



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BODIESEL METÍLICO E
ETÍLICO DO ÓLEO DE MAMONA (*Ricinus Communis L.*) APLICANDO UM
DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)**

Mestranda: Kiany Sirley Ribeiro Brandão
Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva
Co-orientador: Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel

São Luís - MA
2007

Kiany Sirley Ribeiro Brandão

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL METÍLICO E
ETÍLICO DO ÓLEO DE MAMONA (*Ricinus Communis L.*) APLICANDO UM
DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química Analítica da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva
Co-orientador: Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel

São Luís - MA

2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA UFMA

Brandão, Kiany Sirley Ribeiro

Otimização do processo de produção de Biodiesel Metílico e Eílico do óleo de mamona (*Ricinus Communis L.*) aplicando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) / Kiany Sirley Ribeiro Brandão - 2007
127 folhas

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Dr. Fernando Carvalho Silva.

Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2007.

1. Óleo de mamona 2. Transesterificação 3. Superfície de resposta.

I. Silva, Fernando Carvalho, orientador. II. Título

CDU 662.756.3

Kiany Sirley Ribeiro Brandão

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL METÁLICO E
ETÍLICO DO ÓLEO DE MAMONA (*Ricinus Communis L.*) APLICANDO UM
DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)**

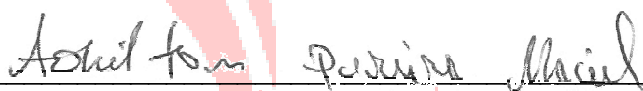
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química Analítica da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

Aprovada em: 29 / agosto / 2007

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva (orientador)
Departamento de Química - UFMA



Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel (co-orientador)
Departamento de Química - UFMA



Prof. Dr. Victor Elias Mouchrek Filho
Departamento de Tecnologia Química - UFMA



Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Departamento de Química - UFPB

**Dedico a “Deus, nosso pai, que
sois todo poder e bondade”.**

**Aos meus pais, Alexandrina e
Brandão, pelo amor incondicional
que excede os laços da
consangüinidade.**

**Aos meus irmãos, Mayana e
Martony, e a minha “sobrinha-
afilhada” Yamara Waleska que
muito amo.**

**Ao Glene Henrique, pelo seu
amor, companheirismo,
conselhos, incentivo e suporte
absoluto.**

AGRADECIMENTO

Ao amado e mestre Jesus, amigo incondicional de nossas almas.

Aos meus amados pais, irmãos, sobrinha e namorado obrigado simplesmente por tudo. Um dos segredos de uma vida de sucesso é que *“a vida pessoal e a profissional caminham juntas”*.

Ao prof. Dr. Fernando Carvalho Silva, pelo apoio e bons exemplos, fica aqui meu reconhecimento e admiração a um grande profissional.

A profa. Dra. Gisele pelo carinho e oportunidade, meu eterno obrigada.

Ao prof. Dr. Adilton pelo apoio e sugestões.

Meu especial agradecimento, a todos os amigos e companheiros de trabalho do Núcleo de Biodiesel: Ulisses, Luzenir, Aníger, Marcelle, Antônio Carlos, Maurício, Jonas, Joseane, Kátia, profa. Joselene, prof. Celcione, Hilton, Dariana, Maia, Helson, Angela, Djavânia e Poliana, pelas risadas, troca de idéias, apoio, amizade e companheirismo. E as pessoas que constituem o meu melhor exemplo de equipe de trabalho, pérolas preciosas que Deus me presenteou: Kaká e Naty.

A Lu e Jany... pra vocês tem uma mensagem: *“A amizade não se busca, não se sonha, não se deseja; ela exerce-se, é uma virtude”*. Vocês são especiais e acho que é por isso que nos identificamos tanto.

Aos amigos da Seara Espírita “Deus, Cristo e Caridade”.

A todos os amigos e colegas da graduação, mestrado e doutorado (Tâmara, Rosiane, Arine, Vera, Jethânia, Adilton, Luiza, Clediciomar, Gladson, Lyzette, Ariana, Mônica, Frans... pelo afável convívio), Central Analítica (a “grande” Jemmla pelo auxílio no Planejamento Fatorial; a profa. Cristina, Vívía e Lorena pela paciência quando eu queria usar o CG nas horas mais impróprias) e LAPQAP (Érica, Leandro, Alessandra, prof. Antônio e Andréia).

Ao Laboratório Central Analítica, principalmente pelas análises cromatográficas, e ao Laboratório LAPQAP pelas análises físico-químicas do Biocombustível.

Ao Laboratório de combustíveis e materiais da UFPB; em especial ao prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza, Geuza e Raul, pelas análises térmicas, ajuda e paciência.

A CAPES pela bolsa.

Aos professores, funcionários, servidores e serventes da UFMA, pelo agradável convívio.

A todos divido aqui minha alegria por essa concretização!!!!

“A perseverança é um dos segredos mais importantes do êxito. Não me atrevia a deixar-me derrotar...”

O. G. Mandino

“Seja o que for desejardes, quando orardes, crede que recebereis e tê-lo-eis”

(Marcos, 11:2)

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível obtido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. As sementes de mamona (*Ricinus communis L.*) possuem um teor médio de óleo de 47 %, que ao ser transformado em biodiesel produz um combustível com uma série de vantagens ambientais em relação ao diesel de petróleo. Portanto neste trabalho fez-se a otimização do processo de produção do biodiesel metílico e etílico a partir de óleo de mamona, variando o tempo de reação, a quantidade de catalisador e a relação de óleo:álcool (metanol ou etanol) empregando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) simétrico e de segunda ordem, constituído de duas partes: o fatorial 2^n , com pontos centrais, e a parte axial. Com base neste planejamento fatorial, superfícies e curvas de respostas e análise de variância foram realizadas a avaliação dos efeitos e a significância dos modelos para as variáveis de respostas, rendimento em massa do biodiesel e o teor de ésteres. Para a produção de biodiesel metílico, o maior rendimento em massa de biodiesel é alcançado quando se usa razão molar óleo/metanol 1:4-1:5; 0,4-1,2 % de KOH e 20-100 min de reação. Em função do teor de ésteres, a razão molar óleo:metanol deve estar entre 1:10 e 1:11,36, concentração de KOH entre 1,4 e 2,34 e tempo de reação entre 120 e 140 min. Os modelos de regressão do biodiesel metílico avaliados pela ANOVA explicaram adequadamente ao nível de 95%, a variação dos dados ($R^2 = 0,90567$, para rendimento biodiesel e $R^2 = 0,7654$, para o teor de ésteres). Para a produção do biodiesel etílico, os resultados do planejamento fatorial 2^3 mostraram que a razão óleo:etanol e a concentração de KOH foram estatisticamente significativos para o rendimento em massa de biodiesel e teor de ésteres. O máximo rendimento pode ser alcançado quando se usa razão molar óleo/etanol entre 1:10,4 e 1:12,35; 1,4 a 2 % de KOH e 60-100 min de reação. Em função do teor de ésteres, a razão molar óleo:etanol deve estar entre 1:10,5 e 1:12,35, concentração de KOH entre 1,4 e 2,0 % e tempo de reação entre 60 e 120 min. Os modelos de regressão explicaram adequadamente a variação dos dados ($R^2 = 0,71811$, para rendimento biodiesel e para o teor de ésteres, $R^2 = 0,95217$) e representaram significativamente, a 95% de limite de confiança, a relação entre as variáveis independentes e a resposta. As amostras do biodiesel metílico e etílico de mamona, nas condições otimizadas, encontram-se dentro dos limites preestabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Palavras-chave: biodiesel, óleo de mamona, transesterificação, Delineamento Composto Central Rotacional.

ABSTRACT

The biodiesel is a biofuel obtained from renewable sources, as vegetable oils and animal fats. The castor seeds (*Ricinus communis L.*) have a medium content of oil of 47%. This oil when transformed in biodiesel produces a fuel with a series of environmental advantages in relation to petroleum diesel. Therefore in this work it was made the optimization of the production process of the methyl and ethyl biodiesel from castor oil, varying the reaction time, the catalyst amount and the oil:alcohol ratio (methanol or ethanol) using a Central Rotatable Composite Design (CRCD) symmetrical and of second order, constituted of two parts: the factorial 2^n , with central points, and the axial part. With base in this factorial planning, surfaces and curves of responses and variance analysis, it was evaluated the effects and the significance of the models for the responses variables, biodiesel yield in mass and the esters content. For the production of methyl biodiesel, the greater biodiesel yield in mass is reached when oil/methanol molar ratio 1:4-1:5; 0,4-1,2% of KOH and time reaction 20-100 min, is used. In function of the esters content, the oil/methanol molar ratio should be between 1:10 and 1:11,36, KOH concentration between 1,4 and 2,34 and reaction time between 120 and 140 min. The regression models of the methyl biodiesel for ANOVA appropriately explained at the level of 95%, the data variation ($R^2 = 0,90567$, for yield biodiesel and $R^2 = 0,7654$, for the esters content). For the production of the ethyl biodiesel, the results of the factorial planning 2^3 showed that the oil/ethanol ratio and the KOH concentration went statistically significant to the biodiesel yield in mass and content of esters. The maximum yield can be reached when oil/ethanol molar ratio between 1:10,4 and 1:12,35; 1,4 to 2% of KOH and 60-100 min of reaction, is used. In function of the esters content, the oil/ethanol molar ratio should be between 1:10,5 and 1:12,35, concentration of KOH between 1,4 and 2,0 % and time of reaction between 60 and 120 min. The regression models explained the variation of the data appropriately ($R^2 = 0,71811$, for biodiesel yield and for esters content, $R^2 = 0,95217$) and they acted significantly, to 95% of trust limit, the relationship between the independent variables and the response. The samples of the methyl and ethyl biodiesel of castor oil, in the optimized conditions, they are inside of the limits preset by National Agency of the Petroleum, Natural Gas and Biofuels.

Key- works: biodiesel, castor oil, transesterification, Central Rotatable Composite Design.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	3
2.1 Geral.....	4
2.2 Específicos.....	4
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	7
3.1 Mamona.....	7
3.2 Diesel.....	12
3.3 Biodiesel.....	13
3.3.1 Definições.....	13
3.3.2 Especificações.....	13
3.3.3 Biodiesel de mamona.....	16
3.3.4 Análise Térmica do biodiesel.....	19
3.4 Delineamento Composto Central (DCC).....	21
4. METODOLOGIA.....	26
4.1 Equipamentos, materiais e vidrarias.....	27
4.2 Matéria-prima e Reagentes.....	28
4.3 Planejamento Experimental.....	29
4.4 Procedimento de produção de biodiesel.....	31
4.4.1 Preparação das misturas biodiesel/diesel.....	32
4.5 Cálculo do rendimento da reação.....	33
4.6 Caracterização do óleo e do biodiesel de mamona.....	34
4.6.1 Análises Físico-químicas.....	34
4.6.2 Análise Cromatográfica.....	35
4.6.3 Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho (IV).....	37
4.6.4 Estudo Térmico.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
5.1 Caracterização do óleo de mamona.....	42
5.1.1 Análises Físico-químicas.....	42
5.1.2 Análise Cromatográfica.....	44
5.1.3 Análise Espectroscópica na região do IV.....	45
5.1.4 Análise Térmica.....	46
a) Perfil Termogravimétrico.....	46
b) Perfil Calorimétrico.....	47
5.2 Produção do biodiesel de mamona.....	48
5.3 Cálculo da razão molar óleo:álcool.....	49

5.4 Planejamento fatorial para produção do biodiesel metílico.....	50
5.4.1 Rendimento em massa para o BMM.....	51
5.4.1.1 Efeito dos fatores.....	51
5.4.1.2 Análise de resíduos.....	54
5.4.1.3 Metodologia de Superfície de Resposta.....	58
5.4.2 Conversão em ésteres para o BMM.....	61
5.4.2.1 Efeito dos fatores.....	61
5.4.2.2 Análise de resíduos.....	62
5.4.2.3 Metodologia de Superfície de Resposta.....	64
5.5 Planejamento fatorial para produção do biodiesel etílico.....	66
5.5.1 Rendimento em massa para o BEM.....	67
5.5.1.1 Efeito dos fatores.....	67
5.5.1.2 Análise de resíduos.....	68
5.5.1.3 Metodologia de Superfície de Resposta.....	70
5.5.2 Conversão em ésteres para o BEM.....	72
5.5.2.1 Efeito dos fatores.....	72
5.5.2.2 Análise de resíduos.....	74
5.5.2.3 Metodologia de Superfície de Resposta.....	76
5.6 Caracterização do biodiesel.....	78
5.6.1 Análise Cromatográfica.....	78
5.6.2 Análise Espectroscópica na região do IV.....	79
5.6.3 Análise Térmica.....	81
a) Perfil Termogravimétrico.....	81
b) Perfil Calorimétrico.....	82
5.6.4 Análises Físico-químicas.....	84
6. CONCLUSÃO.....	88
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	90
APÊNDICE.....	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mamoneira (<i>Ricinus communis</i> L.).....	7
Figura 2 - Fruto e semente de mamona.....	8
Figura 3 - Produção brasileira de mamona (1995/96 a 2005/06).....	8
Figura 4 - Exportações brasileiras do óleo de mamona.....	9
Figura 5 - Estrutura do ácido ricinoléico.....	11
Figura 6 - Fluxograma simplificado da CP/BDMA.....	17
Figura 7 - Principais técnicas termoanalíticas.....	19
Figura 8 - (a) Análise Univariada (b) Matriz com todas as combinações e (c) Delineamento Composto Central Rotacional.....	22
Figura 9 - Planejamento Estrela 2 ³	30
Figura 10 - Etapas de produção do biodiesel de mamona.....	32
Figura 11 - Ilustração de um cromatógrafo a gás.....	35
Figura 12 - Ilustração de um equipamento de termogravimetria.....	39
Figura 13 - Cromatograma dos ésteres metílicos obtidos do óleo de mamona.....	44
Figura 14 - Espectro na região do infravermelho do óleo de mamona.....	46
Figura 15 - Curva TG/DTG do óleo de mamona.....	47
Figura 16 - Curva DSC do óleo de mamona.....	48
Figura 17 - Gráfico de Pareto para o rendimento em massa do BMM.....	54
Figura 18 - Distribuição dos resíduos: valores previstos pelo modelo versus valores observados nos experimentos para o rendimento em massa do BMM.....	58
Figura 19 - Superfícies e curvas de respostas para o rendimento em massa de BMM, em função do óleo:metanol e KOH (a) e (b), tempo e óleo:metanol (c) e (d) e do tempo e KOH (e) e (f).....	60
Figura 20 - Gráfico de Pareto para o teor de ésteres do BMM.....	62
Figura 21 - Distribuição dos resíduos: valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para o teor de ésteres do BMM.....	64
Figura 22 - Superfícies e curvas de respostas para o teor de ésteres de BMM, em função do óleo:metanol e KOH (a) e (b), tempo e óleo:metanol (c) e (d) e do tempo e KOH (e) e (f).....	65
Figura 23 - Gráfico de Pareto para o rendimento em massa do BEM.....	68
Figura 24 - Distribuição dos resíduos: valores previstos pelo modelo versus valores observados nos experimentos para o rendimento em massa do BEM.....	70
Figura 25 - Superfícies e curvas de respostas para o rendimento em massa de BEM, em função do óleo:metanol e KOH (a) e (b), tempo e óleo:metanol (c) e (d) e do tempo e KOH (e) e (f).....	71
Figura 26 - Gráfico de Pareto para o teor de ésteres do BEM.....	73
Figura 27 - Distribuição dos resíduos: valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para o teor de ésteres do BEM.....	76
Figura 28 - Superfícies e curvas de respostas para o teor de ésteres de BEM, em função do óleo:metanol e KOH (a) e (b), tempo e óleo:metanol (c) e (d) e do tempo e KOH (e) e (f).....	77
Figura 29 - Cromatograma dos ésteres metílico e etílico de mamona.....	79
Figura 30 - Espectro na região do infravermelho do BMM e BEM.....	80
Figura 31 - Curvas TG do biodiesel metílico e etílico e misturas biodiesel/diesel.....	81
Figura 32 - Curvas DTG do biodiesel metílico e etílico e misturas biodiesel/diesel.....	82
Figura 33 - Curvas DSC do diesel (a); biodiesel metílico e misturas (b), (c) e (d); e biodiesel etílico e misturas (e), (f) e (g).....	83
Figura 34 - Viscosidade cinemática do óleo diesel puro e das misturas preparadas com o biodiesel de mamona.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações internacionais do óleo de mamona.....	10
Tabela 2 - Teor de ácidos graxos no óleo de mamona.....	10
Tabela 3 - Especificação do Biodiesel B100.....	15
Tabela 4 - Planejamento fatorial 2^3 para BMM e BEM.....	31
Tabela 5 - Propriedades e métodos para a especificação do óleo de mamona.....	34
Tabela 6 - Propriedades e métodos para a especificação do Biodiesel e misturas.....	35
Tabela 7 - Características físico-químicas do óleo de mamona.....	42
Tabela 8 - Percentual de ácidos graxos no Óleo de Mamona.....	44
Tabela 9 - Matriz de Planejamento Fatorial 2^3 para BMM.....	51
Tabela 10 - Efeitos dos fatores e os erros padrão correspondentes ao rendimento em massa de BMM.....	53
Tabela 11 - Coeficientes de Regressão para o rendimento em massa de BMM.....	55
Tabela 12 - Análise de Variância do modelo rendimento em massa de BMM.....	56
Tabela 13 - Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes ao teor de ésteres de BMM.....	61
Tabela 14 - Coeficientes de Regressão para o teor de ésteres de BMM.....	62
Tabela 15 - Análise de Variância do modelo para teor de ésteres de BMM.....	63
Tabela 16 - Matriz do Planejamento Fatorial 2^3 para BEM.....	66
Tabela 17 - Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes ao rendimento em massa do BEM.....	67
Tabela 18 - Coeficientes de Regressão para o rendimento em massa de BEM.....	68
Tabela 19 - Análise de Variância do modelo para rendimento em massa de BEM.....	69
Tabela 20 - Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondentes ao teor de ésteres de BEM.....	73
Tabela 21 - Coeficientes de Regressão para o teor de ésteres de BEM.....	74
Tabela 22 - Análise de Variância do modelo para teor de ésteres de BEM.....	75
Tabela 23 - Parâmetros físico-químicos do BMM e BEM.....	84
Tabela 24 - Parâmetros físico-químicos das misturas usando biodiesel metílico.....	85
Tabela 25 - Parâmetros físico-químicos das misturas usando biodiesel etílico.....	85
Tabela 26 - Viscosidade cinemática do óleo diesel puro e das misturas preparadas com o biodiesel de mamona.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGL - Ácidos graxos livres
ANOVA - Análise de Variância
ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
A.O.C.S. - American Oil Chemists' Society. Official and Tentative Methods
ASTM - American Society for Testing and Materials
B100 - Biodiesel a 100%
BEM - Biodiesel Etílico de Mamona
BMM - Biodiesel Metílico de Mamona
Bxx - Biodiesel a xx (xx é a percentagem de biodiesel na mistura entre biodiesel e diesel).
CEN - Comité Européen de Normalisation
CG - Cromatografia Gasosa
CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento
CP/BDMA - Cadeia Produtiva do Biodiesel de Mamona
DCCR - Delineamento Composto Central Rotacional
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
DIC - Detector Ionização em Chamas
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICTA - Confederação Internacional de Análises Térmicas
ISO - Organization for Standardization
IV - Infravermelho
MDA - Ministério Desenvolvimento Agrário
MDCI - Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior
MSR - Metodologia de Superfície de Resposta
OSI - Oxidative Stability Instrument
prEN - Projeto Norma Européia
SMAOFD - Standard Methods of the Analysis of Oil, Fats and Derivates
TG/DTG - Termogravimetria/Termogravimetria Derivada

Capítulo 1

Introdução

O Biodiesel foi introduzido na matriz energética do Brasil, por meio da Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 ou “Lei do Biodiesel”, estabelecida pelo Poder Legislativo Federal (PL) e publicada no Diário Oficial da União (D.O.U.) em 14 de janeiro de 2005 (BRASIL, 2005). A Lei estabeleceu os prazos, os percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel e a responsabilidade pelo monitoramento na inserção deste biocombustível no mercado nacional, segundo as especificações técnicas da Agência Nacional de Petróleo (ANP), que recentemente passou a ser denominada de “Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis”. Embora já esteja definida a utilização obrigatória do biodiesel na forma de aditivo ao diesel em 2% a partir de 2008 fazem-se necessários estudos mais específicos de toda a sua cadeia produtiva, ou seja, plantio de oleaginosas, extração de óleo e a otimização dos processos de produção de biodiesel.

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), implantado em dezembro de 2004 por meio da Média Provisória (MP) 214/04, é um programa interministerial do Governo Federal que objetiva a implementação de forma sustentável, técnica e econômica, a produção e uso do Biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda. As principais diretrizes que norteiam o programa são: o aspecto social voltado principalmente para a geração de emprego e renda no campo; o aspecto estratégico e econômico visando à independência do diesel importado e a redução do déficit da balança comercial e o ambiental, onde o biodiesel apresenta uma série de vantagens quando comparado ao diesel de petróleo. (BRASIL, 2005)

Estudos multidisciplinares recentes em agronegócio, concluíram que a mamona (*Ricinus communis L.*), cultura de sequeiro mais rentável em certas áreas

do semi-árido nordestino pode vir a ser a principal fonte de óleo para a produção de biodiesel no Brasil. (HOLANDA, 2004).

O presente trabalho originou-se da necessidade de otimizar o processo de produção do biodiesel metílico e etílico a partir do óleo de mamona utilizando ferramentas estatísticas de planejamento experimental.

Ele encontra-se subdividido em seis capítulos: introdução, objetivos, revisão de literatura, metodologia, resultados e discussão, conclusão e a referência bibliográfica. Na revisão literária, descreve-se o biodiesel, incluindo definição, produção e caracterização; composição e produção do óleo de mamona e sua utilização como combustível; técnicas de Análise Térmicas e aplicações de Delineamento Experimental. A metodologia compreende a descrição do processo de produção, o procedimento de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) utilizada para determinar as melhores condições reacionais do processo e os ensaios usados para caracterizar o biocombustível produzido, pois é necessário produzir um produto de forma eficiente, com o maior rendimento e pureza possível, mas mantendo a qualidade exigida pelas normas nacionais e internacionais. Nos resultados e discussões serão apresentados, avaliados e discutidos os valores das análises estatísticas e as superfícies de resposta obtidas por meio do DCCR. E no capítulo de conclusão apresenta-se as considerações finais deste trabalho.

Capítulo 2

Objetivo

2.1 Geral

Estudar e otimizar as condições reacionais do processo de produção de biodiesel metílico e etílico através da reação de transesterificação em meio básico do óleo de mamona, em escala de laboratório, aplicando o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) como ferramenta estatística.

2.2 Específicos

a) Determinar as características físico-químicas do óleo de mamona, empregando as normas internacionais do “Standard Methods for the Analysis of oils, fats and derivatives” (SMAOFD) e “American Society for Testing and Materials” (ASTM);

b) Utilizar a técnica de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) de segunda ordem com três fatores, quatro repetições no ponto central e seis pontos axiais, para o processo de produção do biodiesel metílico e etílico a partir do óleo de mamona, variando a quantidade de álcool (metanol ou etanol), catalisador (Hidróxido de Potássio) e tempo de reação. A partir desse planejamento, determinar qual dessas variáveis exerce maior influência sobre o rendimento em massa de biodiesel e teor de ésteres; e determinar as condições ideais do processo aplicando a metodologia de superfície de respostas e o ajuste dos modelos por análise de variância (ANOVA);

c) Avaliar a qualidade do biodiesel metílico e etílico puro, segundo o Regulamento Técnico nº 4/2004 e das misturas biodiesel/diesel, segundo o Regulamento Técnico nº 2/2006, empregando as normas internacionais “American Society for Testing and

Materials” (ASTM) e do “Comité Européen de Normalisation” (CEN) indicadas pela ANP.

Capítulo III

Revisão de Literatura

3.1 Mamona

A mamona é uma planta da família euforbiáceas, cientificamente denominada *Ricinus communis* L. (Figura 1). No Brasil, conhece-se a mamona sob as denominações de mamoneira, rícino, carrapateira, bafureira e palma-criste; na Inglaterra e Estados Unidos, pelo nome de "castor bean" e "castor seed". (SAVY FILHO, 2005)



Figura 1 - Mamoneira (*Ricinus communis* L.)

O fruto da mamoneira é uma cápsula espinhosa composta por três seções, conforme a Figura 2. Segundo FREIRE et al. (2001), cada semente da mamona, em termos médios, é constituída de 65% de amêndoa e 35% de casca; já a semente de alto rendimento possui mais de 70% de amêndoa. E o teor de óleo nas sementes situa-se, entre 35 e 55%. (COSTA, 2004).

Esta oleaginosa originária da África, segundo BELTRÃO (2004), está disseminada em quase todo território brasileiro e, por tolerar a seca e exigir calor e luminosidade, é cultivada principalmente na região nordeste, cujas condições climáticas são adequadas ao seu desenvolvimento.



Figura 2 - Fruto e semente de mamona
 Fonte: W. P. Armstrong 2004

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), a produção para a safra 2005/2006 da mamona no Brasil foi de 137,1 mil toneladas, conforme ilustra a Figura 3. (CONAB, 2006)

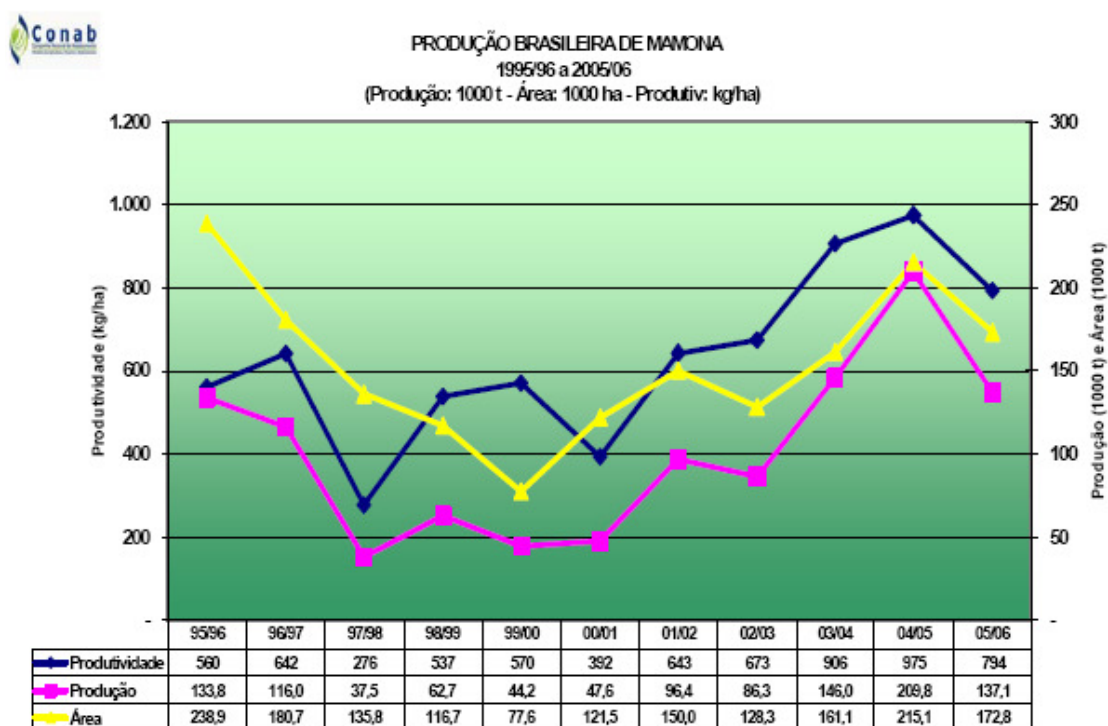


Figura 3 - Produção brasileira de mamona (1995/96 a 2005/06)
 Fonte: CONAB 2006

A análise do agronegócio da mamona no Brasil demonstra um declínio na década de 90, possivelmente, conforme SAVY FILHO et al. (1999), citado por SANTOS et al. (2001), por não ter acontecido no Brasil melhoria tecnológica no uso de fertilizantes, nas sementes, no preparo do solo, no plantio e na colheita.

Em 2005 o Brasil foi o segundo exportador mundial de óleo de mamona (Figura 4), porém seu consumo interno é relativamente pequeno, ou seja, entre 10 e 15 mil toneladas/ano, gerando um excedente exportável de 45 a 50 mil toneladas por ano, volume aproximado de exportação de 1990, que foram de 43 mil toneladas. (CONAB, 2006).

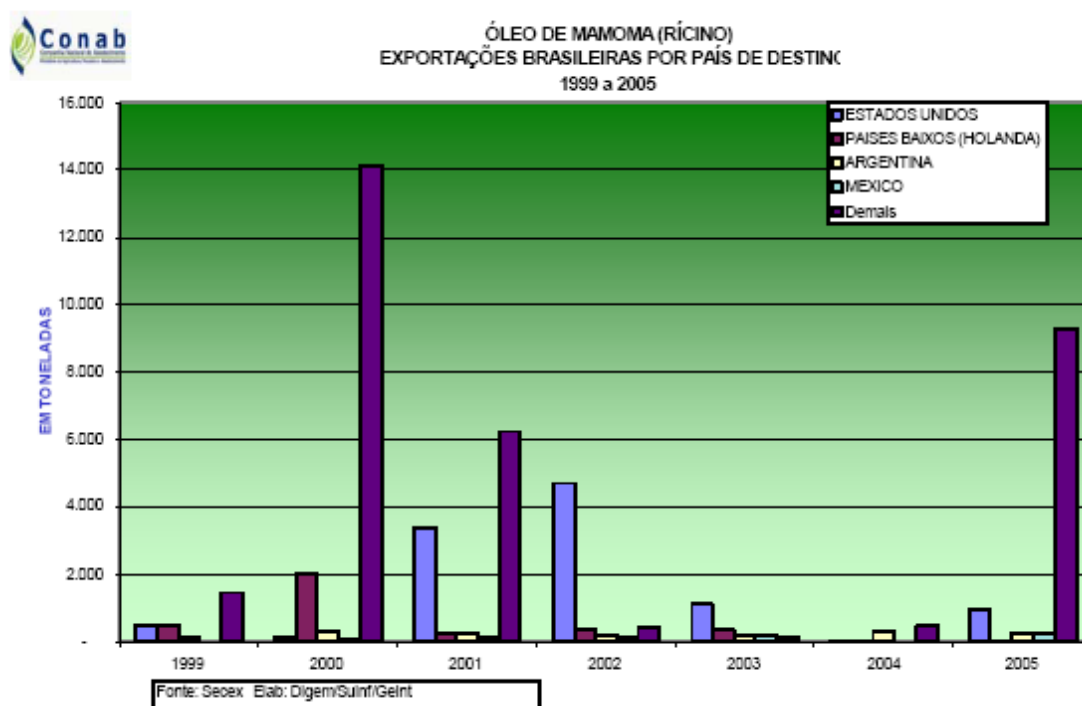


Figura 4 - Exportações brasileiras do óleo de mamona
Fonte: CONAB, 2006

A extração do óleo é feita a partir da semente completa, sem descascar, ou da baga, semente descascada por meio de máquinas apropriadas. O método utilizado para extrair o óleo pode ser a prensagem, a frio ou a quente, ou a extração por solvente. Na extração do óleo industrial é preferencialmente utilizada a

prensagem a quente, obtendo-se um óleo tipo padrão, límpido, brilhante, que pode ter, no máximo, 1% de acidez, isto é, 1 g de ácido oléico/100 g óleo, e 0,5% de impurezas e umidade, depois de refinado. O óleo industrial também pode ser obtido da torta resultante da extração do óleo medicinal. (SAVY FILHO, 2005 e LAKSHMINARYANA, et al. 1984)

A tabela 1 apresenta as características físico-químicas do óleo de mamona segundo a American Oil Chemists Society (A.O.C.S).

Tabela 1 - Especificações internacionais do óleo de mamona

Especificações	A.O.C.S.
Índice de acidez (mg KOH/g)	4 máx.
Índice de saponificação (mg KOH/g)	176-187
Índice de Iodo-Wijs (g I/100g)	81-91
Índice de R-M	abaixo de 0,5
Índice de acetila	144-150
Índice de hidroxila (mg KOH/g)	161-169
Insaponificáveis (%)	abaixo de 1
Índice de refração, 20°C	1,473-1,477
Índice de refração, 40°C	1,466-1,473
Gravidade específica a 15,5/15,5°C	0,958-0,968

Fonte: EMBRAPA, 2000

O óleo de mamona, como todo óleo vegetal é composto por ácidos graxos, que se diferem por três características: o tamanho da cadeia hidrocarbônica, o número de insaturações e a presença de grupamentos químicos. (SREENIVASAN, 1967 e LAKSHMINARAYANA, 1982) A Tabela 2 contém o percentual dos ácidos graxos que o compõem.

Tabela 2 - Teor de ácidos graxos no óleo de mamona

Triglicerídeo	Nome	(%)
C 16:0	Ácido palmítico	0,9-1,5
C 18:0	Ácido esteárico	1,4-2,1
C 18:1 (9)	Ácido oléico	3,1-5,9
C 18:1 (9), OH (12)	Ácido ricinoléico	84-91
C 18:2 (9,12)	Ácido linoléico	2,9-6,5

Fonte: EMBRAPA, 2000

O ácido ricinoléico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (Figura 5) é o componente majoritário do óleo. O grupo hidroxila, presente na ricinoleína, confere ao óleo de mamona a propriedade de solubilidade em álcool. Além disso, é um óleo bastante estável em variadas condições de pressão e temperatura. O ácido ricinoléico (C18:1(9), OH(12)), tem uma ligação insaturada e pertence ao grupo dos hidroxiácidos e se caracteriza por seu alto peso molecular (298) e baixo ponto de fusão (5° C). (COSTA, 2004 e TRÂN, 1997)

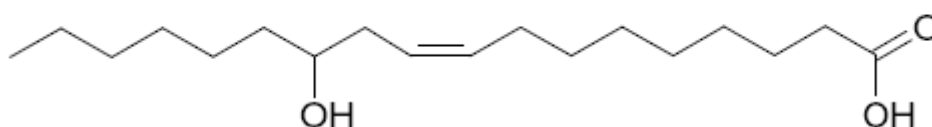


Figura 5 - Estrutura do ácido ricinoléico

OGUNNIYI (2006) publicou uma revisão sobre a mamona, onde mostrou que embora o óleo de mamona não seja comestível, foi durante muito tempo comercializado, devido à sua versatilidade. O autor discute a extração do óleo através de uma combinação de prensa mecânica e extração com solvente, pois a prensagem mecânica só remove aproximadamente 45% do óleo e o óleo restante na torta só pode ser recuperado através de extração com solventes, tais como heptano, hexano e éter de petróleo, usando um extrator de Soxhlet ou extrator comercial. O óleo de mamona não é utilizado na indústria alimentícia devido às presenças das toxinas ricina e ricinina, entretanto é empregado em uma série de aplicações industriais tais como na fabricação de tintas, lubrificantes, cosméticos e mais recentemente na produção do biocombustível biodiesel, que devido a sua grande compatibilidade ao diesel o caracteriza como uma alternativa ao combustível fóssil.

3.2 Diesel

O óleo diesel é um combustível derivado de petróleo (fonte não renovável), formado pela mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, enxofre, compostos nitrogenados e oxigenados. É um líquido límpido, isento de material em suspensão, odor típico e inflamável. (ELVERS, 1990)

De acordo com o Ministério das Minas e Energia (MME), a atual Matriz de Combustíveis Veiculares (MCV) do Brasil é constituída por: 55,7 % de óleo diesel; 35,3 % de gasolina comum; 6,6 % álcool hidratado e 2,4 % de gás natural veicular. Em 2006, o consumo nacional de diesel foi acima de 36 milhões m³ e no Maranhão certa de 660 mil m³ de diesel, 1,83 % do consumo nacional. (ANP, 2007)

Devido a esse grande consumo do diesel, a busca de fontes renováveis tem sido muito freqüente, como os óleos vegetais quando transformados em ésteres de ácidos graxos, denominados de biodiesel. (FERRARI, 2005)

Dos 55,7 % de óleo diesel consumido no Brasil, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), prevê a substituição de 2 % desse consumo por biodiesel a partir de 2008 e substituição por 5 % de biodiesel em 2013.

O uso do biodiesel como combustível poderá se tornar um apoio às políticas governamentais na área social e ambiental, tendo em vista a contribuição que este poderá representar para a atividade econômica do país. Dentre elas estão: aumento na oferta de trabalho no campo e na cidade; aumento da renda do trabalhador do campo; fixação do homem no campo; utilização de terras improdutivas (semi-árido); melhoria do índice de desenvolvimento humano; aumento da arrecadação de impostos; redução de gastos com importação de diesel; fortalecimento do agronegócio; desenvolvimento regional sustentável; redução dos gastos com saúde pública; e mercado de créditos de carbono. (MDCI, 1985)

3.3 Biodiesel

3.3.1 Definições

Segundo a Lei nº 11.097/2005, o biodiesel pode ser classificado como qualquer “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”.

No entanto, o único tipo de biodiesel já regulamentado no território brasileiro corresponde ao “combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais”, conforme o Regulamento Técnico nº 4/2004, anexo a Resolução nº 42/2004 da ANP. Essa mistura de ésteres é resultante da transesterificação de triglicerídeos, que compõem o óleo, com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol.

Mundialmente passou-se a adotar uma nomenclatura específica para identificar a concentração do biodiesel na mistura com o diesel. No Biodiesel BXX, o XX é a percentagem em volume de biodiesel na mistura, como por exemplo, o B2 é um combustível com 2 % de biodiesel e 98 % de diesel.

3.3.2 Especificações

Como combustível, os ésteres alquílicos de ácidos graxos necessitam de algumas características técnicas que podem ser consideradas absolutamente imprescindíveis: a reação de conversão deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza,

não contendo traços de glicerina, compostos não glicéridos, catalisador residual ou álcool excedente da reação. (SAAD, 2006)

Portanto, é importante frisar que ésteres de óleo e gorduras só poderão ser caracterizados como biodiesel se forem capazes de atender integralmente aos parâmetros fixados em normas técnicas, regulamentada pela Lei nº 11.097.

No Brasil, a especificação do biodiesel ficou sob a responsabilidade da ANP, a qual já editou o Regulamento Técnico Nº 4/2004, em anexo à Resolução Nº 42/2004, para o biodiesel puro, e o Regulamento Técnico Nº 2/2006, em anexo à Resolução Nº 15/2006, o qual aplica-se ao diesel e mistura biodiesel/diesel, especificamente o B2, para uso rodoviário. (ANP, 2007)

A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais “American Society for Testing and Materials” (ASTM), “International Organization for Standardization” (ISO) e “Comité Européen de Normalisation” (CEN).

O percentual de ésteres segue-se o método da Norma Européia “Projeto Norma Européia” (prEN) 14103, onde o valor mínimo para o teor de ésteres é de 96,5%.

A Tabela 3 apresenta as especificações do biodiesel B100, segundo a Resolução ANP nº 42, que serão exigidas para que esse produto seja aceito no mercado brasileiro.

Tabela 3 - Especificação do Biodiesel B100

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT	ASTM D	EN/ISO
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	-	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	-	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx.	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação total	mg/kg	-	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, min.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster	% massa	-	-	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuper., máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,10	-	4530	EN ISO 10370
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total	% massa	-	-	4294	-
			-	5453	EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	10	-	-	EN 14108, EN 14109
Cálcio + Magnésio,	mg/kg	-	-	-	EN 14538
Fósforo	mg/kg	-	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao Cu, 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de cetano	-	-	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro, máx.	°C	-	14747	6371	-
Índice de Acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448	664	-
	% massa	0,02	-	-	EN 14104
Glicerina livre, máx.			-	6584	-
			-	-	EN 14105, EN 14106
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584	-
			-	-	EN 14105
Monoglicerídeos	% massa	-	-	6584	-
			-	-	EN 14105
Diglicerídeos	% massa	-	-	6584	-
			-	-	EN 14105
Triglicerídeos	% massa	-	-	6584	-
			-	-	EN 14105
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110
Índice de lodo		-	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação, 110 °C, min.	h	6	-	-	EN 14112

Fonte: ANP, 2004

Com relação ao aspecto técnico e ambiental, o biodiesel tem as seguintes vantagens: é livre de enxofre e aromáticos; possui teor médio de oxigênio em torno de 11% apresentando número de cetano superior ao diesel; possui maior ponto de fulgor que o diesel convencional; sua utilização dispensa alteração nos motores; aumenta a lubrificidade dos motores; estabilidade oxidativa e térmica durante armazenagem; aumento da cetanagem; combustível totalmente renovável (biodiesel etílico); baixas emissões de gases do efeito estufa e de particulados; ausência de

compostos policíclicos aromáticos; não contém enxofre, responsável pelas chuvas ácidas. (BRASIL, 2003)

3.3.3 Biodiesel de mamona

O óleo de mamona quando se trata da produção de biodiesel apresenta a vantagem de ser o único óleo solúvel em álcool e não necessitar de calor e do conseqüente gasto de energia que requerem outros óleos vegetais em sua transformação para o combustível. (COSTA, 2006)

Apenas recentemente, o Biodiesel tem sido produzido comercialmente no Brasil; portanto, a sua cadeia produtiva ainda está sendo constituída. No estado do Ceará, ARRUDA e MENDES (2006) fizeram o estudo da Cadeia Produtiva do Biodiesel de Mamona (CP/BDMA). Ela é formada pelos agentes participantes do processo e por suas relações, que representam etapas do processo de transformação dos insumos em produtos intermediários e destes nos produtos finais. Estas etapas envolvem: a produção agrícola da mamona, a produção agroindustrial do óleo de mamona e a produção industrial do biodiesel e da glicerina. Na Figura 6, o fluxo físico (insumos, subprodutos e produtos) vai do fornecedor de matérias-primas ao consumidor final, pois os produtos de um determinado fator econômico são insumos para o próximo fator à jusante na cadeia produtiva.

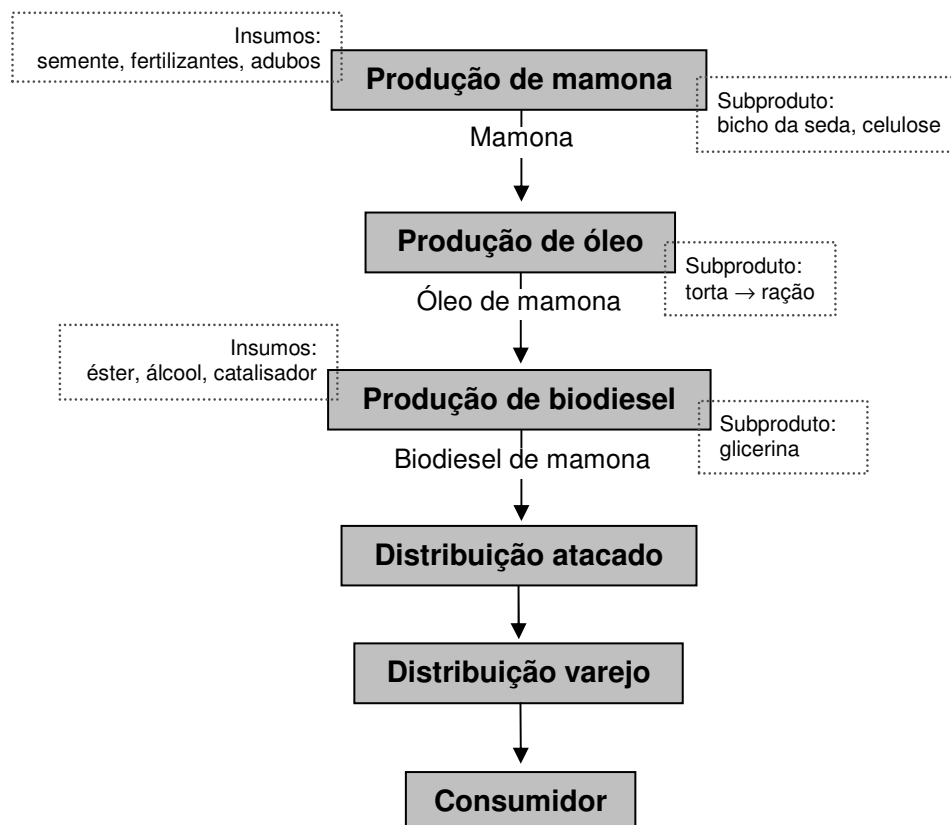


Figura 6 - Fluxograma simplificado da CP/BDMA
Fonte: ARRUDA e MENDES, 2006

A Mamona é considerada uma das culturas eleitas pelos programas federais e estaduais de biodiesel para fornecer matéria-prima para a produção de biodiesel no Brasil. Baseado nisso os autores PARENTE JR. et al. (2004) observaram que a potencialização dos efeitos ambientais e energéticos positivos depende do aproveitamento adequado dos co-produtos e resíduos do processo, da melhoria da eficiência energética no processamento da mamona e do biodiesel, e da implementação de manejos eficientes no uso dos insumos químicos, responsáveis por até 65 % da entrada total de energia.

RODRIGUES et al. (2005) produziram ésteres etílicos do óleo rícino por catálise enzimática empregando a enzima *Lipozyme IM*. Eles realizaram diferentes experimentos com controle de temperatura, concentração de enzima, presença de água e proporção óleo:etanol. Os resultados encontrados na caracterização do

produto de reação comprovaram a eficiência do método enzimático e foi possível caracterizar os produtos. A confirmação da produção dos ésteres foi possível pela caracterização dos produtos por cromatografia gasosa, espectroscopia na região do infravermelho e por ressonância magnética nuclear de hidrogênio ^1H e carbono ^{13}C .

FACCIO, 2004, fez um estudo comparativo da reação de alcoólise do óleo de mamona e da soja através do uso de catalisador químico e enzimático. Na reação catalisada por NaOH, variou-se o teor de catalisador, a razão molar óleo:etanol, temperatura e o tempo de reação, por meio de um planejamento experimental e a conversão da reação determinada por gravimetria. Para a reação enzimática usando lípases comerciais imobilizadas (*Lipozyme IM*), os experimentos foram realizados variando temperatura, concentração de enzima e razão molar óleo:etanol e a conversão da reação determinada por GC/MS. Os resultados mostram que tanto com o uso de catalisador químico como o uso de enzimas em solvente orgânico foi obtido conversões próximas de 100 %.

MAIA et al. (2006) avaliaram o efeito da adição do biodiesel metílico de mamona ao diesel, sobre a viscosidade cinemática do mesmo, visando o seu funcionamento nos sistemas de injeção e bombas de combustível. Observaram que a adição do biodiesel provocou o aumento da propriedade avaliada, onde as misturas de até 40% de biodiesel encontram-se dentro das especificações estabelecidas pela ANP para o diesel.

MENEGHETTI et al. (2006) fizeram um estudo da etanolise do óleo de mamona. Os resultados indicaram que a transesterificação via catálise ácida fornece maiores rendimentos em menores tempos. Na catálise básica observaram baixos rendimentos de ésteres etílicos devido à acidez do óleo, que ao consumir parte do catalisador para sua neutralização reduz a formação de etóxidos e aumenta

à produção de sabões no meio reacional, dificultando assim a separação das fases biodiesel/glicerina.

3.3.4 Análise Térmica do Biodiesel

O Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA) define a Análise Térmica como um grupo de técnicas na qual uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. (WENDHAUSEN, 2006)

Para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica ela deve atender a três critérios (WENDLANT, 1986): medir uma propriedade física; expressar a medida, diretamente ou indiretamente, em função da temperatura; e realizar a medida sob um controle de temperatura. As técnicas termoanalíticas podem ser classificadas em geral como (Figura 7):

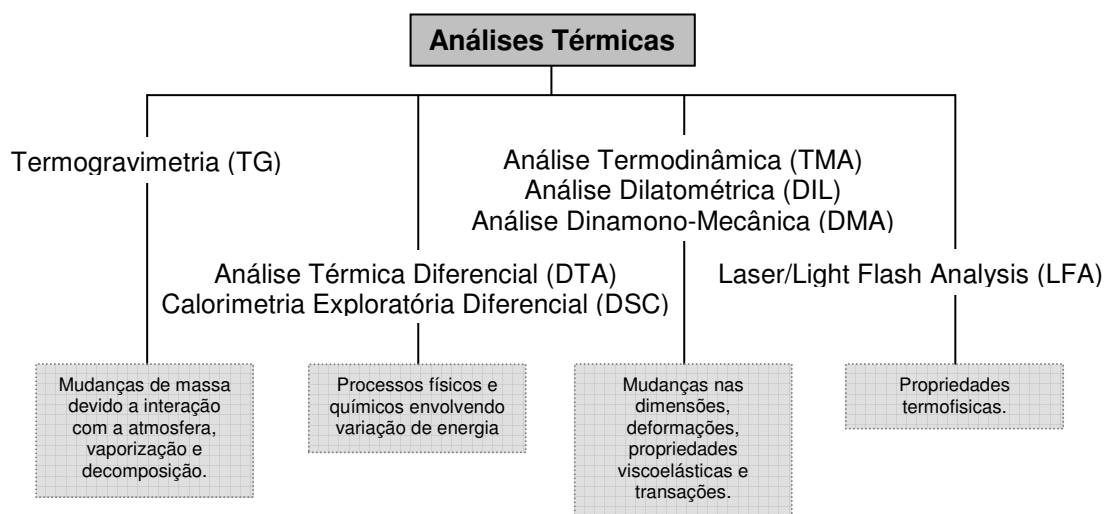


Figura 7 - Algumas das principais técnicas termoanalíticas

Vários estudos sobre a estabilidade térmica e/ou oxidativa e sobre o comportamento cinético de óleos vegetais e do biodiesel tem sido realizados por Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). (SOUZA, 2004)

No estudo termogravimétrico dos autores DANTAS et al. (2006), o óleo de algodão apresentou três etapas de decomposição térmica, entre 180 e 600 °C, atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos triglicerídeos. O biodiesel metílico apresentou duas etapas de perda de massa, entre 122 e 416 °C, referente à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos e o biodiesel etílico entre 120 a 320 °C, associada à volatilização e/ou decomposição dos ésteres etílicos.

MOURA et al. (2006) obtiveram o biodiesel metílico a partir de sebo bovino e estudaram sua estabilidade térmica através das análises Termogravimétricas (TG) e Calorimétricas (DSC). Na curva TG/DTG do biodiesel observou-se uma temperatura de estabilidade térmica em 119,12 °C com dois estágios de decomposição, em atmosfera de ar. Na curva de DSC verificaram-se duas transições entálpicas exotérmicas referentes à decomposição dos ésteres metílicos de ácidos graxos.

ALBURQUERQUE et al. (2006) ao realizarem o estudo térmico do biodiesel de canola, observaram que nas análises termogravimétricas o biodiesel apresentou uma temperatura de decomposição inicial menor que a do óleo vegetal, demonstrando ser mais volátil, aproximando-se do óleo diesel.

DANTAS, et al. (2006) efetuaram um estudo térmico do biodiesel de milho, observaram que o biodiesel metílico permaneceu estável termicamente até 139 °C e o biodiesel etílico até 125 °C, valor bem abaixo ao do óleo que foi de 224 °C, em atmosfera de ar. A temperatura inicial de decomposição do biodiesel foi menos, demonstrando sua volatilidade, se aproximando do diesel.

CONCEIÇÃO et al. (2005) realizaram um estudo termoanalítico do óleo e biodiesel metílico de mamona. Observaram que o óleo apresentou uma curva TG com três etapas de decomposição térmica a intervalos de temperatura 196-390, 390-470 e 470-577 °C e a curva DSC com três transições de exotérmicas em 309, 419 e 531 °C, referente à volatilização e/ou decomposição dos ácidos graxos, principalmente do ricinoléico. O biodiesel apresentou uma TG com duas fases de decomposição térmica a intervalos de temperaturas 150-334 e 334-513 °C e a DSC com quatro transições exotérmicas em 259, 317, 431 e 516 °C, atribuídas ao processo de decomposição de ésteres metílicos. O processo de volatilização de biodiesel inicia e termina em temperaturas inferiores da volatilização do óleo, entretanto são próximas da volatilização de temperaturas de diesel convencionais. Conseqüentemente, o biodiesel de mamona tem potencial confirmado como uma alternativa para substituir o diesel.

3.4 Delineamento Composto Central (DCC)

Delineamento de Experimentos (DOE) é o plano formal para a condução do experimento, ou seja, são testes conduzidos de forma planejada, onde os fatores (ou variáveis controladas) são alterados de modo a avaliar-se seu impacto sobre uma variável resposta.

Quando um pesquisador necessita desenvolver ou melhorar um processo, ele precisa planejar um procedimento experimental para avaliar os efeitos que suas variáveis independentes têm sobre as respostas. (RODRIGUES e IEMMA, 2005)

HAALAND (1989) apresentou três caminhos para resolução de um problema experimental. Para conduzir experimentos de duas ou três variáveis, por exemplo, as

possibilidades são: Análise Univariada, Matriz com todas as combinações e Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

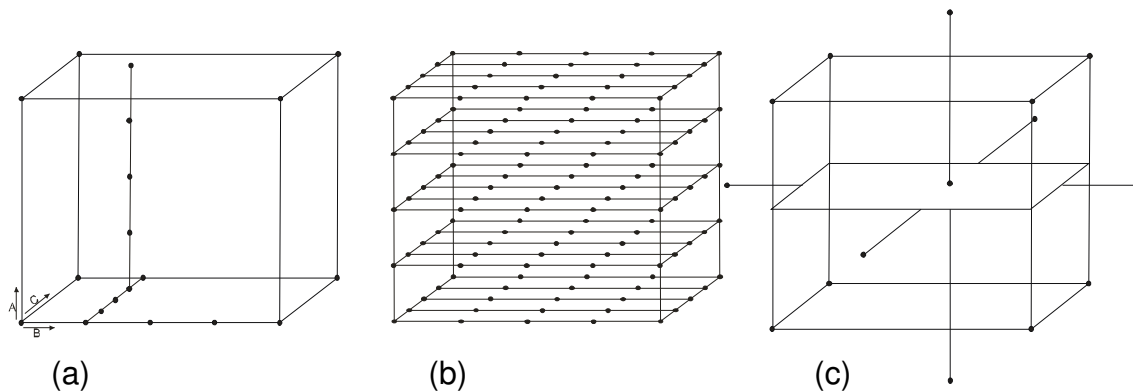


Figura 8 - (a) Análise Univariada (b) Matriz com todas as combinações e (c) Delineamento Composto Central Rotacional

O método de Análise Univariada (Figura 8a) é um procedimento experimental mais difundido e usual, o “one-at-a-time”, onde é avaliada uma das variáveis e fixada as demais. Este método pode ser usado, mas é bastante ineficiente, pois não seria possível detectar os efeitos de interações entre as variáveis, tornando as condições limitadas a uma região.

O estudo da matriz com a combinação de todos os fatores, referente à Figura 8b, explora todo o espaço experimental, porém tem a grande desvantagem de necessitar um número grande de medidas. Além disso, por não ter nenhum ensaio repetido não se pode calcular nenhum tipo de erro padrão inerente às manipulações experimentais.

A resolução do problema através de um planejamento estatístico conhecido como Planejamento Experimental Fatorial (Figura 8c) para solução do projeto experimental pode ser feito usando um número menor de medidas e explorando todo o espaço experimental. Nesse método pode-se calcular o erro experimental quando se toma o cuidado de repetir pelo menos três vezes a condição do ponto

central, indispensável para avaliar a repetibilidade do processo. É possível, ainda, elaborar um modelo matemático, que se validado estatisticamente pode ser usado para obtenção da Superfície de Resposta e através desta análise determinar as condições otimizadas, conhecendo a significância estatística das respostas.

Segundo RODRIGUES e IEMMA (2005) a escolha do planejamento adequado é uma função direta do número de variáveis independentes envolvidas no estudo. No caso de duas ou três variáveis também recomendam-se o uso do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) ou Planejamento Fatorial com Pontos Axiais ou ainda Planejamento Estrela.

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), do inglês "Response Surface Methodology" (RMS), é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais que foi introduzida por Box nos anos 50. A MSR é essencialmente um conjunto de técnicas estatísticas, compostas por planejamento e análise de experimentos, que procura relacionar respostas com os níveis de fatores quantitativos e suas interações. (CUSTÓDIO, 2000)

MOURA et al. (2006) para a obtenção das melhores condições operacionais para a produção de biodiesel etílicos de óleo de peixe aplicou-se um modelo fatorial completo (2^3), com dois níveis (+1 e -1), seis pontos axiais ($-\alpha$ e $+\alpha$) e três pontos centrais, onde as variáveis independentes foram: teor de catalisador, quantidade de etanol e temperatura. Através da análise de variância (ANOVA) o modelo foi preditivo e significativo em nível de confiança de 95%, sem falta de ajuste dentro da faixa avaliada. O coeficiente de determinação R^2 foi de 0,78 em função da variável dependente teor de ésteres, ou seja, 78% das variações no rendimento em ésteres são explicadas pelo modelo ajustado. A partir das Superfícies de Respostas verifica-se que a variável concentração de Hidróxido de Sódio (NaOH) e a temperatura ($^{\circ}\text{C}$),

dentro da faixa avaliada, não influenciaram a conversão de triacilgliceróis em ésteres. Entretanto, a concentração de etanol apresentou efeito positivo, com melhores resultados quando utilizada entre 35,5 e 44% (v/m), em relação ao óleo. A temperatura, dentro da faixa avaliada (39 a 65,2 °C), não apresentou influência significativa no rendimento em ésteres etílicos, permitindo a escolha da menor temperatura avaliada sem perdas na taxa de conversão em ésteres. A utilização de baixas temperaturas confere maior proteção oxidativa aos ácidos graxos poliinsaturados presentes no óleo de peixe.

PIGHINELLI et al. (2006) realizaram a otimização do processo de produção de biodiesel de girassol, para encontrar as condições ótimas de operação, através da MSR juntamente com o planejamento fatorial. E concluíram que essa metodologia é uma ferramenta adequada para a otimização do processo de produção de biodiesel de girassol. Para melhores rendimentos, a razão molar deve estar entre 17 e 22 e o catalisador deverá estar entre 0,8 e 0,4% (m/m).

MOTHÉ et al. (2005) produziram biodiesel metílico a partir de óleo de mamona, variando o tempo de reação, a quantidade de catalisador e a temperatura e a partir de um planejamento experimental estatístico, software Statistic™ 5.5, determinaram as variáveis que exercem maior influência sobre o rendimento da reação. Segundo o Gráfico de Pareto a quantidade de NaOH é a variável que mais interfere no rendimento, e isso ocorre de forma inversa (valor negativo do coeficiente), ou seja, quanto maior a quantidade de NaOH, menor é o rendimento. Os Gráficos de Superfície de Resposta, que permitem uma visualização tridimensional do efeito de duas variáveis sobre o rendimento ilustraram que os valores de rendimento são maiores quando se usa menor quantidade de catalisador, maior tempo e maior temperatura de reação.

SILVA et al, 2006 avaliaram a transesterificação do óleo de mamona com etanol na presença do catalisador etóxido de sódio, como opção para a produção de biodiesel no Brasil, pois a mamona é bastante disponível no país. As variáveis estudadas foram temperatura, concentração de catalisador e razão óleo:álcool. Eles usaram a metodologia do planejamento fatorial e a análise de superfície de resposta para entender o comportamento da transesterificação do óleo de mamona. Entre os três parâmetros estudados, a temperatura não influenciou muito na reação, pois o óleo é solúvel em etanol em temperatura ambiente. A concentração do catalisador e a razão óleo:etanol aumenta a conversão de ésteres, porque eles tem influencia positiva na resposta. A maior conversão em ésteres foi obtida a 30 °C, com elevada quantidade de catalisador (acima de 1,3 %, m/m) e baixa razão óleo:etanol (abaixo de 1:19), ou com baixa quantidade de catalisador (entre 0,8 e 1,2 %, m/m) e baixa razão óleo:etanol (acima de 1:19).

Capítulo 4

Metodologia

A parte experimental foi realizada por etapas em diferentes laboratórios. A primeira fase compreende ao planejamento fatorial, com a realização dos ensaios que compreendem a produção de biodiesel, no Laboratório do Núcleo de Biodiesel e a segunda envolve as análises cromatográficas na Central Analítica, ambos localizados no Centro de Ciências Exatas e Tecnologia - UFMA. As análises físico-químicas do biodiesel foram feitas no Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo (LAPQAP), situado no Pavilhão Tecnológico - UFMA e as análises térmicas no Laboratório de Combustíveis e Materiais da UFPB.

4.1 Equipamentos, materiais e vidrarias

Na realização das análises físico-químicas do óleo de mamona, utilizou-se o método de titulação, empregando as seguintes vidrarias: bureta graduada de 25 mL e um erlenmeyer de 250 mL.

No processo de transesterificação, utilizou-se um balão de vidro de três bocas, Motor com agitador RW20, IKA LABORTECHNIK; Banho-Maria Quimis; Condensador de serpentina, para refluxo; e um Termômetro 100 °C.

Na destilação do álcool em excesso, utilizou-se o Banho-Maria Quimis, Equipamento de destilação completa e uma Bomba de vácuo Quimis Mod. Q355 B2.

O rendimento das reações foi determinado através do método gravimétrico, utilizando uma Balança Analítica Ficulab L-séries, LT - 320, max. 320 g; e método cromatográfico usando um Cromatógrafo a gás (CG) modelo VARIAN CP3800, modelo VARIAN CP8200, injetor 1177 com divisão de fluxo e um detector Ionização em Chamas (DIC); e uma coluna capilar VARIAN (WCOT sílica fundida), fase

estacionária 5% fenil 95% dimetilpolisiloxano com 30 metros de comprimento, 0,25 mm diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme.

O biodiesel nas condições otimizadas foi caracterizado utilizando os seguintes equipamentos: Densímetro digital (Anton Paar DMA-4500); Banho Termostático (Visco Bath HVD-438); Capilar de rotina Cannon-Fenske, nº 75, 150 e 300; Ponto de Fulgor (Alter Herzog GmbH HFP 360); Raios-X Sulfur Meter, Resíduo de Carbono RCRT (Ramsbottom Carbon Residue Apparatus); bulbo de vidro para resíduo de carbono 13-0884, Banho para determinação de Corrosão ao Cobre; Espectrômetro Infravermelho MB-Séries, sem Transformada de Fourier;

As análises térmicas do biodiesel foram determinadas usando uma Termobalança SHIMADZU TG-50 e um Calorímetro Modulado TA Instruments DSC 2920.

4.2 Matéria-prima e Reagentes

Óleo de mamona refinado comercial da Oleoquímica Brasil; Metanol (com pureza de 99,8 %, Merck); Hidróxido de potássio (85 %, Merck); Etanol (P.A., pureza = 99,8 %, Merck); Mistura padrão de ésteres metílicos (100 %, Chromatographie Service GmbH); Ácido Clorídrico (37 %, CQA); Ácido Acético Glacial (99,7 %, CQA); Amido Solúvel (P.A., Isofar); Ácido Sulfúrico (95,0-98,0 %, Quimex); Biftalato de Potássio (99,5 %, Cromoline Química Fina); Carbonato de Cálcio (99,0 %, Merck); Carbonato de Lítio (98,5 %, Merck); Clorofórmio (99,3 %, Quimex); Dicromato de Potássio (99,9 %, Merck); Etanol (99,3 %, Quimex); Éter Etilíco (99,5 %, Proquimios); Fenolftaleína (Reagen); Hexano (98,5 %, Proquimios); Hidróxido de Sódio (97,0 %, Quimex); Iodeto de Potássio (99,5 %, Quimex); Iodo Ressublimado

(99,8 %, Isofar); Solução de Wijs (Merck); Tetracloreto de Carbono (99,9 %, Sigma); Tiosulfato de Sódio pentahidratado (99,5 %, Meck).

4.3 Planejamento experimental

Para uma avaliação mais precisa da influência de uma determinada variável sobre o rendimento da reação de transesterificação do óleo de mamona, utilizou-se o planejamento estatístico **Delineamento Composto Central Rotacional** (DCCR) e os resultados foram avaliados através da aplicação de Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e Análise de Resíduos. Seguiu-se as seguintes etapas para a otimização do processo de produção do biodiesel metílico de mamona (BMM) e do biodiesel etílico de mamona (BEM):

(a) Através de um levantamento bibliográfico, selecionou-se as variáveis que mais influenciam no processo de produção de biodiesel, tanto a partir do óleo de mamona como para as demais oleaginosas (MUKESH, 1993; VARGAS, 1998; SILVA, 2006; SALDANHA, 2006; RODRIGUES, 2005; PIGHINELLI, 2006; OLIVEIRA, 2004; MOURA, 2006; MOTHÉ, 2005; MENEGHETTI, 2004);

(b) Escolheu-se como método de Planejamento experimental o DCCR (HAALAND, 1989) para três variáveis. Ele consiste em um planejamento fatorial 2^3 com oito ensaios ($2 \times 2 \times 2$), mais seis pontos axiais e quatro pontos centrais (PC), totalizando dezoito experimentos, para avaliar a influência dos fatores, no programa computacional STATISTICA 7.0, no qual as variáveis independentes foram: razão óleo:álcool, quantidade de KOH e tempo de reação;

(c) Realizou-se os experimentos (item 4.4) e adquiriu-se duas respostas, isto é, duas variáveis dependentes: o rendimento de biodiesel em massa, obtido por

análise gravimétrica (item 4.5) e o rendimento em ésteres, por análise cromatográfica (item 4.6.2).

(d) Calculou-se os efeitos das variáveis, os respectivos erros e analisou-se estatisticamente, a 95 % de limite de confiança ($p < 0,05$);

(e) Realizou-se a Análise de Resíduos, que consiste: no Teste de Significância do ajuste do modelo, baseados na Análise de Variância (ANOVA), para verificar a qualidade desse ajuste; na determinação do Coeficiente de Determinação (R^2), que fornece uma medida da proporção da variação (através da Equação de Regressão); e no Teste F, que avalia se essa Análise de Regressão foi significativa ou não;

(f) Gerou-se as Curvas de Contorno e as Superfícies de Respostas para definir as faixas ótimas operacionais de cada variável, para ambos os processos (BMM e BEM).

A Figura 9 ilustra o planejamento fatorial com cinco níveis, onde formam o modelo linear (L), os níveis -1, +1 e 0 e o modelo quadrático (Q), os níveis -1,68, -1, 0, +1 e +1,68, que resulta em uma distribuição ortogonal.

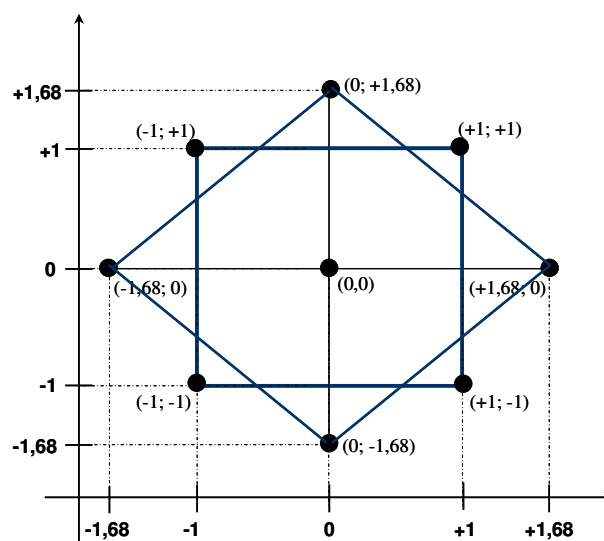


Figura 9 - Planejamento Estrela 2^3

Os valores das variáveis independentes selecionadas para cada processo seguem na Tabela 4. A massa do óleo de mamona, a agitação e a temperatura usada em cada experimento foram mantidas constante em 100 g, 1000 rpm e temperatura ambiente (aproximadamente 30 °C), respectivamente.

Tabela 4 - Planejamento fatorial 2^3 para BMM e BEM

Variáveis	Nível (-1,68)	Nível (-1)	PC (0)	Nível (+1)	Nível (+1,68)
Biodiesel metílico					
Razão molar óleo:MeOH	1:4,64	1:6	1:8	1:10	1:11,36
Teor de KOH (%)	0,66	1,0	1,5	2,0	2,34
Tempo de reação (min)	39,55	60	90	120	140,45
Biodiesel etílico					
Razão molar óleo:EtOH	1:9,65	1:10,20	1:11,00	1:11,80	1:12,35
Teor de KOH (%)	1,33	1,5	1,75	2,0	2,17
Tempo de reação (min)	39,55	60	90	120	140,45

4.4 Procedimento de produção de biodiesel

O processo de produção do BMM e BEM consiste, em geral, nas seguintes etapas: secar o óleo em estufa a 90 °C durante cinco horas; preparar o catalisador com a mistura do hidróxido de potássio com o álcool (metanol ou etanol), em seguida adicioná-lo ao óleo e manter sob agitação até a separação dos ésteres da glicerina (Figura 10a); destilar o álcool em excesso; transferir para um funil de separação, adicionar uma pequena quantidade de glicerina pura para facilitar a separação das fases biodiesel/glicerina e deixar em repouso por doze horas (Figura 10b); separar a glicerina do biodiesel (Figura 10c); adicionar água destilada acidificada com HCl e iniciar o processo de borbulhamento de ar (Figura 10d); cessar o borbulhamento e deixar em repouso até por quinze minutos (Figura 10e) e repetir o mesmo procedimento com água destilada até que o pH da água de

lavagem atinja o pH próximo ao da água destilada (Figura 10f); e secar o biodiesel purificado na estufa a 110 °C por cinco horas.

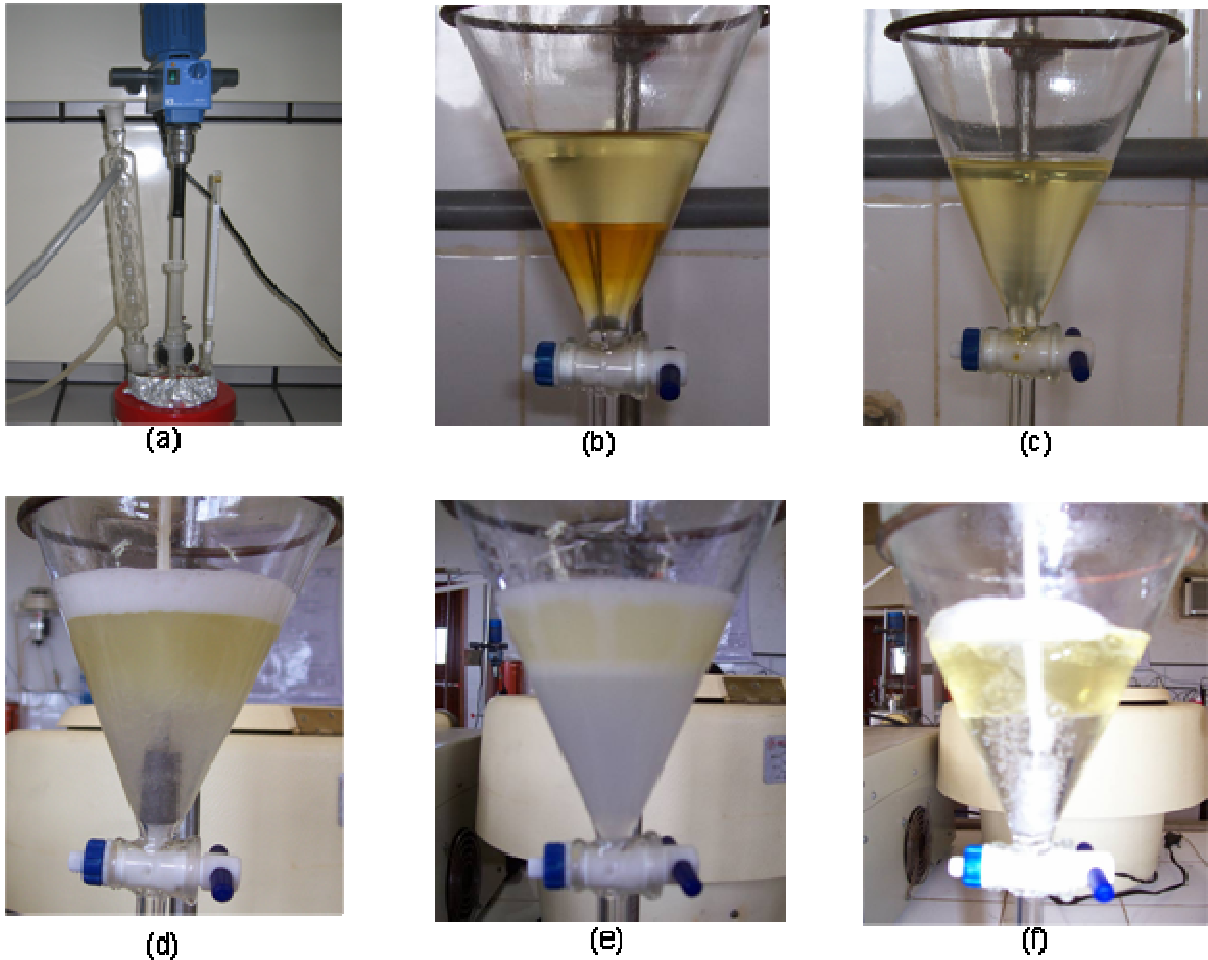


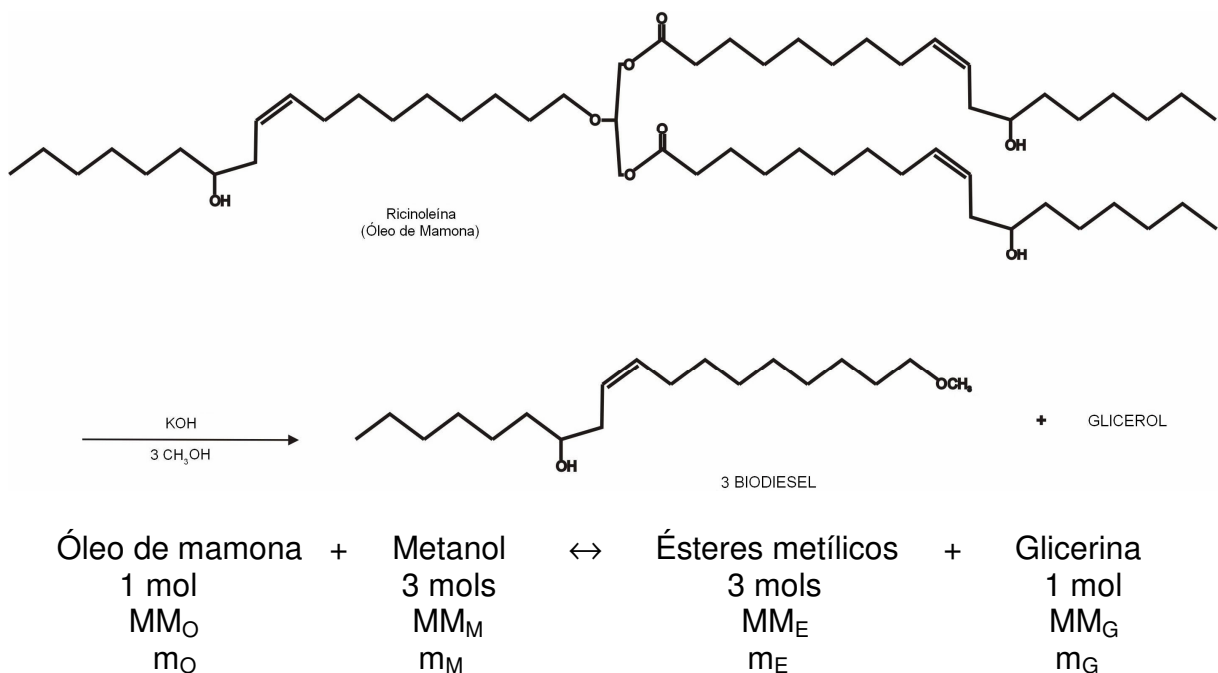
Figura 10 - Etapas de produção do biodiesel de mamona

4.4.1 Preparação das misturas biodiesel/diesel

As misturas de biodiesel/diesel foram preparadas com frações volumétricas de 2 a 100 % de biodiesel. Os volumes de biodiesel necessários para preparação de 100 mL da amostra B2, por exemplo, corresponde a uma mistura composta por 2 mL de biodiesel puro mais 98 mL de diesel B puro.

4.5 Cálculo do rendimento da reação

O biodiesel, obtido em cada ensaio do planejamento fatorial, foi produzido através da reação de transesterificação, ou alcoólise, de óleos triglicéridos por álcoois mono-hidroxilados (metanol ou etanol). Ela é composta por três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados ésteres, glicerina e diglicérides e monoglicérides como intermediário, conforme a reação abaixo. Sua estequiometria requer 1 mol de triglicérides para 3 mols de álcool, mas devido ao fato desta reação ser reversível, um excesso de álcool se faz necessário para promover um aumento no rendimento da produção dos ésteres alquílicos. Assim, os triglicérides que compõem os óleos vegetais são transformados em monoésteres (SAAD, 2006)



O rendimento de Biodiesel em massa (R) foi definido como o valor que expressa a massa do biodiesel purificado (M_B) vezes a Massa Molar média do óleo de mamona (MM_O) em relação à Massa Molar média do Biodiesel (MM_B).

$$R (\%) = \frac{m_B \times MM_O}{m_o \times MM_B} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

O rendimento em ésteres (E), ou seja, o teor de ésteres é definido como a soma do percentual de todos os ésteres metílicos obtidos por análise cromatográfica.

4.6 Caracterização do óleo e do biodiesel de mamona

4.6.1 Análises físico-químicas

O óleo de mamona foi analisado seguindo normas internacionais “Standard Methods for the Analysis of oils, fats and derivatives (SMAOFD), American Oil Chemists’ Society Official and Tentative Methods (A.O.C.S) e “American Society for Testing and Materials” (ASTM). Os métodos para a especificação da matéria-prima encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades e métodos para a especificação do óleo de mamona

Propriedades	Métodos
Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)	SMAOFD 2.201
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	SMAOFD 2.202
Percentual dos ácidos graxos	SMAOFD 2.301
Matéria insaponificável (%)	SMAOFD 2.401
Índice de peróxido (%)	SMAOFD 2.501
Umidade e matéria volátil (%)	SMAOFD 2.602
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	ASTM D 445
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	ASTM D 4052

As amostras de biodiesel metílico e etílico de mamona (B100) e as suas respectivas misturas ao óleo diesel (B5, B10) foram analisadas seguindo normas internacionais ASTM, Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e “Comité Européen de Normalisation” (CEN), segundo o Regulamento Técnico da ANP nº 4/2004 para biodiesel puro e Regulamento Técnico nº 2/2006 para misturas

biodiesel/diesel. Os métodos para a especificação dos produtos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Algumas propriedades e métodos para a especificação do Biodiesel e misturas

Propriedades	Métodos
Viscosidade Cinemática (mm ² /s) a 40°C	ASTM D 445
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	ASTM D 4052
Ponto de Fulgor (°C)	ASTM D 93
Resíduo de Carbono (% massa), máx.	ASTM D 189 e ASTM D 524
Enxofre Total (% massa), máx.	ASTM D 4294
Teor de Ésteres (% massa), máx.	EN 14103
Álcool, Metanol ou Etanol, (% massa), máx.	EN 14110
Glicerina livre (% massa), máx.	EN 14105

4.6.2 Análise Cromatográfica

A cromatografia gasosa (CG) é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos na fase estacionária (coluna cromatográfica) e na fase móvel (gás). (HARRIS, 2005) A amostra através de um sistema de injeção é introduzida na coluna, como ilustra a Figura 11.

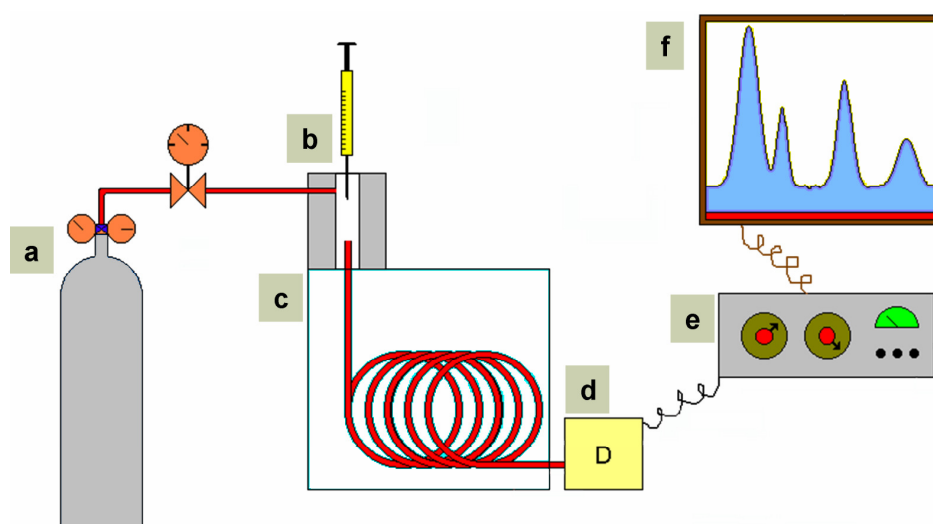


Figura 11 - Ilustração de um Cromatógrafo a gás: (a) Reservatório de gás; (b) Injetor de amostra; (c) Coluna cromatográfica e forno da coluna; (d) Detector; (e) Eletrônica de tratamento (amplificação) de sinal e (f) Registro de Sinal.

Fonte: CHEMKEYS, 2007

O uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra (injetor) e na coluna (forno) possibilita a vaporização das substâncias, que de acordo com suas

propriedades e as da fase estacionária, saem da coluna em tempos diferentes. O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação destas substâncias. Na determinação do teor de ésteres, glicerina livre e álcool no biodiesel utilizam-se o Detector de Ionização em Chama (DIC), que tem como princípio a formação de íons quando o composto é ionizado em uma chama de H_2 e O_2 . (HARRIS, 2005)

Utilizou-se um Cromatógrafo a gás, modelo VARIAN CP-3800, acoplado a um detector de ionização em chama (CG-DIC), para quantificação, da conversão em ésteres na reação de transesterificação, das amostras de biodiesel metílico de sebo bovino, equipado com um injetor de divisão de fluxo (1:50) e uma coluna capilar de sílica fundida VARIAN (5 % fenil e 95 % dimetilpolisiloxano) com dimensões de 30 m x 0,25 mm d.i. e 0,25 μ m de espessura do filme e as seguintes condições cromatográficas: 1,0 μ L de volume de amostra injetada; hélio com 99,95 % de pureza, como gás de arraste; 1,2 mL/min de fluxo da coluna; 300 °C de temperatura no detector; 290 °C de temperatura no injetor; programação de temperatura no forno de 150 °C por 1 min, de 150 a 240 °C com 10 °C/min e 240 °C por 2 min, de 240 a 300 °C com 15 °C/min e 300 °C por 5 min Inicialmente injetou-se um padrão de mistura de ésteres metílicos utilizando o mesmo método, para a identificação dos picos no cromatograma de cada amostra de biodiesel.

Utilizou-se um CG-DIC, para quantificação das amostras de BMM e BEM, equipado com um injetor de divisão de fluxo (1:50) e uma coluna capilar de sílica fundida (5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano) e a seguinte programação de temperatura no forno: 150 °C por 1 min, de 150 °C a 240 °C com 10 °C/ min e 240 °C por 2 min, de 240 °C a 300 °C com 15 °C/min e 300 °C por 5 min.

Inicialmente, injetou-se um padrão de mistura de ésteres metílicos utilizando o mesmo método, para a identificação dos picos no cromatograma de cada amostra de biodiesel.

Para a determinação da composição do percentual de ácidos graxos do óleo de mamona, utilizou-se um método que consiste em preparar ésteres metílicos de ácidos graxos, a partir do óleo e depois analisados no CG-DIC utilizando as mesmas condições anteriores. (SMAOFD, 1987) O percentual de ácidos graxos é obtido pela equação 2, que converte o teor de ésteres em teor de ácidos graxos.

$$\text{AcidosGraxos (\%)} = \frac{MM_{ac.graxo}}{MM_{ester}} \times \text{Éster (\%)} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que o ÁcidosGraxos (%) é o percentual do ácido graxo, o $MM_{ac.graxo}$ é a massa molar do ácido graxo e o $MM_{éster}$ é a massa molar do respectivo éster; e Éster (%) é o percentual do éster.

4.6.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Avaliou-se as amostras de BMM e BEM por espectroscopia de IV para confirmação da conversão dos ácidos graxos em ésteres obtidos pelo CG-DIC.

A espectroscopia de IV é um tipo de espectroscopia de absorção que usa a região do IV do espectro eletromagnético, que é definida como radiação eletromagnética com frequências (número de onda, ν) entre 14300 e 20 cm^{-1} . Quando um movimento molecular normal, como uma vibração, rotação, rotação/vibração, ou combinação, diferença, ou harmônica dessas vibrações normais resulta numa mudança no momento dipolar da molécula, a molécula absorve radiação infravermelha nessa região do espectro eletromagnético. Esta

região é dividida em 3 partes: infravermelho próximo ($14300-4000\text{ cm}^{-1}$); médio ($5000-660\text{ cm}^{-1}$) e distante ($660-20\text{ cm}^{-1}$). (RYCZKOWSKI, 2001)

A análise consiste em adicionar a amostra de óleo ou biodiesel sobre uma pastilha de Brometo de Potássio (KBr), atravessar um raio monocromático de luz infravermelha pela amostra, e registrar a quantidade de energia absorvida. Repete-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse, nesse caso na faixa de $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

4.6.4 Estudo térmico

A determinação da Estabilidade Oxidativa do biodiesel é também um dos parâmetros físico-químicos exigidos pela ANP e é de fundamental importância para o controle de qualidade, no que diz respeito a seu armazenamento. Ela é expressa como o período de tempo requerido para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente, chamado de Período de Indução. O método padrão utiliza equipamentos automáticos, é o Oxidative Stability Instrument (OSI), no Brasil é chamado como Rancimat. O grande inconveniente na determinação da estabilidade oxidativa utilizando esses métodos está no tempo de análise, por exemplo, segundo a metodologia EN 14112, para o B100 deve ser de seis horas a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. (CASTILHO, 2006)

Muitos pesquisadores têm procurado técnicas mais rápidas para a determinação do período de indução do óleo. A determinação desse período por TG ainda não foi realizada. Entretanto, estudos mostram que as curvas de TG podem ser importantes pra verificar tendências. Assim óleos cuja curva TG aponta para uma

menor estabilidade térmica, apresentariam também uma estabilidade oxidativa menor. (CASTILHO, 2006)

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por microbalança, forno, termopares e sistema de fluxo de gás. A Figura 12 apresenta um desenho detalhado deste instrumento. (WENDHAUSEN, 2006)

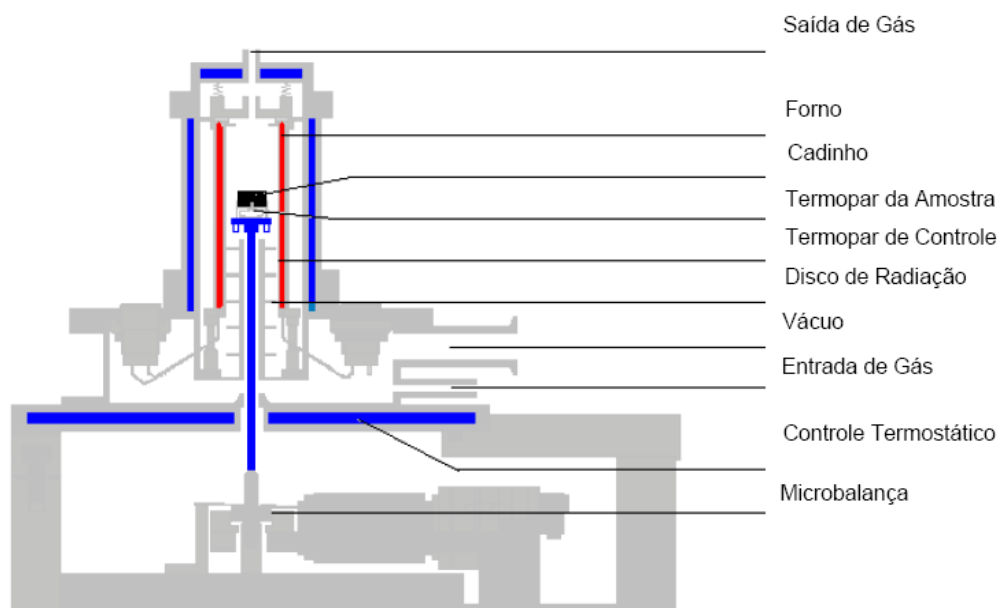


Figura 12 - Ilustração de um equipamento de termogravimetria
Fonte: WENDHAUSEN, 2006

A determinação da faixa em que o forno pode atuar é feita pelos materiais constituintes do aquecimento e dos demais componentes. O termopar é um dispositivo constituído de dois condutores elétricos tendo duas junções, uma em ponto cuja temperatura deve ser medida, e outra a uma temperatura conhecida. A temperatura entre as duas junções é determinada pelas características do material e o potencial elétrico estabelecido. A balança é um instrumento que permite medidas contínuas da massa da amostra enquanto a temperatura e/ou o tempo mudam. O

tipo de cadinho utilizado depende da temperatura máxima de exposição, da natureza química da amostra, da sua quantidade e reatividade. (WENDHAUSEN, 2006)

As curvas TG usadas para verificar o perfil da decomposição térmica do óleo e do biodiesel metílico e etílico de mamona foram obtidas em uma Termobalança SHIMADZU TG-50, por meio do método não-isotérmico de análise, com aquecimento de 10 °C/min, com massa de aproximadamente 10 mg em cadinho de platina, em ar e nitrogênio com fluxo de 50 mL/min no intervalo de temperatura de 28 a 600 °C. As curvas DSC para o óleo e biodiesel de mamona foram obtidas em um Calorímetro Modulado TA Instruments DSC 2920, com aquecimento de 10 °C/min, com cadinho de alumínio, em nitrogênio com fluxo de 50mL/min e temperatura variando de -60°C até 350 °C. Essas condições de análise foram às mesmas, utilizadas pelos autores ALBUQUERQUE et al, 2006.

Capítulo 5

Resultado e Discussão

A discussão dos resultados foi dividida em vários sub-capítulos, iniciando com o controle de qualidade da matéria prima, a otimização do processo de produção usando o Delineamento Composto Central Rotacional, com aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta e Análise de Resíduos para o processo de obtenção do biodiesel metílico e etílico, e finalizando com a caracterização dos mesmos e suas respectivas misturas com o diesel.

5.1 Caracterização do óleo de mamona

5.1.1 Análises físico-químicas

A reação de transesterificação é influenciada pelas propriedades do óleo empregado, álcool e catalisador. Para não haver interferência na reação de transesterificação, utilizou-se álcool (metanol e etanol) anidro com pureza de 99,8 %, catalisador (hidróxido de potássio) com 85 % de pureza e óleo de mamona comercial refinado. Embora não exista uma especificação oficial para os óleos vegetais, estudos revelaram que elevados índices de acidez e umidade, por exemplo, reduzem o rendimento da reação. (CANAKCI, 2001)

A Tabela 7 apresenta os resultados das análises físico-química do óleo de mamona, expressos em termos da média de três ensaios.

Tabela 7 - Ensaios físico-químicos do óleo de mamona

Parâmetros	Óleo de mamona
Umidade e matéria volátil (%)	0,06
Índice de Acidez (mg KOH / g óleo)	1,24
Índice de peróxido (%)	4,55
Matéria insaponificável (%)	0,84
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	121,34
Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	289,57
Massa específica a 20°C(kg/m ³)	0,96

Conforme os resultados apresentados na Tabela 7, o índice de acidez e o teor de umidade estão abaixo dos limites considerados aceitáveis para produção de biodiesel, 2 mg KOH/g óleo e 0,5 %, respectivamente. (CANAKCI, 2001).

O índice de acidez indica a quantidade em massa de Hidróxido de Potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres (AGL) não esterificados. Em meio básico, os AGL formam os sais de ácidos graxos (sabões) responsáveis pela formação de emulsão durante a lavagem do biodiesel, dificultando a separação do biodiesel da glicerina, reduzindo assim o rendimento da reação. (MORETTO, 1998)

O óleo de mamona apresentou uma variação do índice de peróxido de 4,5-4,6 %. Esta determinação é útil para a verificação do estado de oxidação de óleos e gorduras. Segundo MALACRIDA (2003) nos óleos não devem ultrapassar o valor de 10 meq/1000 de amostra. Estes valores indicam uma baixa possibilidade de deterioração oxidativa. Portanto, o óleo de mamona usado esta dentro do limite previsto.

Segundo MORETTO (1998) a viscosidade aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação. A viscosidade relativamente alta dos óleos, superior à da água, se deve às atrações intermoleculares das grandes cadeias dos ácidos graxos, que constituem os triglicerídeos. A Tabela 7 ilustra que o óleo de mamona apresentou uma viscosidade de 289,482-289,662 mm²/s a 40 °C. Essa elevada viscosidade é característica e atribuí-se à presença de um maior teor de hidroxí-ácidos no óleo de mamona.

5.1.2 Análise cromatográfica

O óleo de mamona foi submetido a uma metanólise em meio alcalino e os ésteres obtidos foram analisados por Cromatografia Gasosa (CG-DIC). A Figura 13 ilustra o cromatograma dos ésteres metílicos obtidos na metanólise do óleo, e os seus percentuais foram convertidos em ácidos graxos, e estão apresentados na Tabela 8.

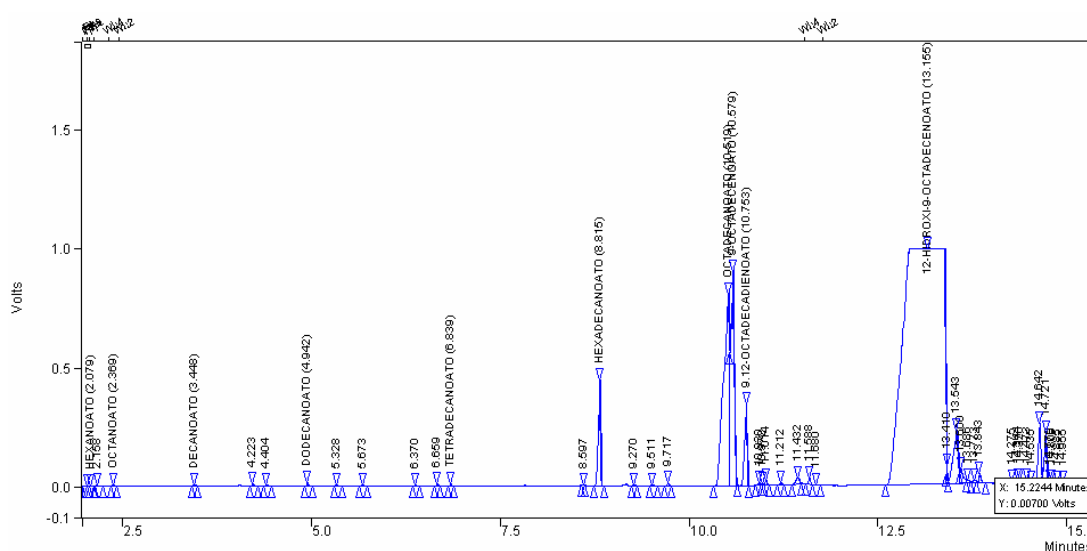


Figura 13 – Cromatograma dos de ésteres metílicos obtidos do óleo de mamona

Tabela 8 - Percentual de ácidos graxos no Óleo de Mamona

Simbologia	Ácidos Graxos		Massa Molar	%
	Nome IUPAC	Nome Trivial		
C 08:0	Ác. Octanóico	Ác. Caprílico	144	0,0025
C 10:0	Ác. Decanóico	Ác. Cáprico	172	0,0041
C 12:0	Ác. Dodecanóico	Ác. Láurico	200	0,0076
C 14:0	Ác. Tetradecanóico	Ác. Mirístico	228	0,0122
C 16:0	Ác. Hexadecanóico	Ác. Palmítico	256	0,9741
C 18:0	Ác. Octadecanóico	Ác. Estearico	284	9,2724
C 18:1 (9)	Ác. 9-octadecenóico	Ác. Oléico	282	5,9946
C 18:1 (9), OH (12)	Ác. 12-hidroxi-9-octadecanóico	Ác. Ricinoléico	298	72,1183
C 18:2 (9,12)	Ác. 9,12-octadecadienóico	Ác. Linoléico	280	1,6100
Outros			-	8,9187

A massa molar média do óleo pode ser calculada através da equação 3, que consiste no somatório do % molar de cada ácido graxo que o compõem, multiplicado

pela sua massa molar e por três, e dividido pelo somatório do % molar dos ácidos graxo.

$$MM_{oleo} = \frac{\sum (\% \text{ molar do ac. graxo} \times MM_{ac. graxo})}{\sum (\% \text{ molar do ac. graxo})} \times 3 + 38,04 \quad (\text{Equação 3})$$

O MM_{oleo} é a Massa Molar média do óleo vegetal (g/mol); $MM_{ácido\text{graxo}}$ é a Massa Molar do ácido graxo; $\%_{molar\text{doac.graxo}}$ é o Percentual molar do ácido graxo; e 38,04 é diferença entre a massa molecular da glicerina e as três moléculas de água que substituem a glicerina.

Portanto, para o óleo de mamona tem-se o seguinte resultado:

$$MM_{Mamona} = \frac{\sum (\% \text{ molar do ac. graxo} \times MM_{ac. graxo})}{\sum (\% \text{ molar do ac. graxo})} \times 3 + 38,04$$

$$MM_{Mamona} = \frac{0,354 + 0,7 + 1,51 + 2,79 + 505,38 + 2633,36 + 1690,48 + 21491,25 + 450,8}{90,996} \times 3 + 38,04$$

$$MM_{Mamona} = 920,8 \text{ g / mol}$$

5.1.3 Análise Espectroscópica na região do IV

O óleo de mamona também foi caracterizado pelo método de espectroscopia na região do IV, por meio das suas bandas características. A Figura 14 apresenta as bandas de absorção obtidas dos espectros de IV do óleo de mamona.

Na análise do óleo por espectroscopia na região do infravermelho, identificou-se os grupos funcionais presentes no óleo com diferentes percentuais. Qualitativamente, foram identificadas bandas características do ácido ricinoléico em: 3611,94 cm^{-1} , referente à deformação axial de OH; 2840,53 cm^{-1} e 3014,92 cm^{-1} , referente à deformação axial C-H; 1750,20 cm^{-1} , referente à deformação axial de

C=O e $721,13 \text{ cm}^{-1}$, referente à deformação axial de C-O [C-C(=O)-O]. (FAGUNDES, 2005 e CUNHA, 2004)

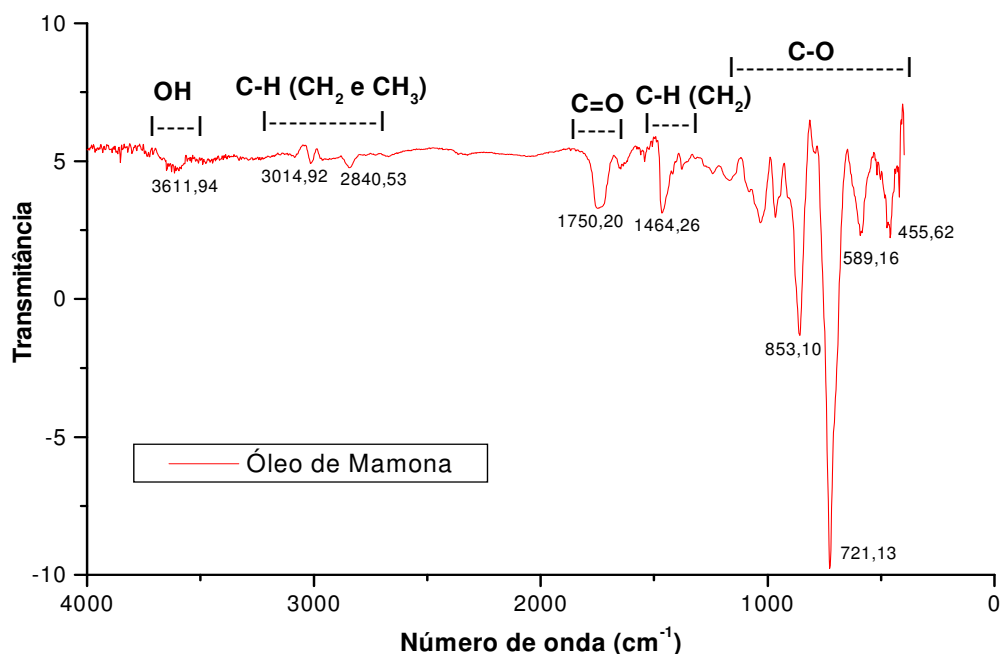


Figura 14 - Espectro na região do infravermelho do óleo de mamona

5.1.4 Análise térmica

a) Perfil termogravimétrico

O perfil termogravimétrico do óleo de mamona na razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de ar apresentou três etapas de decomposição térmica (Figura 15).

Observa-se um comportamento estável do óleo até $250,35 \text{ }^\circ\text{C}$. O processo de decomposição térmica (perda de massa), segundo a curva DTG, ocorreu em três estágios atribuídos à volatilização e/ou combustão dos triglicerídeos: a primeira em $368,10 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma perda de massa de $70,14 \%$ referente aos ácidos graxos insaturados, a segunda em $422,73 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma perda de massa $19,28 \%$ atribuída aos ácidos graxos saturados e a última temperatura de decomposição em

486,113 °C apresentando uma perda de massa 10,58 % referente à carbonização dos triglicerídeos. (CONCEIÇÃO et al., 2005)

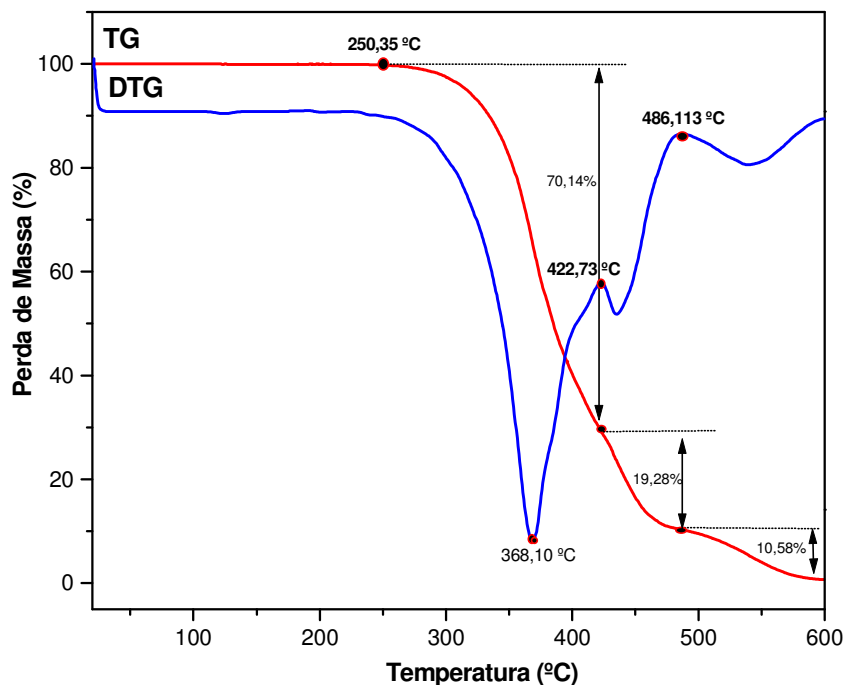


Figura 15 - Curva TG/DTG do óleo de mamona

b) Perfil Calorimétrico

Na análise calorimétrica do óleo de mamona na razão de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar verificou-se várias transições exotérmicas.

A Figura 16 ilustra a curva DSC do óleo com quatro transições entálpicas exotérmicas: a primeira com $T_{médica} = 359,61$ °C, a segunda em $T_{médica} = 460,36$ °C com um pequeno valor de entalpia 363,9 J/g e a terceira em 527,20 °C com 1509,0 J/g, todas referentes à decomposição dos ácidos graxos. (CONCEIÇÃO et al., 2005).

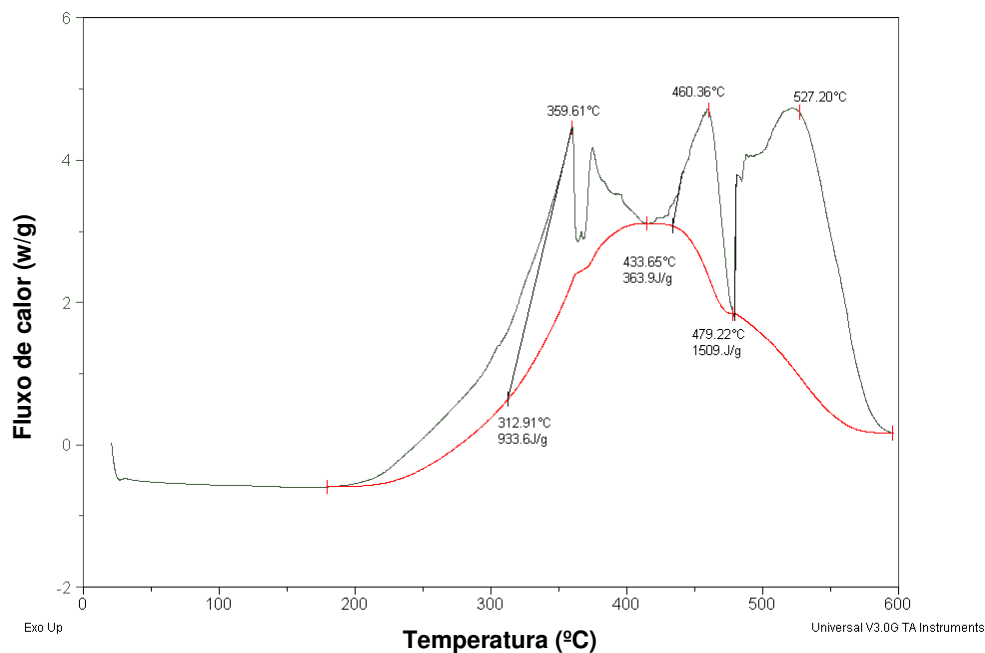


Figura 16 - Curva DSC do óleo de mamona

5.2 Produção do biodiesel de mamona

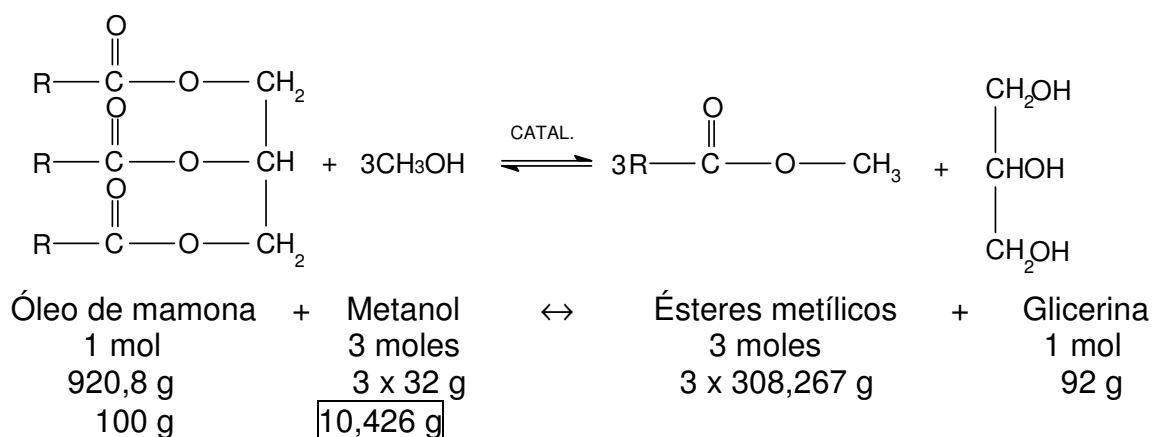
As amostras de biodiesel metílico e etílico de mamona foram produzidos por transesterificação alcalina do óleo de mamona refinado (acidez de 1,244 mg KOH/g de óleo) com metanol ou etanol anidro (pureza de 99,8 %) em excesso, empregando o hidróxido de potássio como catalisador.

A opção pelo emprego do óleo de mamona refinado foi feita para eliminar os efeitos causados pelos componentes não glicéricos, presentes nos óleos vegetais brutos, sobre o rendimento da reação de transesterificação. Estudos recentes (Zagonel et al, 2000) demonstram que na etanolise do óleo de soja não refinado, o alto teor de fosfatídeos (emulsificantes) dificultou o processo de separação de fases e a purificação dos ésteres, com a formação de sabão devido ao alto índice de AGL.

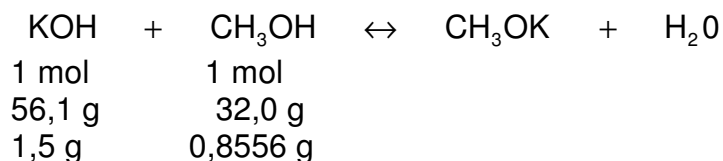
5.3 Cálculo da razão molar óleo:álcool

A relação estequiométrica para a reação de transesterificação de um óleo vegetal, ou gordura animal, é a de um mol de lipídio para cada três moles de álcool para formar três moles de ésteres e um mol de subproduto, o glicerol, conforme o exemplo abaixo da reação metílica do óleo de mamona.

Teoricamente, a razão molar óleo:álcool é 1:3. Em particular, para a reação metílica, essa razão é de 100:10,426 (m/m). Isso significa que cada 100 g de mamona consomem, no mínimo, 10,426 g de metanol.



O processo de transesterificação é catalisada principalmente, pelas bases (NaOH ou KOH) com a formação de alcóxido (metóxido ou etóxido), proveniente da reação do hidróxido mais o álcool (metanol ou etanol). Em média, na reação metanólica de 100 g de óleo de mamona, adicionou-se 1,91 g de KOH, com pureza 85 %, que corresponde de fato a 1,6235 g de hidróxido puro. Como a acidez é de 1,244 mg KOH/1g óleo, ou seja, 0,1244 g KOH/100g óleo, será consumido 0,1244 g desses 1,6235 g KOH ficando apenas 1,5 g de hidróxido. Portanto, para produção do metóxido de potássio (CH₃OK) será consumido 0,8556 g de metanol (CH₃OH).



Desse modo, a quantidade de álcool que realmente deverá corresponder a razão molar óleo:metanol 1:3 será de 100:11,28, ou seja, para transesterificar 100 g de óleo é necessário no mínimo 11,28 g (10,426 + 0,8556) de metanol. De forma similar, foi feito para a reação etanólica, onde obtivemos para a razão óleo:etanol 1:3, 100 g de óleo corresponde a 16,415 g (14,98 + 1,435) de etanol.

5.4 Planejamento Fatorial para produção do biodiesel metílico

A matriz do planejamento experimental para o BMM foi o fatorial 2^3 com 4 pontos centrais e 6 pontos axiais. Utilizou-se como variáveis independentes: razão óleo:metanol, teor de KOH e tempo de reação e como variáveis dependentes: rendimento em massa de biodiesel e teor de ésteres. Os rendimentos obtidos experimentalmente, em cada combinação de níveis, estão listados na Tabela 9.

O planejamento empregou para os níveis -1 e +1, as seguintes condições: razões molares óleo:metanol (x_1) de 1:6 e 1:10; teor de KOH (x_2) de 1,0 e 2,0 % (m/m), em relação à massa do óleo empregada na reação, e tempo de reação (x_3) de 60 e 120 min. A escolha destas condições foi baseada em estudos na literatura (MOTHÉ, 2005).

Tabela 9 - Matriz de Planejamento fatorial 2³ para BMM

Ordem	Parâmetros de extrusão			Variáveis independentes			Variáveis dependentes (Rendimento)	
	Variáveis Codificadas			X ₁	X ₂	X ₃	R* (%)	E* (%)
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃		
1	-1	-1	-1	1:6	1	60	98,56	96,6947
2	-1	-1	+1	1:6	1	120	98,06	96,3909
3	-1	+1	-1	1:6	2	60	94,08	97,1450
4	-1	+1	+1	1:6	2	120	92,50	97,4056
5	+1	-1	-1	1:10	1	60	97,74	97,4243
6	+1	-1	+1	1:10	1	120	97,46	97,6694
7	+1	+1	-1	1:10	2	60	88,30	97,9066
8	+1	+1	+1	1:10	2	120	87,36	98,7551
9	-1,68	0	0	1:4,64	1,5	90	97,06	97,4201
10	1,68	0	0	1:11,36	1,5	90	88,30	98,7230
11	0	-1,68	0	1:8	0,66	90	97,30	97,6088
12	0	1,68	0	1:8	2,34	90	88,94	97,9346
13	0	0	-1,68	1:8	1,5	39,55	95,12	98,0366
14	0	0	1,68	1:8	1,5	140,45	89,52	97,6001
15	0	0	0	1:8	1,5	90	93,24	97,8440
16	0	0	0	1:8	1,5	90	93,14	97,8988
17	0	0	0	1:8	1,5	90	92,76	97,5371
18	0	0	0	1:8	1,5	90	94,02	98,0314

* R = Rendimento de Biodiesel em Massa

E = Teor de Ésteres

5.4.1 Rendimento em massa para o BMM

5.4.1.1 Efeito dos fatores

Os efeitos são definidos como a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível alto (+) e podem ser classificadas em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interação (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

O efeito principal é calculado como a média dos efeitos individuais e permite definir qual o efeito médio da variável examinada sobre as condições das demais, usando as variáveis codificadas (sinais (+) e (-)). Matematicamente o efeito principal pode ser representado pela equação 4, em que o “y” corresponde à média dos efeitos individuais da medida, os sinais “(+) e (-)” correspondem ao nível alto e nível baixo e “n” corresponde ao número total de experimentos do planejamento.

$$\boxed{\text{Efeito principal} = \frac{2(\sum y_{+} - \sum y_{-})}{n}} \quad (\text{Equação 4})$$

A estimativa do efeito da interação das variáveis “x₁” e “x₂”, por exemplo, pode ser fornecido pela média da diferença entre as médias do efeito da variável “x₁” em relação ao nível alto (+) e ao nível baixo (-) da variável “x₂”.

$$\boxed{(x_1 x_2) = \frac{2(\sum y_{++} - \sum y_{--}) - (\sum y_{+-} - \sum y_{-+})}{n}} \quad (\text{Equação 5})$$

Para a estimativa do desvio padrão dos ensaios experimentais (desvio padrão associado a uma observação), a partir dos pontos centrais, utiliza-se à equação 6, em que n é o número de ensaios no ponto central utilizados para a estimulação do desvio padrão de cada ensaio, y_i são as respostas dos ensaios e \bar{y} é a média das respostas dos ensaios realizados no ponto central.

$$\boxed{\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N - 1}}} \quad (\text{Equação 6})$$

Cada efeito calculado é uma combinação linear de diferentes valores de respostas e as respostas dos ensaios experimentais são independentes, assim os valores dos desvios padrões dos efeitos podem ser calculados pela equação 7, onde a_i são constantes da combinação linear e σ_i são desvios padrões de cada ensaio:

$$\boxed{\sigma = \sqrt{\sum_i a_i^2 \sigma_i^2}} \quad (\text{Equação 7})$$

Os valores calculados para todos os efeitos principais, suas interações e erro padrão para o BMM em função do rendimento em massa seguem na Tabela 10, onde os termos lineares estão associados à letra L e os termos quadráticos com Q.

Tabela 10 - Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondente para o rendimento em massa de BMM

Fatores	Coeficientes	Erro padrão	t_{cal}^* (3)	Valor p^*
Média	93,215 ± 0,842	0,264	353,084	0,000
Efeitos principais				
x_1 : Óleo:MeOH (L)	-3,965 ± 0,911	0,286	-13,854	0,001
x_1 : Óleo:MeOH (Q)	0,255 ± 0,946	0,297	0,859	0,453
x_2 : KOH (L)	-6,391 ± 0,911	0,286	-22,333	0,000
x_2 : KOH (Q)	0,567 ± 0,946	0,297	1,906	0,152
x_3 : Tempo (L)	-1,862 ± 0,911	0,286	-6,508	0,007
x_3 : Tempo (Q)	0,001 ± 0,946	0,297	0,003	0,997
Interações				
x_1x_2	-2,375 ± 1,190	0,3739	-6,352	0,008
x_1x_3	0,215 ± 1,190	0,3739	0,575	0,605
x_2x_3	-0,435 ± 1,190	0,3739	-1,163	0,329

* t_{cal} = valor de influência no processo (estatística do teste)

p = probabilidade de significância do teste t, a 3 graus de liberdade

Para que seja tomada a decisão de que os efeitos calculados sejam estatisticamente significativos, o valor de p correspondente deve ser menor do que 0,05, ao nível de significância de 95%. Portanto, os valores de p mostrados na Tabela 13 indicam que os fatores x_1 , x_2 e x_3 , do modelo linear, e a interação x_1x_2 são estatisticamente significativos a 95% de confiança, pois são menores que 0,05.

O Diagrama de Pareto nos confirma esses dados em forma gráfica. Os efeitos padronizados (ou valor de t_{cal}) são calculados para cada variável e interação entre as mesmas pela equação (8), onde $\hat{\theta}$ é valor do efeito e $EP(\hat{\theta})$ é erro padrão do efeito:

$$t_{cal} = \frac{\hat{\theta}}{EP(\hat{\theta})}$$

Equação (8)

Tais resultados fornecem as alturas das barras que por sua vez são dispostas de modo decrescente. A Figura 17 apresenta o gráfico de Pareto com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares e os efeitos de primeira ordem para valores absolutos. A magnitude de cada efeito é representada através das barras e uma linha tracejada correspondente ao valor de $p = 0,05$ que indica o quanto deve ser grande o efeito para ter significado estatisticamente.

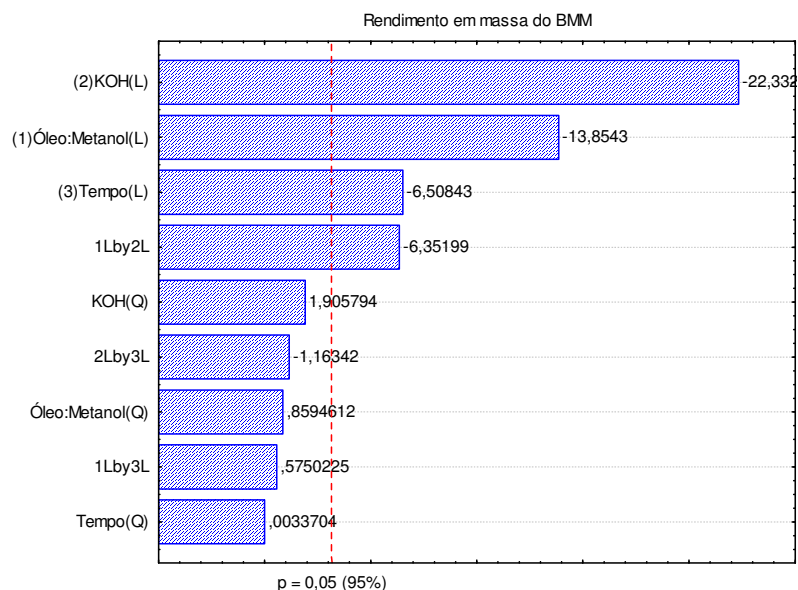


Figura 17 - Gráfico de Pareto para o rendimento em massa do BMM

A partir da Figura 17 é possível afirmar que as variáveis x_1 , x_2 e x_3 (razão óleo:metanol, concentração de KOH, tempo de reação) e a interação x_1x_2 do modelo linear são estatisticamente significativa, pois ultrapassaram o valor de $p = 0,05$, no nível de confiança 95%, representado pela linha vertical vermelha. Observa-se que todas essas variáveis são as que mais influenciam no processo de produção de BMM, para o rendimento de biodiesel em massa. No entanto, essa influencia é negativa, isto é, elevando-se a quantidade de catalisador, por exemplo, o rendimento da reação diminui, devido à dificuldade de separação das fases biodiesel/glicerina em função da reação secundária de saponificação dos ácidos graxos livres.

5.4.1.2 Análise de resíduos

A análise dos resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que deixe resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim. O modelo ideal não deixaria resíduo algum: todas as suas previsões coincidiriam com os resultados observados (SARAMAGO e SILVA, 2005).

Os resultados expressos para cada combinação de níveis na matriz de planejamento para o BMM também foram submetidos à análise de regressão para obter os coeficientes para cada um dos parâmetros. E as estimativas dos coeficientes com níveis mais alto que 95% ($p < 0,05$) foram incluídos no modelo.

Os coeficientes de regressão dos fatores e suas interações (Tabela 11) obtidas através dos cálculos das estimativas por intervalo de confiança e o teste das hipóteses para os coeficientes. Usou-se para esse fim a equação (9), em que o θ é o coeficiente de regressão do modelo, t é o grau de liberdade a 95% e $EP(\hat{\theta})$ é o erro padrão.

$$IC(\theta)_{95\%} = \theta \pm [t \times EP(\hat{\theta})] \quad \text{Equação (9)}$$

Observa-se na Tabela 11 que todos os fatores, com exceção da interação x_1x_2 , não foram estatisticamente significativos, pois os valores de p foram maiores que 0,05.

Tabela 11 - Coeficientes de Regressão para o rendimento em massa de BMM

Fatores	Coeficientes	Erro padrão	t_{cal}^* (3)	Valor p^*
Média	103,204 ± 15,816	4,97	20,766	0,0002
Efeitos principais				
x_1 : Óleo:MeOH (L)	0,118 ± 2,286	0,72	0,164	0,880
x_1 : Óleo:MeOH (Q)	0,032 ± 0,112	0,04	0,860	0,453
x_2 : KOH (L)	1,014 ± 8,274	2,60	0,39	0,722
x_2 : KOH (Q)	1,133 ± 1,892	0,60	1,90	0,153
x_3 : Tempo (L)	-0,024 ± 0,138	0,04	-0,55	0,622
x_3 : Tempo (Q)	0,000 ± 0,0005	0,0002	0,0034	0,997
Interações				
x_1x_2	-1,187 ± 0,595	0,187	-6,352	0,0079
x_1x_3	0,0018 ± 0,010	0,003	0,575	0,6050
x_2x_3	-0,0145 ± 0,040	0,0125	-1,16	0,3288

* t_{cal} = valor de influência no processo (estatística do teste)

p = probabilidade de significância do teste t , a 3 graus de liberdade

Os testes de significância são úteis para aferir a qualidade da aproximação gerada a partir de um conjunto de dados. Tais testes são baseados na Análise de Variância (ANOVA) e requerem a obtenção de alguns parâmetros estatísticos, como

a média e somas dos quadrados dos desvios. Portanto, para avaliar a qualidade do ajuste do modelo, utilizou-se os dados da Tabela 12.

Tabela 12 – Análise de Variância do modelo rendimento em massa de BMM

Efeitos	Soma Quadrática	Grau de liberdade	Média Quadrática	Valor F		Valor p
				Calc	Tab	
x ₁ : Óleo:MeOH (L)	53,6669	1	53,667	191,94		0,0008
x ₁ : Óleo:MeOH (Q)	0,2065	1	0,2065	0,74		
x ₂ : KOH (L)	139,4487	1	139,449	498,74		0,0002
x ₂ : KOH (Q)	1,0155	1	1,0155	3,63		
x ₃ : Tempo (L)	11,8438	1	11,844	42,36		0,0074
x ₃ : Tempo (Q)	0,000	1	0,000	0,00		
Regressão (R)	263,2385	9	29,2490	10,31	3,39	
Resíduos (r)	22,6907	8	2,8360			
Falta de ajuste (FA)	21,8519	5	4,3704	15,63	9,01	0,0233
Erro puro (EP)	0,839	3	0,2796			
Total	240,5478	17				
R ²	0,90567					

Para facilitar o entendimento da ANOVA, é necessário interpretar o significado de cada soma quadrática: Soma Quadrática da Regressão (SQ_R) representa a soma dos desvios das previsões feitas pelo modelo, em relação à média global; Soma Quadrática Residual (SQ_r) representa a soma das diferenças entre os valores observados e os valores previstos; Soma Quadrática Total (SQ_T) representa a soma dos desvios dos valores observados, em relação à média global.

Num modelo bem ajustado, a Soma Quadrática Residual (SQ_r) deve ser pequena de forma que os valores observados e os valores previstos sejam próximos. Através da equação $SQ_T = SQ_R + SQ_r$, nota-se que isso equivale dizer que a SQ_T deve ser aproximadamente igual a SQ_R. A Soma Quadrática Residual pode ser dividida em duas parcelas, assim: $SQ_r = SQ_{EP} + SQ_{FA}$, onde a Soma Quadrática devido ao erro puro (SQ_{EP}) nos dará uma medida do erro aleatório, ou seja, do erro inerente aos nossos experimentos, não tendo nada a ver com o modelo ajustado; e

a Soma Quadrática devida a falta de ajuste (SQ_{FA}) fornece uma medida da falta de ajuste do modelo.

A Soma Quadrática Residual do modelo presente, a partir dos dados na Tabela 12, a obtemos somando 21,8519 (falta de ajuste) com 0,8388 (erro puro), obtendo assim $SQ_r = 22,6907$. A Soma Quadrática da Regressão (SQ_R) pode ser obtida através da diferença entre Soma Quadrática Total (SQ_T) e a Soma Quadrática Residual (SQ_r). Assim, $SQ_R = 240,5478 - 22,6907 = 217,8571$. A Média Quadrática é a Soma Quadrática dividida pelo Grau de Liberdade. O F calculado é a divisão Média Quadrática da Regressão (MQ_R) e a Média Quadrática Residual (MQ_r).

Portanto pelo Teste F observou-se que a análise de regressão foi significativa, visto que o valor calculado de F (MQ_R/MQ_r), 10,31 é três vezes maior que o $F_{9,8}$ tabelado (3,39).

O ajuste do modelo também foi expresso pelo coeficiente de determinação (R^2), que foi igual a 0,90567 para o rendimento em massa do BMM, como ilustra a Figura 18. Segundo SARAMAGO e SILVA (2005) os valores de R^2 devem ser próximos da unidade, logo a modelagem mostrou-se adequada com o valor de R^2 , onde observamos que a porcentagem de variação explicada pelo referido modelo.

Sabe-se que o gráfico valor observado versus valor previsto pelo modelo é outra forma de analisarmos a qualidade do ajuste do modelo estudado, portanto, pode-se observar que este é um bom modelo, visto que os valores estão próximos da reta vermelha e os desvios entre eles estão distribuídos normalmente, ou seja, desvios positivos e negativos estão na mesma proporção, não havendo um comportamento tendencioso.

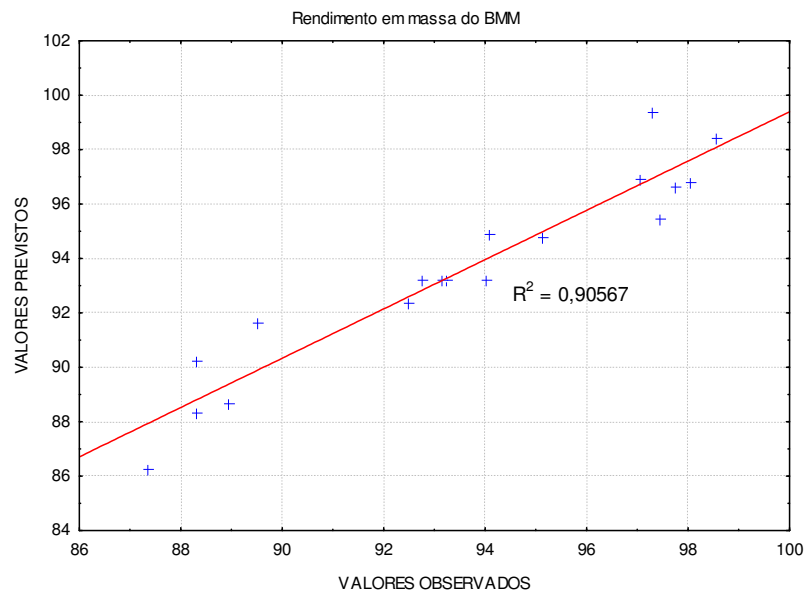


Figura 18 - Distribuição dos resíduos: Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para o rendimento em massa do BMM

5.4.1.3 Metodologia de Superfície de Resposta

O Método da Superfície de Resposta (MSR) é uma técnica estatística muito útil para a modelação e análise de problemas nos quais as respostas são influenciadas por várias variáveis e que o grande objetivo é a otimização da resposta. Nesse contexto, o utilizaremos com o intuito de definir as faixas ótimas operacionais para o processo de produção do BMM, em função do rendimento em massa.

A superfície de resposta estimada pela equação 10:

$$\gamma_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \varepsilon_i \quad (\text{Equação 10})$$

Em que os x_1 , x_2 e x_3 são as variáveis referentes aos fatores; o β_0 (ponto de interseção), os β_1 , β_2 e β_3 (referentes aos efeitos lineares), os β_{11} , β_{22} e β_{33} (referentes aos efeitos quadráticos) e os β_{12} , β_{13} e β_{23} (referentes aos efeitos de interação dupla) são os coeficientes de regressão obtidos pelo método de mínimos quadrados; e ε_i ($i = 1, 2, \dots$) é o erro experimental correspondente a y .

A equação z , referente à y_i , é obtida em função dos coeficientes de regressão e ajustada aos dados experimentais, demonstrando quais das variáveis estudadas afetam o rendimento. Abaixo segue as funções polinomiais, para o modelo e os coeficientes negativos obtidos explicam a redução do percentual de rendimento.

KOH x Óleo:Metanol

$$z = 103,204 + 0,118x + 0,032x^2 + 1,014y + 1,133y^2 - 1,187xy + 0,162x - 1,305y - 2,131$$

Tempo x Óleo:Metanol

$$z = 103,204 + 0,118x + 0,032x^2 - 0,024y + 0,0000006y^2 - 1,78x + 0,0018xy - 0,022y + 4,07$$

Tempo x KOH

$$z = 103,204 + 1,014x + 1,133x^2 - 0,024y + 0,0000006y^2 - 9,5x + 0,014y - 0,014xy + 2,986$$

A superfície de resposta permite a definição das condições mais adequadas que maximizam o rendimento em massa do BMM. Na Figura 19, constata-se que a região de maior rendimento em massa de biodiesel se encontra nos menores níveis.

Os valores de Rendimento em massa de BMM obtidos com a concentração de KOH acima de 1,2 % e razão molar óleo:metanol acima de 1:5, resultaram em rendimentos em massa abaixo de 97 % (Figura 19a e 19b). Concentrações elevadas de hidróxido influencia a formação de sais de ácidos graxos (sabão), dificultando assim o processo de purificação e ocasionando perda do produto.

Nas curvas de contorno e superfícies de respostas da interação dos fatores tempo de reação e razão óleo:metanol, ilustrados na Figura 19c e 19d, observou-se que nos menores níveis, o rendimento em massa aumenta, pois o equilíbrio dessa reação acontece em pouco espaço de tempo. Um tempo máximo de 60 min é o suficiente para ter um elevado rendimento em massa de BMM.

As figuras 19e e 19f referentes às interações teor de KOH e tempo de reação, ilustram que os maiores rendimentos de biodiesel em massa também ocorreram nos

menores níveis de catalisador e tempo, confirmando os dados obtidos nas superfícies de respostas anteriores.

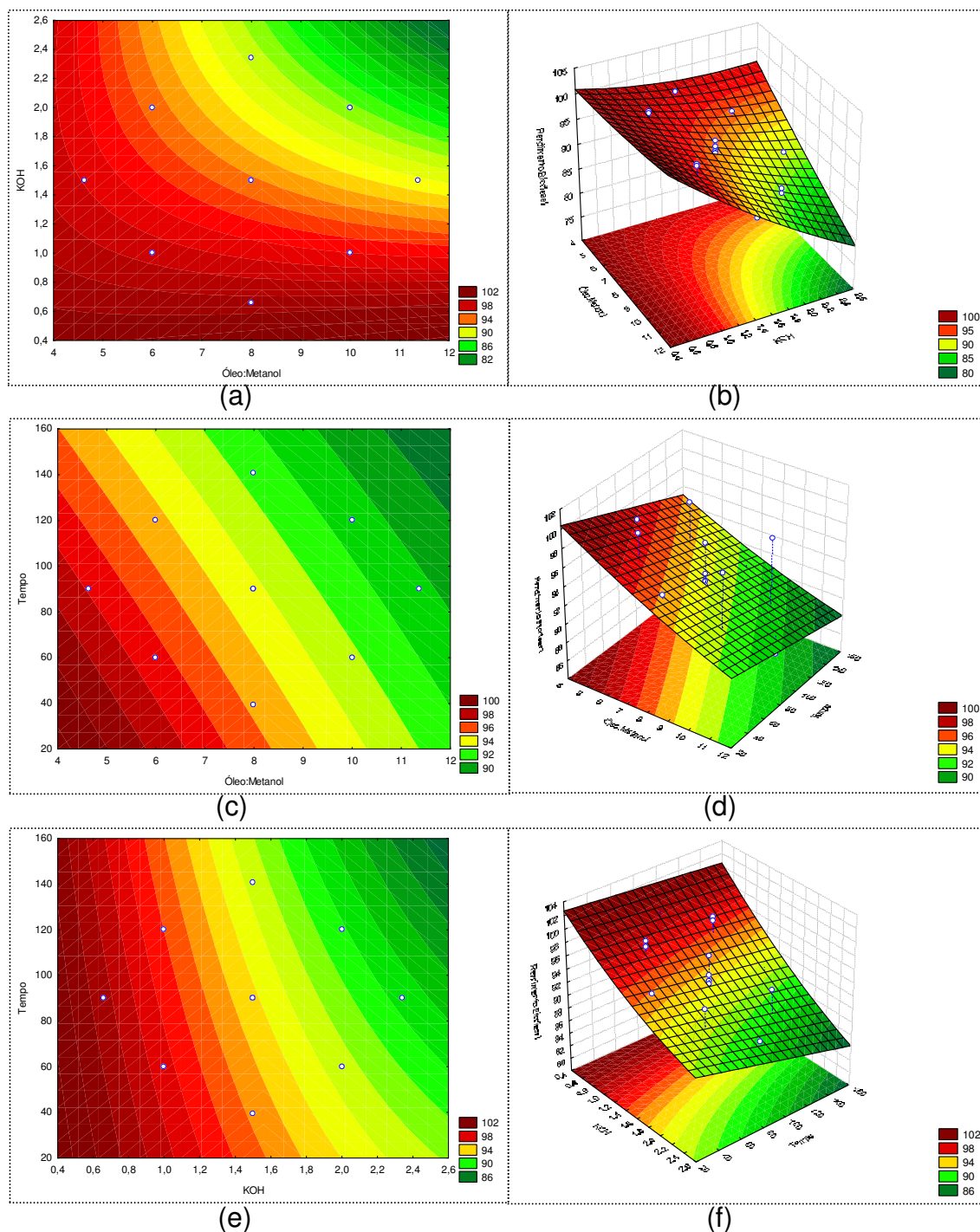


Figura 19 - Curvas de contorno e Superfícies de respostas para o rendimento em massa de BMM, em função do óleo:metanol e KOH (a) e (b), tempo e óleo:metanol (c) e (d) e do tempo e KOH (e) e (f)

5.4.2 Conversão em ésteres para o BMM

5.4.2.1 Efeito dos fatores

Na matriz de planejamento para produção do BEM, tendo como variável de resposta o teor de ésteres, identificou-se as combinações para estimar os efeitos principais dos fatores, x_1 , x_2 e x_3 e para os efeitos de interações x_1x_2 , x_1x_3 e x_2x_3 .

Os dados apresentados na Tabela 13 estimam que os fatores que mais influenciaram foram a razão óleo:metanol e teor de KOH, ambos modelo linear, e seus coeficientes positivos demonstram um aumento no percentual de ésteres. Para os outros efeitos e interações observou-se uma probabilidade de significância do teste t maior que 0,05, portanto não são estatisticamente significativos para o processo de produção do BEM.

Para representar e interpretar graficamente os efeitos principais e de interação obteve-se o gráfico de Pareto (Figura 20), o qual confirma que os fatores óleo:metanol e concentração de catalisador são os únicos que produzem efeitos significativos nas respostas do teor de ésteres.

Tabela 13 - Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondente para o teor de ésteres de BMM

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t_{cal}^* (3)	Valor p*
Média	97,85 ± 0,332	0,104	936,960	0,0000
Efeitos principais				
x_1 : Óleo:MeOH (L)	0,924 ± 0,360	0,113	8,163	0,0040
x_1 : Óleo:MeOH (Q)	-0,030 ± 0,380	0,118	-0,254	0,8160
x_2 : KOH (L)	0,524 ± 0,360	0,113	4,632	0,0190
x_2 : KOH (Q)	-0,242 ± 0,380	0,118	-2,056	0,1320
x_3 : Tempo (L)	0,046 ± 0,360	0,113	0,409	0,7099
x_3 : Tempo (Q)	-0,210 ± 0,380	0,118	-1,775	0,1740
Interações				
x_1x_2	0,026 ± 0,470	0,148	0,174	0,8730
x_1x_3	0,284 ± 0,470	0,148	1,921	0,1500
x_2x_3	0,292 ± 0,470	0,148	1,974	0,1430

* t_{cal} = valor de influência no processo (estatística do teste)

p = probabilidade de significância do teste t, a 3 graus de liberdade.

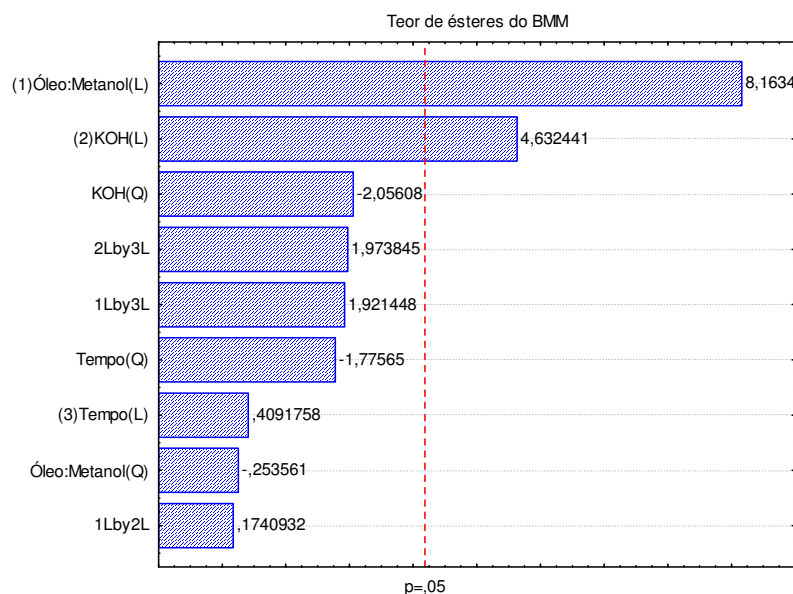


Figura 20 Gráfico de Pareto para o teor de ésteres do BMM

5.4.2.2 Análise de resíduos

Com o objetivo de verificar se estatisticamente a variação dos resultados experimentais é produzida por alguns fatores, efetuou-se a análise de resíduo.

Os resultados da análise de regressão (Tabela 14) apresentaram coeficientes com níveis menores que 95%, ou seja, $p > 0,05$, para todos os efeitos principais e interações. Considera-se que estes fatores não foram estatisticamente significativos.

Tabela 14 - Coeficientes de Regressão para o teor de ésteres de BMM

Fatores	Coeficientes	Erro padrão	t_{cal}^* (3)	Valor p^*
Média	96,053 ± 6,257	1,966	48,856	0,00002
Efeitos principais				
x_1 : Óleo:MeOH (L)	0,058 ± 0,904	0,284	0,205	0,851
x_1 : Óleo:MeOH (Q)	-0,004 ± 0,046	0,015	-0,253	0,816
x_2 : KOH (L)	0,997 ± 3,273	1,028	0,969	0,404
x_2 : KOH (Q)	-0,484 ± 0,756	0,235	-2,056	0,132
x_3 : Tempo (L)	-0,022 ± 0,054	0,017	-0,693	0,538
x_3 : Tempo (Q)	0,000 ± 0,0002	0,00006	-1,775	0,174
Interações				
X_1X_2	0,013 ± 0,235	0,074	0,174	0,873
X_1X_3	0,0024 ± 0,0004	0,0012	1,921	0,150
X_2X_3	-0,010 ± 0,016	0,0050	1,974	0,143

* t_{cal} = valor de influência no processo (estatística do teste)

p = probabilidade de significância do teste t, a 3 graus de liberdade

Os resultados da análise de variância (Tabela 15) realizadas neste experimento confirmaram que os efeitos principais e de interação provocados pelos parâmetros razão óleo:metanol, teor de catalisador e tempo de reação não influenciam estatisticamente no teor de ésteres.

Por outro lado, os testes indicaram e confirmaram que os efeitos principais mais importantes são produzidos pelos fatores razão óleo:metanol e teor de KOH, ambos do modelo linear, com valor de probabilidade significativa de 0,004 e 0,019 respectivamente. O teste F, indicou que o modelo está com falta de ajuste, pois o $F_{\text{cal}} (MQ_R/MQ_r)$, 2,90 é menor que o $F_{9,8}$ tabelado (3,39).

Tabela 15 - Análise de Variância do modelo teor de ésteres de BMM

Efeitos	Soma Quadrática	Grau de liberdade	Média Quadrática	Valor F		Valor p
				Calc	Tab	
x_1 : Óleo:MeOH (L)	2,916	1	2,916	66,64		0,0040
x_1 : Óleo:MeOH (Q)	0,0028	1	0,0028	0,064		0,8160
x_2 : KOH (L)	0,939	1	0,939	21,46		0,0190
x_2 : KOH (Q)	0,185	1	0,185	4,227		0,1320
x_3 : Tempo (L)	0,007	1	0,007	0,167		0,7099
x_3 : Tempo (Q)	0,138	1	0,138	3,153		0,1739
Regressão (R)	4,471	9	0,497	2,90	3,39	
Resíduos (r)	1,370	8	0,170	-	-	
Falta de ajuste (FA)	1,240	5	0,248	5,67	9,01	0,0920
Erro puro (EP)	0,1313	3	0,0437			
Total	5,841763	17				
R^2	0,76537					

Em relação ao coeficiente de determinação a modelagem não se mostrou muito adequada, pois o valor de R^2 foi de 0,76537, ou seja, a regressão não foi significativa. Mas considerando o gráfico de destituição de resíduos (Figura 21) é possível constatar que os valores previstos e os valores observados estão distribuídos uniformemente em torno da curva.

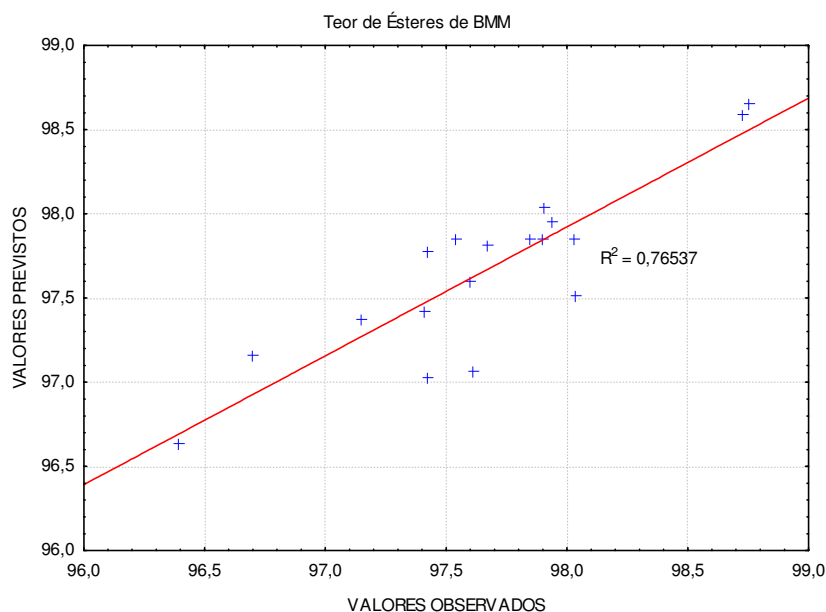


Figura 21 - Distribuição dos resíduos: Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para o teor de ésteres do BMM

5.4.2.3 Metodologia de Superfície de Resposta

Após a realização dos experimentos e análise de resíduo, uma MSR foi executada para otimização do processo de produção do BMM. Baseou-se na construção de modelos matemáticos empíricos que empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas que deram condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até sua otimização. A equação z , em função dos coeficientes de regressão são:

KOH x Óleo:Metanol

$$z = 96,053 + 0,058x - 0,0037x^2 + 0,997y - 0,484y^2 + 0,013xy + 0,216x + 0,873y - 2,01$$

Tempo x Óleo:Metanol

$$z = 96,053 + 0,058x - 0,004x^2 - 0,012y - 0,00012y^2 + 0,0195x + 0,0024xy + 0,0145y + 0,407$$

Tempo x KOH

$$z = 96,053 + 0,997x - 0,484x^2 - 0,012y - 0,00012y^2 + 0,104x + 0,0192y + 0,0097xy + 0,227$$

As superfícies de respostas permitem a definição das condições mais adequadas que maximizam o teor de ésteres do BMM (Figura 22).

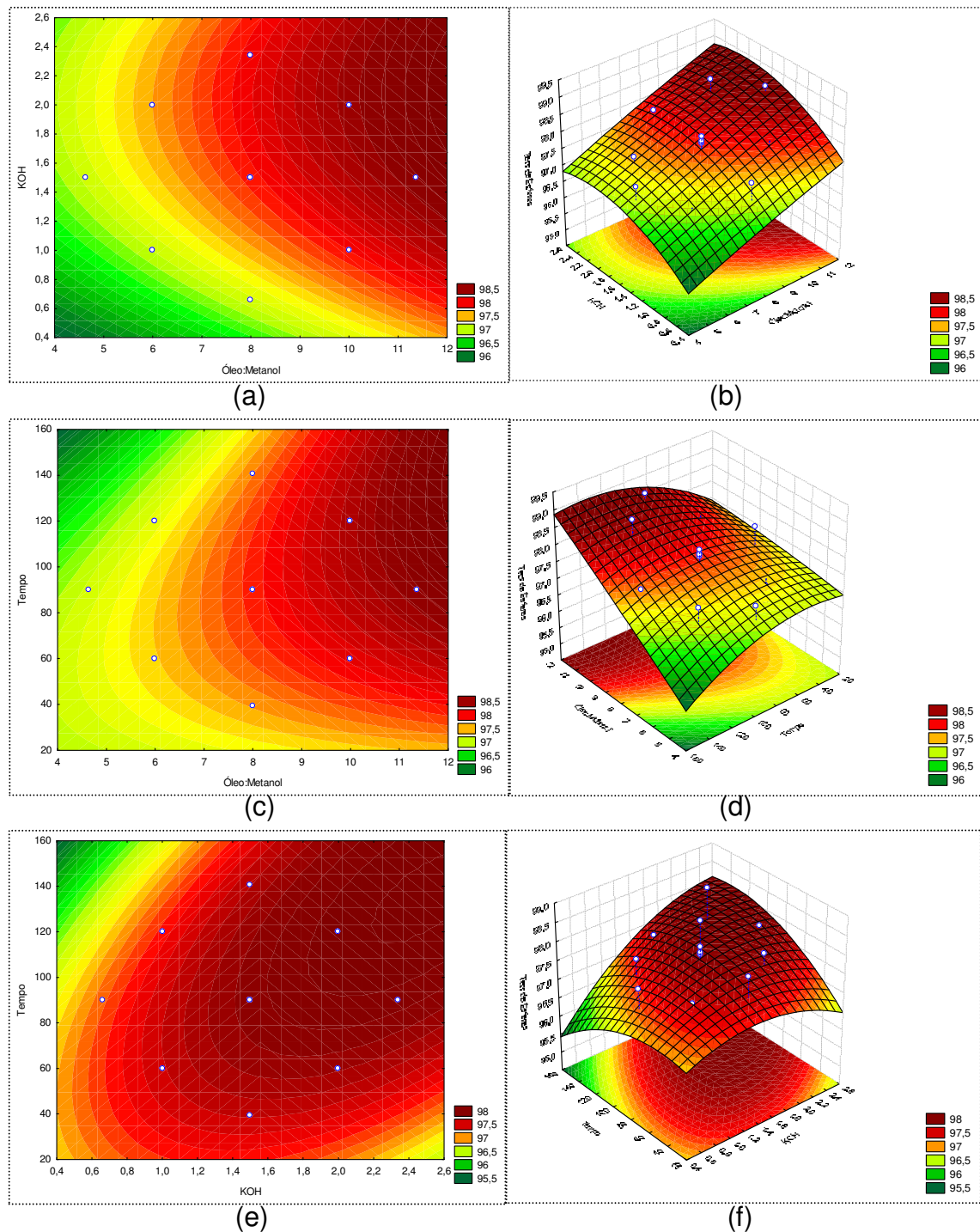


Figura 22 - Curvas de contorno e Superfícies de respostas para o teor de ésteres de BMM, em função do óleo:metanol e KOH (a) e (b), tempo e óleo:metanol (c) e (d) e do tempo e KOH (e) e (f)

Os maiores valores dos teores de ésteres de BMM foram obtidos quando se utilizam os maiores níveis, isto é, uma combinação de razão óleo:metanol entre 1:10 e 1:11,36, teor de KOH entre 1,4% e 2,34 e um tempo de reação de 90 min, resultando biodiesel com teor de ésteres acima de 97 % (Figura 22a à 22f). Observou-se de modo geral, que o aumento dos níveis da razão óleo:metanol, concentração do catalisador e tempo de reação, resultam em maiores teor de ésteres metílico no biodiesel.

5.5 Planejamento Fatorial para produção do biodiesel etílico

A Tabela 16 apresenta a matriz de delineamento e as respostas para o BEM.

Tabela 16 - Matriz de Planejamento fatorial 2^3 para BEM

Ordem	Parâmetros de extrusão						Variáveis dependentes (Rendimento)	
	Variáveis Codificadas			Variáveis independentes			R* (%)	E* (%)
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃		
1	-1	-1	-1	1:10,2	1,5	60	87,02	93,8508
2	-1	-1	+1	1:10,2	1,5	120	83,60	95,7670
3	-1	+1	-1	1:10,2	2,0	60	70,20	95,1576
4	-1	+1	+1	1:10,2	2,0	120	77,92	96,6451
5	+1	-1	-1	1:11,8	1,5	60	88,68	96,7047
6	+1	-1	+1	1:11,8	1,5	120	86,64	96,9943
7	+1	+1	-1	1:11,8	2,0	60	71,22	96,8082
8	+1	+1	+1	1:11,8	2,0	120	81,56	96,8365
9	-1,68	0	0	1:9,65	1,75	90	76,16	98,0517
10	1,68	0	0	1:12,35	1,75	90	84,28	98,9402
11	0	-1,68	0	1:11	1,33	90	77,14	93,9742
12	0	1,68	0	1:11	2,17	90	76,00	95,3689
13	0	0	-1,68	1:11	1,75	39,55	79,92	93,4001
14	0	0	1,68	1:11	1,75	140,45	73,68	93,9005
15	0	0	0	1:11	1,75	90	87,68	98,4508
16	0	0	0	1:11	1,75	90	87,44	98,7196
17	0	0	0	1:11	1,75	90	86,93	98,1059
18	0	0	0	1:11	1,75	90	86,30	98,5593

* R = Rendimento de Biodiesel em Massa E = Teor de Ésteres

O planejamento fatorial 2^3 empregou para os níveis -1 e +1, razões molares óleo:etanol (x_1) de 1:10,2 e 1:11,8, e concentrações de KOH (x_2) 1,5 e 2,0 % (m/m),

e tempo de reação (x_3) de 60 e 120 min. A mesma avaliação estatística estudada no processo de produção metílica de mamona, também foi realizado para o processo de produção do biodiesel etílico.

5.5.1 Rendimento em massa para o BEM

5.5.1.1 Efeito dos fatores

Na Tabela 17 e na Figura 23 encontram-se os resultados da influência das variáveis individuais e suas interações, que correspondem aos valores dos efeitos dos fatores e ao Diagrama de Pareto.

Tabela 17 – Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondente para o rendimento em massa de BEM

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t_{cal}^* (3)	Valor p^*
Média	86,91 ± 0,97	0,305	284,88	0,000
Efeitos principais				
x_1 : Óleo:EtOH (L)	3,37 ± 1,05	0,331	10,19	0,002
x_1 : Óleo:EtOH (Q)	-3,32 ± 1,09	0,344	-9,66	0,002
x_2 : KOH (L)	-6,88 ± 1,05	0,331	-20,79	0,0002
x_2 : KOH (Q)	-5,90 ± 1,09	0,344	-17,17	0,0004
x_3 : Tempo (L)	0,31 ± 1,05	0,331	0,93	0,4200
x_3 : Tempo (Q)	-5,74 ± 1,09	0,344	-16,69	0,0005
Interações				
x_1x_2	-0,01 ± 1,37	0,432	-0,02	0,983
x_1x_3	1,00 ± 1,37	0,432	2,31	0,104
x_2x_3	5,88 ± 1,37	0,432	13,61	0,001

* t_{cal} = valor de influência no processo (estatística do teste)

p = probabilidade de significância do teste t, a 3 graus de liberdade

As três variáveis independentes estudadas mostraram bastante influência na resposta rendimento em massa de BEM. A variável teor de KOH modelo linear e quadrático, o tempo de reação modelo linear e a razão óleo:etanol modelo quadrático influenciam significamente de forma negativa no processo, tendendo a diminuir o rendimento com aumento dos seus níveis. Esses resultados foram ratificados pelo Diagrama de Pareto (Figura 23).

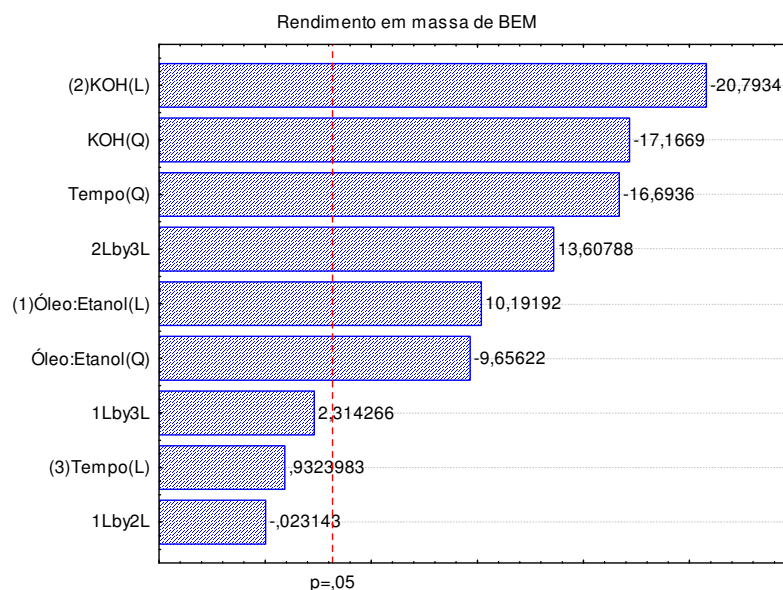


Figura 23 - Gráfico de Pareto para o rendimento em massa do BEM

5.5.1.2 Análise de resíduos

Analisando-se a Tabela 18, verificou-se que com exceção da variável tempo de reação modelo linear e das interações x_1x_2 e x_1x_3 , todos os parâmetros do modelo foram altamente significativos, ou seja, a probabilidade de significância do teste t é menor que 0,05.

Tabela 18 - Coeficientes de Regressão para o rendimento em massa de BEM

Fatores	Coeficientes	Erro padrão	t_{cal}^* (3)	Valor p*
Média	-314,79 ± 134,76	42,34	-7,434	0,005
Efeitos principais				
x_1 : Óleo:EtOH (L)	57,31 ± 19,91	6,257	9,158	0,0027
x_1 : Óleo:EtOH (Q)	-2,59 ± 0,86	0,268	-9,65	0,0024
x_2 : KOH (L)	116,42 ± 49,4	15,522	7,50	0,0049
x_2 : KOH (Q)	-47,19 ± 8,74	2,749	-17,17	0,0004
x_3 : Tempo (L)	-0,34 ± 0,37	0,116	-2,89	0,0631
x_3 : Tempo (Q)	-0,003 ± 0,001	0,0002	-16,69	0,0005
Interações				
x_1x_2	-0,025 ± 3,44	1,080	-0,02	0,983
x_1x_3	0,02 ± 0,03	0,009	2,31	0,103
x_2x_3	0,39 ± 0,09	0,028	13,61	0,0009

* t_{cal} = valor de influência no processo (estatística do teste)

p = probabilidade de significância do teste t, a 3 graus de liberdade

Os fatores que apresentam coeficiente de regressão negativo, como a razão óleo:etanol (modelo quadrático), teor de KOH (modelo quadrático), tempo de reação (modelo linear e quadrático) e interação x_1x_2 , indicam redução do rendimento, ou seja, a medida que utiliza as condições dos maiores níveis dessas variáveis reduz-se o rendimento em massa do BEM.

Com o objetivo de verificar se estatisticamente a variação dos resultados experimentais é significativa no processo de produção do BEM, decidiu-se utilizar a ferramenta de Análise de Variância (Tabela 19), que demonstra com 95 % de confiança que os fatores que influenciam no processo são teor de KOH (L e Q) e tempo de reação (Q). O teste F aponta que a regressão não é estatisticamente significativa, pois o valor calculado de F (MQ_R/MQ_r), 4,04, é menor que o $F_{9,8}$ tabelado (3,39). Quanto ao coeficiente de determinação de 0,71811 indica uma razoável concordância entre os valores experimentais e previstos pelo modelo (Figura 24).

Tabela 19 - Análise de Variância do modelo rendimento em massa de BEM

Efeitos	Soma Quadrática	Grau de liberdade	Média Quadrática	Valor F Calc	Valor F Tab	Valor p
x_1 : Óleo:EtOH (L)	38,79	1	38,7896	103,87		0,002
x_1 : Óleo:EtOH (Q)	34,82	1	34,8191	93,24		0,0024
x_2 : KOH (L)	161,45	1	161,4561	432,36		0,0002
x_2 : KOH (Q)	110,05	1	110,0488	294,70		0,0004
x_3 : Tempo (L)	0,32	1	0,3246	0,87		0,4200
x_3 : Tempo (Q)	104,07	1	104,0646	278,68		0,0005
Regressão (R)	811,44	9	90,16	4,04	3,39	
Resíduos (r)	178,44	8	22,30	-	-	
Falta de ajuste (FA)	177,32	5	35,46	95,07	9,01	
Erro puro (EP)	1,12	3	0,373	-	-	
Total	633,0	17				
R^2	0,71811					

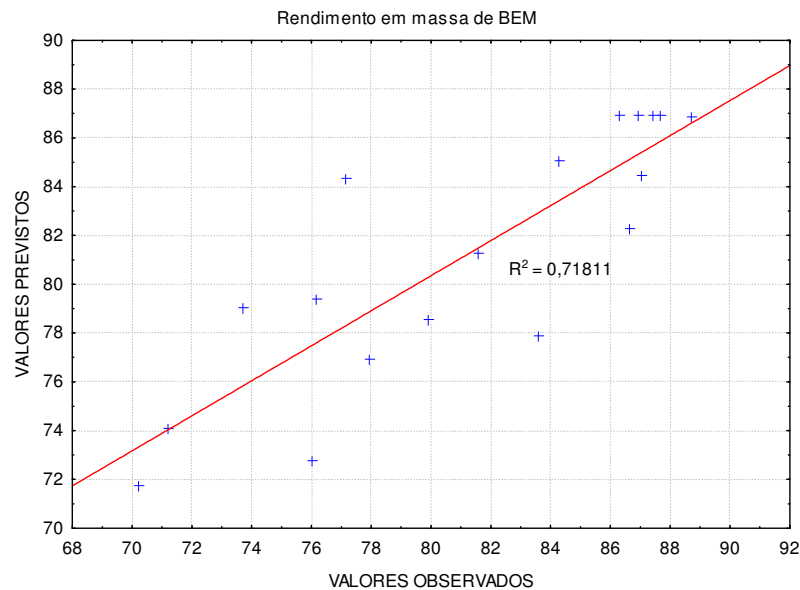


Figura 24 - Distribuição dos resíduos: valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para o rendimento em massa do BEM

5.5.1.3 Metodologia de Superfície de Resposta

Com o objetivo de determinar as condições ideais do processo de produção de biodiesel, o modelo estatístico foi construído e posteriormente a equação z , em função dos coeficientes de regressão, foram obtidas. Por meio dos valores apresentados para o biodiesel etílico, para a resposta rendimento em massa, têm-se abaixo as seguintes funções polinomiais, em relação os coeficientes de regressão. Os coeficientes que estão em negrito são os estatisticamente significativos, ou seja, a probabilidade de significância é menor que 0,05.

KOH x Óleo:Etanol

$$z = -314,79 + \mathbf{57,31x} - \mathbf{2,59x^2} + \mathbf{116,42y} - \mathbf{47,19y^2} - \mathbf{0,025xy} + 1,89x + 35,28y - 56,088$$

Tempo x Óleo:Etanol

$$z = -314,79 + \mathbf{57,31x} - \mathbf{2,59x^2} - \mathbf{0,34y} - \mathbf{0,003y^2} - 0,044x + \mathbf{0,02xy} + 0,686y + 59,20$$

Tempo x KOH

$$z = -314,79 + \mathbf{116,42y} - \mathbf{47,19y^2} - \mathbf{0,34x} - \mathbf{0,003x^2} - 0,275y + 0,231x + \mathbf{0,39yx} + 316,71$$

As curvas de contorno e superfícies de respostas permitem a definição das condições mais adequadas que maximizam o rendimento em massa do BEM.

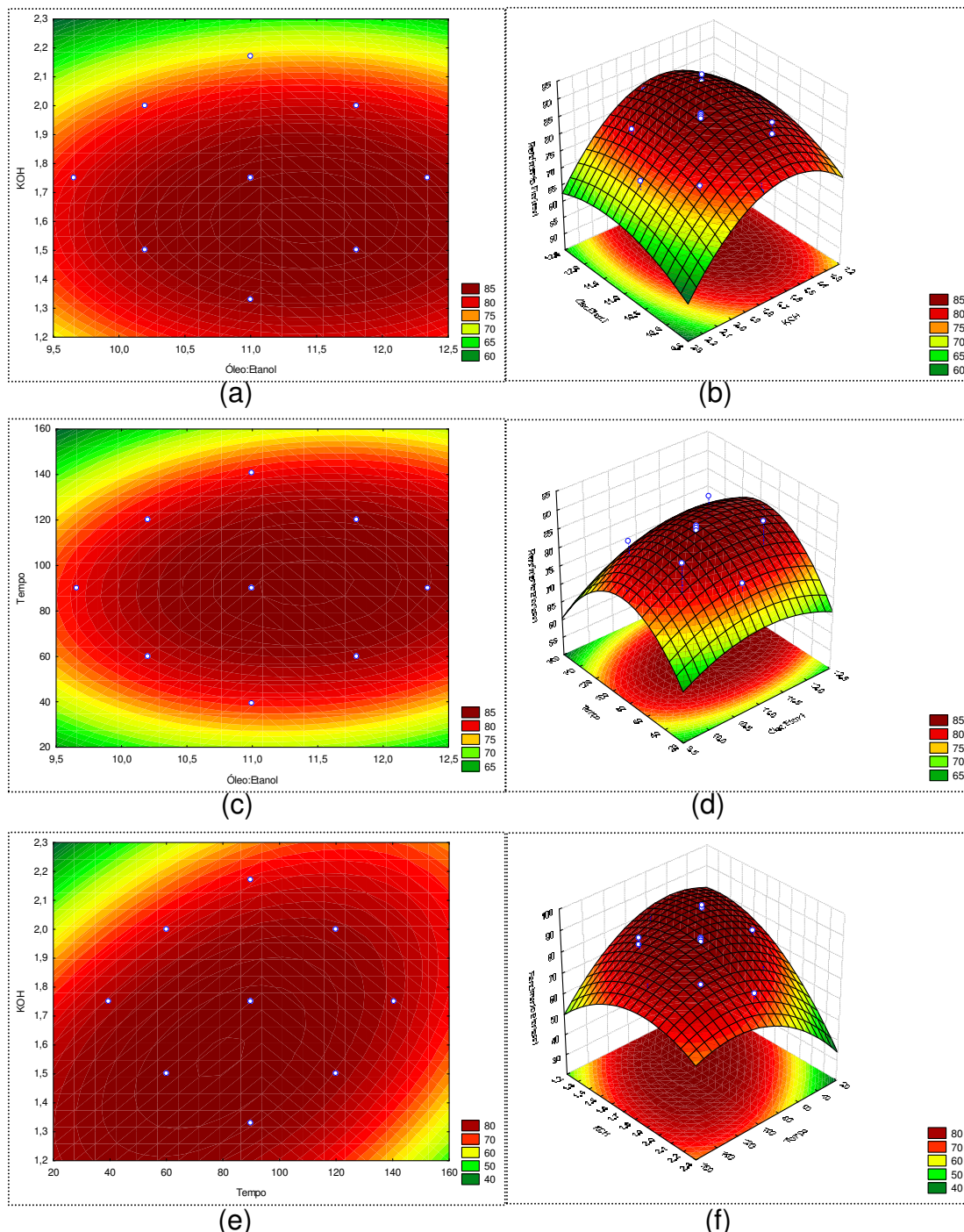


Figura 25 - Curvas de contorno e Superfícies de respostas para o rendimento em massa de BEM, em função do óleo:metanol e KOH (a) e (b), tempo e óleo:metanol (c) e (d) e do tempo e KOH (e) e (f)

A Figura 25 representa a curva e superfície de resposta tridimensional gerada pelo modelo ajustado. Nos gráficos, observou-se que as combinações dos parâmetros nos níveis máximos e mínimos influenciam fortemente o resultado da função resposta rendimento em massa e que a região do ponto central é o ponto que maximiza a função resposta. Observou-se que nas Figuras 25(a) e Figura(b), uma combinação com uma razão óleo:etanol entre 1:10,2 e 1:11,8 e um teor de KOH entre 1,5 % e 2,0 % obtêm-se rendimento em massa acima de 85%. Condições mínimas e máximas de hidróxido diminuem o rendimento, por não catalisarem com eficiência o meio reacional e influenciarem a produção de sais de ácidos graxos durante o processo de purificação do biodiesel, respectivamente.

Os maiores valores de rendimento em massa de BEM foram obtidos quando se utilizam as condições do ponto central, isto é, uma combinação de razão óleo:etanol entre que 1:10,2 e 11,8 e um tempo de reação entre 60 e 120 minutos (Figura 25(c) e Figura(d)). A reação de transesterificação é reversível, sendo necessário um excesso de álcool, por isso os ensaios nos menores níveis apresentaram rendimentos baixos, no entanto um grande excesso de etanol no meio reacional dificulta o processo de separação das fases biodiesel/glicerina.

5.5.2 Conversão em ésteres para o BEM

5.5.2.1 Efeito dos fatores

Os valores dos coeficientes das funções lineares e quadráticas das três variáveis, para a resposta teor de ésteres, na produção de biodiesel etílico estão ilustrados na Tabela 20, juntamente com os erros padrão correspondente, indicando

que o processo de produção do biodiesel etílico, quase todos os fatores influenciam significativamente no rendimento em ésteres.

Tabela 20 – Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondente para o teor de ésteres de BEM

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t _{cal} * (3)	Valor p*
Média	98,43 ± 0,42	0,1298	758,44	0,000
Efeitos principais				
x ₁ : Óleo:EtOH (L)	1,086 ± 0,45	0,141	7,72	0,0045
x ₁ : Óleo:EtOH (Q)	0,313 ± 0,46	0,1462	2,14	0,1216
x ₂ : KOH (L)	0,65 ± 0,45	0,141	4,66	0,0186
x ₂ : KOH (Q)	-2,39 ± 0,46	0,1462	-16,36	0,0005
x ₃ : Tempo (L)	0,668 ± 0,45	0,141	4,75	0,0177
x ₃ : Tempo (Q)	-3,113 ± 0,46	0,1462	-21,297	0,00023
Interações				
X ₁ X ₂	-0,560 ± 0,58	0,184	-3,04	0,055
X ₁ X ₃	-0,77 ± 0,58	0,184	-4,197	0,0247
X ₂ X ₃	-0,172 ± 0,58	0,184	-0,938	0,41724

* t_{cal} = valor de influência no processo (estatística do teste)

p = probabilidade de significância do teste t, a 3 graus de liberdade

A Figura 26 apresenta o Gráfico de Pareto obtido no planejamento experimental, no qual o efeito principal e interações são tão significativos no rendimento quanto mais à direita da linha vermelha ele estiver.

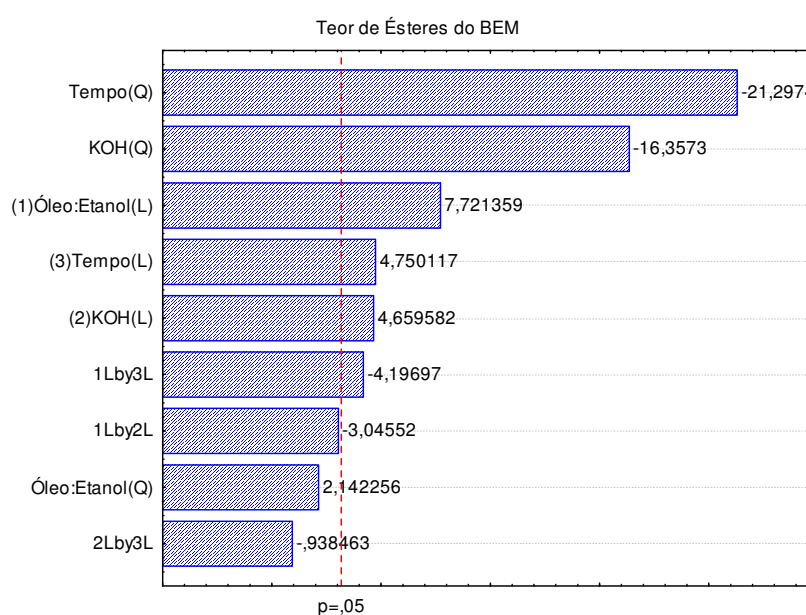


Figura 26 - Gráfico de Pareto para o teor de ésteres do BEM

Segundo o gráfico, o tempo de reação (Q), quantidade de catalisador (Q) e interação x_1x_3 são os fatores que mais interfere no teor de ésteres (por está à esquerda da linha vermelha, que representa o grau de confiança), de forma inversa (valor negativo do coeficiente). No caso do catalisador, quanto maior a quantidade de KOH, menor é o rendimento.

5.5.2.2 Análise de resíduos

Por meio dos resultados do planejamento determinou-se os coeficientes de regressão (Tabela 21), o qual testa se os termos do modelo têm algum efeito na resposta teor de ésteres.

Tabela 21 – Coeficientes de Regressão para o teor de ésteres de BEM

Fatores	Coeficientes	Erro padrão	t_{cal}^* (3)	Valor p*
Média	0,0104 ± 57,31	18,013	0,0006	0,9996
Efeitos principais				
x_1 : Óleo:EtOH (L)	-0,81 ± 8,47	2,662	-0,30	0,7813
x_1 : Óleo:EtOH (Q)	0,245 ± 0,365	0,114	2,14	0,1216
x_2 : KOH (L)	84,69 ± 21,01	6,603	12,83	0,0010
x_2 : KOH (Q)	-19,13 ± 3,72	1,169	-16,36	0,0005
x_3 : Tempo (L)	0,519 ± 0,16	0,0495	10,48	0,0018
x_3 : Tempo (Q)	-0,002 ± 0,0003	0,0001	-21,30	0,00023
Interações				
x_1x_2	-1,399 ± 1,46	0,459	-3,04	0,0556
x_1x_3	-0,016 ± 0,014	0,0038	-4,197	0,02468
x_2x_3	-0,012 ± 0,04	0,0122	-0,940	0,417

* t_{cal} = valor de influência no processo (estatística do teste)

p = probabilidade de significância do teste t, a 3 graus de liberdade

Pelos coeficientes de regressão observou-se que o modelo foi estatisticamente significativo, para as variáveis: teor de KOH (L e Q), tempo de reação (L e Q) e interação x_1x_3 , cujo valor-p foi menor que 0,05.

Fez-se uma análise de variância, pelo teste F que avalia se a análise de regressão foi significativa, erro puro e falta de ajuste que medem quanto da variação da resposta é explicado pelo modelo. Assim, pela tabela de Análise de Variância (Tabela 22) já temos evidências suficientes de que o modelo é adequado para explicar a relação desses fatores com a resposta.

Observou-se que esse modelo está ajustado, visto que o valor de F_{cal} (19,5) foi quase seis vezes maior que o valor de F_{tab} (no mesmo nível de confiança). Que a falta de ajuste é muito pequena e o valor-p para quase todas as variáveis está menor que 0,05, portanto, existe evidência de que o modelo explica adequadamente a variação da resposta.

Tabela 22 – Análise de Variância do modelo teor de ésteres de BEM

Efeitos	Soma Quadrática	Grau de liberdade	Média Quadrática	Valor F		Valor p
				Calc	Tab	
x_1 : Óleo:EtOH (L)	4,02867	1	4,03	59,62		0,0045
x_1 : Óleo:EtOH (Q)	0,31011	1	0,31	4,59		0,1216
x_2 : KOH (L)	1,46713	1	1,47	21,7		0,0187
x_2 : KOH (Q)	18,08004	1	18,08	267,56		0,0005
x_3 : Tempo (L)	1,52469	1	1,525	22,56		0,018
x_3 : Tempo (Q)	30,64973	1	30,65	453,58		0,00023
Regressão (R)	60,543	9	6,73	19,5	3,39	
Resíduos (r)	2,763	8	0,345	-	-	
Falta de ajuste (FA)	2,56	5	0,512	7,53	9,01	
Erro puro (EP)	0,203	3	0,068	-	-	
Total	57,78	17				
R^2	0,9521					

Isso pode ser comprovado pela distribuição de resíduos (Figura 27) com um coeficiente de determinação de 0,95217, onde indica que os erros de ajustamento estão independentes e normalmente distribuídos em torno da reta de distribuição.

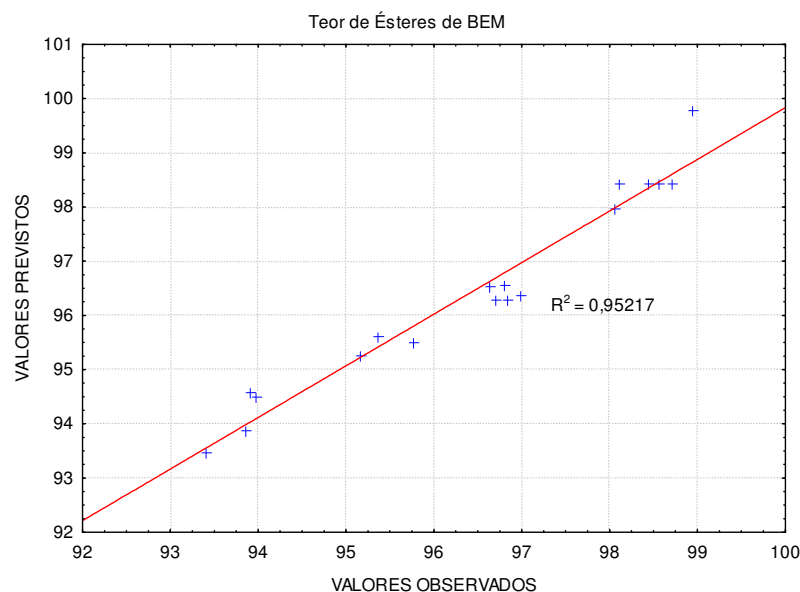


Figura 27 - Distribuição dos resíduos: Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para o teor de ésteres do BEM

5.5.2.3 Metodologia de Superfície de Resposta

Para o biodiesel etílico, tendo como variável de resposta o rendimento em massa, tem-se as seguintes funções polinomiais, em função dos coeficientes de regressão, onde os valores em negrito são os estatisticamente significativos.

KOH x Óleo:Etanol

$$z = 0,0104 - 0,81x + 0,245x^2 + \mathbf{84,69y} - \mathbf{19,13y^2} - 1,3995xy - 1,44x - 1,035y + 32,73$$

Tempo x Óleo:Etanol

$$z = 0,0104 - 0,81x + 0,245x^2 + \mathbf{0,519y} - \mathbf{0,002y^2} - 2,45x - \mathbf{0,016xy} - 0,02y + 89,63$$

Tempo x KOH

$$z = 0,0104 + \mathbf{84,69y} - \mathbf{19,13y^2} + \mathbf{0,52x} - \mathbf{0,002x^2} - 15,40y - 0,177x - \mathbf{0,012yx} + 20,72$$

A superfície de resposta permite avaliar quais combinações dos fatores nos fornecem valores máximos do teor de ésteres para o BEM.

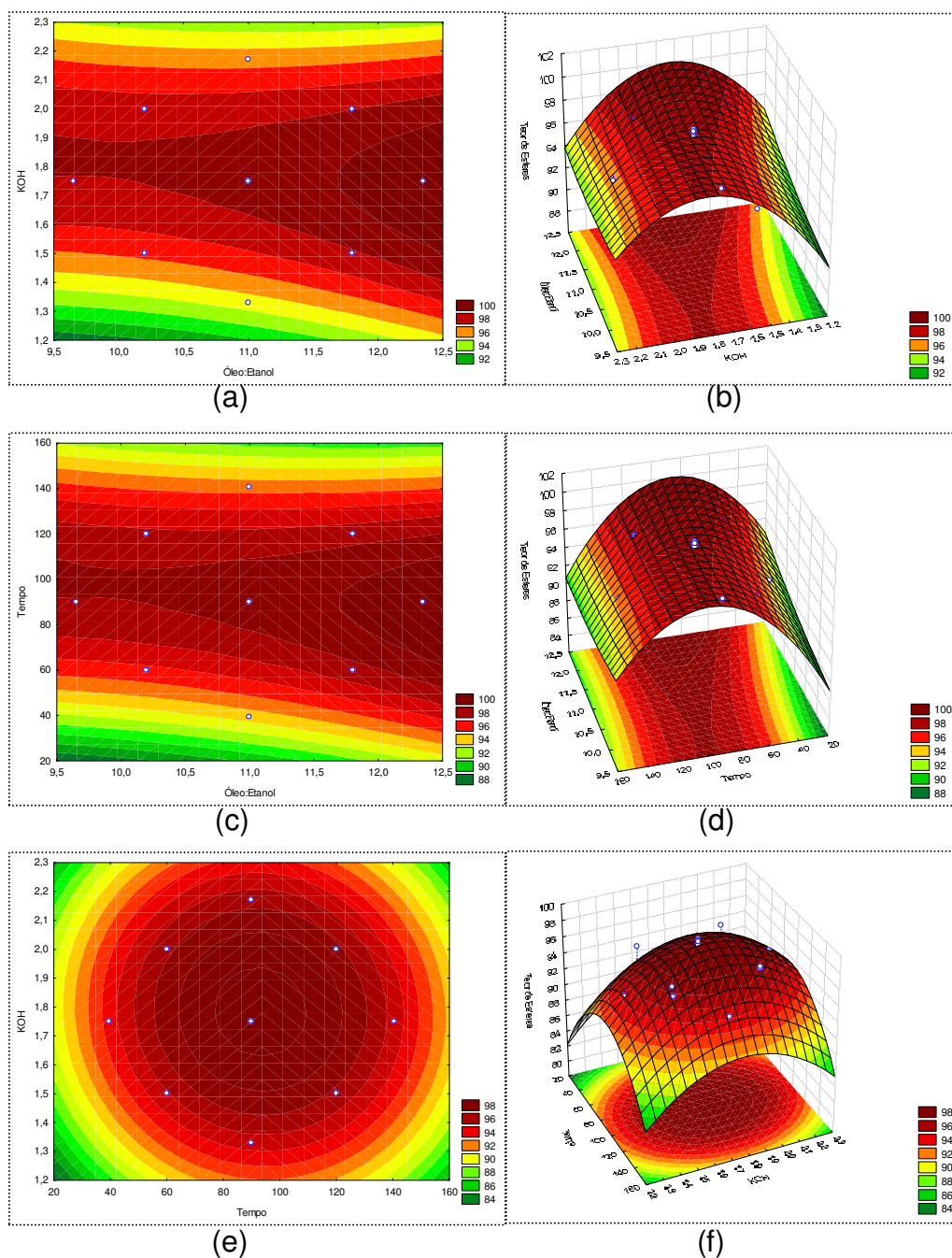


Figura 28 - Curvas de contorno e Superfícies de respostas para o teor de ésteres de BEM, em função do óleo:metanol e KOH (a) e (b), tempo e óleo:metanol (c) e (d) e do tempo e KOH (e) e (f)

A Figura 28 ilustra as curvas de contorno e superfícies de resposta do ter de ésteres em função de duas variáveis. Observa-se nitidamente nas curvas de contorno sete pontos que formam o planejamento estrela. Os menores valores na escala correspondem aos menores níveis da variável, enquanto os maiores valores

representam os níveis mais elevados da mesma. A inclinação da curva permite a avaliação do efeito da variável sobre o rendimento.

De acordo com os resultados na Figura 28(a) à Figura 28(d), percebeu-se que os valores de rendimento são maiores quando usou-se maior razão óleo:etanol, ou seja, acima de 1:11,8, quantidade de catalisador entre 1,5 % e 2,0 % e tempo de reação entre 60 e 120 minutos. Em contrapartida a interação das variáveis tempo de reação e teor de KOH, na Figura 28 (e) e Figura 28 (f), ilustra que a região do ponto central são as que mais maximizam o rendimento em ésteres, quando se usou-se 90 minutos de reação e 1,75 % de hidróxido, pois não é preciso tempos maiores para atingir o equilíbrio da reação, assim como grande quantidades de catalisador é desnecessário para catalisar a reação de transesterificação, usada no processo de produção do BEM.

5.6 Caracterização do biodiesel

5.6.1 Análise Cromatográfica

Todas as amostras de ésteres metílicos e etílicos produzidos nos planejamentos descritos nas Tabelas 9 e 16 foram submetidas à análise por CG-DIC para determinação dos seus respectivos teores em ésteres. Os resultados da quantificação por normalização demonstraram que todas as amostras analisadas apresentaram perfis de eluição cromatográfica muito semelhante.

Para melhor visualização, sobrepôs-se dois cromatogramas (Figura 29) referentes ao biodiesel metílico, em vermelho, e o biodiesel etílico, em azul.

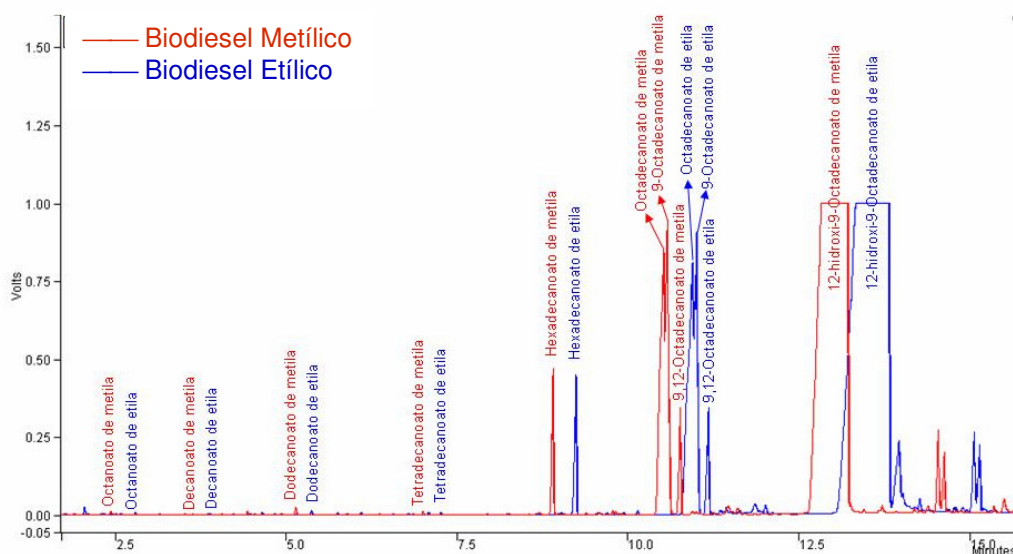


Figura 29 - Cromatograma dos ésteres metílico e etílico de mamona

As amostras de biodiesel apresentam uma composição em ésteres semelhante, onde cada éster corresponde ao respectivo ácido graxo contido no óleo. A diferença observada é no tempo de retenção, onde os ésteres metílicos possuem tempo de retenção menor que os ésteres etílicos. Por exemplo, para o ácido graxo ricinoléico, o ricinoleato de metila possui um tempo de retenção, 13,021 min, inferior ao do ricinoleato de etila, 13,155 min.

5.6.2 Análise Espectroscópica na região do IV

Os ésteres metílico e etílicos de mamona, também foram analisados pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho (IV), avaliando as suas bandas características. A Figura 30 apresenta as bandas de absorção obtidas dos espectros de IV do biodiesel metílico e etílico.

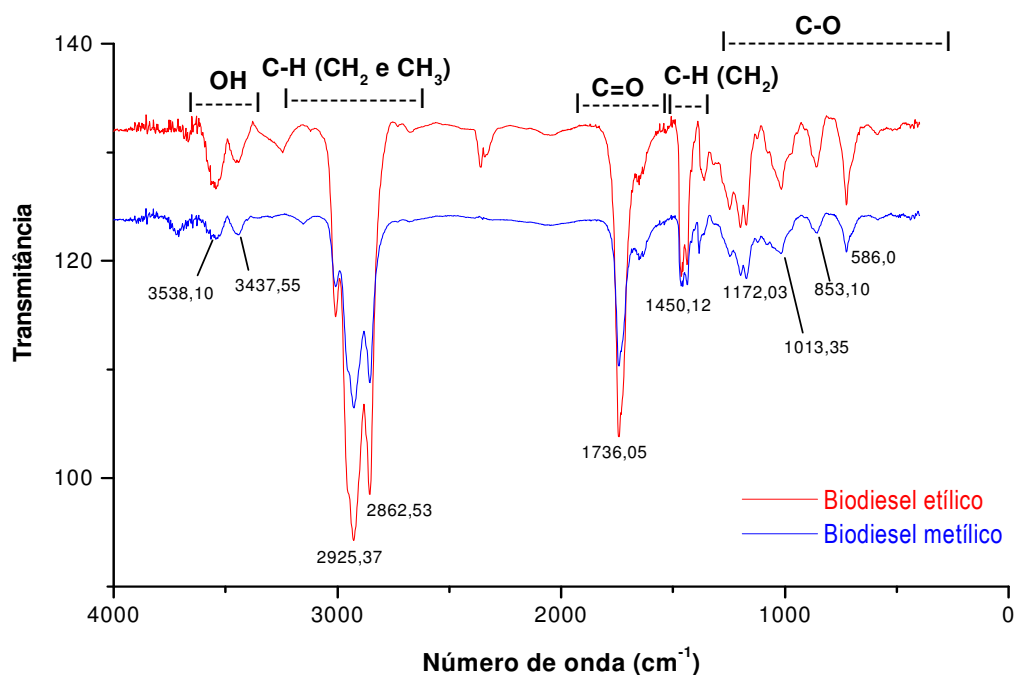


Figura 30 - Espectro na região do infravermelho do BMM e BEM

Na Figura 30 observou-se que a banda referente à deformação axial de C-H (CH₂ e CH₃) para o BEM foi maior que a banda para o BMM. Isso ocorre devido ao acréscimo de um átomo de carbono na molécula do etanol (CH₃CH₂OH) usado na produção do BEM, em relação ao metanol (CH₃OH) para o BMM.

Comparando-se os espectros IV do óleo de mamona (Figura 14) e do éster de metila ou etila (Figura 30), observou-se pequenos deslocamentos das bandas de absorção: (i) no espectro do óleo de mamona apresentou apenas uma banda em 2840,53 cm⁻¹ corresponde à formação axial do CH₂ (ν_{CH_2}), enquanto que no biodiesel observa-se duas bandas em 2862,53 e 2925,37 cm⁻¹; (ii) deslocamento da banda $\nu_{C=O}$ de 1750,20 para 1736,05 cm⁻¹ depois da transesterificação, referentes dos ésteres de ácidos graxos, principalmente o ricinoleato; e (iii) deslocamento das bandas em 721,13 e 853,10 cm⁻¹ (estiramento ν_{C-O}) para 1013,35 e 1172,03, devido à formação de éster.

5.6.3 Análise térmica

a) Perfil termogravimétrico

Os perfis termogravimétricos do BMM e BEM, na razão de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar, ilustraram o comportamento estável do biodiesel metílico e etílico até 155,53 °C.

As misturas com o biodiesel metílico apresentaram-se estável até 41,39 °C e as misturas com o biodiesel etílico até 42,42 °C, além disso, observou-se um pequeno deslocamento do perfil à medida que o teor de biodiesel aumenta na mistura, como ilustra a Figura 31. (CONCEIÇÃO et al., 2005) Portanto, conclui-se que como a estabilidade térmica é de ordem: óleo > B100 > BXX

A ordem da estabilidade oxidativa tende a ser a mesma, ou seja, o óleo terá maior resistência à oxidação que o biodiesel, que por sua vez será mais resistente que a mistura biodiesel/diesel. (CASTILHO, 2006)

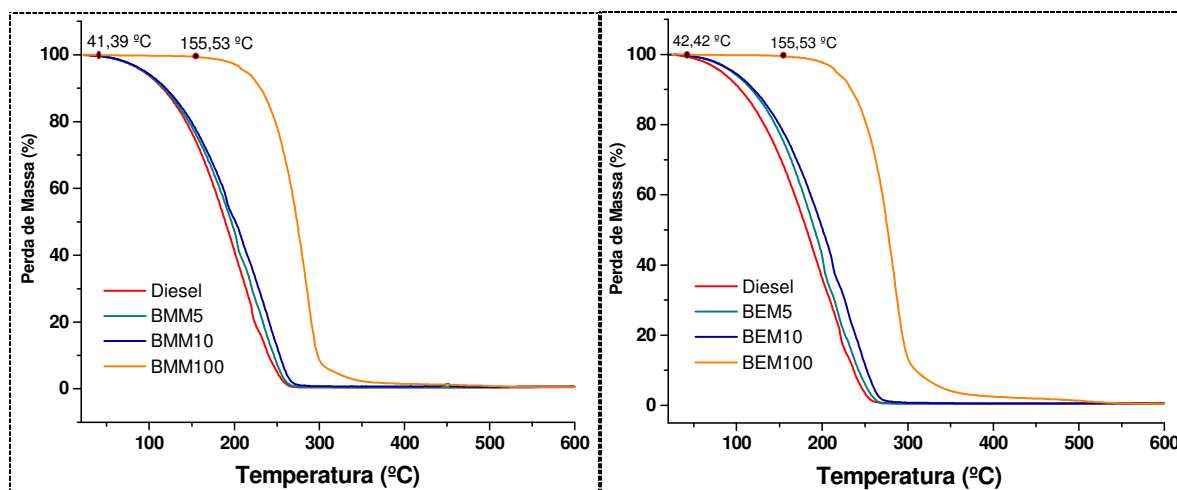


Figura 31 - Curvas TG do biodiesel metílico e etílico e misturas biodiesel/diesel

Nas misturas, as temperaturas de pico da Termogravimetria Derivada (DTG) também foram deslocadas se aproximando do perfil do biodiesel puro (Figura 32).

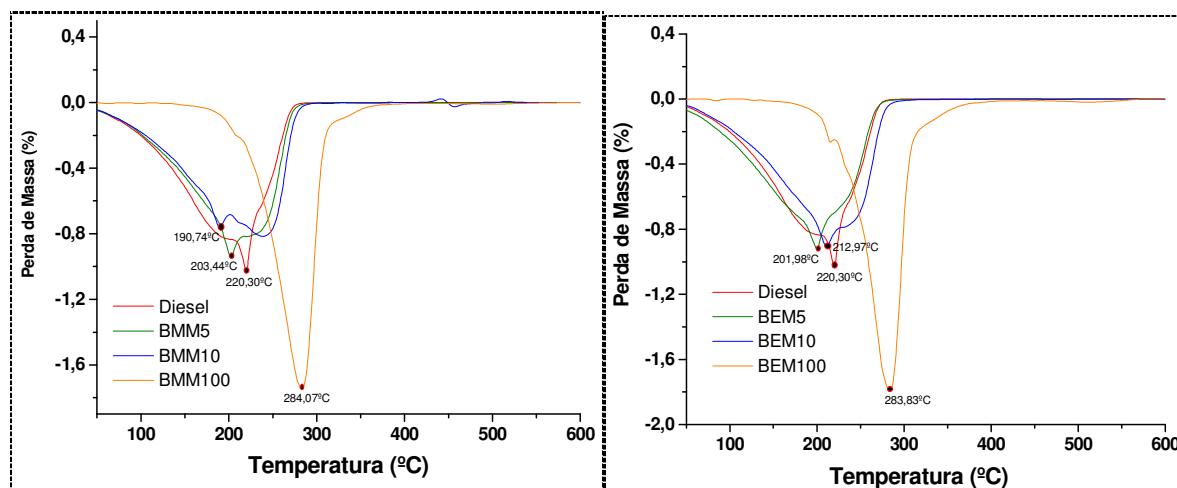


Figura 32 - Curvas DTG do biodiesel metílico e etílico e misturas biodiesel/diesel

Conforme a Figura 32, as misturas metílicas e etílicas possuem duas etapas de perda de massa, a primeira referente à volatilização e/ou decomposição dos ésteres, sendo o éster ricinoleato metílico ou etílico o principal componente, e outra à decomposição de resíduos de mono, di e triglicerídeos. (CONCEIÇÃO et al., 2005)

b) Perfil Calorimétrico

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi usada para verificar as transições físicas e/ou químicas ocorridas no processo de decomposição térmica do biodiesel metílico e etílico de mamona.

Analisando o perfil calorimétrico do BMM 100 (biodiesel metílico puro), Figura 33 (d), verificou-se três transições entálpicas exotérmicas atribuídas a volatilização e/ou decomposição do biodiesel em relação aos ésteres: inicialmente uma transição exotérmica em torno de 278,03 °C, outra em 338,78 °C e a terceira em 376,36 °C. O biodiesel etílico puro (BEM 100), Figura 33 (g), além das três transições exotérmicas em torno de: 278,69 °C; 332,92 °C e 368,90 °C, ele apresentou uma endotérmica em 220,3 °C. E as curvas DSC das misturas são

semelhantes ao comportamento do diesel. Por exemplo, o B5 e B10 apresentam a primeira transição em 263,44 °C e 266,33 °C, respectivamente, atribuídos a volatilização e/ou decomposição dos hidrocarbonetos presentes no diesel. (CONCEIÇÃO et al., 2005)

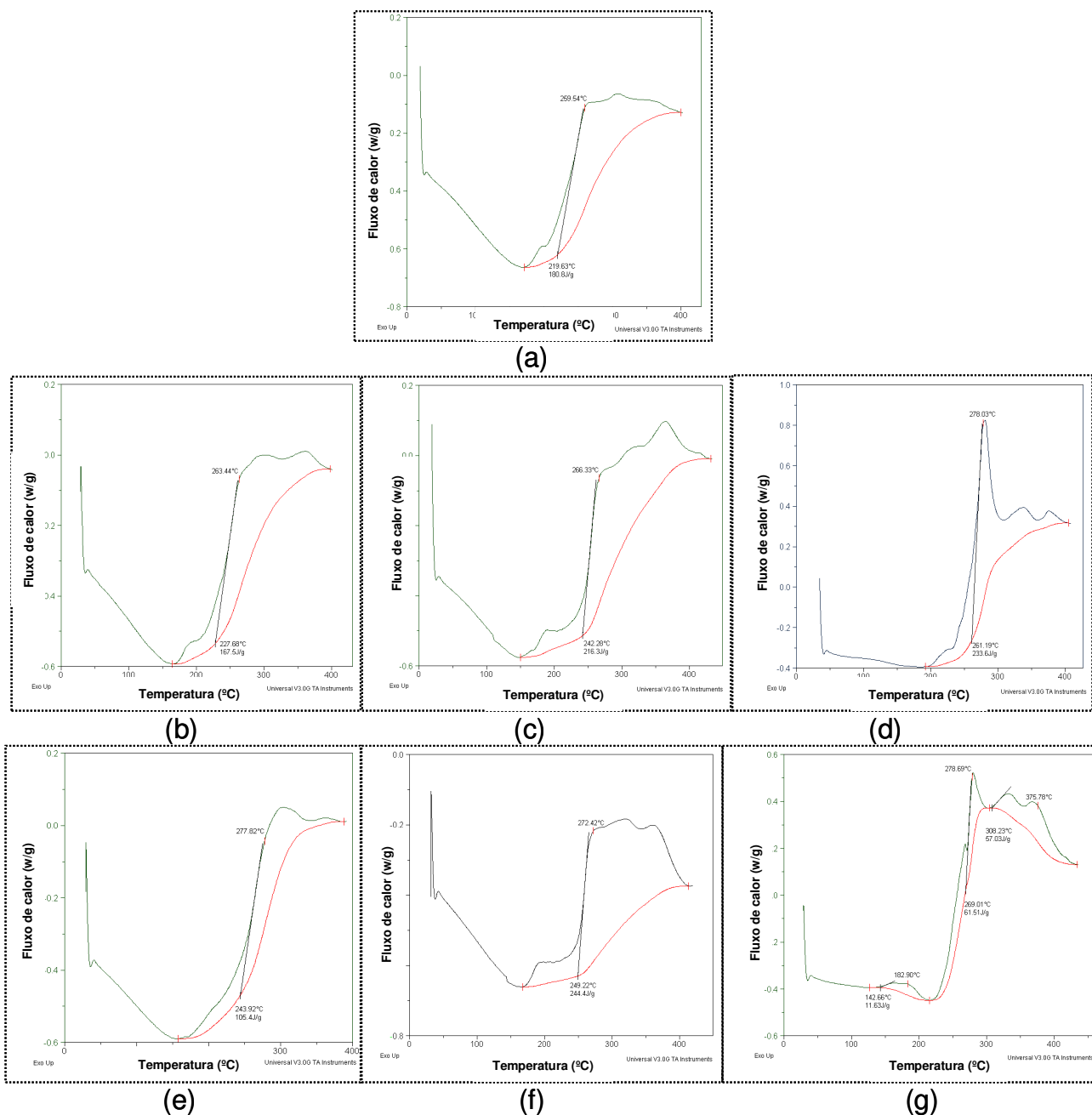


Figura 33 - Curvas DSC do diesel puro (a); BMM 5 (b), BMM 10 (c), BMM 100 (d), BEM 5 (e), BEM 10 (f) e BEM 100 (g).

5.6.4 Análises físico-químicas

Para a aceitação dos ésteres metílicos e etílicos como combustível alternativo ao diesel e sua eventual inclusão no mercado nacional é necessário assegurar a sua qualidade através do estabelecimento de parâmetros rígidos de especificação. Estes parâmetros encontram-se no Regulamento Técnico nº 4/2004.

Os ésteres metílicos e etílicos (B100) produzidos nas condições otimizadas foram submetidos a alguns métodos de ensaios físico-químicos empregados no controle de qualidade dos mesmos. Na Tabela 23 encontram-se a média dos resultados das análises obtidos na execução dos métodos oficialmente sugeridos pela ANP para avaliar a qualidade do produto.

Verificou-se que para estes métodos de ensaios, as amostras de biodiesel metílico e etílico atendem às especificações oficiais. Nas análises de enxofre obteve-se resultados abaixo do limite de detecção do equipamento, pois o biodiesel é produzido a partir do óleo vegetal que não apresenta enxofre na sua composição.

Tabela 23 – Parâmetros físico-químicos do BMM e BEM

Análises/misturas	BMM	BEM	Limites (B100)
Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	15,325	17,4222	anotar
Massa específica (kg/m ³)	922,4	919,3	anotar
Ponto de Fulgor (°C)	170	151	100 mín.
Resíduo de Carbono (%)	0,0958	0,1008	0,10 máx.
Enxofre Total (%)	nd	nd	anotar
Teor de Ésteres (%)	98,73	97,89	96,5 mín.
Álcool, Metanol ou Etanol, (%)	0,265	0,301	0,50 máx.
Glicerina livre (%)	0,00958	0,0102	0,02 máx.

Os resultados provenientes da análise físico-química da mistura biodiesel/diesel refletem os efeitos da introdução do biodiesel metílico e etílico de mamona sobre as propriedades da mistura combustível. Os parâmetros exigidos pela ANP encontram-se no Regulamento Técnico nº 2/2006. As misturas analisadas,

que compreendem a adição de 5 e 10 % de biodiesel em volume, tiveram as suas propriedades apresentadas na Tabela 24 e 25. Optou-se pelas misturas B5 e B10 porque o governo pretende antecipar o uso de 5 % para o ano de 2010 e os testes com B2 já foram realizados e autorizados para serem usados em 2008.

Tabela 24 – Parâmetros físico-químicos da misturas usando biodiesel metílico

Análises/misturas	Diesel	B5	B10	Limites (Diesel)
Viscosidade C. (mm ² /s)	3,9538	4,0861	4,2956	2,5 - 5,5
Massa específica (kg/m ³)	854,9	859,0	861,9	820 - 865
Ponto de Fulgor (°C)	62	63	65	38 mín.
Resíduo de Carbono (%)	0,449	0,211	0,2154	0,25 máx.
Enxofre Total (%)	0,168	0,155	0,149	0,20 max.

Tabela 25 – Parâmetros físico-químicos da misturas usando biodiesel etílico

Análises/misturas	Diesel	B5	B10	Limites (Diesel)
Viscosidade C. (mm ² /s)	3,9538	4,0754	4,4856	2,5 - 5,5
Massa específica (kg/m ³)	854,9	858,6	861,7	820 - 865
Ponto de Fulgor (°C)	62	64	65	38 mín.
Resíduo de Carbono (%)	0,449	0,1237	0,1744	0,25 máx.
Enxofre Total (%)	0,168	0,157	0,149	0,20 max.

Observou-se que a adição de biodiesel ao diesel apresentou um acréscimo na massa específica, viscosidade, resíduo de carbono, ponto de fulgor, devido a tais características do biodiesel (B100) serem maiores. Um elevado ponto de fulgor indica que o combustível está isento de metanol ou de etanol, considerando o não inflamável nas condições normais de transporte, armazenagem e manuseio.

Em contrapartida, o teor de enxofre das misturas apresentou um decréscimo, quando comparado ao do biodiesel puro. O teor de enxofre no biodiesel reduz a emissão do dióxido de enxofre, causador da chuva ácida, será liberado durante a sua combustão. (PARENTE, 2003)

Vale ressaltar que a elevada viscosidade é um dos problemas mais evidentes do biodiesel de mamona, pois se trata de um dos ésteres de óleos vegetais mais viscosos, devido à presença substancial do ácido ricinoléico em sua composição.

Portanto, para verificar a influência do teor de biodiesel de mamona no diesel achou-se necessário fazer um estudo da viscosidade cinemática de várias misturas de biodiesel/diesel, preparadas em frações volumétricas e plotou-se os resultados no gráfico com a média de três ensaios para cada amostra.

A Tabela 26 e Figura 34 obtida ilustram o efeito da adição do biodiesel de mamona sobre a viscosidade cinemática do óleo diesel. A viscosidade do biodiesel de mamona é em torno de três vezes superior à viscosidade do óleo diesel (veja Tabelas 18, 19 e 20), resultando em valores fora dos limites permitidos pela ANP para o óleo diesel, 2,5 a 5,5 mm²/s, quando adiciona-se um valor considerável de biodiesel ao diesel, como é o caso do B40.

Tabela 26 - Viscosidade cinemática do óleo diesel puro e das misturas preparadas com o biodiesel de mamona

Percentagem de biodiesel ao diesel	Viscosidade (mm ² /s)	
	Biodiesel metílico	Biodiesel etílico
0	3,95	3,95
5	4,09	4,07
10	4,29	4,48
20	4,90	5,10
30	5,64	5,77
40	6,40	6,80
50	7,19	7,92
80	10,90	11,92
100	15,32	17,42

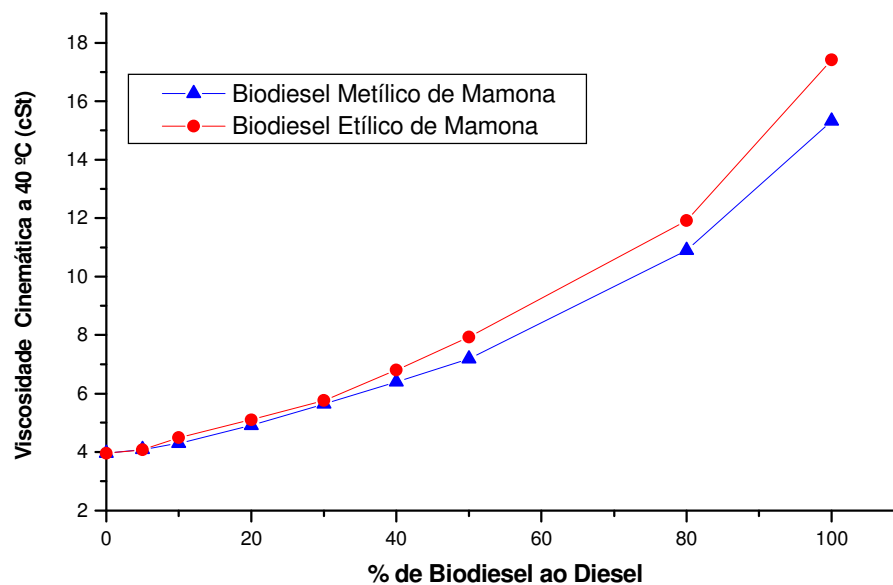


Figura 34 - Viscosidade cinemática do óleo diesel puro e das misturas preparadas com o biodiesel de mamona.

Observa-se que a adição do biodiesel de mamona provocou o aumento da viscosidade cinemática do diesel como era esperado, uma vez que esse biocombustível possui uma alta viscosidade. As misturas que apresentam percentual de aditivação até 20% do biodiesel metílico ou etílico de mamona produzido mostraram-se dentro do limite especificado pela ANP para o óleo diesel. Entre as amostras preparadas, a amostra B30 apresentou uma viscosidade cinemática igual a $5,6445 \text{ mm}^2/\text{s}$ para o biodiesel metílico e $5,77080 \text{ mm}^2/\text{s}$ para o biodiesel etílico, valores acima do limite superior ($5,5 \text{ mm}^2/\text{s}$).

Capítulo VI

Conclusão

O estudo estatístico, aplicando o DCCR aliado a MSR, mostrou-se uma eficiente ferramenta para avaliação dos parâmetros que exercem maior influência sobre o processo de transesterificação metílica e etílica do óleo de mamona. Além disso observou-se que a matéria-prima, o óleo de mamona, encontra-se apto para fins preditos e as amostras do B5, B10 e B100, obtido nas condições otimizadas para o BMM e BEM, mostraram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

Com base no DCCR para a produção do biodiesel metílico de mamona. Os modelos de regressão, a 95% de limite de confiança, explicaram a variação dos dados ($R^2 = 0,90567$, para rendimento em massa e $R^2 = 0,7654$, para o teor de ésteres). Para o rendimento em massa, quando utiliza-se razão óleo:metanol abaixo de 1:8, teor de KOH abaixo de 1,5 % e tempo de reação abaixo de 90 min obtêm-se um rendimento acima de 96 %. Os maiores valores dos teores de ésteres foram obtidos quando se utilizam os maiores níveis, isto é, uma combinação de razão óleo:metanol entre 1:10 e 1:11,36, teor de KOH entre 1,4% e 2,34 e um tempo de reação de 90 min, resultando biodiesel com teor de ésteres acima de 97 %.

Na otimização do biodiesel etílico de mamona, os modelos de regressão explicaram adequadamente a variação dos dados ($R^2 = 0,71811$, para rendimento biodiesel e $R^2 = 0,95217$, para o teor de ésteres) e representaram significativamente, a 95% de limite de confiança, a relação entre as variáveis independentes e a resposta. verificou-se que o máximo rendimento pode ser alcançado quando se usa razão molar óleo/etanol entre 1:10,4 e 1:12,35; 1,4 a 2 % de KOH e 60-100 min de reação. Em função do teor de ésteres, a razão molar óleo:etanol deve estar entre 1:10,5 e 1:12,35, concentração de KOH entre 1,4 e 2,0 % e tempo de reação entre 60 e 120 min.

Referência Bibliográfica

A.O.C.S .- American Oil Chemists' Society. Official and Tentative Methods. 3^a ed. Champaign, 1983.

AGROANALYSIS - A Revista de Agronegócios da FGV Fundação Getulio Vargas. V. 25, n. 4. Abril, 2005.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Resolução nº. 42, de 13 de setembro de 2004. Regulamento Técnico nº 04/ 2004. Brasília: Diário Oficial da União, n. 236.

ARMSTRONG, W. P. The castor bean - A plant named after a tick. March 1999.

ARRUDA, João Bosco Furtado e MENDES, Ricardo de Albuquerque. Diagnóstico Logístico da Cadeia Produtiva do Biodiesel da Mamona (CP/BDMA): O Caso do Ceará. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. v. 1. Brasília, 2006.

BARROS NETO, Benício, SCARMINIO, Ieda Spacino, BRUNS, Roy Edward. Como fazer experimentos. Editora da Unicamp. Campinas - SP, 2001.

BELTRÃO, N. E. de M.; Informações sobre o Biodiesel, em especial feito com o óleo de mamona. Campina Grande: EMBRAPA-CNPQ, Comunicado Técnico 177, Dezembro 2003, 3p.

BELTRÃO, N. E. de M.; O biodiesel do óleo da mamona e a produção de fitomassa: considerações gerais e singularidade. Campina Grande: EMBRAPA-CNPQ, 2004.

BIODIESEL-BR - O portal do biodiesel. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com>> Acesso em: agosto de 2007.

BOX, G. E. P. The exploitation of response surfaces: some general conditions and examples. Biometrics, Texas, v.10, n.1, p.16-60, 1954.

BRASIL. Atas Finais dos grupos de Trabalho Interministerial - Biodiesel (Relatório Final). Brasília: Ministério do Desenvolvimento Agrário, ago. 2003.

BRASIL. Presidência da República. Lei nº 11.097, de 13 jan. 2005. Diário Oficial da União. Seção 1. 14 jan. 2005.

CANAKCI, M., GERPEN, J. Van. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. Transactions of the ASAE. V. 44(6): 1429-1436. 2001.

CHEMKEYS. Cromatografia a gás. Disponível em: www.chemkeys.com. Acessado em: julho de 2007.

CNI – Confederação Nacional da Indústria. Disponível em: <http://www.cni.org.br>> Acesso em: agosto de 2007.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Safra 05/06 da mamona no Brasil. Janeiro de 2007. Disponível em: www.conab.gov.br. Acessado em: setembro de 2007.

CONCEIÇÃO, Marta M. CANDEIA, Roberlúcia A. SILVA, Fernando C. BEZZERA, Valter, SOUZA, Antonio G. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. Renewable and Sustainable. Energy Reviews. 2005.

COSTA, Helson M.; Ramos, Valéria D.; ABRANTES, Thomas A. S.; CASTRO, Daniele F. de; VISCONTE, Leila L. Y.; NUNES, Regina C. R. FURTADO, Cristina R. G. Efeito do Óleo de Mamona em Composições de Borracha Natural Contendo Sílica. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 14, n. 1, p. 46-50, 2004.

COSTA, Ticiane Leite. Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) da UFCG. Campina Grande, 2006.

CUNHA, Fernanda Oliveira Vieira da; MELO, Diogo Henrique Roesler; VERONESE, Vinicius Bassanesi; FORTE, Maria Madalena Camargo. Study of Castor Oil Polyurethane - Poly(Methyl Methacrylate) Semi-Interpenetrating Polymer Network (SIPN) Reaction Parameters Using a 2³ Factorial Experimental Design. Materials Research, v. 7, n. 4, p. 539-543, 2004.

CUSTÓDIO, T. N., MORAIS, A. R. DE; MUNIZ, J. A.; Superfície de Resposta em Experimento com Parcelas Subdivididas; *Ciência. Agrotécnica*; Lavras, v.24, n.4, p.1008-1023, out./dez., 2000.

DANTAS, Hérmesson Jales. Estudo termoanalítico cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (*Gossypium hisutum*). Dissertação (mestrado) UFPB. João Pessoa, 2006.

DANTAS, Manoel Barbosa. Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (*Zea may L.*). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, 2006.

ELVERS, B., HAWKINS, S., SCHULZ, G. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH, 5 ed., v. A16. 1990.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Cultivo da mamona, 2000. Disponível em: <http://www.embrapa.br>. Acesso em agosto de 2007.

ERDEM, A., ERENCEK, E., TUTER, M. ERCIYES, A. T. Effects of Lewis Acid Catalysts on the Esterification Kinetics of Castor Oil with Oleic Acid A. *JAOCS*, v. 71, n. 9. Sep., 1994.

FAGUNDES, F. P; BEZERRA; J. P.; GARCIA, M. A.; MEDEIROS, A. C. R.; BORGES, M. R.; GARCIA, R. B; COSTA, M. Avaliação das propriedades do óleo de mamona na produção de biocombustível. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador, out. de 2005.

FERRARI, R. A. OLIVEIRA, V. da S., SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v.28, 2005.

FOGLIA, T. A.; JONES, K. C.; PHILLIPS, J. G. Determination of Biodiesel and Triacylglycerols in Diesel Fuel by LC. *Chromatographia*, 62, n. 3/4. Aug., 2005.

FREIRE, E. C. et al. Melhoramento Genético. In: AZEVEDO, D. M. P. e LIMA, E. F.(Eds) O Agronegócio da Mamona no Brasil, Embrapa, Brasília. 2001.

GOODRUM, John W.; GELLER, Daniel P. Influence of fatty acid methyl esters from hydroxylated vegetable oils on diesel fuel lubricity. *Bioresource Technology* 96 (2005) 851-855.

HAALAND, P.D. *Experimental design in Biotechnology*. New York: Marcel Dekker, 1989.

HARRIS, Daniel C. *Análise Química Quantitativa*. LTC, 6d. Rio de Janeiro, 2005.

HOLANDA, A. Biodiesel e inclusão social. Série cadernos de altos estudos; n.1. Coordenação de Publicações. Brasília, 2004.

KNOTHE, G., NUNN, R. O., BAGBY, M. O. Biodiesel: the use of vegetable oils and their derivation research. United State, Department of Agriculture. Disponível em: <<http://www.biodiesel.org>> Acessado em: set. 2004

KUCEK, Karla Thomas. Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino. Dissertação de mestrado. Curitiba, 2004.

LAKSHMINARYANA, G; PAULOSE, M. M.; KUMARI, B. Neeta. Characteristics and Composition of Newer Varieties of Indian Castor Seed and Oil. *JAOCS*, v. 61, n. 12 (Dec. 1984).

LAKSHMINARAYANA, G.; SUBBARAO, R.; SASTRY, Y. Sita Rama; RAO, T. Chandrasekhara; KALE, Vijay; VIJAYALAKSHMI, P. Composition of Fatty Acids Obtained by Decomposition of Castor Oil Fatty Acid Estolides. *JAOCS*, v. 59, n. 5 (May 1982).

MACIEL, Rubens. Planejamento de experimentos e otimização de processos. Material de apoio elaborado por Leonardo V. Fregolente (Eng. Químico doutorando). Mar., 2005.

MAIA, Ana Carolina de Sousa, TEIXEIRA, Jonathan da Cunha, LIMA, Suzana Moreira de, FERREIRA, Cláudio Vicente, STRAGEVITCH, Luiz. Estudo do impacto da adição do biodiesel de mamona ao óleo diesel mineral sobre a propriedade viscosidade cinemática. II Congresso Brasileiro de Mamona. 2006, Aracajú-SE, 2006.

MALACRIDA, C. R. Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê - óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. Braz. J. Food Technol. v.6, n.2, p. 245-249, 2003.

MDCI - Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior. Secretaria de Tecnologia Industrial. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais. Brasília: STI/CIT, 1985, 364p.

MENEGHETTI, Simoni M. Plentz, MENEGHETTI, Mario R., CARVALHO, Sandra Helena Vieira de, SOLETTI, João Inácio, LIMA, Gilvan E. S., SILVA, Eid C., MENDONÇA, Daniel Ribeiro de, COSTA, Amanda Medeiros, MACEDO, Caio César Silva, ABREU, Frederique Rosa e. Obtenção de biodiesel a partir do óleo de mamona: estudos comparativos, entre diferentes catalisadores, na reação de transesterificação empregando-se metanol e etanol. I Congresso Brasileiro de Mamona. Campina Grande-PB. Nov., 2004.

MENEGHETTI, Simoni M. Plentz, MENEGHETTI, Mario R., WOLF, Carlos R., SILVA, Eid C., LIMA, Gilvan E. S., COIMBRA, Masurquede de A., SOLETTI, João Inácio, e CARVALHO, Sandra H. V. Ethanolysis of Castor and Cottonseed Oil: A Systematic Study Using Classical Catalysts. JAOCS, v. 83, n. 9, 2006.

MORETTO, E.; FETT, R. Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo. Varela, 1998.

MORRISON, Robert T., BOYD, Robert N.. Química Orgânica. LisCalouste Gulbenkian. 5 ed., 1995.

MOTHÉ, Cheila G., CORREIA, Denise Z., CASTRO, Bruno C. S. de, CAITANO, Moises. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de mamona. *Revista Analytica*, n. 19. Outubro/Novembro, 2005.

MOURA, Juliana Maria Leite Nóbrega de, GONÇALVES, Lireny Aparecida Guaraldo, GRIMALDI, Renato, SOARES, Marinalda da Silva e RIBEIRO, Ana Paula Badan. Otimização das condições de produção de ésteres etílicos a partir de óleo de peixe com elevado teor de ácidos graxos ω -3. *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 5, 956-959, 2006.

MUKESH, D.; IYER, R. S.; WAGH, J. S.; MOKASHI, A. A.; BANERJI, A. A.; NEWADKAR, R. V.; BEVINAKATTI, H. S. Lipase Catalysed Transesterification Of Castor Oil. *Biotechnology Letters*. V. 15 n. 3 (Mar. 1993) pp.251-256

OGUNNIYI, D.S. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology* 97 (2006) 1086–1091.

OLIVEIRA, D., Oliveira, J. V., Faccio, C., Menoncin, S. Amroginski, C.. Influência das variáveis de processo na alcoólise enzimática de óleo de mamona. *Ciência Tecnologia Alimentos*, Campinas, 24(2): 178-182, abr.-jun. 2004.

PERENTE JR., Expedito, ALEMIDA, José Adolfo de, CRUZ, Rosenira Serpa. ALVES, Joanes Miranda, PIRES, Monica de Moura, ROBRA, Sabine. Balanço energético de ésteres metílico e etílicos de óleo de mamona. I Congresso Brasileiro de Mamona. Campina Grande-PB. Novembro, 2004.

PIGHINELLI, A. L. M. T, PARK, K. J, RAUEN, A. M, ANTONIASSI, R. Otimização da Transesterificação de Óleo de Girassol. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. V. II. Brasília-DF, 2006.

PINTO, Angelo C.; GUARIEIRO, Lilian L. N.; REZENDE, Michelle J. C.; RIBEIRO, Núbia M.; TORRES, Ednildo A.; LOPES, Wilson A., PEREIRA, Pedro A. de P.; ANDRADE, Jailson B. de. Biodiesel: An Overview. *J. Braz. Chem. Soc.*, V. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

RAMOS, Alberto W. Delineamento de Experimentos. PRO 2712 – Controle da Qualidade. Escola Politecnica da Universidade de São Paulo, 2005. Disponível em: <http://www.prd.usp.br/> Acessado em agosto de 2007.

RAMOS, Luiz P.; Costa Neto, Pedro R.; Rossi, Luciano F. S.; Zagonel, Giuliano F.; Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. Química Nova, 23 (4): 120, 2000.

RODRIGUES, Maria Isabel, IEMMA, Antonio Francisco. Planejamento de experimentos. 1ª ed. Campinas - SP, 2005.

RODRIGUES, Melissa Machado, SCHNEIDER, Rosana de Cássia de Souza, MARTINELLI, Márcia, CARAMÃO, Elina Bastos, FERRÃO, Marco Flores, OLIVEIRA, Débora de, Oliveira, José Vladimir de. Caracterização do biodiesel de óleo de rícino produzido por biocatálise com enzima lipozyme IM. II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Minas Gerais, Julho de 2005.

RYCZKOWSKI, J. IR Spectroscopy in Catalysis. Catal. Today, v. 68, p. 263-381, 2001.

SAAD, Emir Bolzani et al. Variação da qualidade do biodiesel em função da matéria-prima de origem vegetal. In: CAMARA, Gil Miguel de Sousa e HEIFFIG, Lilia Sichmann. Agronegócio de plantas oleagionas: matérias-primas para biodiesel. Piracicaba: ESALQ/USP/LPV, 2006.

SALDANHA, Gabriela; PONTELLI, Geordana C.; MORÓN-VILLARREYES, Joaquin A.; CLEMENTIN, Rosilene M.; D'OCA, Marcelo G. Montes. Transesterificação Alcalina do Óleo de Mamona: A Neutralização in situ do Processo. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia-SP, 2006.

SANTOS, R. F.; BARROS, M. A. L.; MARQUES, F. M.; FIRMINO, P. T.; REQUIÃO, L. E. G. Análise Econômica. In: AZEVEDO, D. M. P. e LIMA, E. F. O Agronegócio da Mamona no Brasil, Embrapa, Brasília, 2001.

SARAMAGO, Sezimária F. P. e SILVA, Neiton P. Uma introdução ao estudo de superfícies de resposta. Revista Horizonte Científico. Ed nº 4. Universidade Federal de Uberlândia, 2005.

SAVY FILHO, Angelo; BENZATTO, N. V.; BONDOZ, M. Z. et al. Mamona. In: COORDENADORIA DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA INTEGRAL. Oleaginosas no Estado de São Paulo: Análise e Diagnóstico. Documento Técnico n. 107, Ed. CATI, Campinas, 1999.

SAVY FILHO, Ângelo. Mamona Tecnologia Agrícola. 1.ed. Campinas: EMOPI, 2005.

ERDEM-SENATALAR, A.; ERENCEK, E.; TUTER, M.; ERCIYES; A. T. Effects of Lewis Acid Catalysts on the Esterification Kinetics of Castor Oil with Oleic Acid. JAOCS, V. 71, n. 9 (Sep. 1994)

SILVA, Carmem Cícera Maria da; SILVA, Márcia Valéria Lima e SANTOS JUNIOR, José Ribeiro dos. Estudo das características físico-químicas de ésteres etílicos obtidos a partir do óleo de mamona, *Ricinus communis* L. 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Calda-MG, 2005.

SILVA, Nívea de Lima da; MACIEL, Maria Regina Wolf; BATISTELLA, César Benedito; MACIEL FILHO, Rubens Maciel. Optimization of biodiesel production from castor oil. Applied Biochemistry and Biotechnology. V. 129-132, 2006.

SILVA, M. I. Pais da; NERY, M. P.; TE'LLEZ S., C. A. Castor oil catalytic hydrogenation reaction monitored by Raman spectroscopy. Materials Letters 45 (2000)197–202.

SMAOFD - Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. International Union of Pure and Applied Chemistry. 7ª ed. Boston, method 2507, IUPAC, 1987.

SOLOMONS, T. W. Graham. Química Orgânica. Vol. 2, 6ª edição. Rio de Janeiro, 1996.

SREENIVASAN, B. Fatty acid composition of castor oil by gás-liquid chromatography. *Journal of the American oil chemists society*. V. 44, 2. 1967. p. 15-19.

TRÂN, Ngoc Buu; VIALLE, Jean; PHAM, Quang Tho. Castor oil-based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups. *Polymer*. V. 38, n. 10, 1997

TREVITHICK, H. P. e LAURO, M. F. Solubility Tests of Castor Oil. *Oil & Fat Industries*. March, 1929.

VARGAS, R. M., SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R. "Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

WEISS, E.A. *Oilseed crops*. London: Longman, 1983. 660p.

WENDHAUSEN, Paulo A. P, RODRIGUES, Guilherme V. e MARCHETTO, Otávio. *Análises Térmicas*. Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, Abril, 2006. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br>. Acessado em julho de 2007.

ZAGONEL, G. F. *Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino*. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2000.

Apêndice

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 24.11.2004
DOU 9.12.2004 – RET. DOU 19.4.2005

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP, em exercício, no uso das atribuições que lhe foram conferidas pela Portaria ANP nº [139](#), de 14 de julho de 2004, com base nas disposições da Lei nº [9.478](#), de 6 de agosto de 1997 e na Resolução de Diretoria nº 499, de 18 de novembro de 2004 e

Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel;

Considerando a Medida Provisória nº [214](#), de 13 de setembro de 2004, que define o biodiesel como um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado;

Considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do novo combustível para proteger os consumidores; resolve:

Art. 1. Fica estabelecida, através da presente Resolução, a especificação de biodiesel, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução que poderá ser adicionado ao óleo diesel em proporção de 2% em volume, comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

Art. 2. Para efeitos desta Resolução define-se:

I – biodiesel – B100 – combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/biodiesel – B2 – combustível comercial composto de 98% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e 2% em volume de biodiesel, que deverá atender à especificação prevista pela Portaria ANP nº [310](#) de 27 de dezembro de 2001 e suas alterações;

III – mistura autorizada óleo diesel/biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para testes e uso experimental conforme previsto pela Portaria ANP nº [240](#), de 25 de agosto de 2003;

IV – Distribuidor de combustíveis líquidos – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

V – Batelada – quantidade segregada de produto que possa ser caracterizada por um “Certificado da Qualidade”.

Art. 3. O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores de biodiesel, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores de combustíveis líquidos e Refinarias.

Parágrafo único. Somente os Distribuidores de combustíveis líquidos e as Refinarias, autorizados pela ANP poderão proceder a mistura óleo diesel/biodiesel – B2, contendo 98% em volume de óleo diesel, conforme a especificação da ANP, e 2% em volume de biodiesel, respectivamente, para efetivar sua comercialização.

Art. 4. Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha do produto comercializado, armazenado em embalagem cor âmbar de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa inviolável, mantida em local refrigerado em torno de 4°C em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade referente à batelada do produto deverá ser emitido antes da liberação do produto para comercialização, firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe e indicação das matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel. Após a emissão do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo 3 meses, deverá ser reanalisada a estabilidade à oxidação para comercialização.

§ 2º Durante o prazo assinalado no caput deste artigo a amostra-testemunha e o respectivo Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária.

§ 3º Os Produtores de biodiesel deverão enviar à ANP para o e-mail: cerbiodiesel@anp.gov.br até 15 dias após o final de cada trimestre civil os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar um número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas no formato de planilha eletrônica, devendo conter:

- I – codificação ANP do produtor de biodiesel;
- II – trimestre e ano de referência dos dados certificados;
- III – codificação ANP da matéria-prima;
- III – quadro de resultados em conformidade com o modelo abaixo:

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	MÉTODO DE ENSAIO	RESULTADO
----------------	---------	------------------	-----------

onde:

Característica – item da especificação do produto

Método de ensaio – referência do método de ensaio utilizado para determinação laboratorial

2.1. Métodos ABNT Resultado – valor encontrado na determinação laboratorial

Art. 5. Os Produtores de biodiesel deverão enviar os dados de qualidade do produto comercializado à ANP conforme Resolução ANP nº [17](#), de 1º de setembro de 2004 ou legislação que venha substituí-la.

Art. 6. A documentação fiscal referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverá estar indicado, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

Art. 7. Para o uso automotivo só poderá ser comercializada mistura óleo diesel/biodiesel – B2, observado o estabelecido na Portaria ANP nº [310](#), de 27 de dezembro de 2001, e suas alterações.

Parágrafo único. Para a mistura autorizada óleo diesel/biodiesel deverá ser atendida a Portaria ANP nº [240](#), de 25 de agosto de 2003.

Art. 8. A ANP poderá, a qualquer tempo e às suas expensas, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel à auditoria de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

Art. 9. É proibida a adição de corante ao biodiesel.

Art. 10. O não atendimento ao disposto nesta Resolução sujeita o infrator às penalidades previstas na Lei nº [9.847](#), de 26 de outubro de 1999, e no Decreto nº [2.953](#), de 28 de janeiro de 1999.

Art. 11. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 12. Ficam revogadas a Portaria ANP nº [255](#), de 15 de setembro de 2003, e as disposições em contrário.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO A

REGULAMENTO TÉCNICO Nº 4/2004

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel – B100, de origem nacional ou importada a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção de 2% em volume ao óleo diesel conforme a especificação em vigor.

2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais American Society for Testing and Materials (ASTM), da International Organization for Standardization (ISO) e do Comité Européen de Normalisation (CEN).

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 – Petróleo e produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils – Sampling) .

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

MÉTODO	TÍTULO
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e API – Método do densímetro
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 9842	Produtos de petróleo – Determinação do teor de cinzas
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio

NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
-----------	--

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D 1298	Massa Específica, Densidade Relativa e Grau API de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo pelo Método do Hidrômetro Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM D 4052	Massa Específica e Densidade Relativa pelo Densímetro Digital Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D 445	Viscosidade Cinemática de Líquidos Transparentes e Opacos Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D 2709	Água e Sedimentos nos Combustíveis Destilados Médios por Centrifugação Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge
ASTM D 93	Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado Pensky-Martens Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D 1160	Destilação de Produtos de Petróleo a Pressão Reduzida Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure
ASTM D 4530	Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D 189	Resíduo de Carbono Conradson de Produtos de Petróleo Conradson Carbon Residue of Petroleum Products
ASTM D 874	Cinzas Sulfatadas de Óleos Lubrificantes e Aditivos Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D 4294	Enxofre em Produtos de Petróleo por Espectrometria de Fluorescência de Raios X- Energia Dispersiva Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
ASTM D 5453	Enxofre Total em Hidrocarbonetos Líquidos, Combustíveis para Motor e Óleos por Fluorescência de Ultravioleta Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D 4951	Determinação de Elementos de Aditivos em Óleos Lubrificantes por Espectrometria de Emissão de Plasma Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D 130	Detecção da Corrosividade ao Cobre de Produtos de Petróleo pelo Teste de Lâmina de Cobre

	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D 613	Número de Cetano de Óleo Diesel Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D 6371	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio de Óleo Diesel e Óleos de Aquecimento Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D 664	Índice de Acidez dos Produtos de Petróleo por Titulação Potenciométrica Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D 6584	Determinação da Glicerina Livre e Total em Biodiesel Metil Ésteres por Cromatografia Gasosa Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography

2.3. Métodos ISO/EN

MÉTODO	TÍTULO
EN ISO 3104	Produtos de Petróleo – Líquidos opacos e transparentes – Determinação de viscosidade cinemática e cálculo de viscosidade dinâmica Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 12937	Produtos de Petróleo – Determinação de água – Método de Titulação Karl Fischer Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration Method
EN ISO 12662	Produtos Líquidos de Petróleo – Determinação de contaminação em destilados médios Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
ISSO/CD 3679	Produtos de Petróleo – Determinação de ponto de fulgor – Equilíbrio de fases em vaso fechado Petroleum Products – Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup
EN 14103	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de éster e ácido linolênico metil éster Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN ISO 10370	Produtos de Petróleo – Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
ISO 3987	Produtos de Petróleo – Óleos Lubrificantes e Aditivos – Determinação de Cinzas Sulfatadas Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 14596	Produtos de Petróleo – Determinação de Enxofre – Espectrometria de Fluorescência de Raio X

	Petroleum Products – Determination of sulfur content – Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry
EN 14108	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Gorduras e derivados de óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN ISO 3679	Determinação do ponto de fulgor – Método do vaso fechado equilíbrio rápido Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN 14108	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Gorduras e derivados de óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14538	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de Ca e Mg por Espectrometria de Emissão de Plasma Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca and Mg content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma(ICP OES)
EN 14107	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Fósforo por Espectrometria de Emissão de Plasma Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN ISO 2160	Produtos de Petróleo – Corrosividade ao Cobre – Teste de Lâmina de Cobre Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 5165	Óleo Diesel – Determinação de Qualidade de Ignição – Método Cetano Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine method
EN 14104	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação do Índice de Acidez Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Glicerina livre e mono-, di- e triglicerídeo – (Método de Referência) Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Glicerina Livre Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free

	glycerol content
EN 14110	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Metanol Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Índice de Iodo Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação da estabilidade à oxidação (teste de oxidação acelerada) Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)

Tabela I: Especificação do Biodiesel B100

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar (2)	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosidade Cinemática a 40 °C,	Mm ² /s	Anotar (3)	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx. (4)	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598 -	93 -	- EN ISO3679
Teor de éster (6)	% massa	Anotar	-	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,10	- -	4530, 189	EN ISO 10370, -
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total (6)	% massa	Anotar	- -	4294 5453 -	- EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	- -	- -	EN 14108 EN 14109
Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 14538

Fósforo (6)	mg/kg	Anotar	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448	664	-
			-	-	EN 14104 (8)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
			-	-	EN 14106 (8) (9)
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
Monoglicérides (6).	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
Diglicérides (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
Triglicérides (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo (6)		Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas.

(2) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20°C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(3) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40°C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(4) O método EN ISO12937 poderá ser utilizado para quantificar a água não dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709 no Certificado da Qualidade.

(5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste

período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(7) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para as oleaginosas nacionais e rota de produção etílica.

(9) Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triglicerídeos, glicerina livre e glicerina total de palmiste e coco. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás – CENPES constantes do ANEXO B para glicerina livre e total, mono e diglicerídeos, triglicerídeos.