

Tecnologias	Vantagens	Desvantagens
Diluição (misturas ou micro-emulsão)	Processo simples	Alta viscosidade Volatilidade ruim Estabilidade ruim
Pirólise	Processo Simples Não poluente	Alta temperatura é necessária Equipamento é caro Baixa pureza
Transesterificação	Propriedades do biodiesel são mais próximas do diesel Alta eficiência de conversão Baixo custo É apropriado para produção industrial	São necessários baixos conteúdos de ácido graxo livre e de água (para catalisador básico) Poluentes serão produzidos, porque os produtos devem ser neutralizados e lavados Acompanhado por reações colaterais Difícil separação dos produtos da reação
Metanol supercrítico	Não usa catalisador Pequeno tempo de reação Alta conversão Boa adaptação	Altas temperatura e pressão são necessárias O custo dos equipamentos é alto Alto consumo de energia

1.4 Parâmetros para avaliar a qualidade do Biodiesel

Como o biodiesel está ganhando o seu reconhecimento como um combustível alternativo, padrões e conformidade regulamentar são obrigatórios para a sua comercialização e introdução no mercado. Existem dois padrões principais de biodiesel que são mais referidos, nomeadamente, as especificações padrão americano para o combustível de Biodiesel (B100), Banco de Mistura para combustíveis destilados, ASTM D6751 e do padrão europeu de Biodiesel, EN 14214. A maioria dos parâmetros especificados em ambos os padrões são iguais ou muito próximos. As principais diferenças entre estes padrões são as suas aplicações previstas e os métodos de ensaio preferenciais publicados pelo Comitê Europeu de Normalização (CEN) e American Society for Testing and Materials, respectivamente. A EN 14214 define as especificações e métodos de ensaio para o biodiesel a ser usado como combustível para motores diesel, em conformação com o European Automotive Diesel Standard (EN 590), enquanto os EUA ASTM D6751 especifica os padrões para o biodiesel (100%) para uso como um componente de mistura com combustível para motores diesel [54, 67].

No Brasil, as resoluções da ANP nº 7, de 9/2/2011 e Nº 14, DE 11/5/2012 implementam a política nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis, com ênfase na garantia do suprimento de derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e biocombustíveis, em todo o território nacional. Cabe à ANP proteger os interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta de produtos, bem como especificar a qualidade dos derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e dos biocombustíveis.

Nas Tabelas 5 e 6 são apresentadas as metodologias de análise e as especificações para o biodiesel de acordo de com as normas brasileira (ANP), europeia e americana.

Tabela 5: Comparativo entre as especificações do biodiesel [62].

Propriedades	Unidades	Limites		
		ANP 07/2008	EN 14214	ASTM D6751
Aspecto	---	Límpido e sem impurezas	---	---
Massa específica	kg/m ³	850-900 (20°C)	860-900 (15°C)	---
Viscosidade cinemática (40°C)	mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, máx.	mg/kg	---	---	200
Ponto de fulgor, min.	°C	100	101	130
Distilação, 90% vol. recuperado, máx.	°C	---	---	360
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,050 (100% da amostra)	0,3 (10% Resíduo da destilação)	0,05 (100% da amostra)
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	0,02	0,020
Teor de enxofre, máx.	mg/kg	50	10	15
Corrosão na lama de cobre, 3 h a 50°C, máx.	Classificação	1	1	3
Número de cetano	---	Anotar	51 (min.)	47 (min.)
Filtrabilidade a frio	°C	19	Por região	---
Ponto de fluidez	°C	---	Por região	---
Ponto de nuvem	°C	---	---	Anotar
Sódio e potássio, máx.	mg/kg	5	5	5
Cálcio e magnésio, máx.	mg/kg	5	5	---
Teor de fósforo, máx.	mg/kg	10	4.0	10
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	24	---

Continuação da Tabela 5:

Conteúdo de éster , min.	% massa	96,5%	96,5%	---
Acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,020
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,240
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,80 (máx.)	---
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,20 (máx.)	---
Triglicerídeos	%massa	Anotar	0,20 (máx.)	---
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	0,20
Índice de iodo	g I ₂ /100 g	Anotar	120 (max.)	---
Estabilidade oxidativa em 110 °C, min.	H	6	6	3
Conteúdo de água, máx.	mg/kg	500	500	---
Ácido linoleico	% massa	---	12 (máx.)	---
Ésters metílico	% massa	---	1 (máx.)	---
Poliinsaturado (com mais de quatro duplas ligações)				

Tabela 6: Métodos analíticos para o biodiesel [62].

Propriedades	Método				
	ANP 07/2008			EN 14214	ASTM D6751
	ABNT NBR	ASTM D	EN/ISSO	---	---
Aspecto	---	---	---	---	---
Massa específica	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185	EN ISO 3675 EN ISO 12185	---
viscosidade cinemática (40°C)	10441	445	EN ISO 3104	EN ISO 3104	D445
Água e sedimentos	---	---	---	---	D2709
Ponto de fulgor	14598	93	EN ISO 3679	EN ISO 2719 EN ISO 3679	D93
Destilados, 90% vol. Recuperado	---	---	---	---	D1160
Resíduo de carbono	---	4530	---	EN ISO 10370	D4530
Cinzas sulfatadas	6294	874	EN ISO 3987	EN ISO 3987	D874
Conteúdo de enxofre	---	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884	EN ISO 20846 EN ISO 20884	D5453
Corrosão na lama de cobre, 3h a 50°C	14359	130	EN ISO 2160	EN ISO 2160	D130
Número de cetano	---	613 6890	EN ISO 5165	EN ISO 5165	D613
Filtrabilidade a frio	14747	6371	EN 116	---	D7501

Continuação da Tabela 6:

Ponto de fluidez	---	---	---	---	---
Ponto de nuvem	---	---	---	---	D2500
Sódio e potássio	15553	---	EN 14108	EN 14108	EN
	15554	---	EN 14109	EN 14109	14538
	15555	---	EN 14538	EN 14538	
	15556	---			
Cálcio e magnésio	15553	---	EN 14538	EN 14538	---
	15556	---			
Teor de fósforo	15553	4951	EN 14107	EN 14107	D4951
Contaminação total	---	---	EN 12662	EN 12662	---
Teor de Ester	15342	---	EN 14103	EN 14103	---
Acidez	14448	664	EN 14104	EN 14104	D664
Glicerina livre	15341	6584	EN 14105	EN 14105	D6584
			EN 14106	EN 14106	
Glicerina total	15344	6584	EN 14105	EN 14105	D6584
Monoglicerídeos	15342	6584	EN 14105	EN 14105	---
	15344	---			
Diglicerídeos	15342	6584	EN 14105	EN 14105	---
	15344	---			
Triglicerídeos	15342	6584	EN 14105	EN 14105	---
Metanol ou Etanol	15343	---	EN 14110	EN 14110	EN
					14110
Índice de iodo	---	---	EN 14111	EN 14111	---
Estabilidade oxidativa 110 °C	---	---	EN 14112	EN 15751	EN
				EN 14112	15751
Conteúdo de água	---	6304	EN ISO 12937	EN ISO 12937	---
Ácido linoleico	---	---	---	EN 14103	---

Biodiesel são caracterizados pela sua viscosidade, massa específica, número de cetano, faixa de destilação, ponto de fulgor, teor de cinzas, teor de enxofre, do resíduo de carbono, índice de acidez, corrosão do cobre, dentre outros. Determinadas normas identificam os parâmetros que o biodiesel puro (B100) deve atender antes de ser usado como combustível puro ou ser misturado ao diesel derivado do petróleo [37].

As especificações do B100, a ser misturado com o diesel mineral, são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução nº 07 de 2008 (RANP 07/08) que substituiu a Resolução nº 42 de 2004, tornando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro mais restritivo. A mistura óleo diesel/biodiesel tem sua especificação estabelecida pela resolução ANP 15/2006.

Na Tabela 7 é possível analisar o efeito da qualidade do biodiesel no desempenho do motor.

1.5 Planejamento Experimental Estatístico

Em processos industriais há vários fatores ou variáveis que afetam a qualidade do produto final. A tarefa da otimização de um determinado processo pode ser prolongada e dispendiosa se uma ferramenta adequada não for utilizada. O planejamento experimental estatístico vem sendo considerado uma ferramenta eficaz e imprescindível para o desenvolvimento de processos, principalmente quando um grande número de variáveis está envolvido. Tal ferramenta é um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas, cuja aplicação permite selecionar a combinação de níveis das variáveis independentes na obtenção da melhor resposta para uma dada situação, ou seja, otimizar a resposta de um determinado processo [68].

A Quimiometria pode ser definida como a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e de lógica formal para o tratamento de dados químicos. Conforme o objetivo do estudo, a Quimiometria pode ser caracterizada em algumas áreas de aplicação como: processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e classificação de dados, calibração multivariada e métodos de inteligência artificial [69].

Tabela 7: Qualidade do biodiesel e desempenho do motor [42].

Parâmetro	O que expressa	Efeito
Viscosidade cinemática	Resistência ao fluxo sob gravidade	Funcionamento adequado dos sistemas de injeção.
Água e sedimentos	Excesso de água	Crescimento microbiano e formação de sabão.
Ponto de fulgor	Temperatura de inflamação da amostra	Segurança no manuseio e indicação de excesso de álcool.
Resíduo de carbono	Resíduo de carbono após combustão do motor	Entupimento dos injetores por resíduos sólidos.
Cinzas	Teor de cinzas minerais	Danos ao motor.
Enxofre total	Contaminação por material proteico e/ou resíduo de catalisador ou material de neutralização do biodiesel	Emissões de SO ₂
Na, K, Ca, Mg, P	Resíduos de catalisador, de fosfolipídios e metais de óleos usados	Danos ao motor, entupimento de injetores.
Acidez	Medida da presença de ácido graxos livres, sintoma de presença de água	Corrosão
Glicerina livre	Separação incompleta da glicerina após transesterificação	Depósitos de carbono no motor
Glicerina total	Soma da glicerina livre e da glicerina ligada, esterificação incompleta	Depósitos de carbono no motor
Mono, di e triacilglicerídeos	Transesterificação incompleta	Depósito de carbono no motor e formação de sabão.
Estabilidade à oxidação	Degradação ao longo do tempo	Aumento de acidez e corrosão.

Métodos multivariados, aqueles utilizados quando se tem duas ou mais variáveis (fatores) envolvidas, transformam dados em informação. A principal vantagem de utilizar métodos multivariados está na redução do número de ensaios realizados com planejamentos experimentais e ainda obter resultados mais confiáveis do que aqueles provenientes de métodos univariados, aqueles utilizados quando se tem apenas uma variável. Análise Fatorial é um método multivariado que tem como objetivo examinar a interdependência entre variáveis e a sua principal característica é a capacidade de redução de dados [70].

Juntamente com a seleção de variáveis a serem estudadas e que provavelmente interferem no sistema, é preciso avaliar a metodologia experimental (tempo, custo...). As variáveis que não forem selecionadas devem ter seus valores fixados durante todo o experimento.

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis, é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). A atribuição desses sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de planejamento. Os efeitos obtidos em cada um dos experimentos avaliados são, posteriormente, utilizados para gerar informações a respeito das tendências de cada fator estudado. Os efeitos são avaliados de acordo com a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível mais alto (+).

A abordagem experimental consiste em variar todas as variáveis ao mesmo tempo. A razão para isso é que variáveis podem se influenciar mutuamente e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra. Este comportamento é chamado de interação entre variáveis que consiste em um fenômeno frequente, sendo que raramente observam-se situações em que duas variáveis atuam de forma independente [71].

O efeito de um fator é definido como a mudança na resposta causada pela variação de nível ou níveis do fator. Para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e registrar o resultado dessa variação. Isso implica na realização de ensaios em, pelo menos, dois níveis. Alterações nos níveis das variáveis de processo podem afetar o resultado experimental através de seus efeitos principais (efeitos individuais) e de interação com outras variáveis de processo, mas seus níveis podem ser variados de forma independente uns dos outros durante o modelamento, como acontece nos planejamentos fatoriais [71].

O planejamento experimental estatístico pode ser realizado pelo software *Statistica 7.0* e, dentre as várias análises feitas por este programa computacional, os resultados podem ser fornecidos em forma de gráficos, tais como: os gráficos de Pareto e de superfícies de resposta. O gráfico de Pareto apresenta o efeito real das variáveis independentes sobre a variável dependente. Os valores dos efeitos estimados apresentados neste gráfico possibilitam verificar se as variáveis independentes são estatisticamente significativas [71].

O Delineamento de Experimentos são testes conduzidos de forma planejada, sendo os fatores alterados de modo a avaliar seu impacto sobre a resposta. A metodologia de superfície de resposta é essencialmente um conjunto de técnicas estatísticas usadas em pesquisas, com a finalidade de determinar as melhores condições e dar maior conhecimento sobre a natureza de certos fenômenos. O gráfico de superfície de resposta fornece uma visualização tridimensional da variação de duas variáveis independentes em relação à variável dependente.

Com o uso das metodologias citadas é possível aperfeiçoar as condições de processo, maximizando rendimentos, produtividade e viabilidade comercial, minimizando custos, ou mesmo conduzindo o processo à obtenção de um produto com as especificações desejadas, melhorando os resultados obtidos.

1.6 Coeficiente de dilatação térmica e Algoritmo matemático

Cada material reage diferentemente a uma variação de temperatura. Alguns materiais apresentam uma grande variação nas suas dimensões com o aumento da temperatura, enquanto outros praticamente não mudam suas dimensões, tal fato é explicado pelo coeficiente de expansão volumétrica [72]. Esse coeficiente é uma propriedade física fundamental que pode ser de importância considerável em aplicações relacionadas com a estrutura mecânica [73].

O coeficiente de expansão térmica (β) também chamado de coeficiente de expansão volumétrica ou expansividade volumétrica indica a variação de volume (V) provocada pela variação da temperatura (T) enquanto a pressão (P) permanece constante:

$$\beta = \left(\frac{1}{V} \right) \times \frac{\partial V}{\partial T} \quad (5)$$

A massa específica do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura das suas moléculas, devido ao fato que quanto maior a interação intermolecular, mais próximas as moléculas estarão. Então quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do éster, maior será a massa específica, porém, o valor diminui com o aumento das duplas ligações. Consequentemente, esses materiais com maior massa específica apresentarão o coeficiente de expansão térmica menor [71].

Faz-se necessário ter o conhecimento de um algoritmo matemático para a correção da massa específica devido a inserção do biodiesel na matriz energética do Brasil. A comercialização brasileira de biocombustíveis é feita utilizando volumes de referência à 20,0 °C, como as operações de descarga ocorrem em temperatura ambiente é necessário ter o conhecimento das variações do volume de acordo com a temperatura [73].

Cabe ressaltar que é de extrema importância a determinação do coeficiente de dilatação e do algoritmo matemático para correção da massa específica para cada tipo de biocombustível, visto que a variação da composição altera estes valores.

2. OBJETIVOS

O presente projeto teve como principais objetivos:

- Caracterização físico-química do óleo de girassol.

- Triagem das variáveis envolvidas no processo de transesterificação.

- Otimização da reação de transesterificação alcalina com óleo de girassol aplicando o método de superfície de resposta.

- Caracterização físico-química do biodiesel metílico e etílico de girassol nas condições otimizadas.

- Determinar os coeficientes de expansão térmica dos biodiesels metílico e etílico de girassol.

- Prever o melhor modelo (algoritmo matemático) para correção de massa específica para os biodiesels de girassol metílico e etílico.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e Materiais

Foi utilizado óleo de girassol refinado de uso doméstico, álcool etílico absoluto P.A. (Dinâmica, 99,8%), álcool metílico P.A (Dinâmica, >99%), hidróxido de sódio P.A. (Vetec, 99%) e hidróxido de potássio P.A. (Vetec, 85%) para a reação de transesterificação alcalina.

3.2 Otimização

Visando determinar as condições experimentais, assim como seus efeitos simultâneos, que influenciam o rendimento da reação de transesterificação, realizou-se uma triagem entre as variáveis: tempo de reação, velocidade de rotação, razão molar (álcool:óleo), tipo de catalisador, concentração do catalisador e temperatura, através do planejamento fatorial fracionário 2^{6-2} resultando em 16 experimentos codificados em -1 (nível baixo) e +1 (nível alto). Após identificar as variáveis mais significativas um planejamento composto central (CCD) foi usado para determinar os valores críticos para essas variáveis, otimizando o experimento. Os modelos foram construídos usando o programa Statistica 7.0.

3.2.1 Transesterificação via rota metílica da condição otimizada

Para se obter o biodiesel metílico de girassol foi utilizado 19,20 gramas de álcool metílico, 0,36 gramas de KOH e 87,74 gramas de óleo, razão molar álcool:óleo 6:1.

Misturou-se 19,20 g de álcool metílico com 0,36 g de KOH em agitação constante até a homogeneização completa formando o metóxido de potássio. Com o metóxido de potássio formado, acrescentou-se 87,74 g de óleo, em agitação constante, sobre uma placa de agitação magnética. Essa mistura ficou por 60 minutos sendo agitada em 189 rpm, em temperatura de aproximadamente 46 °C para ocorrer a reação de transesterificação.

Ao término da reação, foi transferida a mistura para um funil de decantação, com a finalidade de separar as fases. Após 30 minutos em repouso, observaram-se nitidamente duas fases, uma clara e menos densa, rica em ésteres metílicos e a outra mais escura e mais densa, rica em glicerina.

Depois de 24 horas de decantação, a glicerina foi recolhida, ficando apenas o biodiesel. O biodiesel foi submetido a um processo de lavagem com HCl 0,1 mol L^{-1} . Em seguida, os ésteres metílicos foram lavados com água destilada.

Por fim o biodiesel puro foi obtido separando água por decantação, e os traços de umidade e de álcool foram eliminados através de aquecimento em um rota-evaporador à 100 $^{\circ}\text{C}$, durante 80 minutos. A partir disso, foram feitas as caracterizações físico-químicas do biodiesel.

3.2.2 Transesterificação via rota etílica da condição otimizada

Para se obter o biodiesel etílico de girassol foi utilizado 27,6 gramas de álcool etílico, 0,16 gramas de KOH e 87,74 g de óleo, razão molar álcool:óleo 6:1.

Misturou-se 27,6 gramas de álcool etílico com 0,16 gramas de KOH em agitação constante até a homogeneização completa formando o etóxido de potássio. Com o etóxido de potássio formado, acrescentou-se 87,74 g de óleo, em agitação constante, sobre uma placa de agitação magnética. Essa mistura ficou por 35 minutos sendo agitada, em temperatura de aproximadamente 35 $^{\circ}\text{C}$ para ocorrer a reação de transesterificação.

Ao término da reação, a mistura foi adicionada a um rota-evaporador por 30 minutos. Transferimos a mistura para um funil de decantação, com a finalidade de separar as fases. Após 30 minutos em repouso, observaram-se nitidamente duas fases, uma clara e menos densa, rica em ésteres etílicos e a outra mais escura e mais densa, rica em glicerina.

Depois de 24 horas de decantação, a glicerina foi recolhida, ficando apenas o biodiesel. O biodiesel foi submetido a um processo de lavagem com HCl 0,1 mol L^{-1} . Em seguida, os ésteres etílicos foram lavados com água destilada.

Por fim o biodiesel puro foi obtido separando água por decantação, e os traços de umidade e de álcool foram eliminados através de aquecimento em um rota-evaporador à 100 $^{\circ}\text{C}$, durante 80 minutos. A partir disso, foram feitas as caracterizações físico-químicas do biodiesel.

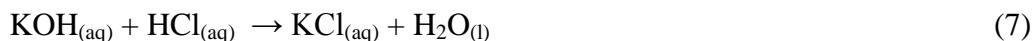
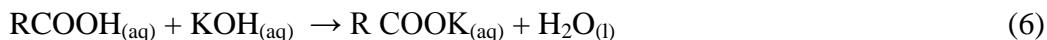
3.3 Caracterização Físico-Química para o Óleo de girassol e seus biodiseis metílico e etílico.

Os óleos foram analisados de acordo com normas da AOCS (American Oil Chemists Society) [74]. As análises dos biodiesel foram realizadas de acordo com normas da American Society of Testing and Materials (ASTM). As análises físico-químicas realizadas foram: índice de acidez, índice de saponificação, massa específica, viscosidade cinemática a 40 °C, ponto de fulgor, estabilidade à oxidação, glicerina livre e glicerina total.

3.3.1 Índice de Saponificação

O índice de saponificação consiste em definir a massa (mg) de álcali necessária para neutralizar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama de amostra [34]. O índice de saponificação do óleo de girassol e dos biodiesel metílicos e etílicos foi determinado com base no método da ASTM D5558.

Na determinação do índice de saponificação, pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 20,00 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4% (m/v). em seguida, adaptou-se o erlenmeyer a um condensador de refluxo e aqueceu-se até ebulição branda, durante 30 minutos. Logo após adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e em seguida titulou-se a quente com ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹ até o desaparecimento da cor rósea. As reações ocorridas estão representadas abaixo:



O cálculo para determinação do índice de saponificação foi baseado na equação 8:

$$IS = \frac{V \times f \times m}{P} \quad (8)$$

IS: índice de saponificação

V: é a diferença entre o volume (mL) do ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹ gastos na titulação da amostra e do branco.

f: é o fator de correção do ácido clorídrico

P: é a massa em miligramas da amostra

m = massa referente à solução de KOH 0,5 mol L⁻¹ (m = 28)

3.3.2 Índice de Acidez

O índice de acidez é a massa de hidróxido de potássio (em miligramas) consumida na neutralização dos ácidos livres presentes em um grama de amostra de óleo [34]. O índice de acidez do óleo de girassol e dos biodieselos metílicos e etílicos foi determinado com base no método da ASTM D664.

Em um erlenmeyer de 125,00 mL de capacidade dissolveu-se aproximadamente 2 g de amostra com 25,00 mL de solução neutra de éter etílico-álcool etílico (2:1) em volume. Após adição de 2 gotas de fenolftaleína, titulou-se a amostra com solução padrão de hidróxido de potássio 0,1 N até coloração rósea persistente. Um ensaio em branco foi conduzido paralelamente.

A determinação do índice de acidez é calculada em função do volume de solução básica gasta na titulação. Os resultados numéricos obtidos foram determinados utilizando-se a fórmula descrita na equação 9.

$$I.A = [N \times V \times E \times f] / m \quad (9)$$

I.A: índice de acidez em mg KOH / g óleo

N: normalidade da solução titulante

V: volume gasto da solução titulante

E: equivalente-grama da base

f: fator de correção da solução titulante

m: massa da amostra em gramas

3.3.3 Massa específica

A massa específica do óleo de girassol e dos biodieselos metílicos e etílicos deste óleo foi determinada com base no método da ASTM D4052.

Ajustaram-se os parâmetros de trabalho (temperatura do teste, unidade de medida, etc.) de acordo com as instruções do fabricante. Inseriu-se um volume de amostra na célula do analisador suficiente para preencher-la completamente, usando um amostrador automático. Assegurou-se através de inspeção visual, de que a amostra no interior da célula

esteja livre de bolhas de ar. Aguardou-se a estabilização da leitura. Registrou-se a leitura de acordo com as instruções do fabricante.

3.3.4 Viscosidade Cinemática a 40 °C

A viscosidade cinemática pode ser definida como a resistência que o fluido oferece a deformação por cisalhamento (escoamento). De outro modo, pode-se dizer que a viscosidade corresponde ao atrito interno dos fluidos devido basicamente a interações intermoleculares, sendo associado à temperatura, de forma que ao alterá-la, a viscosidade também mudará [34]. A viscosidade do óleo de girassol e dos biodieselos metílicos e etílicos foi determinada com base no método da ASTM D445.

Homogeneizou-se a amostra no frasco original. Filtrou a amostra através de peneira de 75 μ m (200 mesh). Analisou-se a amostra de acordo com o guia rápido do fabricante do viscosímetro modelo VH2 . O equipamento esta representado na Figura 7 abaixo.



Figura 7: Analisador de viscosidade automático utilizado para determinação de viscosidade do óleo e dos biodieselos.

3.3.5 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor é definido como a mais baixa temperatura na qual a aplicação da chama provoca a ignição dos vapores acima da superfície do líquido [34]. O ponto de fulgor do óleo de girassol e dos biodieselos metílicos e etílicos foi determinado com base no método da ASTM D93.

Para essa determinação utilizou-se um aparelho de Ponto de Fulgor com vaso aberto de Cleveland. O funcionamento do aparelho consiste em passar sobre a amostra uma pequena chama-piloto de diâmetro máximo de 5 mm a no máximo 2 mm da cuba de amostragem a intervalos de tempo especificados de modo que a chama a cada vez que passasse sobre a cuba apresentasse sentido alternado e permanecesse sobre a cuba por cerca de 1 segundo. O equipamento esta representado na figura 8.



Figura 8: Aparelho para determinação do Ponto de Fulgor.

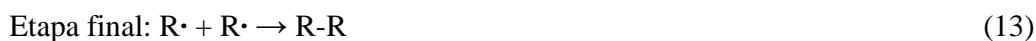
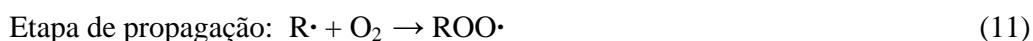
3.3.6 Estabilidade Oxidativa

Em virtude da composição do biodiesel, o entendimento da oxidação não é simples pelo fato de que os ácidos graxos geralmente ocorrem em misturas complexas, com componentes menores nas misturas, catalisando ou inibindo a oxidação, além disso, quantidades significativas de ésteres de ácidos oléico, linoléico e linolênico também podem afetar a oxidação. Outros fatores como elevada temperatura, presença de luz, metais ou iniciadores promovem a oxidação desses materiais graxos.

A estabilidade à oxidação não depende do número total de duplas ligações, mas do número total de sítios bis-alílicos, que são os hidrogênios ligados aos carbonos adjacentes aos carbonos insaturados.

Na presença de oxigênio molecular, O_2 , o processo de autoxidação das cadeias olefínicas, geralmente, apresenta um tempo de indução durante o qual a reação de formação de peróxidos ou hidroperóxidos é lenta, chamada iniciação, seguido por uma fase mais rápida denominada propagação, a qual finda em reações entre radicais gerando produtos diversos e a uma etapa de terminação, sendo, a utilização de antioxidantes feita para prolongar a etapa de iniciação ou de reduzir a duração da propagação [34].

As etapas do processo de oxidação são mostradas a seguir.



A complexa variedade de produtos da oxidação de propagação é o reflexo do processo de decomposição de peróxidos e hidroperóxidos. Vários tipos de reações podem ocorrer durante o processo de decomposição, incluindo a desidratação, ciclização, rearranjo, a substituição radicalar, a clivagem da cadeia, dimerização, etc.

A estabilidade à oxidação dos biodieselos metílicos e etílicos foi determinada com base no método da EN 14112.

Colocou-se 3 gramas de amostra à temperatura de 110 °C e fluxo de ar de 10 L/h. A curva de condutividade elétrica em relação ao tempo foi automaticamente registrada com o decorrer da reação e do teste, em que o período de indução foi determinado em horas. Foi utilizado o Rancimat, marca Metrohm, modelo 873, representado na figura 9.

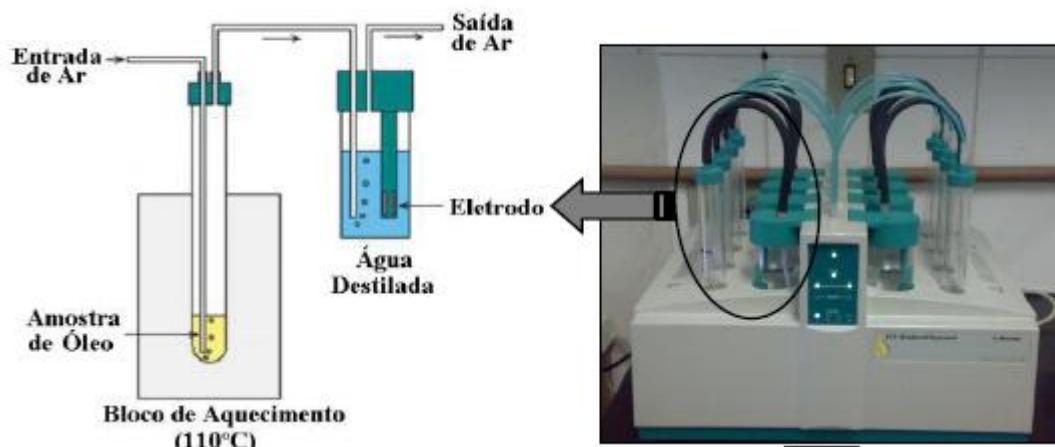


Figura 9: Esquema de funcionamento do Rancimat 873 e o Analisador de Estabilidade Oxidativa.

3.3.7 Glicerina Total

Foi utilizado o método proposto por Pisarello em seu trabalho [75]. Após o biodiesel sofrer uma segunda etapa de transesterificação em um sistema de refluxo e adições de HCl, NaOH, NaIO₄ e etileno glicol, a solução foi titulada com NaOH 0,1 mol L⁻¹ até a viragem. Faz-se o cálculo a partir da equação 15.

$$\%G = V_{NaOH} \times 0,0921 \times N_{NaOH} \times f \times (250/80) \times 100/m \quad (15)$$

em que:

% G = g de glicerina/100 g de amostra

V_{NaOH} = volume (mL) de NaOH na titulação

N_{NaOH} = normalidade de NaOH

f = fator de correção da solução titulante

m = quantidade de amostra pesada (g),

250/80 = volume do frasco (por exemplo, 200 ou 250 mL) / volume analisado

3.3.8 Glicerina Livre

Foi utilizado o método proposto por Pisarello em seu trabalho [75]. Após adições de HCl, NaOH, NaIO₄ e etileno glicol no biodiesel, a solução foi titulada com NaOH 0,1 mol L⁻¹ até a viragem. Faz-se os cálculos a partir da equação 16.

$$\%G = V_{\text{NaOH}} \times 0,0921 \times N_{\text{NaOH}} \times f \times 100/m \quad (16)$$

Em que:

% G = g de glicerina/100 g de amostra

V_{NaOH} = volume (mL) de NaOH na titulação

N_{NaOH} = normalidade de NaOH

f = fator de correção da solução titulante

m = quantidade de amostra pesada (g).

3.3.9 Índice de Peróxidos

O índice de peróxido determina, em moles por 1000 g de amostra, todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio, devido sua ação fortemente oxidante. O índice é baseado no fato de que o iodo e outros halogênios se adicionam numa dupla ligação da cadeia insaturada dos ácidos graxos que podem facilmente reagir produzindo derivados saturados. O índice de peróxido do óleo de girassol foi determinado com base no método AOCS.

Adicionou-se iodeto de potássio (KI) em 250 mL de água, previamente fervida e contida em erlenmeyer de 500 mL de capacidade, até obtenção de solução saturada com excesso de sólido. Armazenou-se o conteúdo em frasco com tampa e na ausência de luz. Mediú-se aproximadamente 5g de amostra de óleo em erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 30 mL da solução de ácido acético:clorofórmio (3:2 em volume) agitando-se até a dissolução da amostra. Um volume de 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio foi adicionado ao erlenmeyer permanecendo o sistema em descanso por 1 minuto com agitação ocasional, após o qual foi acrescido com 30 mL de água destilada e titulado com solução de tiossulfato de sódio 0,1 N até atingir uma coloração alaranjada. Um volume de 0,5 mL de solução aquosa de amido a 1% m/v de amido foi adicionada e o sistema novamente titulado até o desaparecimento da coloração azul. Um ensaio em branco foi conduzido paralelamente.

Os resultados numéricos obtidos foram determinados utilizando-se a fórmula descrita na equação 17.

$$IP = [(V_b - V_a) \times N \times f \times 1000] / m \quad (17)$$

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

V_b: volume em mL da solução titulante gasta para a amostra

V_a: volume em mL da solução titulante gasta para o branco

N: normalidade da solução titulante

f: fator de correção da solução de tiosulfato de sódio

m: massa de amostra em gramas

3.4 Algoritmo e Coeficiente de Expansão Térmica

Foram utilizadas amostras de biodiesel obtidas através da transesterificação alcalina pela rota etílica e metílica, usando óleo de girassol como matéria-prima. Para a determinação das massas específicas foi utilizado o equipamento modelo DA-500 do fabricante Kyoto, de acordo com a norma ASTM D 4052, na faixa de temperatura de 10 a 50 °C com intervalos de 5 °C. Utilizando a regressão linear simples de $\ln(d_0/d_1)$ versus $(T-T_0)$, calculou-se o coeficiente angular da reta o que é numericamente igual ao coeficiente de expansão térmica dos biodieseis. Utilizando a regressão linear simples, no programa *Statistica 7.0*, determinaram-se os algoritmos matemáticos para correção de massa específica dos biodieseis etílicos e metílicos de óleo de girassol.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Transesterificação etílica do óleo de girassol – Otimização do processo

Na Tabela 8 são mostrados todos os ensaios conforme a matriz do planejamento 2^{6-2} (2 elevado ao número de variáveis reduzindo o experimento a $\frac{1}{4}$, sem perder informações) e os respectivos valores de rendimento para reação de transesterificação etílica com óleo de girassol. Os experimentos foram feitos em duplicada. Logo em seguida obteve-se o gráfico de Pareto (figura 10).

Tabela 8: Matriz do planejamento fatorial 2^{6-2} para o biodiesel etílico de girassol.

Tempo (min)	Rotação (rpm)	Razão molar etanol:óleo	Catalisador	Concentração Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
30 (-1)	100 (-1)	6:1 (-1)	NaOH (+1)	0,20 (-1)	35 (-1)	35,79/ 39,79
60 (+1)	100 (-1)	6:1 (-1)	NaOH (+1)	0,80 (+1)	35 (-1)	81,00/ 79,21
30 (-1)	200 (+1)	6:1 (-1)	NaOH (+1)	0,80 (+1)	55 (+1)	70,95/ 73,71
60 (+1)	200 (+1)	6:1 (-1)	NaOH (+1)	0,20 (-1)	55 (+1)	44,25/ 38,00
30 (-1)	100 (-1)	12:1 (+1)	NaOH (+1)	0,80 (+1)	55 (+1)	49,30/ 47,13
60 (+1)	100 (-1)	12:1 (+1)	NaOH (+1)	0,20 (-1)	55 (+1)	89,00/ 86,75
30 (-1)	200 (+1)	12:1 (+1)	NaOH (+1)	0,20 (-1)	35 (-1)	69,06/ 73,90
60 (+1)	200 (+1)	12:1 (+1)	NaOH (+1)	0,80 (+1)	35 (-1)	37,05/ 40,01
30 (-1)	100 (-1)	6:1 (-1)	KOH (-1)	0,20 (-1)	55 (+1)	87,07/ 82,44
60 (+1)	100 (-1)	6:1 (-1)	KOH (-1)	0,80 (+1)	55 (+1)	75,81/ 74,34
30 (-1)	200 (+1)	6:1 (-1)	KOH (-1)	0,80 (+1)	35 (-1)	80,12/ 85,03
60 (+1)	200 (+1)	6:1 (-1)	KOH (-1)	0,20 (-1)	35 (-1)	80,62/ 80,52
30 (-1)	100 (-1)	12:1 (+1)	KOH (-1)	0,80 (+1)	35 (-1)	73,90/ 78,50
60 (+1)	100 (-1)	12:1 (+1)	KOH (-1)	0,20 (-1)	35 (-1)	76,47/ 75,78
30 (-1)	200 (+1)	12:1 (+1)	KOH (-1)	0,20 (-1)	55 (+1)	87,74/ 87,95
60 (+1)	200 (+1)	12:1 (+1)	KOH (-1)	0,80 (+1)	55 (+1)	50,03/ 51,29

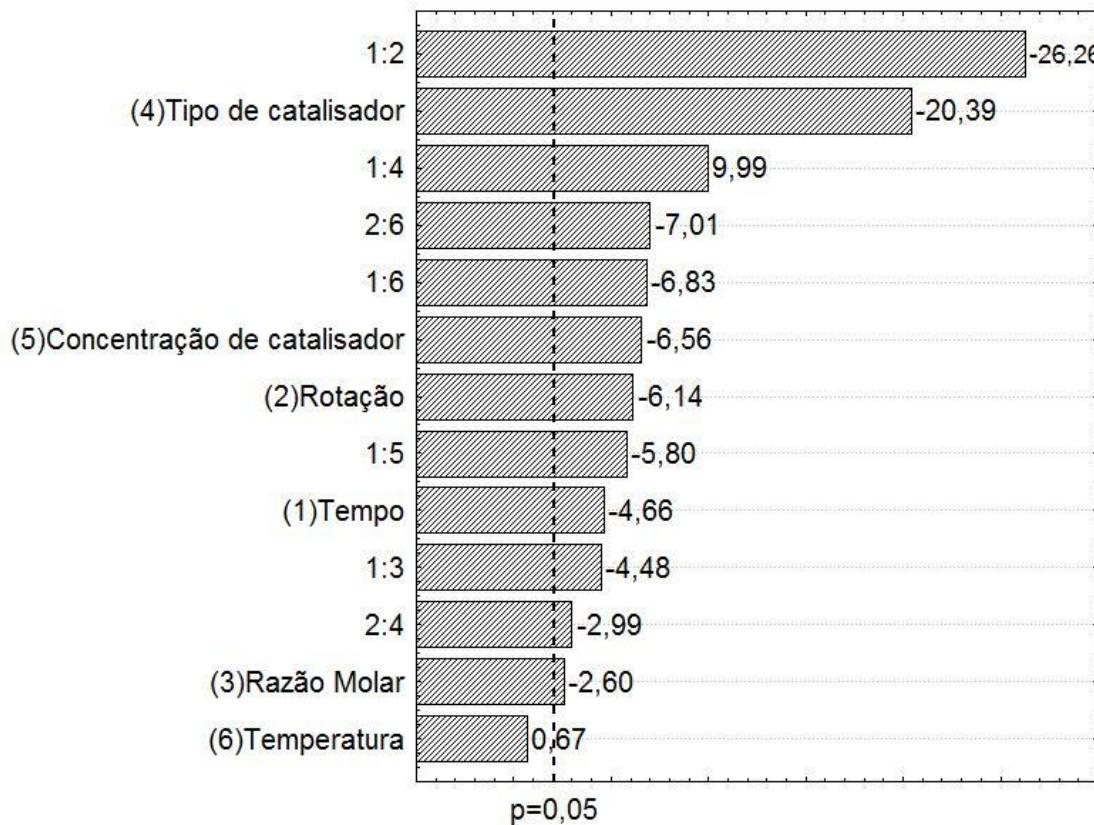


Figura 10: Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial fracionado que avalia os efeitos de cada variável e suas interações, no rendimento da reação de transesterificação do óleo de girassol.

Analizando no gráfico de Pareto, observa-se o efeito negativo para tipo e concentração de catalisador, rotação, tempo e razão molar, devendo estes ser mantidos no nível baixo (-1). Por outro lado, temos efeito positivo para temperatura indicando que para um melhor desempenho no rendimento, esse parâmetro deve ser mantido no nível alto (+1).

Para uma análise completa do gráfico teve-se levar em conta as interações entre as variáveis que podem ser até mais importantes.

A interação (1) e (2) é significativa e negativa, o que implica interpretar que a ação conjunta dos dois fatores, resguardados as tendências dos efeitos individuais das variáveis principais, induz à diminuição do rendimento da reação. Portanto, devem-se manter as variáveis tempo no nível baixo (-1) e a rotação no nível alto (+1).

O catalisador hidróxido de potássio (-1) foi o mais eficaz na transesterificação, o que favorece também a interação (1) e (4).

A temperatura será mantida no nível baixo para favorecer as interações (2) e (6) e a (1) e (6). O efeito das variáveis concentração de catalisador e razão molar são negativos o que implica em mantê-los no nível baixo.

As interações (1) e (5), (2) e (3), (2) e (4) são menos significativas que as demais, em razão disso foram desconsideradas nas análises estatísticas subsequentes.

Portanto, mantendo constantes as variáveis: razão molar (6:1), tipo de catalisador (KOH) e temperatura (35°C) por não afetarem significativamente o rendimento da reação ou por ser variável qualitativa, foi obtida a matriz do planejamento composto central para o biodiesel etílico de girassol, é ilustrada na Tabela 9.

Tabela 9: Matriz do planejamento composto central para o biodiesel etílico de girassol.

Tempo(min)	Rotação(rpm)	Concentração de catalisador(%)	Rendimento (%)
30 (-1)	200 (-1)	0,1 (-1)	91,18
30 (-1)	300 (+1)	0,1 (-1)	91,67
30 (-1)	200 (-1)	0,3 (+1)	87,98
30 (-1)	300 (+1)	0,3 (+1)	91,29
40 (+1)	200 (-1)	0,1 (-1)	87,67
40 (+1)	300 (+1)	0,1 (-1)	91,92
40 (+1)	200 (-1)	0,3 (+1)	89,46
40 (+1)	300 (+1)	0,3 (+1)	91,84
27 (-1,41)	250 (0)	0,2 (0)	91,87
43 (+1,41)	250 (0)	0,2 (0)	92,80
35 (0)	250 (0)	0,03 (-1,41)	92,71
35 (0)	250 (0)	0,4 (+1,41)	92,78
35 (0)	166 (-1,41)	0,2 (0)	91,13
35 (0)	334 (+1,41)	0,2 (0)	89,27
35 (0)	250 (0)	0,2 (0)	92,55

Continuação da Tabela 9:

35 (0)	250 (0)	0,2 (0)	93,12
35 (0)	250 (0)	0,2 (0)	93,26
35 (0)	250 (0)	0,2 (0)	93,08
35 (0)	250 (0)	0,2 (0)	93,19
35 (0)	250 (0)	0,2 (0)	93,22

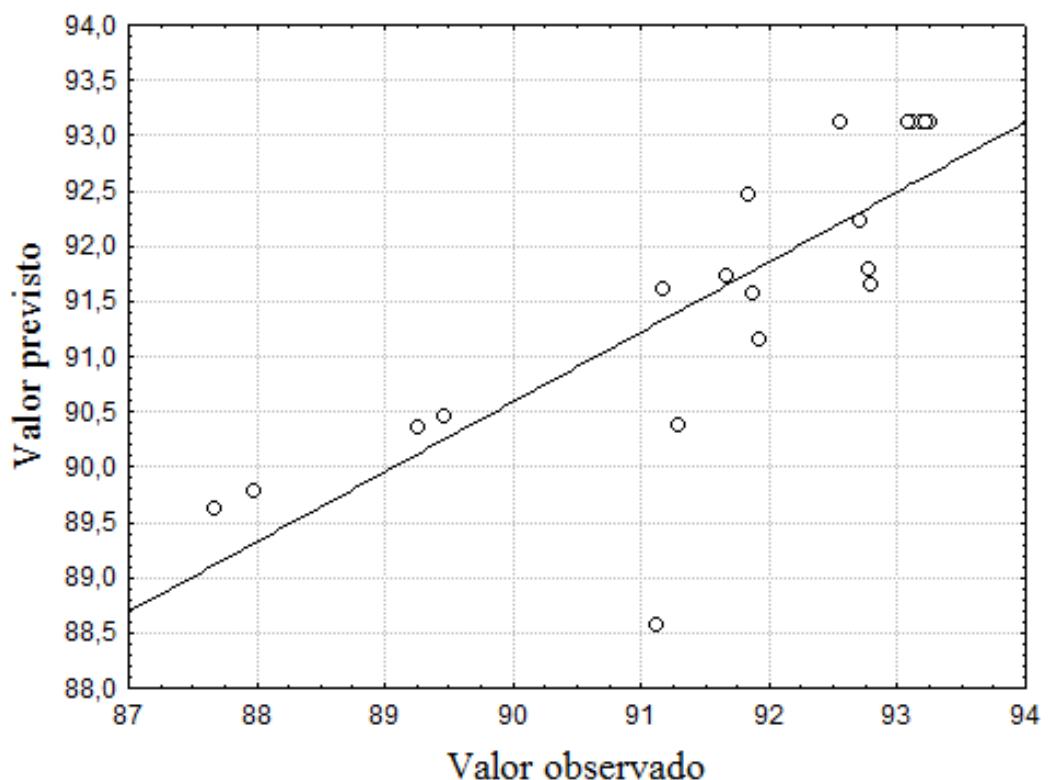


Figura 11: Rendimento do biodiesel etílico de girassol observado no experimento vs valor previsto no modelo de regressão multivariada.

Na figura 11 observa-se uma correlação entre os valores obtidos experimentalmente e os valores previstos pela modelo. Há um ponto que, embora discrepante, em termos numéricos não se encontra longe do previsto (valor previsto de aproximadamente 88,5; valor obtido aproximadamente 91).

A figura 12 mostra a superfície de resposta obtida pelo CCD segundo a equação quadrática: Rendimento de Biodiesel (%) = $53,318 + 0,885 \times [\text{Tempo}] - 0,021 \times [\text{Tempo}]^2 - 37,893 \times [\text{Concentração de catalisador}] - 39,041 \times [\text{Concentração de catalisador}]^2 + 0,001 \times 249,999 \times [\text{Tempo}] + 1,322 \times [\text{Tempo}] \times [\text{Concentração de catalisador}] + 0,023 \times 249,999 \times [\text{Concentração de catalisador}] + 21,352$. A solução desta equação quadrática representa as condições do processo otimizadas, em que o desempenho máximo é obtido.

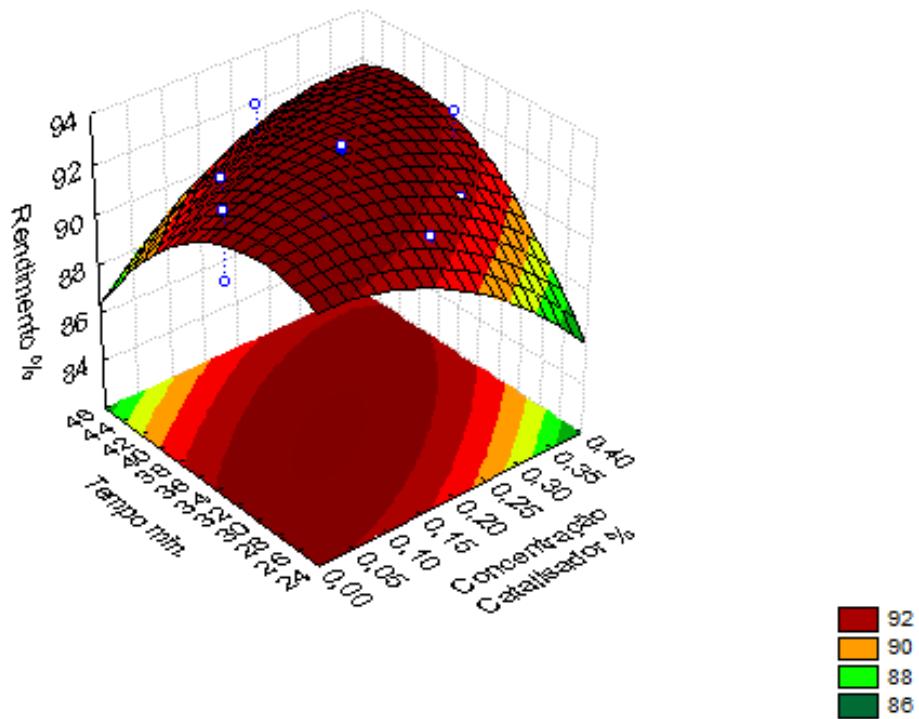


Figura 12: Superfície de resposta para o tempo vs concentração de catalisador.

Baseado nas superfícies de resposta pode retirar as informações sobre a tolerância do processo, uma vez que a nível industrial é necessário para projeção de plantas industriais. O processo de transesterificação alcalina via rota etílica está sob controle numa faixa de concentração do catalisador de 0,05 – 0,35% (m/m) e o tempo numa faixa de 26 – 44 min. Sendo assim a tolerância do processo é $0,2 \pm 0,15\%$ (m/m) para a concentração do catalisador e para o tempo 35 ± 9 min.

A Figura 13 mostra a superfície de resposta obtida a partir do CCD de acordo com a equação quadrática: Rendimento de Biodiesel (%) = $53,318 + 0,214 \times [\text{Rotação}] - 0,0005 \times [\text{Rotação}]^2 - 37,893 \times [\text{Concentração catalisador}] - 39,041 \times [\text{Concentração catalisador}]^2 + 0,001 \times 34,999 \times [\text{Rotação}] + 1,322 \times 34,999 \times [\text{Concentração catalisador}] + 0,023 \times [\text{Rotação}] \times [\text{Concentração catalisador}] + 4,755$. A solução desta equação quadrática representa as condições do processo optimizadas, em que o desempenho máximo é obtido.

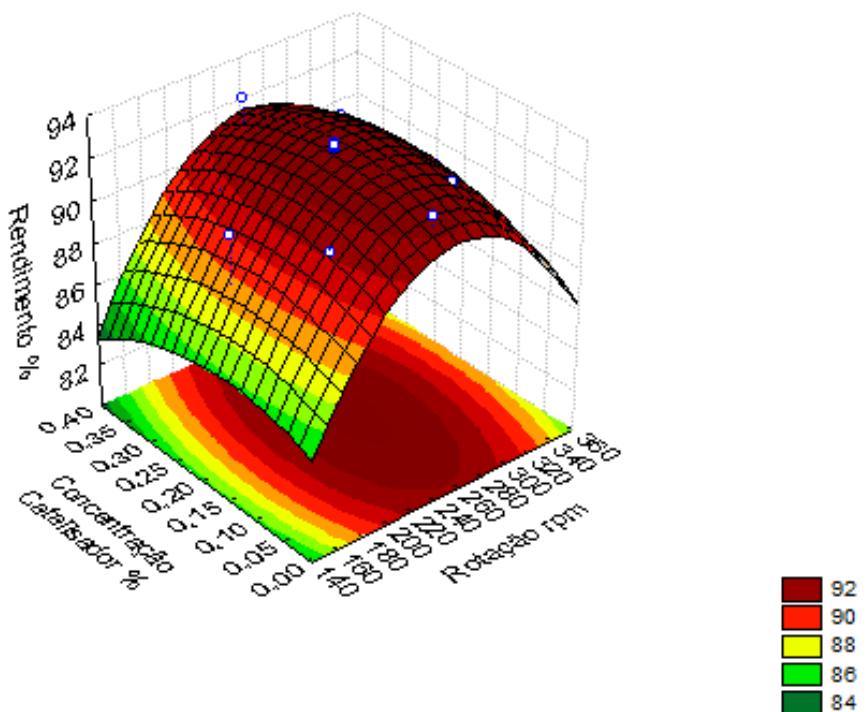


Figura 13: Superfície de resposta para a rotação vs concentração de catalisador.

O processo de transesterificação alcalina via rota etílica está sob controle numa faixa de concentração do catalisador de $0,05 - 0,35\% \text{ (m/m)}$ e o rotação numa faixa de $200 - 310 \text{ rpm}$. Sendo assim a tolerância do processo é $0,2 \pm 0,15\% \text{ (m/m)}$ para a concentração do catalisador e para a rotação $255 \pm 55 \text{ rpm}$.

A Figura 14 mostra a superfície de resposta obtida a partir do CCD de acordo com a equação quadrática: Rendimento de Biodiesel (%) = $53,318 + 0,885 \times [\text{Tempo}] - 0,021 \times$

$[Tempo]^2 + 0,214 \times [Rotação] - 0,0005 \times [Rotação]^2 + 0,001 \times [Tempo] \times [Rotação] + 1,322 \times 0,199 \times [Tempo] + 0,023 \times 0,199 \times [Rotação] - 9,140$. A solução desta equação quadrática representa as condições do processo optimizadas, em que o desempenho máximo é obtido.

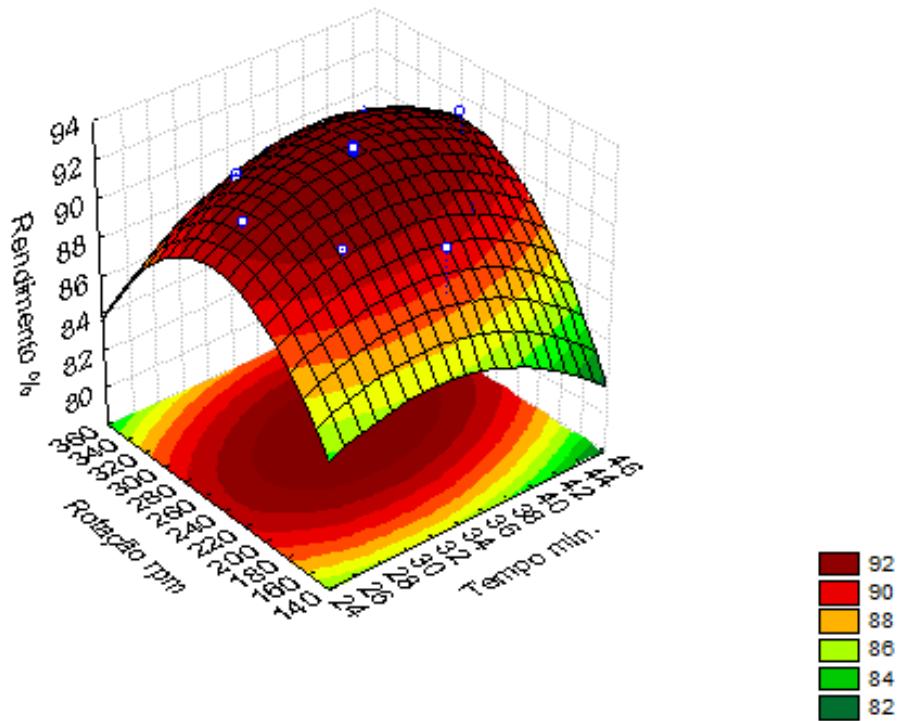


Figura 14: Superfície de resposta para o rotação vs tempo.

O processo de transesterificação alcalina via rota etílica está sob controle numa faixa de rotação de 200 – 310 rpm e o tempo numa faixa de 26 – 44 min. Sendo assim a tolerância do processo é 255 ± 55 para a rotação e para o tempo 35 ± 9 min.

A solução das três equações quadrática acima representam as condições de processo optimizadas, onde o rendimento máximo é obtido quando a concentração de KOH for de 0,19% (m/m) a rotação for de 260 rpm e tempo de 35 minutos.

Sendo assim na tabela 10 encontram-se as condições de processo para a transesterificação por catálise homogênea básica via rota etílica para o óleo de girassol que proporciona maior rendimento na faixa de estudo deste trabalho.

Tabela 10: Condições operacionais para a reação de transesterificação etílica do óleo de girassol.

Variável	Parâmetro
Tempo	35 minutos
Temperatura	35 °C
Razão molar (etanol:óleo)	6:1
Catalisador	KOH
Concentração de catalisador	0,19%
Rotação	260 rpm

A reação de transesterificação é bastante sensível a vários parâmetros. A reação será incompleta ou o rendimento é reduzido de forma significativa, se os parâmetros não são otimizados. Esses parâmetros incluem ácidos graxos livres (FFAs), conteúdo de água, razão molar álcool: óleo, temperatura, catalisador, e agitação. Cada parâmetro é igualmente importante para alcançar uma qualidade elevada de biodiesel que satisfaça as normas regulamentares [52, 76] a alguns parâmetros foram otimizados e serão discutidos abaixo:

Catalisador

Altas concentrações de catalisador diminuem o rendimento do éster, devido à formação da emulsão, o que, finalmente, impede a separação da glicerina e reduz o rendimento de biodiesel, enquanto que as concentrações mais baixas causam baixa conversão de triglicerídeos em biodiesel [77-79].

Segundo Sharma *et al.* [76], a quantidade de KOH utilizado durante a transesterificação está compreendida entre 0,7% e 1,5% em peso, dependendo da natureza do óleo.

Neste trabalho a concentração de catalisador otimizada foi menor, 0,19%, contribuindo para um menor gasto de reagentes.

Temperatura

Reação de transesterificação foi relatada a ser influenciada positivamente com o aumento da temperatura. Um aumento na temperatura também permite que os reagentes sejam mais miscíveis, permitindo uma maior taxa de reação. A solubilidade do metanol e

etanol a diferentes temperaturas revela que a solubilidade dos alcoóis aumentada na fase de triglicerídio quando a temperatura foi aumentada. No entanto, altas temperaturas favorece a saponificação e, portanto, deve ser evitada [76].

Neste estudo, na transesterificação etílica, conseguiu-se um melhor rendimento a temperatura de 35 °C. Semelhante ao trabalho de Santos *et al.* [1, 80], cuja transesterificação via rota etílica foi realizada também na temperatura de 35 °C, implicando em um menor gasto de energia.

Razão Molar

A razão molar mais elevada do que o valor ótimo reduz o rendimento e faz com que o processo de separação de ésteres do glicerol seja mais difícil [76].

A razão molar otimizada para o biodiesel etílico de girassol foi de 6:1 concordando com o trabalho de Sara Vieira *et al.* [81] e Mendow *et al.* [82].

Tempo

Quanto maior o tempo de reação, maior é a conversão do óleo vegetal ao biodiesel. No entanto, depois de um certo tempo, a conversão se mantém praticamente constante.

Na otimização da transesterificação etílica o tempo encontrado foi de 35 minutos.

Agitação (Rotação)

A mistura da reação de transesterificação é heterogênea, portanto, necessita-se de uma agitação para a transesterificação de massa. Na literatura, são encontrados os mais diversos valores de rotação. No estudo de Santos *et al.* [80], a rotação otimizada foi de 100 rpm, já no trabalho de Mendow *et al.* [80, 82], o valor foi de 1200 rpm.

A condição otimizada da rotação para a transesterificação etílica do biodiesel de girassol é de 260 rpm, contribuindo para um menor gasto de energia.

4.2 Transesterificação metílica do óleo de girassol – Otimização do processo

Na Tabela 11 são mostrados todos os ensaios conforme a matriz do planejamento 2^{6-2} e os respectivos valores de rendimento para reação de transesterificação metílica com óleo de girassol. Os experimentos foram feitos em duplicada. Logo em seguida, obteve-se o gráfico de Pareto (figura 15).

Tabela 11: Matriz do planejamento fatorial 2^{6-2} para o biodiesel metílico de girassol.

<i>Tempo</i> (min)	<i>Rotação</i> (rpm)	<i>Razão</i> <i>molar</i> <i>álcool:óleo</i>	<i>Catalisador</i>	<i>Concentração</i> <i>catalisador</i> (%)	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Rendimento (%)</i>
30 (-1)	100 (-1)	6:1 (-1)	NaOH (+1)	0,20 (-1)	35 (-1)	90,82/ 87,40
60 (+1)	100 (-1)	6:1 (-1)	NaOH (+1)	0,80 (+1)	35 (-1)	49,10/ 49,08
30 (-1)	200 (+1)	6:1 (-1)	NaOH (+1)	0,80 (+1)	55 (+1)	51,37/ 68,60
60 (+1)	200 (+1)	6:1 (-1)	NaOH (+1)	0,20 (-1)	55 (+1)	92,00/ 88,24
30 (-1)	100 (-1)	9:1 (+1)	NaOH (+1)	0,80 (+1)	55 (+1)	61,00/ 68,70
60 (+1)	100 (-1)	9:1 (+1)	NaOH (+1)	0,20 (-1)	55 (+1)	82,90/ 74,30
30 (-1)	200 (+1)	9:1 (+1)	NaOH (+1)	0,20 (-1)	35 (-1)	75,30/ 73,90
60 (+1)	200 (+1)	9:1 (+1)	NaOH (+1)	0,80 (+1)	35 (-1)	50,30/ 59,60
30 (-1)	100 (-1)	6:1 (-1)	KOH (-1)	0,20 (-1)	55 (+1)	92,70/ 90,00
60 (+1)	100 (-1)	6:1 (-1)	KOH (-1)	0,80 (+1)	55 (+1)	82,70/ 85,00
30 (-1)	200 (+1)	6:1 (-1)	KOH (-1)	0,80 (+1)	35 (-1)	55,84/ 53,00
60 (+1)	200 (+1)	6:1 (-1)	KOH (-1)	0,20 (-1)	35 (-1)	87,40/ 85,50
30 (-1)	100 (-1)	9:1 (+1)	KOH (-1)	0,80 (+1)	35 (-1)	85,50/ 77,18
60 (+1)	100 (-1)	9:1 (+1)	KOH (-1)	0,20 (-1)	35 (-1)	91,57/ 89,40
30 (-1)	200 (+1)	9:1 (+1)	KOH (-1)	0,20 (-1)	55 (+1)	77,70/ 84,09
60 (+1)	200 (+1)	9:1 (+1)	KOH (-1)	0,80 (+1)	55 (+1)	73,62/ 71,08

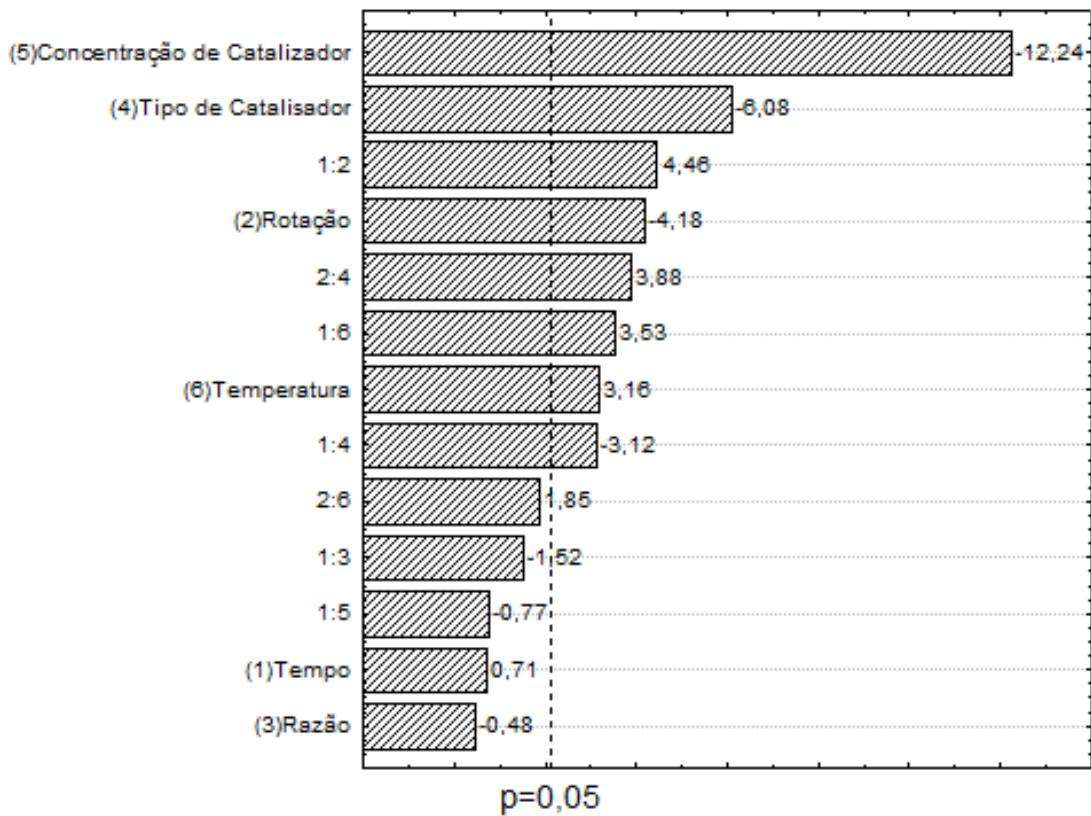


Figura 15: Gráfico de Pareto resultante do planejamento factorial fracionado que avalia os efeitos de cada variável e suas interações, no rendimento da reação de transesterificação do óleo de girassol.

Analizando no gráfico de Pareto as variáveis observa-se o efeito negativo para tipo e concentração de catalisador, rotação e razão molar, devendo estes ser mantidos no nível baixo (-1). Por outro lado, temos efeito positivo para temperatura e tempo, indicando que para um melhor desempenho no rendimento, esse parâmetro deve ser mantido no nível alto (+1).

Os fatores concentração e tipo de catalisador devem ser mantidos no nível baixo (0,2% e KOH, respectivamente).

Para uma análise completa do gráfico teve-se levar em conta as interações entre as variáveis que podem ser até mais importantes que as variáveis principais.

A interação (1) e (2) é positiva, o que implica interpretar que a ação conjunta dos dois fatores, resguardados as tendências dos efeitos individuais das variáveis principais, induz ao aumento do rendimento da reação. Portanto, devem-se manter a variável tempo no nível alto (+1) e rotação no nível baixo (-1). Assim, a interação (2) e (4) também será obedecida.

A interação (1) e (6) é positiva. Portanto, devem-se manter as variáveis tempo e temperatura no nível alto (+1).

A variável razão molar não influencia o processo estatisticamente. No entanto, para um menor consumo de reagente, manteve-se no nível baixo (-1).

Portanto, mantendo constantes as variáveis: razão molar (6:1), tipo de catalisador (KOH) e tempo (60 minutos), pois não afetam significativamente o rendimento da reação, foi obtida a matriz do planejamento composto central para o biodiesel metílico de girassol, é ilustrada na Tabela 12.

Tabela 12: Matriz do planejamento composto central para o biodiesel metílico de girassol.

Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	Concentração catalisador (%)	Rendimento (%)
30 (-1)	70 (-1)	0,20 (-1)	74,53
30 (-1)	70 (-1)	0,60 (+1)	68,88
30 (-1)	230 (+1)	0,20 (-1)	84,99
30 (-1)	230 (+1)	0,60 (+1)	77,36
70 (+1)	70 (-1)	0,20 (-1)	48,25
70 (+1)	70 (-1)	0,60 (+1)	33,73
70 (+1)	230 (+1)	0,20 (-1)	82,67
70 (+1)	230 (+1)	0,60 (+1)	80,87
16 (-1,41)	150 (0)	0,40 (0)	77,00
84 (+1,41)	150 (0)	0,40 (0)	53,23
50 (0)	15 (-1,41)	0,40 (0)	0,00
50 (0)	285 (+1,41)	0,40 (0)	85,03
50 (0)	150 (0)	0,06 (-1,41)	69,31

Continuação da Tabela 12:

50 (0)	150 (0)	0,74 (+1,41)	86,69
50 (0)	150 (0)	0,40 (0)	95,26
50 (0)	150 (0)	0,40 (0)	94,60
50 (0)	150 (0)	0,40 (0)	96,10
50 (0)	150 (0)	0,40 (0)	95,60

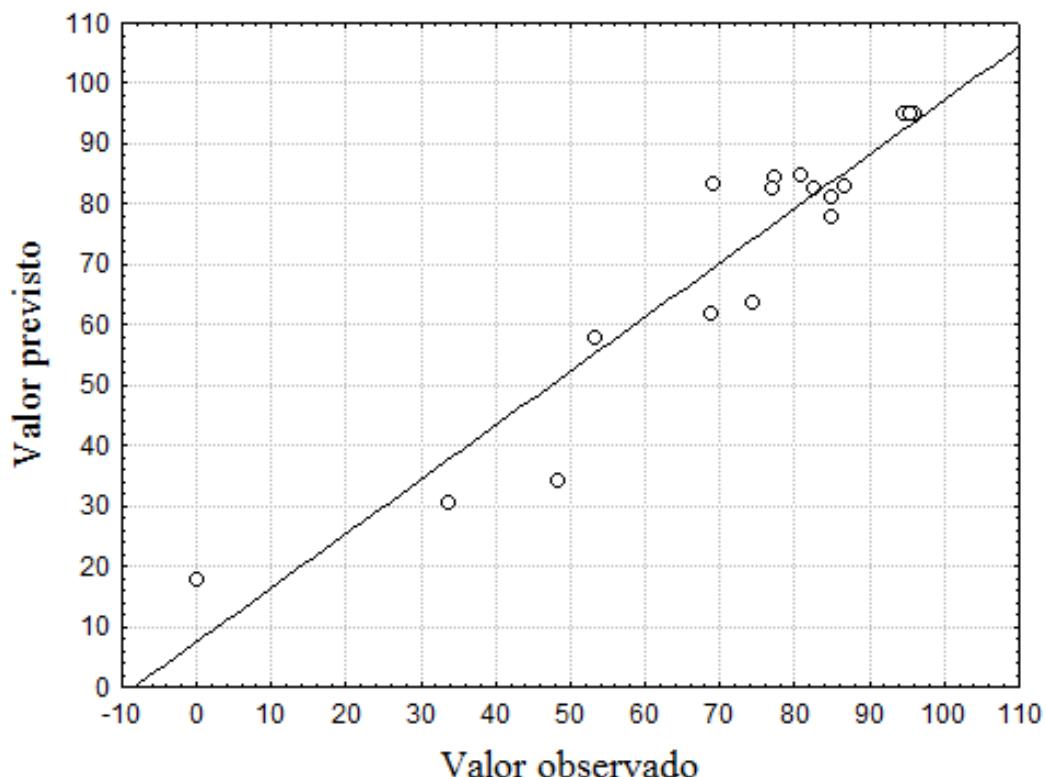


Figura 16: Rendimento do biodiesel metílico de girassol observado no experimento vs valor previsto no modelo de regressão multivariada.

Na figura 16, observa-se uma boa correlação entre os valores previstos pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente.

A figura 17 mostra a superfície de resposta obtida pelo CCD segundo a equação quadrática Rendimento de Biodiesel (%) = $-10,4460 + 0,7289 \times [\text{Rotação}] - 0,0026 \times$

$[Rotação]^2 + 75,7338 \times [Concentração\ catalisador] - 104,6317 \times [Concentração\ catalisador]^2 + 0,0048 \times 50 \times [Rotação] - 0,095 \times 50 \times [Concentração\ catalisador] + 0,0839 \times [Rotação] \times [Concentração\ catalisador] + 1,4932$. A solução desta equação quadrática representa as condições do processo otimizadas, em que o desempenho máximo é obtido.

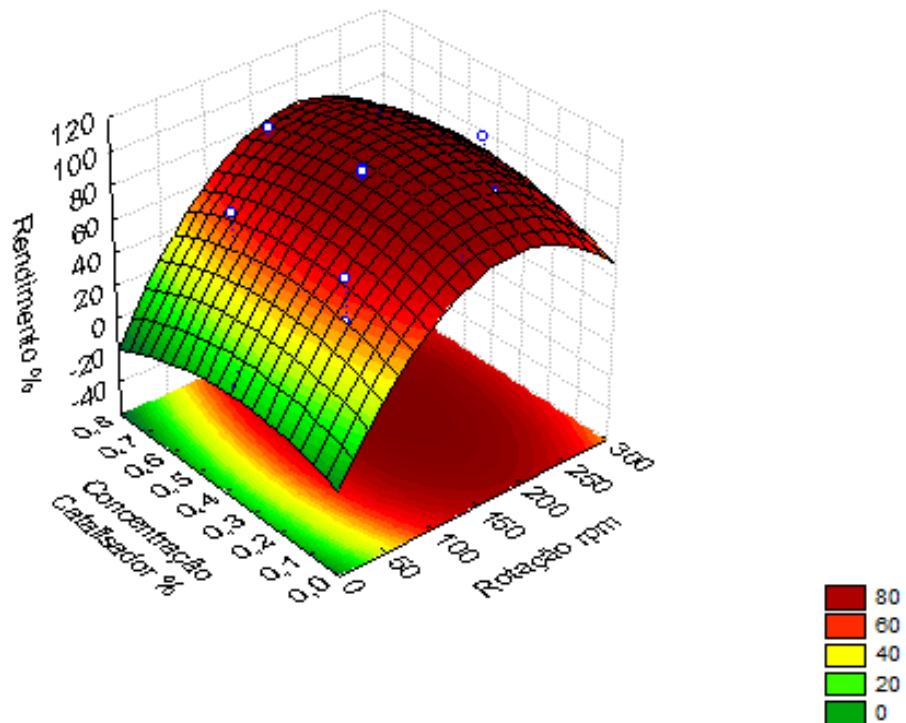


Figura 17: Superfície de resposta para rotação vs concentração de catalisador.

Baseado nas superfícies de resposta pode retirar as informações sobre a tolerância do processo, uma vez que a nível industrial é necessário para projeção de plantas industriais. O processo de transesterificação alcalina via rota metílica está sob controle numa faixa de concentração do catalisador de 0,2 – 0,6% (m/m) e a rotação numa faixa de 130 – 250 rpm. Sendo assim a tolerância do processo é $0,4 \pm 0,2\%$ (m/m) para a concentração do catalisador e para rotação 190 ± 60 rpm.

A figura 18 mostra a superfície de resposta obtida pelo CCD segundo a equação quadrática Rendimento de Biodiesel (%) = $-10,4460 + 1,1224 \times [\text{Temperatura}] - 0,0218 \times [\text{Temperatura}]^2 + 75,7338 \times [\text{Concentração catalisador}] - 104,6317 \times [\text{Concentração catalisador}]^2 + 0,0048 \times 150 \times [\text{Temperatura}] - 0,095 \times [\text{Temperatura}] \times [\text{Concentração catalisador}] + 0,0839 \times 150 \times [\text{Concentração catalisador}] + 50,5259$. A solução desta equação quadrática representa as condições do processo otimizadas, em que o desempenho máximo é obtido.

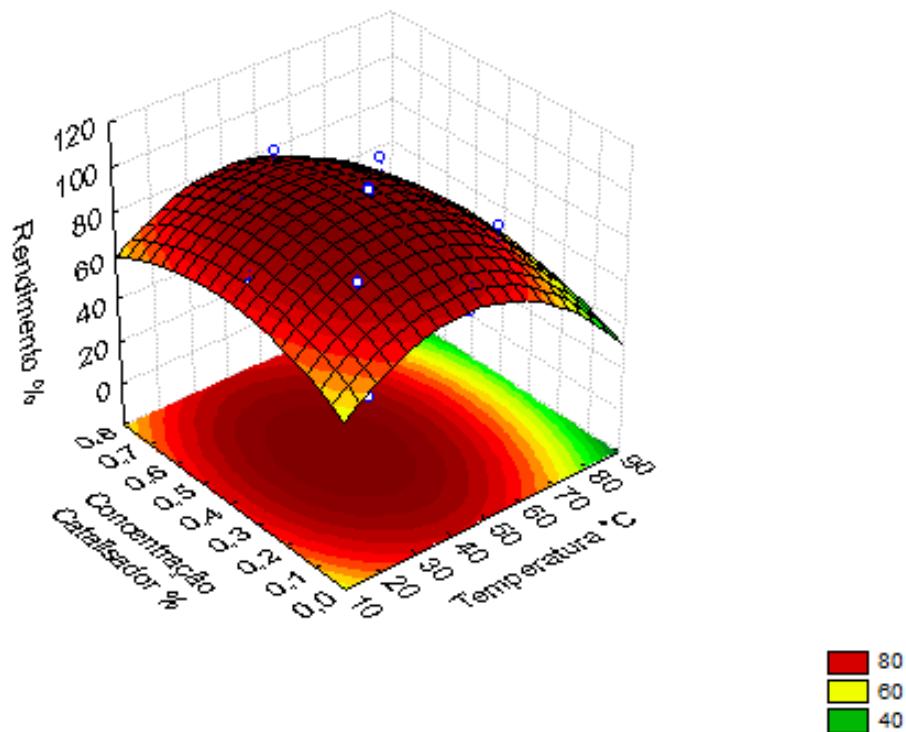


Figura 18: Superfície de resposta para concentração de catalisador vs temperatura.

O processo de transesterificação alcalina via rota metílica está sob controle numa faixa de concentração do catalisador de 0,2 – 0,6% (m/m) e a temperatura numa faixa de 30 – 55 °C. Sendo assim a tolerância do processo é $0,4 \pm 0,2\%$ (m/m) para a concentração do catalisador e para a temperatura $42,5 \pm 12,5$ °C.

A figura 19 mostra a superfície de resposta obtida pelo CCD segundo a equação quadrática Rendimento de Biodiesel (%) = $-10,4460 + 0,7289 \times [\text{Rotação}] - 0,0026 \times$

$[Rotação]^2 + 75,7338 \times [Temperatura] - 104,6317 \times [Temperatura]^2 + 0,0048 \times 50 \times [Rotação] - 0,095 \times 50 \times [Temperatura] + 0,0839 \times [Rotação] \times [Temperatura] + 1,4932$. A solução desta equação quadrática representa as condições do processo optimizadas, em que o desempenho máximo é obtido.

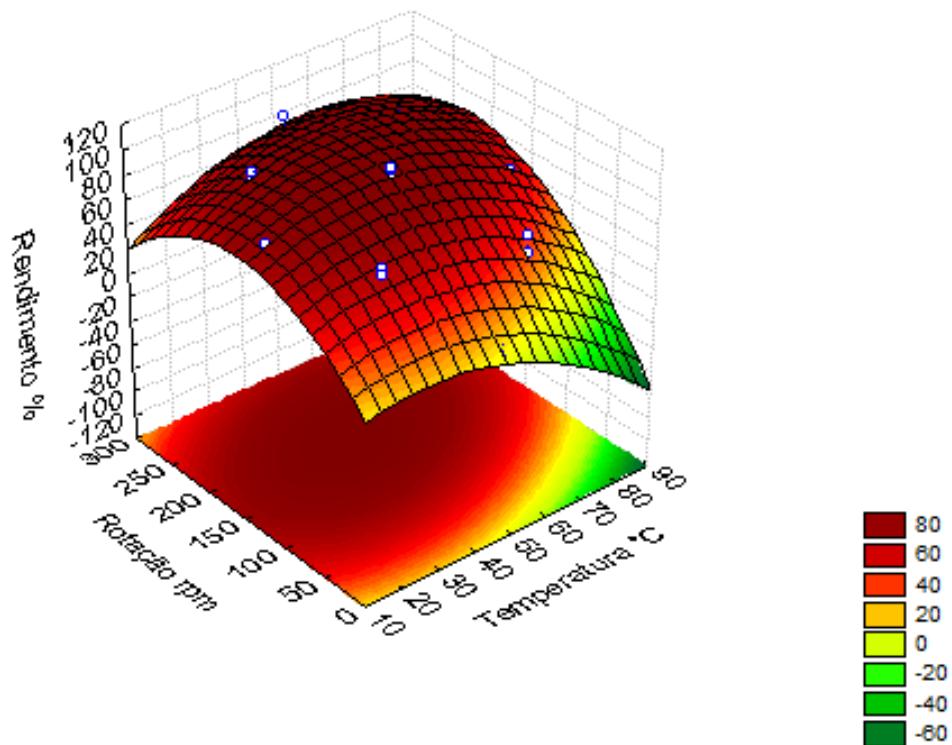


Figura 19: Superfície de resposta para rotação vs temperatura.

O processo de transesterificação alcalina via rota metílica está sob controle numa faixa de rotação de 130 – 250 rpm e a temperatura numa faixa de 30 – 55 °C. Sendo assim a tolerância do processo é 190 ± 60 rpm para a rotação e para a temperatura $42,5 \pm 12,5$ °C.

A solução das três equações quadrática acima representam as condições de processo optimizadas, onde o rendimento máximo é obtido quando a temperatura for 46 °C, a rotação for 189 rpm e a concentração de catalisador for 0,42%.

Sendo assim na tabela 13 encontram-se as condições de processo para a transesterificação por catálise homogênea básica via rota metílica para o óleo de girassol que proporciona maior rendimento na faixa de estudo deste trabalho.

Tabela 13: Condições operacionais para a reação de transesterificação metílica do óleo de girassol.

Variável	Parâmetro
Tempo	60 minutos
Temperatura	46 °C
Razão molar (metanol:óleo)	6:1
Catalisador	KOH
Concentração de catalisador	0,42%
Rotação	189 rpm

Os parâmetros são discutidos abaixo:

Catalisador

No trabalho de Encinar *et al.* [65], um aumento na concentração de catalisador a partir de 0,3% em peso para 0,7% em peso resulta num aumento na conversão de 69,2% para 92,2%. Inicialmente, uma quantidade insuficiente de KOH resultou em conversão incompleta de triglicéridos nos ésteres. No entanto, acima de uma concentração de catalisador de 0,7%, não há uma extensão significativa da conversão da reação. Os resultados observados podem ser atribuídos às reações colaterais, tais como reação de saponificação, que ocorrem simultaneamente com a transesterificação e reduzir a conversão de Triglicerídeos ao éster desejado.

No trabalho de Hoque *et al.* [83], o efeito do catalisador foi estudado variando a concentração do catalisador ao longo de um intervalo numérico de 0,75% a 1,75% em peso de óleo. O maior rendimento de biodiesel foi obtido na concentração de catalisador de 1,25% em peso de óleo. Os rendimentos mais elevados podem ser devido à máxima conversão do éster pela grande quantidade de catalisador. No entanto, o rendimento de biodiesel diminuiu significativamente com concentrações de catalisador maiores do que 1,25% (por exemplo, 1,50% e 1,75%) devido à formação de sais de ácidos graxo (sabão),

chamadas de saponificação. O sabão produzido impediu uma clara separação de biodiesel a partir de fração de glicerina, o que aumentou a viscosidade do biodiesel e baixando assim o rendimento do mesmo.

Neste trabalho o valor obtido de concentração de catalisador foi de 0,42% para o biodiesel metílico, contribuindo para um menor consumo de reagentes.

Temperatura

Como dito anteriormente, a reação de transesterificação é influenciada positivamente com o aumento da temperatura [76]. No entanto, a temperatura operacional é limitada pelo ponto de ebulação do álcool utilizado como reagente (por exemplo, 67 °C à pressão atmosférica se o metanol é utilizado) [21].

No trabalho de Sharma *et al.* [77], a conversão de éster metílico aumenta com o aumento da temperatura de 35-65 °C. As conversões alcançadas dos ésteres metílicos foram de 92, 96,4 e 97,8% em 35, 50 e 65 °C, respectivamente.

Para Hoque *et al.* [83], o aumento da temperatura afetou positiva e significativamente a produção de biodiesel. A partir da análise dos dados, observou-se que, em média, o rendimento foi aumentado cerca de 5% por cada aumento de 5 °C de temperatura. O rendimento máximo (87,4%) foi obtido a mais alta temperatura de 65 °C. Isto pode ser devido ao fato da reação química (isto é, a transesterificação) ter sido acelerada pela entrada de mais energia, o que aumentou a colisão entre as moléculas.

Neste trabalho, a temperatura ótima foi menor em comparação aos autores citados acima. Para a transesterificação metílica foi de 45,94 °C semelhante ao resultado obtido por Başak *et al.*, (50 °C) [84].

Razão Molar

Razão molar é normalmente uma dos principais fatores que influenciam a transesterificação [40]. Embora a proporção estequiométrica requerida seja de 3:1 no processo de transesterificação trabalha-se normalmente com uma quantidade extra de álcool, a fim de deslocar o equilíbrio para o produto esperado, metil éster. É relatado que a transesterificação é incompleta nas proporções de metanol / óleo abaixo de 5:1 [83].

No trabalho de Yang *et al.* [85], observou-se que em baixas razões molares de álcool:óleo a conversão para os ésteres metílicos foi relativamente baixa, no entanto, a conversão aumentou quando a proporção molar de metanol / óleo aumentou de 10:1 para 30:1. Para além da razão molar de 30:1, não houve mudança notável na conversão.

Segundo Encinar *et al.* [65], com o aumento da razão molar de metanol para óleo de 03:01 para 09:01, o rendimento do éster metílico aumentou de 54% para 92%. No entanto, os rendimentos foram ligeiramente reduzidos quando a proporção de metanol para óleo foi maior do que 9:1. Neste trabalho, a razão molar otimizada foi de 6:1 para o biodiesel metílico.

Tempo

O efeito do tempo de reação no rendimento de biodiesel foi investigado pela realização da reação de transesterificação durante um período de 1-4 horas no trabalho de Hoque *et al.* [83]. Os rendimentos máximos de biodiesel foram obtidos com 2 horas de reação. Também foi observado que o rendimento aumentou significativamente a partir de 1 hora. Acredita-se que após as 2 ou 3 horas o processo tenha atingido o equilíbrio. O declínio no rendimento depois de 3 horas pode ser devido à natureza reversível do processo de transesterificação. O aquecimento prolongado pode levar o biodiesel produzido a voltar ao seu estado original e, assim, reduzir a produção de biodiesel em geral.

Na transesterificação metílica executada o tempo encontrado foi menor (60 minutos), contribuindo para um menor gasto de energia.

Agitação (rotação)

A agitação do meio reacional é um fator importante no processo de transesterificação. A agitação deve ser intensa, para poder transferir quantidades de massa de triglicerídeos da fase do óleo para a interface com o metanol, pois a mistura da reação é heterogênea, consistindo em duas fases. Nesse caso, quanto maior a agitação maior a transesterificação de massa [62].

No trabalho de Kafuku *et al.* [86], em baixas velocidades de agitação a formação do produto foi mais lenta do que a velocidades mais elevadas. No entanto, a formação de bolhas

durante a reação foi observada com a maior velocidade empregada em que o rendimento era mínimo. A eficiência de conversão ótima foi na velocidade de agitação de 400 rpm.

Segundo Pradhan *et al.* [87], a produção do biodiesel foi realizada na velocidade de agitação de 350 rpm. Neste trabalho, a rotação para a produção do biodiesel metílico foi de 189,10 rpm, menor que os valores apresentados acima.

4.3 Caracterização físico-química

Após obtenção das condições ótimas das reações de transesterificação metílica e etílica do óleo de girassol, tanto a matéria prima (óleo de girassol) quanto o produto (biodiesel metílico e etílico de girassol) foram caracterizados. Os resultados encontram-se nas Tabela 14 e 15.

Tabela 14: Caracterização físico-química do óleo de girassol.

Propriedades	Norma	Unidade	Valor
Índice de Peróxido	NBR 9678	meq/kg	9,89
Índice de Refração (313 K)	-	-	1,470
Índice de Saponificação	MB 75	g de KOH/100g óleo	190
Acidez	ASTM D664	mg KOH/g	0,78
Conteúdo de água	ASTM D6304	mg/kg	793,2
Massa Específica	ASTM D4052	kg/m ³	920,1
Viscosidade	ASTM D445/D446	mm ² /s	41
Estabilidade Oxidativa	EN 14112	h	5,28
Ponto de Fulgor	ASTM D93	°C	325

Tabela 15: Caracterização físico-química dos biodiesel metílico (FAME) e etílico (FAEE) de Girassol.

Propriedades	Unidades	FAME	FAEE	ANP
Índice de Cetano	-	50,4	48,1	> 45,0
Índice de Saponificação	g KOH/100g óleo	57,5	57,6	-
Acidez	mg KOH/g	0,48	0,47	<0,50
Ponto de Fulgor	°C	192	184	> 100
Massa Específica (20 °C)	kg/m ³	868,0	870,0	850,0 – 900,0
Viscosidade	mm ² /s	4,0	4,0	3,0 – 6,0
Glicerina Livre	%	0,018	0,019	0,0 – 0,02
Glicerina Total	%	0,14	0,09	0,0 – 0,20
Estabilidade Oxidativa	Horas	2,0	1,2	>6

Analizando as caracterizações físico-química dos biodiesel

4.3.1 Glicerina livre e total

Glicerol é o principal subproduto na fabricação de biodiesel. A sua remoção é desejável uma vez que pode causar danos ao motor e emissões perigosas como aldeídos tóxicos. De acordo com a legislação ANP, 0,02% de glicerol livre é a quantidade máxima permitida. Além disso, padrões europeu e americano especificam o limite de glicerol total (soma de glicerol, mono-, di-e triacilgliceróis). Tais compostos podem contaminar as amostras de biodiesel devido a transesterificação incompleta e purificação insuficiente. Na verdade, durante a produção de biodiesel, passos de lavagem pode facilmente remover o glicerol livre, enquanto que um baixo teor de glicerídeos só pode ser alcançado através da utilização de catalisadores e condições de reação adequados [88]. Há vários procedimentos para a determinação de glicerol livre e total em biodiesel e suas misturas, tais como os métodos de HPLC e GC. Há também um método volumétrico determinado por Pisarello *et*

al.[75] que foi realizado neste trabalho. Os resultados encontrados estão de acordo com a norma ANP.

4.3.2 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor corresponde à menor temperatura na qual o produto gera uma quantidade de vapores que se inflamam quando da a aplicação de uma chama, em condições controladas. Essa análise mede o poder de auto-ignição do combustível e é determinante para segurança na estocagem, manuseio, transporte e armazenamento do combustível. O biodiesel apresenta ponto de fulgor muito superior ao diesel, sendo que baixo ponto de fulgor é comumente vinculado a presença de resíduo de álcool do processo. [70, 90]. Os valores encontrados foram bastante satisfatórios (192 °C e 184 °C para o biodiesel metílico e etílico, respectivamente).

4.3.3 Metanol e etanol

O teor de álcool no biodiesel pode ser utilizado também para avaliar o processo de purificação do biodiesel. O metanol residual em biodiesel pode provocar a corrosão de metais, principalmente de alumínio, e diminuir o ponto de inflamação do biodiesel. Além disso, é responsável pelo o índice de cetano e lubricidade decrescentes do combustível. ASTM D6751 limita, indiretamente, o teor de metanol através do valor de ponto de fulgor mínimo. A determinação de álcool é dispensada no caso de valores de ponto de fulgor superiores a 130 °C [70], portanto esta análise não foi realizada.

4.3.4 Massa específica

A massa específica está ligada com a estrutura molecular, ou seja, quanto maior a cadeia carbônica do alquil éster, maior será sua massa específica, entretanto a presença de insaturações reduz a massa específica. É um parâmetro importante para o sistema de injeção dos veículos. O biodiesel apresenta massa específica maior que o diesel, esse parâmetro é variável de acordo com a matéria-prima, excesso de álcool, dentre outros, sendo que valores muito elevados podem indicar contaminação com sabão e/ou óleo vegetal, e o excesso de álcool provoca a diminuição da massa específica. A ANP estabelece com faixa de especificação valores entre 850 – 900 kg/m³ [62]. Os valores encontrados satisfazem a norma ANP (868 e 870 kg/m³ para o biodiesel metílico e etílico, respectivamente).

4.3.5 Viscosidade cinemática a 40 °C

A capacidade de um material para o fluxo é denominado como a viscosidade. [91]. Viscosidade elevada é esperada porque os ácidos graxos principais têm longa cadeia de carbono e alto grau de insaturação [40]. A viscosidade atinge níveis elevados com processos de polimerização e/ou degradação térmica e oxidativa. A norma EN 14214 estabelece um intervalo aceitável de 3,5 a 5,0 mm²/s (método EN ISO 3104), enquanto que a norma ASTM D6751 permite um intervalo mais amplo de 1,9 a 6,0 mm²/s (método ASTM D445). A norma Brasileira adota além dos métodos já citados, o método ABNT NBR 10441, tendo como faixa de viscosidade permitida de 3,0 a 6,0 mm²/s. O gargalo para esse parâmetro é o limite superior da especificação onde temos o valor de 6,0 mm²/s para a ANP e ASTM, a norma EN 14214 apresenta limite de 5,0 mm²/s, o que pode restringir o uso de algumas matérias primas, como por exemplo, o biodiesel de mamona [62]. Os valores encontrados se enquadram em todas as normas citadas acima (4,0 mm²/s tanto para o biodiesel metílico quanto para o biodiesel etílico)

4.3.6 Número de cetano

Assim como a octanagem, o número de cetano é indicativo do tempo de atraso na ignição de combustíveis para motores do ciclo diesel, logo, reflete a qualidade da ignição do combustível. Quanto maior o número de cetano mais curto será o tempo de ignição. O número de cetano aumenta com o comprimento da cadeia carbônica não ramificada, desta forma, o hexadecano (cetano) é estabelecido como padrão de valor de 100 na escala de cetano, enquanto que para o 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano é atribuído o valor 15. O teste de cetano é realizado em um motor de bancada de quatro tempos, com um único cilindro e ignição por compressão, projetado para testes de amostras de combustíveis para motores a diesel.

Comparado com o diesel fóssil, o biodiesel apresenta maiores valores de número de cetano. Na Europa, tanto para o diesel como para o biodiesel, o número de cetano mínimo aceitável é fixado em 51 (método EN ISO 5165). No padrão de qualidade americano, o número de cetano para o diesel é 40, enquanto que para o biodiesel é estabelecido em 47 (método D613). Na norma brasileira não há um valor mínimo estabelecido de número de

cetano para o biodiesel (45), sendo solicitado o registro do valor medido [12, 70]. Os valores encontrados foram de 50,4 e 48,1 para o biodiesel metílico e etílico, respectivamente.

4.3.7 Estabilidade à oxidação

A estabilidade oxidativa do biodiesel está diretamente relacionada com o grau de insaturação dos alquil ésteres presentes. Quanto maior o número de insaturações, mais suscetível está a molécula à degradação térmica e oxidativa, formando produtos insolúveis que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor. Antioxidantes naturais dos óleos vegetais promovem uma maior estabilidade à oxidação (ex.: tocoferóis), no entanto, estes podem ser perdidos durante o processo de refino ou por degradação térmica.

A presença de luz, temperatura elevada, metais, o material do recipiente, e outros materiais estranhos podem afetar a estabilidade do biodiesel [88]. A presença de água no biodiesel pode também promover a oxidação (oxidação hidrolítica), no entanto, em menor extensão. A natureza corrosiva do biodiesel também está relacionada com a presença de impurezas, tais como álcool, ácidos graxos livres, excesso de glicerol e catalisador do processo [92]. A viscosidade, o índice de peróxido e, principalmente, o período da indução de Rancimat são parâmetros que podem ser utilizados para monitoramento da degradação oxidativa do biodiesel durante o período de estocagem.

O método Rancimat é aceito como padrão na norma EN 14214 [93] para análise da estabilidade oxidativa do biodiesel (método EN 14112), com valor mínimo de período de indução de 6 horas. Neste método, uma amostra do alquil éster (biodiesel) é mantida em um vaso de reação, a temperatura de 110 °C e sob um fluxo de ar. Neste momento começam a se formar os peróxidos, que são os principais produtos formados na primeira etapa de oxidação do biodiesel. Com o processo de oxidação continuada, são formados compostos orgânicos voláteis, dentre estes, ácidos orgânicos de baixa massa molecular. Estes compostos são transportados pelo fluxo de ar para outro recipiente contendo água destilada, onde a presença dos ácidos orgânicos é então detectada pelo aumento da condutividade no sistema. O tempo decorrente até a detecção dos ácidos orgânicos é denominado de período de indução [12, 70].

A estabilidade oxidativa dos biodiesel produzidos foi inferior ao limite legal. O óleo de girassol apresenta 89% da sua composição na forma de ácidos graxos insaturados. A degradação do óleo é maior quanto maior for o grau de insaturação. Sendo assim, é necessário utilizar um aditivo para melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel de girassol [94].

4.3.8 Índice de acidez

O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem. A alteração dos valores de acidez neste período pode significar a presença de água, pode aumentar ou acelerar a corrosão do motor e também mede a presença de ácidos graxos livres e outros ácidos e está relacionado à qualidade do processo. Em sistemas de injeção que trabalham com temperaturas mais elevadas, pode ocorrer degradação mais rápida do biodiesel, aumentando o nível de acidez e acarretando problemas nos filtros. Todas as normas adotam como limite de especificação para esse parâmetro o valor de 0,5 mg de KOH/g. [12, 70] Os valores encontrados satisfazem a norma ANP (0,47 e 0,48 mg de KOH/g para o biodiesel metílico e etílico, respectivamente).

4.3.9 Aspecto

Trata-se de uma análise preliminar, onde se procura verificar a presença de impurezas que possam ser identificadas visualmente, como materiais em suspensão, sedimentos ou mesmo turvação na amostra de biodiesel, que pode ser decorrente da presença de água. Na ausência destes contaminantes, o biodiesel é classificado como límpido e isento de impurezas. O aspecto do biodiesel pode estar também relacionado com características moleculares do biodiesel, bem como com o processo de degradação durante a estocagem [12, 70]. Tanto o biodiesel metílico quanto o etílico estavam límpidos e isentos de impurezas.

4.4 Coeficiente de Dilatação Térmica e Algoritmo Matemático

Na tabela 16 são mostrados valores de massa específica em função da temperatura retirados da tabela do Conselho Nacional de Petróleo, esses dados servirão de bases para comparação entre o coeficiente de dilatação do diesel com os biodiesel de girassol e a comparação dos algoritmos matemáticos.

Tabela 16: Valores de massa específica em função da temperatura do diesel.

$T, ^\circ C$	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Diesel, (kg/m ³)	862,1	858,6	855,1	851,6	848,0	844,5	840,9	837,4	833,8

Aplicando integral em ambos os lados da equação 5 abaixo e substituindo a variável volume por massa específica, utilizando a regressão linear obtém a figura 20, onde o coeficiente de expansão térmica é numericamente igual ao coeficiente angular desta reta, o que para o diesel é de $8,36 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \pm 0,06 \times 10^{-4}$ com 95% de confiança. A porcentagem da variância explicada para este modelo foi de 99,99% demonstrando uma ótima correlação do modelo linear com os dados experimentais, sendo $F_{\text{calculado}} = 1,25 \times 10^5 > F_{\text{tabelado}} = 5,59$, portanto a regressão foi estatisticamente significativa ao nível de 95% de confiança.

$$\beta = \left(\frac{1}{V} \right) \times \frac{\partial V}{\partial T} \quad (5)$$

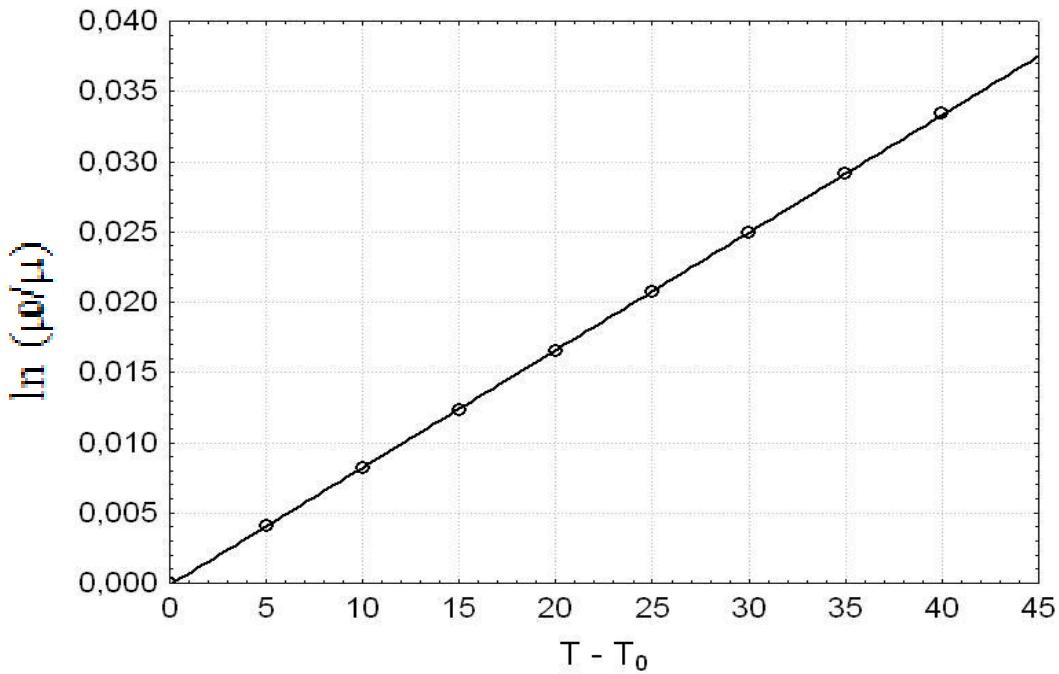


Figura 20: Gráfico de $\ln(\mu_0/\mu)$ versus $(T - T_0)$ para diesel.

A partir dos dados da tabela 16 foi preparada a figura 21, onde nota-se que a massa específica é uma função linear da temperatura e que o coeficiente angular mostra a

sensibilidade da massa específica para a temperatura sendo que o diesel apresentou o valor, $-0,7077 \pm 0,0018 \text{ kg m}^{-3}\text{T}^{-1}$. O coeficiente de correlação para o diesel é respectivamente 0,99999, o que demonstra uma excelente correlação entre os dados e o modelo. O valor de $F_{\text{calculado}}$ é $9,3 \times 10^5 > F_{\text{tabelado}} = 5,59$, o que indica uma regressão estatisticamente significativa para o diesel.

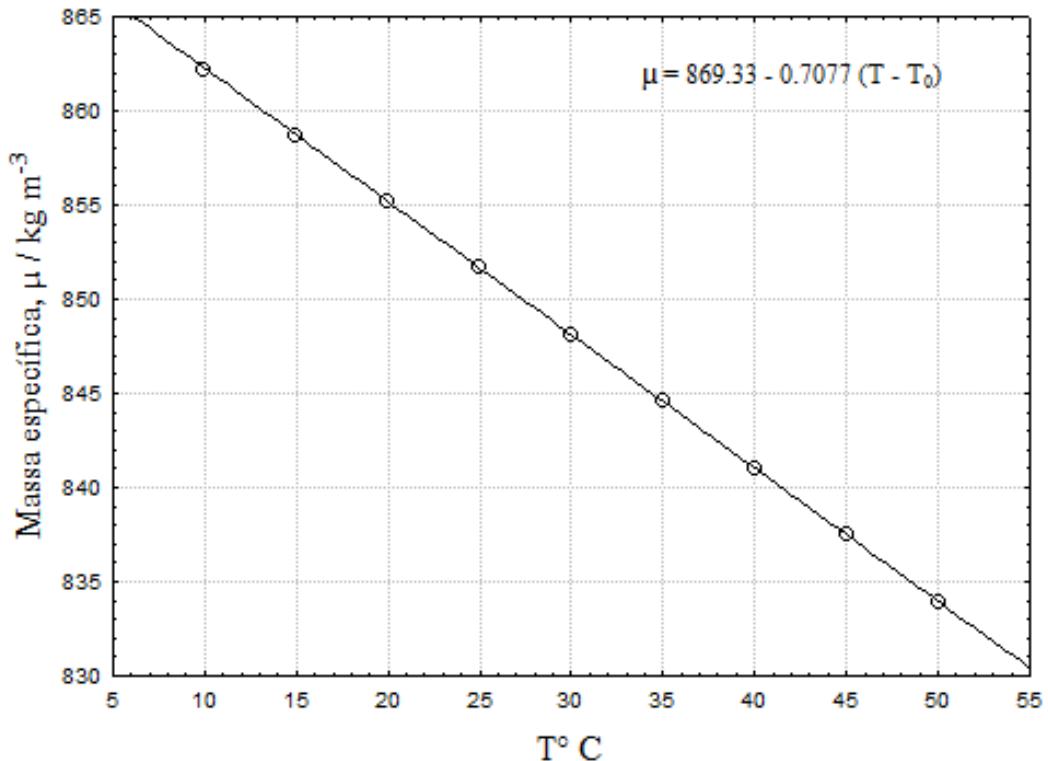


Figura 21: Regressão linear simples da massa específica versus temperatura para o diesel.

4.4.1 Biodiesel Etílico e Metílico de Girassol

Na tabela 17 são mostrados os resultados de massa específica variando a temperatura de 10 – 50 °C, com incremento de 5 °C em amostras de biodiesel metílico (FAME) e etílico (FAEE) de girassol, conforme norma ASTM D-4052.

Tabela 17: Valores medidos das massas específicas em função da temperatura do biodiesel metílico e etílico de girassol, FAME e FAEE, respectivamente.

T, °C	10	15	20	25	30	35	40	45	50
FAME, (kg/m³)	887,9	883,9	880,2	876,5	872,9	869,3	865,7	862,0	858,4
FAEE, (kg/m³)	884,4	880,8	876,6	873,0	869,6	865,9	862,5	858,5	854,9

Aplicando integral em ambos os lados da equação 5 e substituindo a variável volume por massa específica, utilizando a regressão linear obtém-se a figura 22, onde o coeficiente de expansão térmica é numericamente igual ao coeficiente angular desta reta, o que para o biodiesel etílico é de $8,4 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \pm 0,1 \times 10^{-4}$ com 95% de confiança. A porcentagem da variância explicada para este modelo foi de 99,96% demonstrando uma ótima correlação do modelo linear com os dados experimentais, sendo $F_{\text{calculado}} = 2,09 \times 10^4 > F_{\text{tabelado}} = 5,59$, portanto a regressão foi estatisticamente significativa ao nível de 95% de confiança.

$$\beta = \left(\frac{1}{V} \right) \times \frac{\partial V}{\partial T} \quad (5)$$

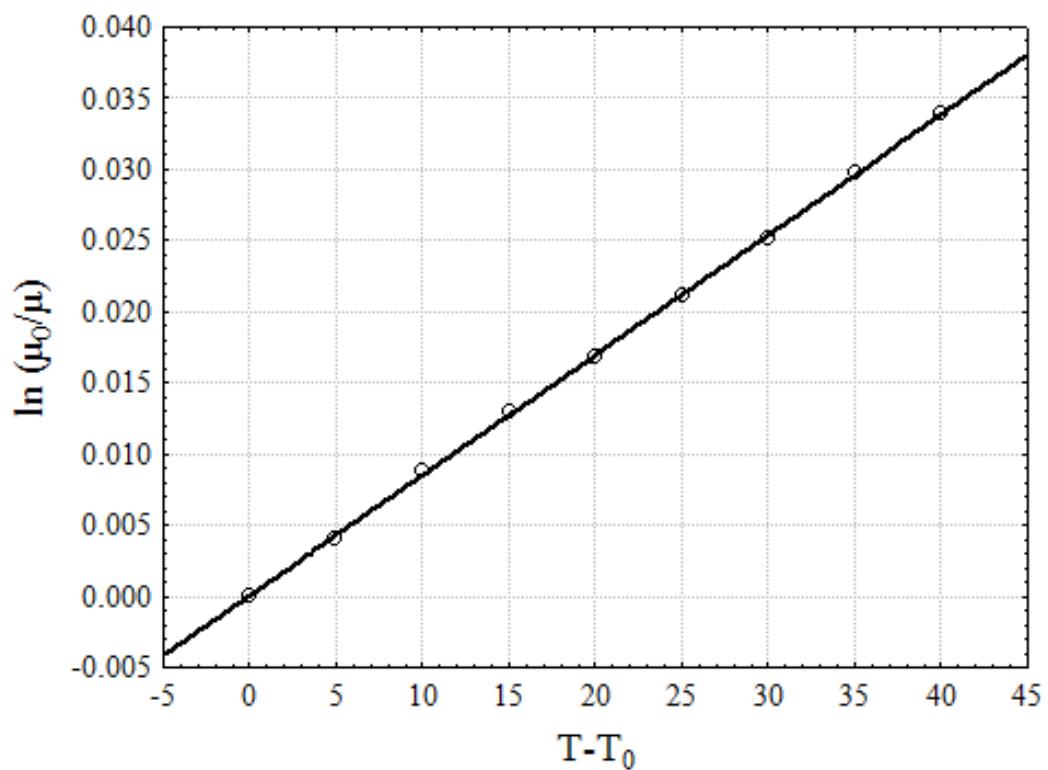


Figura 22: Gráfico de $\ln (\mu_0/\mu)$ versus $(T-T_0)$ para biodiesel etílico de girassol.

Observa-se na figura 23 que não existe padrão de comportamento, podendo-se concluir que a variância dos erros é constante, portanto não existe a presença de erros sistemáticos em nenhuma faixa de trabalho no experimento.

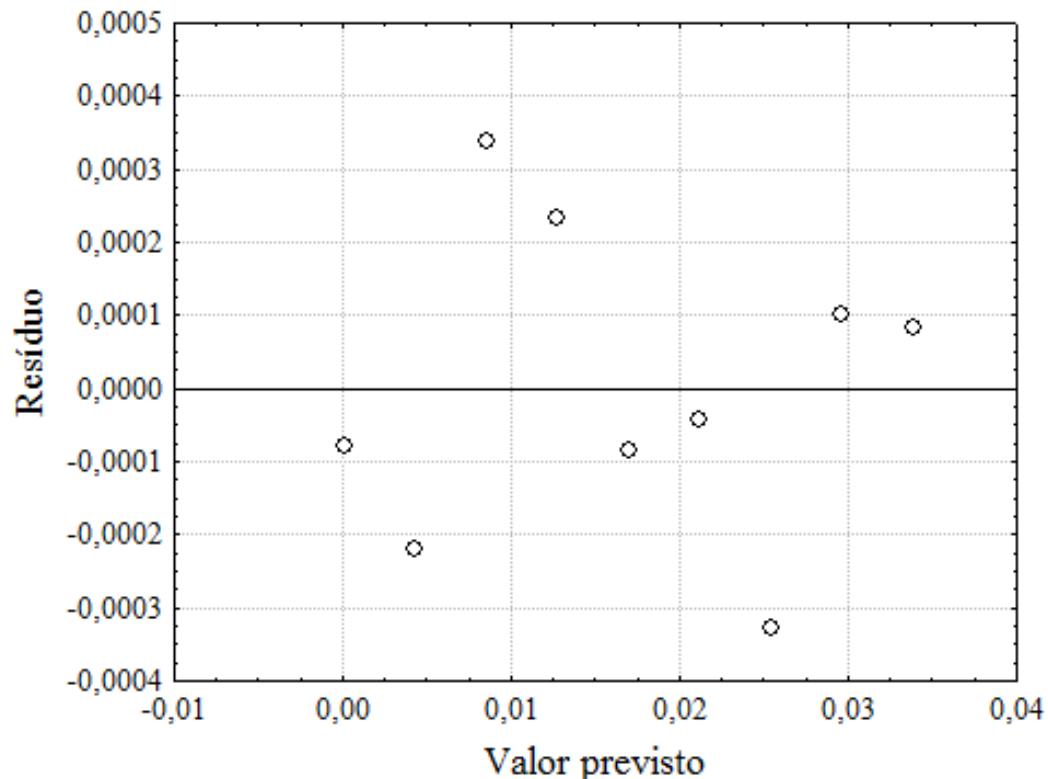


Figura 23: Resíduo versus valor previsto para os dados da figura 22 do biodiesel etílico de girassol.

Na regressão linear dos dados do biodiesel metílico, figura 24, a porcentagem da variação explicada foi de 99,99%, demonstrando uma correlação ainda melhor entre os o modelo e os dados experimentais, o que é refletido em um alto $F_{\text{calculado}} = 8,37 \times 10^4 > F_{\text{tabelado}} = 5,59$. O coeficiente de expansão térmica para o biodiesel metílico é de $8,4 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \pm 0,06 \times 10^{-4}$ com 95% de confiança.

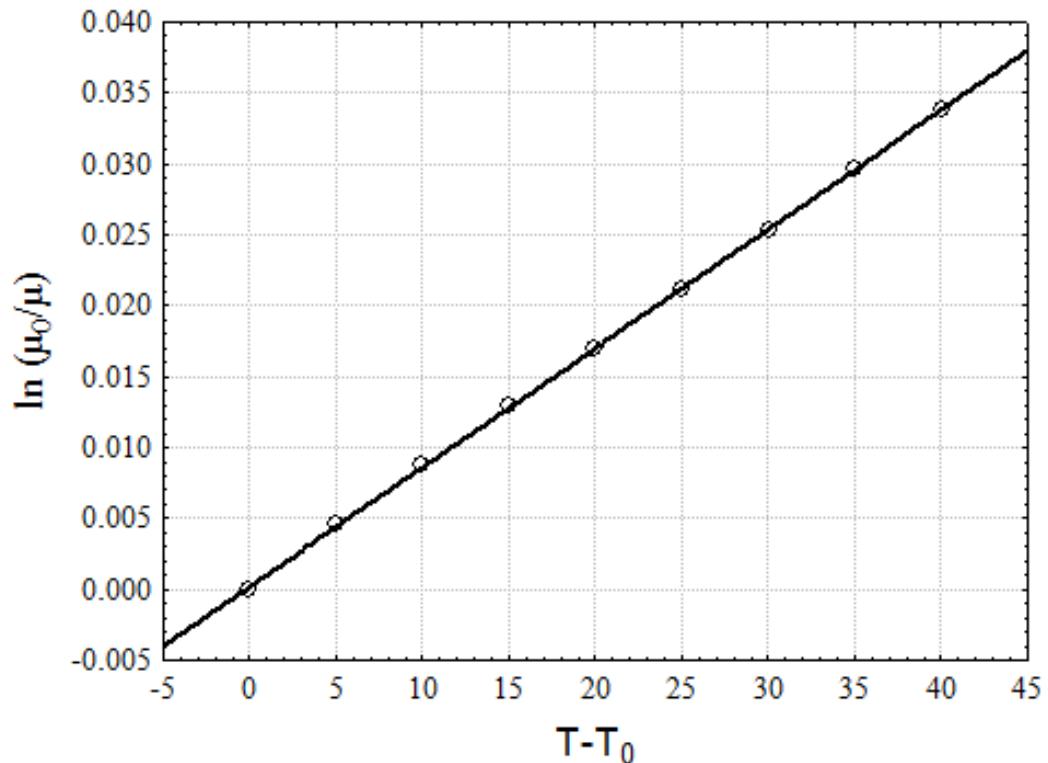


Figura 24: Gráfico de $\ln(\mu_0/\mu)$ versus $(T-T_0)$ para biodiesel metílico de girassol.

Na figura 25, observou-se que não existe padrão de comportamento, podendo-se concluir que a variância dos erros é constante, portanto não existe a presença de erros sistemáticos em nenhuma faixa de trabalho no experimento.

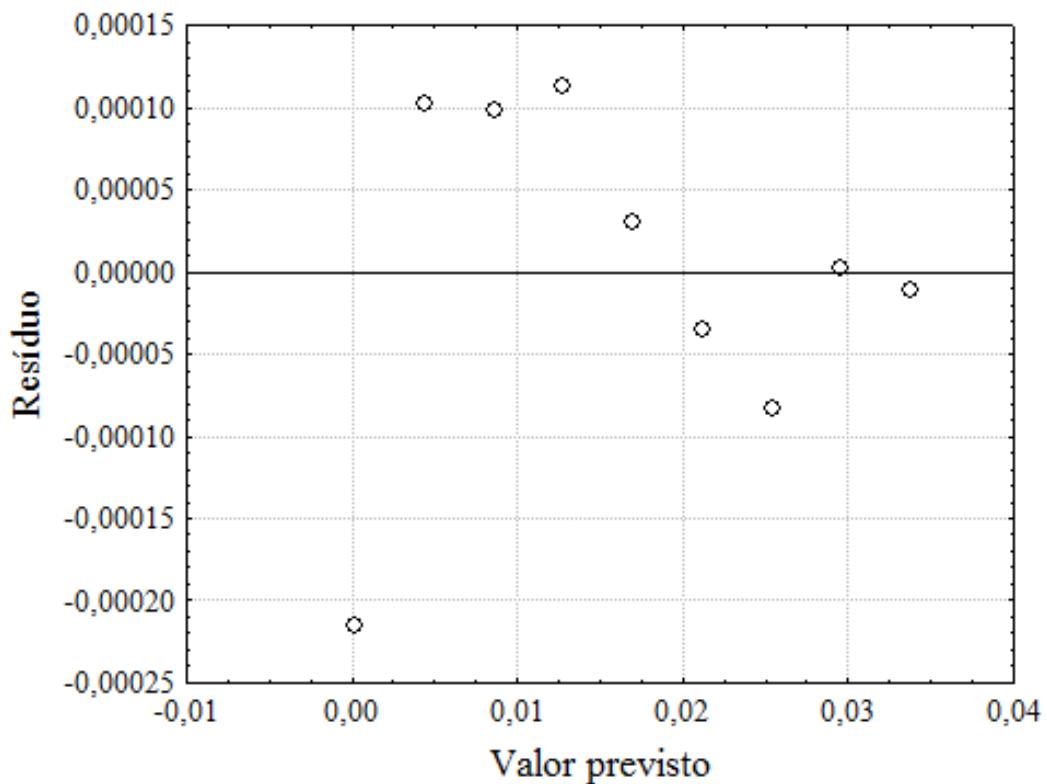


Figura 25: Resíduo versus valor previsto para os dados da figura 24 do biodiesel metílico de girassol.

A utilização de dados experimentais de massa específica em função da temperatura associada a alguns conceitos da termodinâmica permitiu predizer o coeficiente de expansão térmica do biodiesel etílico e metílico. O estudo da dilatação térmica permite determinar a variação do volume em relação à temperatura. Considerando que o coeficiente de expansão térmica do biodiesel etílico e metílico é de $8,4 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Para um aumento de temperatura de $10,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$, o aumento no volume do biodiesel é da ordem de 8,0 litros para cada mil litros. Sendo assim o volume ocupado pelo biodiesel no interior de tanques ou caminhões sofre forte influência da temperatura. Então, para viabilizar o comércio destes produtos, valorizar as operações comerciais e estabelecer os preços com os volumes referidos à temperatura de $20,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura de referência no Brasil, se faz necessário corrigir o volume à temperatura ambiente para a temperatura de referência, sendo necessário para isso determinar o algoritmo matemático dessa correção.

A partir dos dados da tabela 17 foi preparada a figura 26, onde nota-se que a massa específica é uma função linear da temperatura e que o coeficiente angular mostra a

sensibilidade da massa específica para a temperatura sendo que o biodiesel metílico (FAME) e o biodiesel etílico (FAEE) apresentaram respectivamente os valores, $-0,7330 \pm 0,0081 \text{ kg m}^{-3}\text{T}^{-1}$ e $-0,7340 \pm 0,0127 \text{ kg m}^{-3}\text{T}^{-1}$. Os coeficientes de correlação para o biodiesel etílico e o metílico são respectivamente 0,9996 e 0,9999. Os valores de $F_{\text{calculados}}$ são também respectivamente $4,6 \times 10^4$ e $1,8 \times 10^4 > F_{\text{tabelado}} = 5,59$ para ambos, o que indica uma regressão estatisticamente significativa para o biodiesel etílico e metílico de girassol.

Os valores de coeficiente angular do biodiesel metílico e o etílico de girassol diferem do citado pela norma EN 14214.

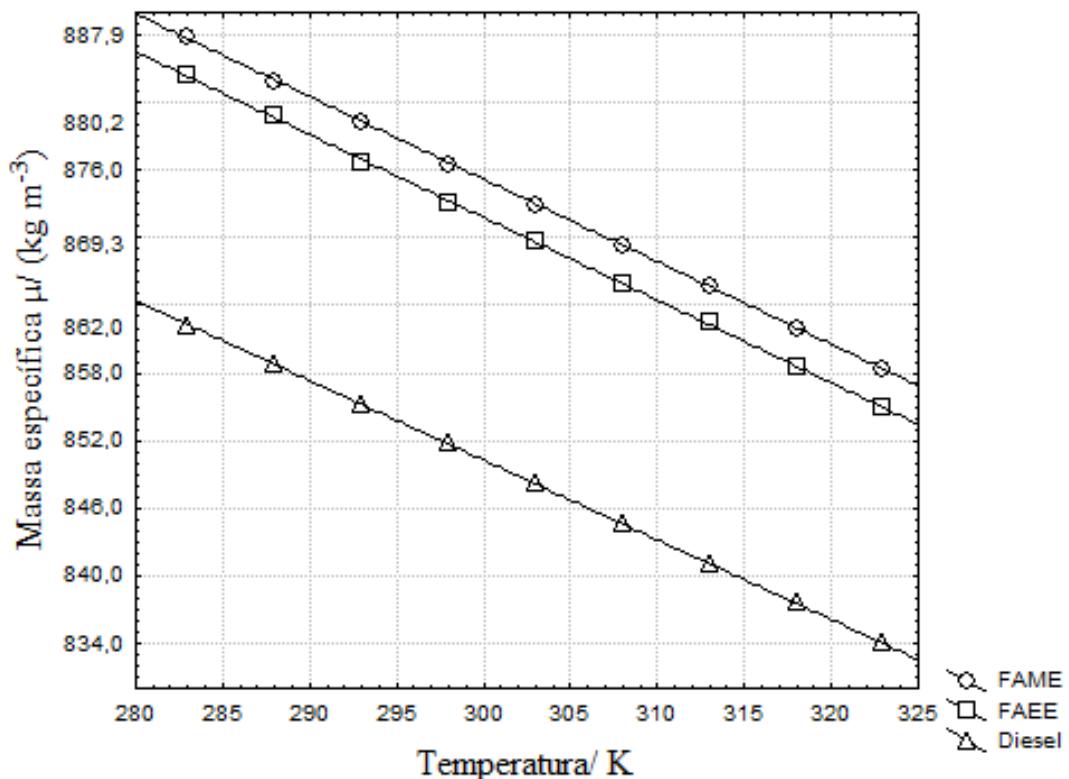


Figura 26: Regressão linear simples da massa específica versus temperatura do biodiesel metílico e etílico de girassol e diesel.

Observa-se na figura 27 e na figura 28, que não existe padrão de comportamento para os resíduos, podendo-se concluir que a variância dos erros é constante.

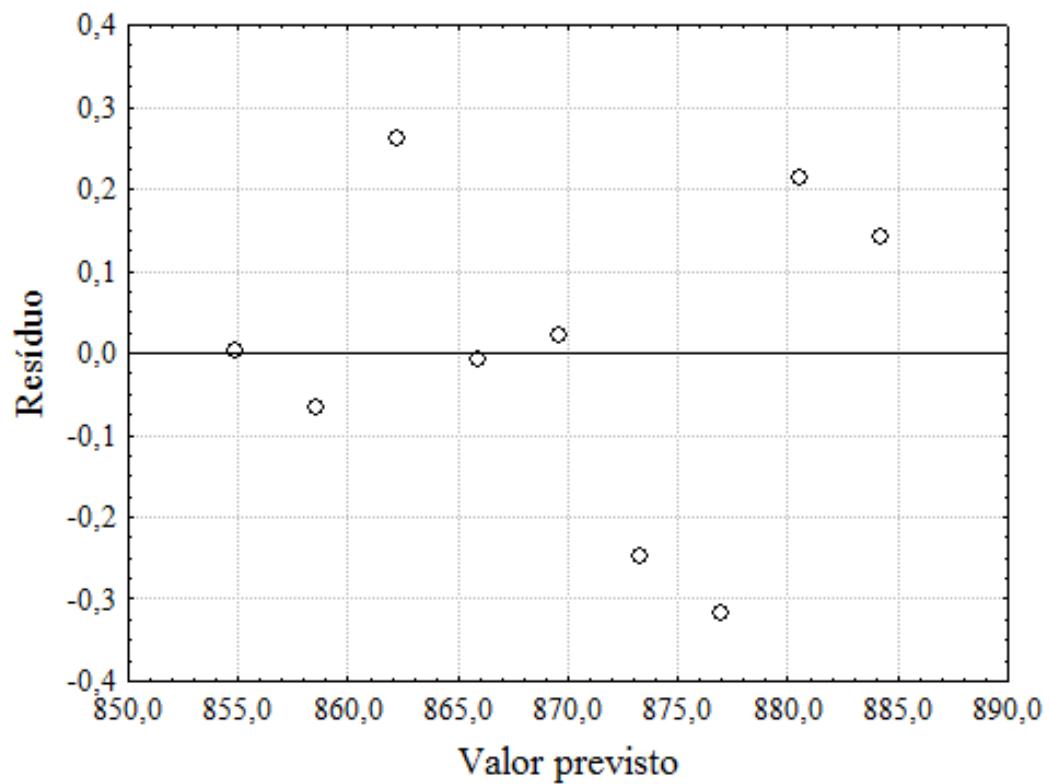


Figura 27: Resíduo versus valor previsto para os dados do biodiesel etílico de girassol.

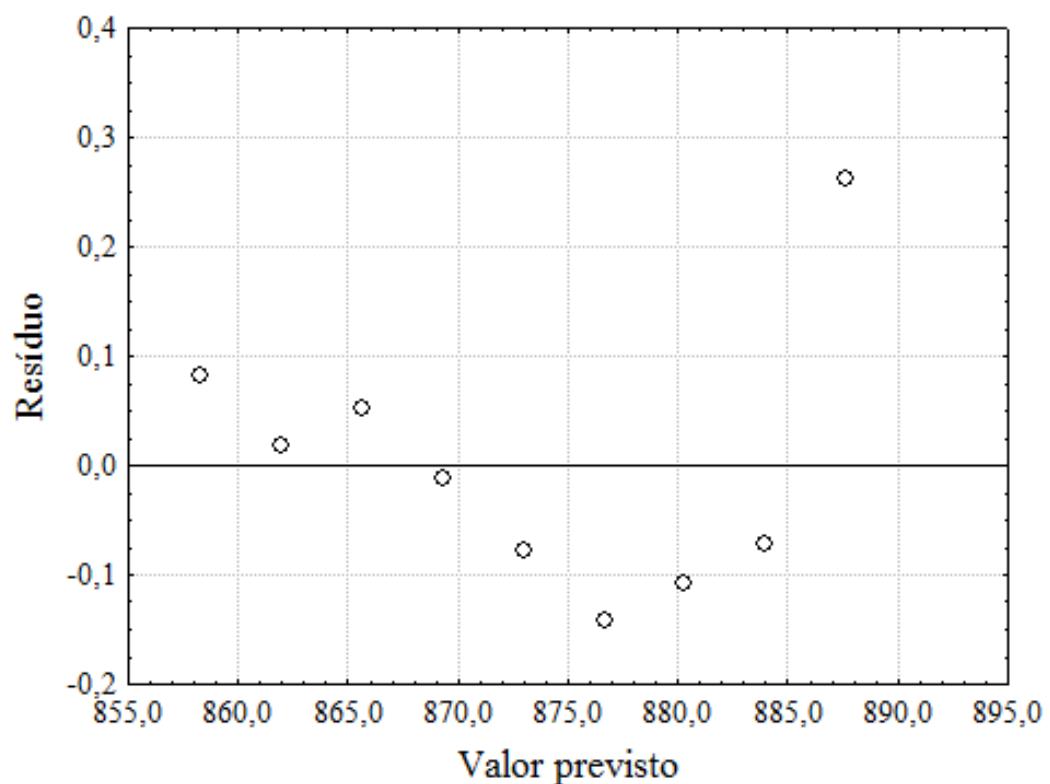


Figura 28: Resíduo versus valor previsto para os dados do biodiesel metílico de girassol.

Os dados do biodiesel etílico e metílico apresentam um comportamento próximo de uma distribuição normal, de acordo com a figura 29 e figura 30, respectivamente.

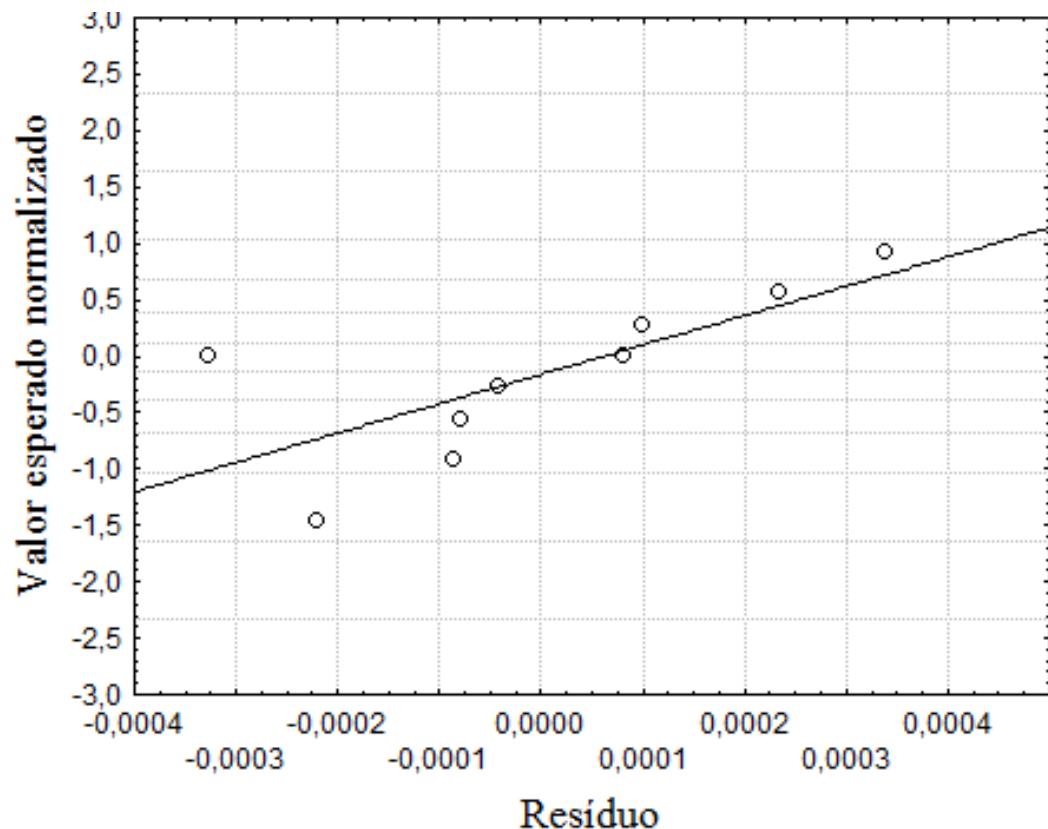


Figura 29: Gráfico de Normalidade para biodiesel etílico de girassol.

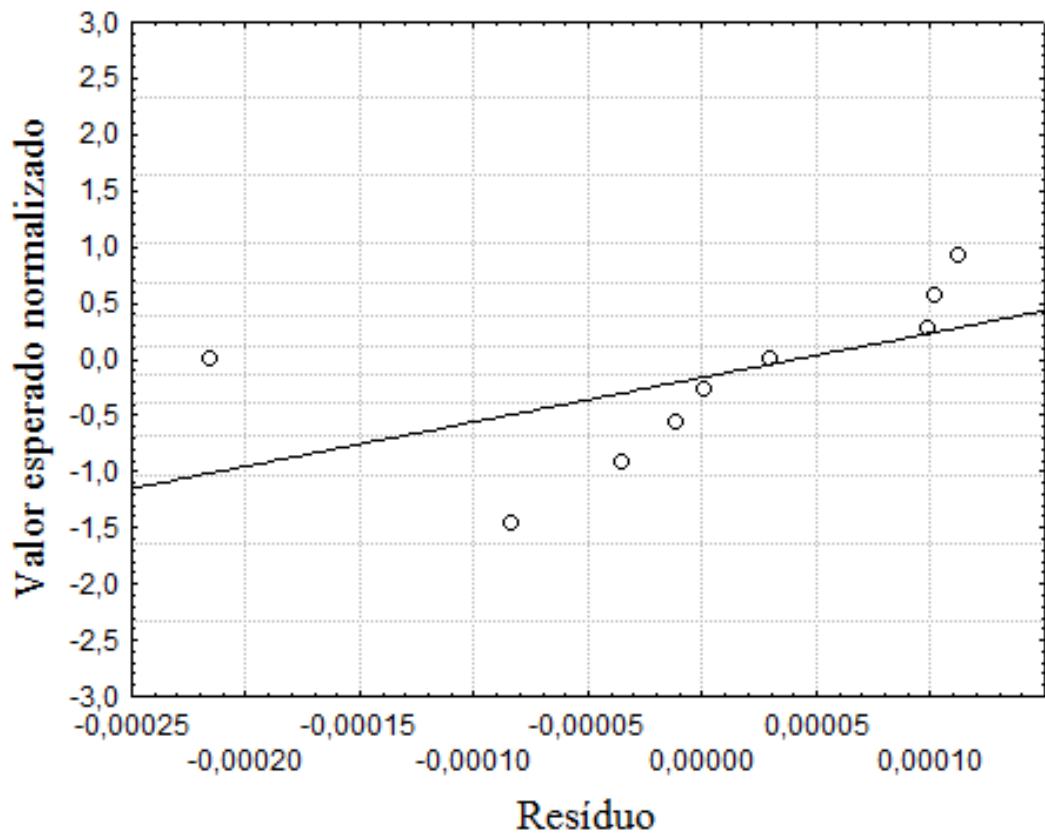


Figura 30: Gráfico de Normalidade para biodiesel metílico de girassol.

O coeficiente linear representa fisicamente a massa específica inicial, portanto, adotando como algoritmos de correção da massa específica do biodiesel de girassol metílico e etílico, para a faixa de temperatura estudada, as seguintes funções respectivamente:

$$\mu_T = \mu_{\text{medida}} - 0,7330 \times (T - T_{\text{medida}}) \quad (18)$$

$$\mu_T = \mu_{\text{medida}} - 0,7340 \times (T - T_{\text{medida}}) \quad (19)$$

4.5 Aplicação do Algoritmo e sua Importância Financeira

Considerando que o valor do biodiesel é de R\$ 2500,00/m³ (segundo dados da ANP em 2012) e adotando uma estimativa de movimentação de biodiesel de 210.000 m³/mês. Vejamos qual será o prejuízo por não utilizar a conversão correta de uma determinada fonte.

Suponhamos que o biodiesel seja de girassol e obtido pela rota metólica, a temperatura do produto na descarga seja de 35,0 °C e a massa específica medida no local seja 869,3 kg/m³. Assim a massa fornecida a distribuidora pode ser calculada.

Massa de biodiesel consumida mensalmente

869,3 kg de biodiesel ----- 1 m³ de produto

X kg de biodiesel ----- 210.000 m³ de produto

Portanto temos **X = 182.553.000 kg** de biodiesel consumido.

Cálculo da massa específica a 20,0 °C utilizado a Equação 18.

$$\mu_T = \mu_{medida} - 0,7330 \times (T_{requerida} - T_{medida})$$

$$\mu_T = 869,3 - 0,7330 \times (20 - 35)$$

$$\mu_T = 880,29 \text{ kg/m}^3$$

Volume de biodiesel faturado utilizado dados da tabela do diesel:

Para saber qual volume esta sendo recebido em uma compra de biodiesel a distribuidora utiliza como referência a tabela de conversão de diesel do CNP (Conselho Nacional de Petróleo), e converte o volume descarregado em volume de biodiesel na temperatura de 20 °C.

878,9 kg de biodiesel ----- 1 m³ de produto

182.553.000 kg de biodiesel ----- V₁ m³ de produto

Portanto temos **V₁ = 207.706 m³** de biodiesel na temperatura de referência.

Volume de biodiesel real fornecida ao representante

Considerando o algoritmo determinado por este trabalho foi descoberto a massa específica do biodiesel a 20 °C de 880,29 nos cálculos anteriores.

880,29 kg de biodiesel ----- 1 m³ de produto

182.553.000 Kg de biodiesel ----- V₂ m³ de produto

Portanto temos **V₂ = 207.378 m³** de biodiesel na temperatura de referência.

Cálculo da diferença de entre o volume real e volume pago

$$V_1 - V_2 = 207.706 - 207.378 \rightarrow 328 \text{ m}^3$$

Prejuízo mensal e anual

Utilizando o preço do biodiesel no ano de 2012 de R\$ 2700,00/m³ temos:

1 m³ de biodiesel ----- R\$ 2700,00

328 m³ de biodiesel ----- Y

Portanto temos **Y= 885 600,00** de prejuízo.

Portanto por mês temos uma diferença de R\$ 885 600,00 o que gera em um ano um prejuízo de aproximadamente **R\$ 11 000 000, 00** ao se utilizar como referência a tabela do diesel.

Como os coeficientes angulares das retas de massa específica são diferentes e a composição dos ésteres é diferente de acordo com suas origens, logo os valores de massa específica serão diferentes principalmente com relação ao diesel e em relação a biodiesel derivados de diferentes ácidos graxos. E sempre haverá um prejuízo com a utilização da referência e sua extensão crescerá com o aumento da massa específica do material. O que reforça a importância de se ter informações do algoritmo da massa específica das diferentes fontes de biodiesel [71].

5. CONCLUSÕES

Os parâmetros de produção dos biodieseis foram otimizados por métodos multivariados de maneira eficiente e realizando poucos experimentos, reduzindo a quantidade de reagentes e gasto de energia, além de permitir um maior controle do processo de transesterificação.

As condições otimizadas para os biodieseis etílico e metílico foram de, respectivamente: tempo de 35 minutos e 60 minutos, temperatura de 35 °C e 46 °C, concentração de catalisador 0,19% e 0,42%, razão molar etanol:óleo de 6:1 e rotação de 260 rpm e 189 rpm.

Os biodieseis produzidos são de boa qualidade, pois seus parâmetros físico-químicos atendem as especificações da ANP, com exceção da estabilidade oxidativa sendo necessário o uso de aditivos em ambos os biodieseis.

O comportamento volumétrico dos biodieseis de girassol frente às variações de temperatura é diferente do diesel. O coeficiente de dilatação térmica para o diesel é de $8,36 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, para os biodieseis metílico e etílico foram de $8,4 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para ambos, contrariando a norma ABNT NBR 15512, sendo necessário corrigir a massa específica dos biodieseis utilizando um algoritmo matemático específico. Os algoritmos matemáticos propostos foram: $\mu_T = \mu_{\text{medida}} - 0,7330 \times (T - T_{\text{medida}})$ e $\mu_T = \mu_{\text{medida}} - 0,7340 \times (T - T_{\text{medida}})$ para os biodieseis metílico e etílico, respectivamente.

O uso da tabela de derivados de petróleo para correção da massa específica dos biodieseis nas transações comerciais ocasiona em prejuízos financeiros.

6.0 REFERÊNCIAS

- [1] C.C. Enweremadu, M.M. Mbarawa, Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil--A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (2009) 2205-2224.
- [2] M.S. Kotwal, P.S. Niphadkar, S.S. Deshpande, V.V. Bokade, P.N. Joshi, Transesterification of sunflower oil catalyzed by flyash-based solid catalysts, *Fuel*, 88 (2009) 1773-1778.
- [3] A. Hira, A. Choube, Recent development on biodiesel - a review, *Int. J. Curr. Res. Rev.*, 4 (2012) 100-109.
- [4] A.L. Ahmad, N.H.M. Yasin, C.J.C. Derek, J.K. Lim, Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 584-593.
- [5] M. Berrios, J. Siles, M.A. Martín, A. Martín, A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil, *Fuel*, 86 (2007) 2383-2388.
- [6] K. Saha, E. Abu-Ramadan, X. Li, Multicomponent evaporation model for pure and blended biodiesel droplets in high temperature convective environment, *Applied Energy*, 93 (2012) 71-79.
- [7] S. Jaichandar, K. Annamalai, Influences of re-entrant combustion chamber geometry on the performance of Pongamia biodiesel in a DI diesel engine, *Energy*, 44 (2012) 633-640.
- [8] T.M. Mata, A.A. Martins, N.S. Caetano, Microalgae for biodiesel production and other applications: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 217-232.
- [9] B.H. Diya'uddeen, A.R. Abdul Aziz, W.M.A.W. Daud, M.H. Chakrabarti, Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: A review, *Process Safety and Environmental Protection*, 90 (2012) 164-179.
- [10] G. Knothe, Biodiesel and renewable diesel: A comparison, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36 (2010) 364-373.
- [11] G. Knothe, S.C. Cermak, R.L. Evangelista, Methyl esters from vegetable oils with hydroxy fatty acids: Comparison of lesquerella and castor methyl esters, *Fuel*, 96 (2012) 535-540.
- [12] I.P.F. Lôbo, S. L. C.;Cruz, R. S. , BIODIESEL: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos, *Química Nova*, 32 (2009) 1596-1608.

- [13] R. Ghanei, G.R. Moradi, R. TaherpourKalantari, E. Arjmandzadeh, Variation of physical properties during transesterification of sunflower oil to biodiesel as an approach to predict reaction progress, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 1593-1598.
- [14] A. Chantrasa, N. Phlernjai, J.G. Goodwin Jr, Kinetics of hydrotalcite catalyzed transesterification of tricaprylin and methanol for biodiesel synthesis, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 333-340.
- [15] Y.-H. Lin, J.-J. Luo, S.-C. John Hwang, P.-R. Liau, W.-J. Lu, H.-T. Lee, The influence of free fatty acid intermediate on biodiesel production from soybean oil by whole cell biocatalyst, *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011) 2217-2223.
- [16] S. Lian, H. Li, J. Tang, D. Tong, C. Hu, Integration of extraction and transesterification of lipid from jatropha seeds for the production of biodiesel, *Applied Energy*, 98 (2012) 540-547.
- [17] R. Sree, N. Seshu Babu, P.S. Sai Prasad, N. Lingaiah, Transesterification of edible and non-edible oils over basic solid Mg/Zr catalysts, *Fuel Processing Technology*, 90 (2009) 152-157.
- [18] A. Demirbas, Importance of biodiesel as transportation fuel, *Energy Policy*, 35 (2007) 4661-4670.
- [19] A.E. Atabani, A.S. Silitonga, I.A. Badruddin, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, S. Mekhilef, A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 2070-2093.
- [20] L.F. Ramírez-Verduzco, J.E. Rodríguez-Rodríguez, A.d.R. Jaramillo-Jacob, Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition, *Fuel*, 91 (2012) 102-111.
- [21] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, J. Kim, Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review, *Fuel Processing Technology*, 90 (2009) 1502-1514.
- [22] S. Lim, L.K. Teong, Recent trends, opportunities and challenges of biodiesel in Malaysia: An overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 938-954.
- [23] D.A. Wardle, Global sale of green air travel supported using biodiesel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 7 (2003) 1-64.
- [24] R. Rathmann, A. Szklo, R. Schaeffer, Targets and results of the Brazilian Biodiesel Incentive Program – Has it reached the Promised Land?, *Applied Energy*, 97 (2012) 91-100.

[25]

<http://www.anp.gov.br/?pg=40787&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1298312556761>.

[26] Biodiesel B20 - O Rio de Janeiro anda na frente, <http://www.fetranspor.com.br/images/publicacoes/pdf/BiodieselB20.pdf>.

[27] B. Holanda A. Biodiesel e inclusão social. Cadernos Altos Estudos 1, DF;, C.o.D. 2004.

[28] K. Varatharajan, M. Cheralathan, Influence of fuel properties and composition on NOx emissions from biodiesel powered diesel engines: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 3702-3710.

[29] M.A. Fazal, A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 1314-1324.

[30] S.K. Hoekman, C. Robbins, Review of the effects of biodiesel on NOx emissions, *Fuel Processing Technology*, 96 (2012) 237-249.

[31] K.T. Tan, K.T. Lee, A.R. Mohamed, A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: An optimization study via Response Surface Methodology, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 965-969.

[32] D.M. Alonso, F. Vila, R. Mariscal, M. Ojeda, M.L. Granados, J. Santamaría-González, Relevance of the physicochemical properties of CaO catalysts for the methanolysis of triglycerides to obtain biodiesel, *Catalysis Today*, 158 (2010) 114-120.

[33] M. Balat, H. Balat, A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel, *Energy Conversion and Management*, 49 (2008) 2727-2741.

[34] D.M. Fernandes, **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS BIODIESEIS METÍLICO E ETÍLICO DE ALGODÃO**

(GOSSYPIUM HIRSUTUM), Tese de Mestrado - Universidade Federal de Uberlândia, (2011).

[35] K. Bozbas, Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (2008) 542-552.

[36] C.-Y. Yang, Z. Fang, B. Li, Y.-f. Long, Review and prospects of Jatropha biodiesel industry in China, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 2178-2190.

[37] A. Demirbas, Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy Conversion and Management*, 50 (2009) 14-34.

- [38] A. Hayyan, M.Z. Alam, M.E.S. Mirghani, N.A. Kabbashi, N.I.N.M. Hakimi, Y.M. Siran, S. Tahiruddin, Sludge palm oil as a renewable raw material for biodiesel production by two-step processes, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 7804-7811.
- [39] N.R. Sonare, V.K. Rathod, Transesterification of used sunflower oil using immobilized enzyme, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 66 (2010) 142-147.
- [40] J.M. Encinar, N. Sánchez, G. Martínez, L. García, Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 10907-10914.
- [41] J. Janaun, N. Ellis, Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 1312-1320.
- [42] L.C. Krause, Desenvolvimento do Processo de Produção de Biodiesel de Origem Animal, in: Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008, pp. 147.
- [43] H. Raclavska, D. Juchelkova, V. Roubicek, D. Matysek, Energy utilisation of biowaste — Sunflower-seed hulls for co-firing with coal, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 13-20.
- [44] G. Nimet, E.A. da Silva, F. Palú, C. Dariva, L.d.S. Freitas, A.M. Neto, L.C. Filho, Extraction of sunflower (*Helianthus annuus* L.) oil with supercritical CO₂ and subcritical propane: Experimental and modeling, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 262-268.
- [45] [http://www.ruralsementes.com.br/produtos/Girassol%20-Produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20%C3%B3leo%20\[Modo%20de%20Compatibilidade\].pdf](http://www.ruralsementes.com.br/produtos/Girassol%20-Produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20%C3%B3leo%20[Modo%20de%20Compatibilidade].pdf).
- [46] <http://www.biodieselrevista.com/001/o-poder-das-flores.htm>.
- [47] V.P.S.C. Anne G. D. Santos, Mirna F. Farias, Antonio S. Araújo, Luiz D. Souza, Allan K. Barros, Characterization and kinetic study of sunflower oil and biodiesel, *J Therm Anal Calorim*, (2011) 747-751.
- [48] <http://g1.globo.com/mato-grosso/noticia/2012/05/mato-grosso-e-lider-com-67-da-producao-nacional-de-girassol.html>.
- [49] <http://www.agrisustentavel.com/artigos/girassol.htm>.
- [50] J.M. Marchetti, V.U. Miguel, A.F. Errazu, Possible methods for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (2007) 1300-1311.

- [51] A.E. Barrón Cruz, J.A. Melo Banda, H. Mendoza, C.E. Ramos-Galvan, M.A. Meraz Melo, D. Esquivel, Pt and Ni supported catalysts on SBA-15 and SBA-16 for the synthesis of biodiesel, *Catalysis Today*, 166 (2011) 111-115.
- [52] M.G. Varanda, G. Pinto, F. Martins, Life cycle analysis of biodiesel production, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 1087-1094.
- [53] A. Carrero, G. Vicente, R. Rodríguez, M. Linares, G.L. del Peso, Hierarchical zeolites as catalysts for biodiesel production from *Nannochloropsis* microalga oil, *Catalysis Today*, 167 (2011) 148-153.
- [54] P.P. Oh, H.L.N. Lau, J. Chen, M.F. Chong, Y.M. Choo, A review on conventional technologies and emerging process intensification (PI) methods for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 5131-5145.
- [55] G. Corro, N. Tellez, T. Jimenez, A. Tapia, F. Banuelos, O. Vazquez-Cuchillo, Biodiesel from waste frying oil. Two step process using acidified SiO₂ for esterification step, *Catalysis Today*, 166 (2011) 116-122.
- [56] K. Srilatha, R. Sree, B.L.A. Prabhavathi Devi, P.S. Sai Prasad, R.B.N. Prasad, N. Lingaiah, Preparation of biodiesel from rice bran fatty acids catalyzed by heterogeneous cesium-exchanged 12-tungstophosphoric acids, *Bioresource Technology*, 116 (2012) 53-57.
- [57] G. Wen, Z. Yan, M. Smith, P. Zhang, B. Wen, Kalsilite based heterogeneous catalyst for biodiesel production, *Fuel*, 89 (2010) 2163-2165.
- [58] G.F. Ghesti, J.L.d. Macedo, J.A. Dias, S.C.L. Dias, Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólicas básicas, *Química Nova*, 35 (2012) 119-123.
- [59] K. Gombotz, R. Parette, G. Austic, D. Kannan, J.V. Matson, MnO and TiO solid catalysts with low-grade feedstocks for biodiesel production, *Fuel*, 92 (2012) 9-15.
- [60] M. Tariq, S. Ali, N. Khalid, Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 6303-6316.
- [61] G. Mendow, N.S. Veizaga, B.S. Sánchez, C.A. Querini, Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol by washing with neutral water and water saturated with carbon dioxide, *Bioresource Technology*, 118 (2012) 598-602.
- [62] D.M.F. Rodrigo A. A. Munoz, Douglas Q. Santos, Tatielli G. G. Barbosa and Raquel M. F. Sousa, Biodiesel: Production, Characterization, Metallic Corrosion and Analytical Methods for Contaminants, (2012).

- [63] Y.C. Sharma, B. Singh, J. Korstad, Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review, *Fuel*, 90 (2011) 1309-1324.
- [64] I.M. Atadashi, M.K. Aroua, A.R. Abdul Aziz, N.M.N. Sulaiman, Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 5051-5062.
- [65] J.M. Encinar, J.F. González, A. Pardal, Transesterification of castor oil under ultrasonic irradiation conditions. Preliminary results, *Fuel Processing Technology*, 103 (2012) 9-15.
- [66] U. Schuchardt, R. Sercheli, R.M. Vargas, Transesterification of Vegetable Oils: a Review, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9 (1998) 199-210.
- [67] C.Y.M. Cheng Sit Foon, Yung Chee Liang, Ma Ah Ngan and Yusof Basiron, Palm Biodiesel: Gearing Towards Malaysian Biodiesel Standards, *Malaysia Palm Oil Board Palm Oil Developments*, (2005) 28 - 34.
- [68] B.S. Barros Neto, I. S.; Bruns, R. E., , *Planejamento e Otimização de Experimentos.*, (1996) 60 - 131.
- [69] R.F. Teófilo, M.r.M.C. Ferreira, Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial, *Química Nova*, 29 (2006) 338-350.
- [70] D.Q. Santos, TRANSESTERIFICAÇÃO DE MILHO E SOJA, ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA DO PROCESSO E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO PRODUTO, Tese de Doutorado da Universidade Federal de Uberlândia, (2010).
- [71] T.A.R.d. Silva, BIODIESEL DE ÓLEO RESIDUAL: PRODUÇÃO ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO POR METANÓLISE E ETANÓLISE BÁSICA, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS, Tese de Doutorado da Universidade Federal de Uberlândia, (2011).
- [72] D.Q. Santos, D.F. Vieira, Determinação de coeficiente de expansão térmica do biodiesel e seus impactos no sistema de medição volumétrico, *Eclética Química*, 35 (2010) 107-112.
- [73] A.L.d.L. Douglas Santos Queiroz , Ana Paula de Lima, Waldomiro Borges Neto, José Domingos Fabris DETERMINATION OF THERMAL EXPANSION COEFFICIENT AND ALGORITHM MODELING FOR CORN BIODIESEL SPECIFIC GRAVITY CORRECTION *Fuel*, (2012).

- [74] AOCS, American Oil Chemists Society, in, 2010.
- [75] B.O.D.C. M. L. Pisarello, N. S. Veizaga, and C. A. Querini, Volumetric Method for Free and Total Glycerin Determination in Biodiesel, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 8935–8941.
- [76] Y.C. Sharma, B. Singh, Development of biodiesel: Current scenario, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (2009) 1646-1651.
- [77] M. Sharma, A.A. Khan, K.C. Dohhen, J. Christopher, S.K. Puri, D.K. Tuli, R. Sarin, A Heterogeneous Catalyst for Transesterification of Argemone mexicana Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 89 (2012) 1545-1555.
- [78] R. Zakaria, A.P. Harvey, Direct production of biodiesel from rapeseed by reactive extraction/in situ transesterification, *Fuel Processing Technology*, 102 (2012) 53-60.
- [79] K.S.B. Cavalcante, M.N.C. Penha, K.K.M. Mendonça, H.C. Louzeiro, A.C.S. Vasconcelos, A.P. Maciel, A.G. de Souza, F.C. Silva, Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD), *Fuel*, 89 (2010) 1172-1176.
- [80] A.L. Lima, A.P. Lima, F.M. Portela, D.Q. Santos, W.B. Neto, M.G. Hernández-Terrones, J.D. Fabris, Parâmetros da reação de transesterificação etílica com óleo de milho para produção de biodiesel, *Eclética Química*, 35 (2010) 101-106.
- [81] I.R.B.G.S. Teresa M. Mata, Sara S. Vieira and Nídia S. Caetano, Biodiesel Production from Corn Oil via Enzymatic Catalysis with Ethanol, *Energy & Fuels* (2012) 3034–3041.
- [82] G. Mendow, N.S. Veizaga, B.S. Sánchez, C.A. Querini, Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 10407-10413.
- [83] M.E. Hoque, A. Singh, Y.L. Chuan, Biodiesel from low cost feedstocks: The effects of process parameters on the biodiesel yield, *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011) 1582-1587.
- [84] B.B. Uzun, M. Kılıç, N. Özbay, A.E. Pütün, E. Pütün, Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties, *Energy*, 44 (2012) 347-351.
- [85] W. Xie, D. Yang, Transesterification of soybean oil over WO₃ supported on AlPO₄ as a solid acid catalyst, *Bioresource Technology*, 119 (2012) 60-65.
- [86] G. Kafuku, M. Mbarawa, Biodiesel production from Croton megalocarpus oil and its process optimization, *Fuel*, 89 (2010) 2556-2560.

- [87] S. Pradhan, C.S. Madankar, P. Mohanty, S.N. Naik, Optimization of reactive extraction of castor seed to produce biodiesel using response surface methodology, *Fuel*, 97 (2012) 848-855.
- [88] M.R. Monteiro, A.R.P. Ambrozin, L.M. Lião, A.G. Ferreira, Critical review on analytical methods for biodiesel characterization, *Talanta*, 77 (2008) 593-605.
- [89] M. Mittelbach, Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel, *Bioresource Technology*, 56 (1996) 7-11.
- [90] C.-Y. Lin, C.-C. Chiu, Burning characteristics of palm-oil biodiesel under long-term storage conditions, *Energy Conversion and Management*, 51 (2010) 1464-1467.
- [91] G.R. Moradi, S. Dehghani, R. Ghanei, Measurements of physical properties during transesterification of soybean oil to biodiesel for prediction of reaction progress, *Energy Conversion and Management*, 61 (2012) 67-70.
- [92] I.P. Aquino, R.P.B. Hernandez, D.L. Chicoma, H.P.F. Pinto, I.V. Aoki, Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass, *Fuel*.
- [93] D.M. Fernandes, D.S. Serqueira, F.M. Portela, R.M.N. Assunção, R.A.A. Munoz, M.G.H. Terrones, Preparation and characterization of methylic and ethylic biodiesel from cottonseed oil and effect of tert-butylhydroquinone on its oxidative stability, *Fuel*, 97 (2012) 658-661.
- [94] N. Jorge, B.B.P. Soares, V.M. Lunardi, C.R. Malacrida, Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras, *Química Nova*, 28 (2005) 947-951.

ANEXO:

Cálculo da razão molar óleo:álcool

Considerando a composição de um óleo de soja, de acordo com a Tabela I abaixo pode-se calcular a contribuição para a massa de cada ácido graxo.

Tabela I. Composição do Óleo de girassol refinado

Ácido Graxo	Composição centesimal	Massa molar g/mol	Contribuição em massa
Mirístico	0,10	228,4	22,84
Palmítico	6,69	256,4	1715,316
Esteárico	2,96	284,5	842,12
Oléico	13,96	282,5	3943,7
Linoléico	70,65	280,4	19810,26
Araquídico	0,19	312,0	59,28
Linolénico	0,10	278,0	27,8
Eicosenóico	0,10	310,5	31,05
Behênico	0,67	340,6	228,202
Lignocérico	0,19	368,6	70,034
Total	95,61		279,8

Considerando que na estrutura do triglicerídeo tem-se a junção de 3 ácidos graxos menos o átomo de hidrogênio e o a estrutura do glicerol menos três hidroxilas, igual a C_3H_5 , temos que a massa média do triglicerídeo é igual a :

$$\text{Massa TG} = 3 \times 279,8 - 3 + 41 = \mathbf{877,4 \text{ g/mol}}$$

Logo considerando a massa utilizada 87,74 g de óleo de girassol e razão molar de 1 mol de TG para 7 mols de álcool, temos o cálculo da massa de álcool, utilizando regra de 3, que deve ser utilizada em cada caso:

Para o metanol, massa molar igual a 32 g/mol;

877,4 g de TG ----- 6x32 g de metanol
87,74 g de óleo de girassol ----- Y g de metanol

Portanto é necessário adicionar **Y = 19,20 g** de metanol.

Para o etanol, massa molar igual a 46 g/mol;

877,4 g TG ----- 6x46 g de metanol
87,74 g de óleo de girassol ----- Y g de metanol

Portanto é necessário adicionar **Y = 27,6 g** de etanol.