



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA AGRÍCOLA
COPEAG - COORD. DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENG. AGRÍCOLA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

Dissertação de Mestrado

AVALIAÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS
NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: CARACTERIZAÇÃO
FÍSICO-QUÍMICA E REOLÓGICA

DOI IANA HARLANNE DANTAS FELIX

Biblioteca UFCG
SMBC_CDSA
CAMPUS DE SUMÉ
Reg. 10530/12

Campina Grande
Paraíba



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE TECNOLOGIAS E RECURSOS NATURAIS



COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

DISSERTAÇÃO

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM PROCESSAMENTO E
ARMAZENAMENTO DE PRODUTOS AGRÍCOLAS**

**AVALIAÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-
QUÍMICA E REOLÓGICA**

POLIANA HARLANNE DANTAS FELIX

Campina Grande, Paraíba

(Fevereiro, 2011)

POLIANA HARLANNE DANTAS FELIX

**AVALIAÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-
QUÍMICA E REOLÓGICA**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola na área de concentração em Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas.



ORIENTADORES:

Prof. Dr. Mário Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata

Prof.ª Dr.ª Maria Elita Martins Duarte

Campina Grande, Paraíba

(Fevereiro, 2011)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

F316a Felix, Poliana Harlanne Dantas.

Avaliação de Misturas de Óleos Vegetais na produção de Biodiesel: caracterização físico-química e reológica/ Poliana Harlanne Dantas Felix. — Campina Grande, 2011.

88 f. : il. col.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais.

Orientadores: Prof. Dr. Mário Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata e Prof^ª. Dr^ª Maria Elita Martins Duarte.

Referências.

1. Óleo de mamona. 2. Óleo de algodão. 3. Óleo de soja. 4. Misturas. 5. Transesterificação. 6. Caracterização físico-química. 7. Viscosidade. I. Título.

CDU – 665.3 (043)





PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Poliana Harlanne Dantas Félix

AVALIAÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E REOLÓGICA

BANCA EXAMINADORA

PARECER

Mario ERM c Mata
Dr. Mario Eduardo R. M. Cavalcanti Mata – Orientador

A PROVA DO

mgltora
Dra. Maria Elita Martins Duarte – Orientadora

APROVADO

Gilmar Trindade de Araújo
Dr. Gilmar Trindade de Araújo - Examinador

APROVADO

Renato Fonseca Aragão
Dr. Renato Fonseca Aragão – Examinador

APROVADO

FEVEREIRO - 2011

A meus pais, Manoel Felix Neto e Luzia Dantas Felix; a meus irmãos, Pietro Harley Dantas Felix, Pierson Harlan Dantas Felix e Patrícia Harlenne Dantas Felix, por todo amor, amizade, apoio, ajuda e confiança. A meu marido, Madson Leite Lacerda, por todo amor, companheirismo e compreensão.

Com muito carinho e gratidão,

DEDICO.



***“Grandes coisas fez o Senhor por
nós por isso estamos alegres”***

(Salmo 126:3)

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, expressão maior do amor e sabedoria, que me concedeu o dom da vida e me permitiu chegar até aqui.

A minha mãe, Luzia, e a meu pai, Felix, pela dedicação e amor e pelo apoio incondicional na realização dos meus sonhos.

A meus Irmãos Pierson, Pietro e Patrícia e a meu marido, Madson Leite Lacerda, meus eternos companheiros.

A todos os Professores do Departamento de Engenharia Agrícola da UFCG, em especial aos professores Mario Eduardo R. M. Cavalcanti Mata e Maria Elita Martins Duarte, pela paciência, pela fidelidade e dedicação durante a elaboração deste trabalho.

À UFCG, pela oportunidade do conhecimento.

À CAPES, pela oportunidade e concessão da bolsa de estudo.

Ao CNPA – Centro Nacional de Pesquisa de Algodão (Embrapa Algodão) pela oportunidade em aprimorar os conhecimentos adquiridos durante a vida acadêmica. Ao Laboratório Avançado de Tecnologia Química da Embrapa- Algodão. Ao pesquisador Everaldo de Paulo Medeiros, pela disponibilidade em me ajudar em parte deste trabalho.

A todos os Familiares e Amigos, que contribuíram de forma direta ou indireta para a conclusão desta etapa de minha vida.

Aos membros da banca examinadora, pela colaboração.

Às amigas e companheiras Vanessa Maria, Denise Silva, Tatiana Silva, Cleide e Fernanda, que tiveram sempre estiveram presentes na realização deste trabalho.

A todos os colegas de curso, pela amizade, apoio e ajuda, nos momentos difíceis.



SUMÁRIO

| | |
|---|------------|
| LISTA DE FIGURAS..... | ix |
| LISTA DE TABELAS..... | xii |
| RESUMO..... | xiv |
| ABSTRACT..... | xv |
| | |
| 1.0 INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 Objetivos | 3 |
| 1.2 Objetivos específicos..... | 3 |
| 2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 2.1 Óleos Vegetais..... | 4 |
| 2.2 Composição de óleos vegetais..... | 5 |
| 2.3 Óleos vegetais como fonte de alimentos..... | 6 |
| 2.4 Classificação de óleos vegetais pela origem..... | 7 |
| 2.5 Classificação de óleos vegetais pela composição de ácidos graxos..... | 8 |
| 2.6 Considerações gerais sobre os óleos de algodão, de mamona e soja..... | 10 |
| 2.6.1 Óleo de algodão..... | 10 |
| 2.6.2 Óleo de mamona..... | 10 |
| 2.6.3 Óleo de soja | 11 |
| 2.7 Características químicas e físico-químicas dos lipídios..... | 12 |
| 2.7.1 Índice de acidez..... | 12 |
| 2.7.2 Índice de saponificação..... | 12 |
| 2.7.3 Índice de iodo..... | 12 |
| 2.7.4 Índice de peróxido..... | 12 |
| 2.7.5 Índice de refração..... | 13 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 2.7.6 | Viscosidade..... | 13 |
| 2.7.7 | Reologia..... | 15 |
| 2.8 | Biodiesel..... | 17 |
| 2.8.1 | Biodiesel no Brasil..... | 18 |
| 2.8.2 | Considerações gerais das propriedades químicas do biodiesel... | 18 |
| 2.8.2.1 | Teor de enxofre..... | 18 |
| 2.8.2.2 | Poder de solvência..... | 19 |
| 2.8.3 | Propriedades físico-químicas do biodiesel..... | 19 |
| 2.8.3.1 | Combustibilidade..... | 19 |
| 2.8.3.2 | Viscosidade cinemática e tensão superficial..... | 19 |
| 2.8.3.3 | Compatibilidade ao uso..... | 19 |
| 2.8.3.4 | Compatibilidade ao manuseio..... | 20 |
| 2.8.4 | Propriedades Físicas do Biodiesel..... | 20 |
| 2.8.4.1 | Viscosidade e densidade..... | 20 |
| 2.8.4.2 | Lubricidade..... | 20 |
| 2.8.4.3 | Ponto de Névoa e de Fluidez..... | 20 |
| 2.8.4.4 | Ponto de fulgor..... | 21 |
| 2.8.4.5 | Poder calorífico..... | 21 |
| 2.8.4.6 | Índice de cetano..... | 21 |
| 2.9 | Reação de transesterificação..... | 25 |
| 2.9.1 | Transesterificação metílica comparada à etílica..... | 25 |
| 2.10 | Espectroscopia na região do infravermelho próximo(NIR)..... | 26 |
| 2.11 | Planejamento experimental..... | 27 |
| 2.12 | Planejamento de Mistura..... | 27 |
| 2.13 | Quimiometria..... | 30 |
| 2.14 | Análise multivariada..... | 30 |
| 2.14.1 | Análise de componentes principais..... | 30 |
| 2.14.2 | Análise de agrupamento | 32 |
| 3.0 | MATERIAL e MÉTODOS..... | 34 |
| 3.1 | Local do Experimento..... | 34 |
| 3.2 | Matéria prima..... | 35 |
| 3.3 | Planejamento Experimental..... | 36 |



| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.4 | Processos..... | 36 |
| 3.4.1 | Caracterização Físico-química..... | 36 |
| 3.4.1.1 | Índice de acidez..... | 37 |
| 3.4.1.2 | Índice de Peróxido..... | 37 |
| 3.4.1.3 | Índice de refração..... | 37 |
| 3.4.1.4 | Índice de saponificação..... | 37 |
| 3.4.1.5 | Índice de iodo..... | 38 |
| 3.4.1.6 | Teor de água..... | 38 |
| 3.4.1.7 | Densidade..... | 38 |
| 3.5 | Viscosidade..... | 38 |
| 3.6 | Obtenção de biodiesel pela reação de transesterificação por rota metílica..... | 39 |
| 3.7 | Obtenção do perfil espectral das amostras dos óleos vegetais, de suas misturas e dos diferentes biodiesel na região do infravermelho próximo NIR | 41 |
| 3.8 | Análise Estatística..... | 42 |
| 4.0 | RESULTADO E DISCUSSÃO..... | 43 |
| 4.1 | Característica físico-química..... | 43 |
| 4.2 | Características físicas do óleos vegetais e de suas misturas | 46 |
| 4.3 | Características físico-química dos biodiesel obtidos dos óleos vegetais e de suas misturas | 56 |
| 4.4 | Análise componentes principais e de agrupamento | 78 |
| 5.0 | CONCLUSÕES..... | 80 |
| 6.0 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 82 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------------|--|----|
| Figura 1- | Classificação dos fluidos segundo comportamento reológico..... | 16 |
| Figura 2- | Comportamentos reológicos dos fluidos newtoniano e dos fluidos não newtonianos independentes do tempo | 16 |
| Figura 3- | Configuração espacial da região simplex | 28 |
| Figura 4- | Fluxograma para análise química, físico-química, reológica, do biodiesel e de suas misturas..... | 34 |
| Figura 5- | Prensa hidráulica do LATECQ..... | 35 |
| Figura 6- | Viscosímetro Brookfield modelo LV-DVII do LAPP..... | 39 |
| Figura 7- | Reação de transesterificação de triglicerídeos, onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos e R', a cadeia carbônica do álcool reagente | 40 |
| Figura 8- | Fotos do ésteres metílicos (biodiesel) e glicerol, após a reação de transesterificação | 40 |
| Figura 9- | Foto do NIR- LATECQ | 41 |
| Figur 10- | Viscosidade das misturas dos óleos vegetais..... | 50 |
| Figura11- | Viscosidade das misturas F1..... | 50 |
| Figura12- | Viscosidade das misturas F2..... | 51 |
| Figura13- | Viscosidade das misturas F3..... | 51 |
| Figura14- | Viscosidade das misturas F4..... | 52 |
| Figura15- | Viscosidade das misturas F5..... | 52 |

| | | |
|------------------|--|----|
| Figura16- | Viscosidade das misturas F6..... | 53 |
| Figura17- | Viscosidade das misturas F7..... | 53 |
| Figura18- | Viscosidade das misturas F8..... | 54 |
| Figura19- | Viscosidade das misturas F9..... | 54 |
| Figura20- | Viscosidade das misturas F10..... | 55 |
| Figura21- | Viscosidade do biodiesel das misturas dos óleos vegetais | 61 |
| Figura22- | Viscosidade do biodiesel da mistura F1 | 61 |
| Figura23- | Viscosidade do biodiesel da mistura F2 | 62 |
| Figura24- | Viscosidade do biodiesel da mistura F3 | 62 |
| Figura25- | Viscosidade do biodiesel da mistura F4 | 63 |
| Figura26- | Viscosidade do biodiesel da mistura F5 | 63 |
| Figura27- | Viscosidade do biodiesel da mistura F6 | 64 |
| Figura28- | Viscosidade do biodiesel da mistura F7 | 64 |
| Figura29- | Viscosidade do biodiesel da mistura F8 | 65 |
| Figura30- | Viscosidade do biodiesel da mistura F9 | 65 |
| Figura31- | Viscosidade do biodiesel da mistura F10 | 66 |
| Figura32- | Gráfico de Pareto para índice de iodo das misturas dos óleos mamona, soja, algodão..... | 68 |
| Figura33- | Superfície de resposta para índice de iodo das misturas dos óleos mamona, soja, e algodão..... | 68 |
| Figura34- | Gráfico de Pareto para índice de peróxido das misturas dos óleos mamona, soja e algodão..... | 69 |
| Figura35- | Superfície de resposta para índice de peróxido das misturas dos óleos mamona, soja e algodão | 70 |

| | | |
|------------------|---|----|
| Figura36- | Gráfico de Pareto para índice de refração das misturas dos óleos mamona, soja e algodão..... | 70 |
| Figura37- | Superfície de resposta para índice de refração das misturas dos óleos mamona, soja e algodão | 70 |
| Figura38- | Gráfico de Pareto para índice de saponificação das misturas dos óleos mamona, soja e algodão..... | 71 |
| Figura39- | Superfície de resposta para índice de saponificação das misturas dos óleos mamona, soja e algodão | 71 |
| Figura40- | Gráfico de Pareto para índice de acidez das misturas dos óleos mamona, soja e algodão..... | 72 |
| Figura41- | Superfície de resposta para índice de acidez das misturas dos óleos mamona, soja e algodão | 72 |
| Figura42- | Gráfico de Pareto para índice de acidez do biodiesel das misturas dos óleos mamona, soja e algodão..... | 73 |
| Figura43- | Superfície de resposta para índice de acidez do biodiesel das misturas dos óleos mamona, soja e algodão | 73 |
| Figura44- | Gráfico de Pareto para a viscosidade das misturas dos óleos mamona, soja e algodão..... | 74 |
| Figura45- | Superfície de resposta para viscosidade das misturas dos óleos mamona, soja e algodão a uma temperatura de 28°C..... | 74 |
| Figura46- | Superfície de resposta para viscosidade das misturas dos óleos mamona, soja e algodão a uma temperatura de 60°C..... | 75 |
| Figura47- | Gráfico de Pareto para a viscosidade dos biodiesel das misturas dos óleos mamona, soja e algodão | 75 |
| Figura48- | Superfície de resposta para viscosidade dos biodiesel das misturas dos óleos mamona, soja e algodão a uma temperatura de 28°C | 76 |

UFCC - BIBLIOTECA

| | |
|--|----|
| Figura49- Superfície de resposta para viscosidade dos biodiesel das misturas dos óleos mamona, soja e algodão a uma temperatura de 60°C | 76 |
| Figura50- Gráfico do escores para PC1xPC2 das amostras de óleos, misturas e biodiesel | 78 |
| Figura51- Dendograma do óleos vegetais, das misturas e dos biodiesel | 79 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------------------|--|----|
| Tabela 1- | Composição percentual média dos ácidos graxos de óleos vegetais..... | 6 |
| Tabela 2- | Alguns ácidos graxos de ocorrência natural com sua estrutura molecular, ponto de fusão e nomenclatura..... | 9 |
| Tabela 3- | Modelos empíricos de comportamento reológico..... | 15 |
| Tabela 4- | Norma de padronização do biodiesel ASTM D6751 (EUA)..... | 22 |
| Tabela 5- | Norma Européia EN14213 para uso de biodiesel como óleo de aquecimento (óleo combustível) | 23 |
| Tabela 6- | Norma de especificação provisória Brasileira – ANP..... | 24 |
| Tabela 7- | Modelos de ajuste utilizados no planejamento de misturas | 29 |
| Tabela 8- | Delineamento simplex centróide aumentado de 10 tratamentos para mistura dos óleos | 36 |
| Tabela 9- | Análise de variância das características físico-químicas dos óleos vegetais e das suas misturas | 43 |
| Tabela10- | Valores médios das características físico-químicas dos óleos vegetais e de suas misturas | 44 |
| Tabela11- | Valores obtidos para índice de refração dos óleos vegetais e das misturas | 47 |
| Tabela12- | Densidade dos óleos vegetais e das formulações | 48 |
| Tabela13- | Viscosidade dos óleos vegetais das formulações | 49 |



| | | |
|------------------|---|----|
| Tabela14- | Análise de variância da característica físico-químicas dos biodiesel e de suas misturas | 56 |
| Tabela15- | Valores médios da característica físico-química do biodiesel dos óleos e de suas misturas | 57 |
| Tabela16- | Densidade dos biodiesel das formulações | 58 |
| Tabela17- | Valores obtidos para índice de refração dos biodiesel dos óleos vegetais e de suas misturas | 59 |
| Tabela18- | Viscosidade dos biodiesel dos óleos vegetais e de suas fomulações | 60 |

RESUMO

Os óleos vegetais têm-se mostrado como alternativa promissora para a substituição dos combustíveis derivados de petróleo em motores de ciclo diesel. Um dos problemas enfrentados na atualidade é a alta viscosidade do biodiesel gerado a partir do óleo de mamona. Objetivou-se então, neste trabalho estudar as caracterizações físicas e físico-químicas dos óleos vegetais (mamona, algodão e soja), e de suas misturas em 10 formulações (formulação 1: 80% mamona + 10% soja + 10% algodão; formulação 2: 50% mamona + 40% soja + 10% algodão; formulação 3: 65% mamona + 25% soja + 10% algodão; formulação 4: 65% mamona + 25% soja + 10% algodão; formulação 5: 65% mamona + 10% soja + 25% algodão; formulação 6: 50% mamona + 25% soja + 25% algodão; formulação 7: 60% mamona + 20% soja + 20% algodão; formulação 8: 70% mamona + 27% soja + 3% algodão; formulação 9: 55% mamona + 30% soja + 15% algodão; formulação 10: 55% mamona + 15% soja + 30% algodão), e a obtenção do biodiesel desses óleos e misturas. Após serem submetidos a uma reação de transesterificação, os referidos óleos podem ser utilizados como aditivos ou até mesmo no futuro, como um substituto do óleo diesel convencional. Os óleos de mamona, algodão e soja foram obtidos por prensagem mecânica. A metodologia para obtenção de biodiesel foi realizada pela rota metilica. Para as caracterizações físico-químicas foram determinados o índice de acidez, saponificação, peróxido, iodo e teor de água. Para caracterizações físicas foram determinadas a viscosidade e a densidade em temperaturas (28,40,50,60)°C. Os valores obtidos nas análises físico-químicas para os óleos vegetais (soja, algodão e mamona), foram respectivamente: teor de água de 0,06, 0,07 e 0,36 b.u., índice de saponificação de (163, 180,180)mgKOH/g, índice de iodo de 10 gI/100g, índice de acidez de (0,4 ,0,4, 0,5) mgKOH/g, índice de acidez dos biodiesel (0,5, 1,1 6,5) mgKOH/g; índice de refração de 1,466, 1,451, 1,470. As misturas apresentaram propriedades similares ao diesel, além de favorecer a redução da viscosidade do biodiesel puro, através das misturas de óleos vegetais, promovendo maior eficiência no escoamento. O biodiesel proveniente das misturas f3, f5 e f6 foi o que obteve as características físicas e físico-químicas mais adequadas para uso como combustível alternativo.

Palavras-chave: Óleo de mamona, Óleo de algodão, Óleo de soja, Misturas, Transesterificação, Caracterização físico-química, Viscosidade.

ABSTRACT

Vegetable oils have been shown as a promising alternative for the replacement of petroleum fuels in diesel engines. One of the problems today is the high viscosity of biodiesel generated from castor oil. The objective, then, in this work to study the physical characterizations and physical-chemical properties of vegetable oils (rapeseed, cotton and soybeans), and their mixtures in 10 formulations (formulation 1: 80% castor oil + 10% soy + 10% cotton; formulation 2: 50% castor oil + 40% soy + 10% cotton; formulation 3: 65% castor oil + 25% soy + 10% cotton, castor formulation 4:65% + 25% soy + 10% cotton, 5 formulation: 65% castor + 10% soy + 25% cotton, 6 formulation: 50% castor oil + 25% soy + 25% cotton, 7 formulation: 60% castor oil + 20% soy + 20% cotton; formulation 8: 70% castor oil + 27% soybean + 3% cotton; formulation 9: 55% castor oil + 30% soy + 15% cotton, 10 design: 55% castor oil + 15% soy + 30% cotton), and the attainment of these oils and biodiesel blends. After being subjected to a transesterification reaction, these oils can be used as additives or even in the future as a substitute for petroleum diesel. The oils of castor, cotton and soybeans were obtained by mechanical pressing. The methodology used to produce biodiesel from methanol was carried out along the route. For the physical-chemical characterizations were determined acid value, saponification, peroxide, iodine and water content. Physical characterizations were determined for the viscosity and density at temperatures (28,40,50,60) ° C. The values obtained in the physical and chemical analysis for vegetable oils (soybean, cotton and castor) were: water content of 0.06, 0.07 and 0.36 bu, saponification index (163, 180.180) mgKOH / g, iodine value of 10 gI/100g index, acidity (0.4, 0.4, 0.5) mgKOH / g, acid value of biodiesel (0.5, 1.1 6.5) mgKOH / g, refractive index of 1.466, 1.451, 1.470. The mixtures showed similar properties to diesel, besides favoring the reduction of viscosity of pure biodiesel, through mixtures of vegetable oils, promoting greater efficiency in the flow. Biodiesel blends from f3, f5 and f6 is what got the physical and physicochemical more suitable for use as an alternative fuel.

Keywords: castor oil, cottonseed oil, soybean oil, blends, transesterification, Physico-chemical, Viscosity.

1.0 INTRODUÇÃO

A procura por novas fontes de energia tem sido impulsionada pela possibilidade de, no futuro, haver a escassez de petróleo, devido a dois inesperados desequilíbrios entre oferta e demanda em nível mundial, conhecidos como primeiro e segundo choques do petróleo. Esta percepção ocorreu na década de 70, cujos resultados tem apontado, mais recentemente, tem-se os derivados de petróleo como os causadores das mudanças climáticas globais. Em resposta a estas crises o mercado sentiu a necessidade de diminuir a dependência do petróleo, o que levou ao investimento no desenvolvimento de tecnologia de produção e uso de fontes alternativas de energia. Neste contexto, tem-se verificado atualmente um aumento acentuado na demanda do mercado em relação a óleos vegetais das mais diversas fontes naturais, haja vista que, em razão do processo de transesterificação desses óleos, produz-se o biodiesel que é um combustível que pode ser usados em motores do ciclo diesel em substituição ao combustível proveniente do petróleo.

Desta forma, o biodiesel surge como um produto alternativo, biodegradável e renovável, apresentando vantagens em relação ao petróleo e seus derivados e contribuindo, assim, com a redução das emissões de poluentes no meio ambiente e gerando divisas internas e externas para o País. As vantagens do biodiesel como combustível em relação ao diesel são devidas à ausência de enxofre, permitindo a redução de chuva ácida, de compostos aromáticos e de gases poluentes. O biodiesel possui teor médio de oxigênio, facilitando a combustão, possui maior ponto de fulgor, permitindo maior segurança para manuseio e armazenamento e menor concentração de partículas e de emissão de CO e CO₂ na atmosfera, favorecendo uma reciclagem maior do carbono pelas plantas, por meio do processo de fotossíntese (KNOTHE et al., 2006).

A utilização de biodiesel como combustível tem gerado expectativas promissoras no mundo inteiro. No Brasil, os efeitos positivos são em razão de suas vantagens como um dos países de alta produção de grãos, vastas áreas agricultáveis e mão de obra disponível. Além disso, possui muitas espécies de oleaginosas domesticadas e/ou nativas com grande possibilidade para exploração de óleos vegetais por regiões geográficas diferentes (KNOTHE et al., 2006).

As matérias-primas para produção de biodiesel são os óleos vegetais, as gorduras animais e óleos e gorduras residuais; e entretanto, as principais fontes, para síntese de biodiesel são obtidas de óleo vegetal, dentre as quais se destacam a soja, o algodão, a

mamona, o dendê, a amêndoa do coco de babaçu, o girassol, o amendoim e a canola, entre outros. Em virtude de sua importância social e econômica a mamona se sobressai sobre as outras culturas no semiárido da região nordeste, de vez que seu custo de produção é baixo, apresenta resistência à seca e facilidade de manejo, além de constituir uma das poucas opções agrícolas para a geração de renda no âmbito da agricultura familiar, tendo como produto principal o óleo e, como subproduto a torta de mamona, usada como fertilizante para restauração de terras esgotadas.

O óleo de mamona porém, é tido como de alta viscosidade, necessitando da quebra de suas ligações esterglicerídicas, em consequência da eliminação do glicerol, em razão de que há necessidade de se realizar a reação de transesterificação. Entretanto, o biodiesel de mamona ainda apresenta viscosidade elevada, logo, uma alternativa para a redução dessa viscosidade seria a mistura do óleo de mamona com óleos vegetais de algodão e soja, pois os mesmos apresentam viscosidade menor do que a do óleo de mamona; além disso, são óleos que têm aplicações industriais, como a utilização da fibra do algodão para fabricação de roupas, e o farelo da semente de soja, excelente suplemento protéico na formulação de biscoito e farinha (EMBRAPA, 2009).

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como finalidade determinar as características físico-químicas e físicas dos óleos de mamona, algodão e soja, e das misturas desses óleos (formulação 1: 80% mamona + 10% soja + 10% algodão; formulação 2: 50% mamona + 40% soja + 10% algodão; formulação 3: 65% mamona + 25 % soja + 10% algodão; formulação 4: 65% mamona + 25% soja + 10% algodão; formulação 5: 65% mamona + 10% soja + 25% algodão; formulação 6: 50% mamona + 25% soja + 25% algodão; formulação 7: 60% mamona + 20% soja + 20% algodão; formulação 8: 70% mamona + 27% soja + 3% algodão; formulação 9: 55% mamona + 30% soja + 15% algodão; formulação 10: 55% mamona + 15% soja + 30% algodão), para a constituição de um biodiesel com menor viscosidade e de elevado desempenho.

1.2 Objetivos específicos

- Caracterização físico-química dos óleos de mamona, algodão e soja, e as misturas desses óleos, quanto ao: Índice de saponificação, índice de iodo, índice de refração, índice de peróxido, teor de água, densidade e viscosidade.
- Caracterização química do biodiesel de mamona, algodão e soja, e suas misturas, por espectrometria NIR.
- Estudar a reologia do biodiesel dos óleos de mamona, algodão e soja e de suas misturas.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óleos vegetais

Os óleos vegetais e gorduras são lipídios que formam uma classe de macromoléculas com uma característica principal, sua insolubilidade em meio aquoso, ou seja, são substâncias hidrofóbicas e sabidamente reconhecidas como fontes de reserva de energia pelos organismos vivos. Podem ser de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas a partir da condensação entre glicerol e ácidos graxos em moléculas de triglicerídeos ou triacilgliceróis. Esta é uma definição simples para os óleos vegetais, pois uma definição criteriosa, não tem sido relatada, a rigor, na literatura consultada. Além dos óleos vegetais existem os fosfolipídios e os esteróis que são lipídios estruturais presentes nas membranas biológicas (NELSON e COX, 2006).

O óleo vegetal é extraído dos vacúolos das sementes ou grãos de vegetais, frequentemente conhecidos como oleaginosas, através de processo mecânico, por solventes apolares, como hexano ou sistema misto (mecânico e solvente). Outros grãos, como arroz, milho, algodão e maracujá, também produzem óleos vegetais de excelente qualidade como subprodutos de alto valor agregado. Esses vegetais têm teores de óleo inferiores a 20% (m/m) em massa de material seco e, por isso, não são classificados como plantas oleaginosas.

Os óleos destinados ao consumo humano são submetidos a um processo de refino cuja finalidade é melhorar sua aparência, sabor, odor e estabilidade, por remoção de alguns componentes como ácidos graxos livres, proteínas, corantes naturais, umidade e compostos voláteis e inorgânicos que interferem em sua qualidade (FEREIDON, 2005).

Os ácidos graxos que compõem um óleo vegetal possuem estrutura derivada de um hidrocarboneto com um número par de átomos de carbono, em geral de 12 a 24, as quais podem ser cadeias saturadas ou insaturadas com dupla ligação, com isomeria conformacional *cis*. O estado de oxidação dos ácidos graxos é muito parecido com os combustíveis fósseis. Neste caso, em particular, os ácidos graxos são moléculas altamente reduzidas. Uma observação importante, a oxidação completa dos ácidos graxos em CO₂ e H₂O no interior das células é exotérmica e de forma análoga; isto ocorre de forma parecida nos motores de combustão interna quando de forma rápida e controlada (KNOTHE et al., 2006).

Além do calor de combustão as propriedades dos óleos vegetais (viscosidade, índice de refração, calor específico, entre outras) são dependentes da composição de seus ácidos graxos contidos na molécula do triglicerídeo. Variações da composição dos ácidos graxos permitem viabilizar certos óleos vegetais como materiais promissores para produção de alimentos e/ou de biodiesel.

2.2 Composição de óleos vegetais

Os óleos vegetais (triglicerídeos) contêm diferentes tipos de ácidos graxos, dependendo da origem e do vegetal (mamona, soja, algodão, amendoim, gergelim, pinhão-manso, entre outros). Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa, em geral com 4 a 36 átomos de carbono. As cadeias podem ser saturadas ou insaturadas, com duplas ligações, não existindo ramificações e conter outros grupos funcionais, como hidroxila, tal é o caso específico do ácido ricinoléico presente no óleo de mamona (-OH no carbono 12). Assim, os diferentes tipos de ácidos graxos podem estar ligados à cadeia do glicerol em proporções variáveis e também com distintos grupos funcionais.

Os diferentes tipos de ácidos graxos contidos nos triglicerídeos proporcionam diferentes propriedades físico-químicas. Este fato permite realizar uma classificação com base no perfil ou composição de ácidos graxos. Como cada ácido graxo desenvolve propriedades físicas e químicas peculiares, o perfil de ácidos graxos é o fator de maior influência sobre as propriedades dos óleos vegetais em relação à sua origem (KNOTHE, 2005). As fórmulas moleculares e suas composições para algumas espécies oleaginosas, estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição percentual média dos ácidos graxos de óleos vegetais

| Ácidos Graxos | Óleo Vegetal (%) | | | | |
|--------------------------------|------------------|--------|--------|----------|---------|
| | Soja | Mamona | Canola | Gergelim | Algodão |
| Palmítico (16:0) | 7 | | 2,5 | | |
| Esteárico (18:0) | 2 | | 0,8 | | |
| Oléico (18:1) | 34 | 3 | 61,5 | 46 | 22 |
| Linoléico (18:2) | 51 | 4 | 15 | 46 | 52 |
| Linolênico (18:3) | | | 5 | | 1 |
| Ricínoléico (18:1,12-OH 9c) | | 90 | | | |

Fonte: Adaptado (FEREIDOON, 2005)

2.3 Óleos vegetais como fontes de alimentos

Os óleos vegetais são nutrientes calóricos importantes, essenciais na alimentação humana e animal, visto que proporcionam a fonte mais concentrada de energia de que se tem conhecimento entre as moléculas naturais de origem biológica.

Dependendo de sua composição, os ácidos graxos que compõem um óleo vegetal, dependendo de sua composição, possuem o dobro de calorias em relação à mesma quantidade de um polissacarídeo. A maior parte da produção dos óleos vegetais é destinada ao consumo como alimento humano. O uso de óleo de saladas em frituras, panificação e em maioneses, é algumas das aplicações, com exceção dos óleos de mamona e de colza, em que os óleos vegetais são em sua maioria comestíveis.

Essas macromoléculas, quando ingeridas em excesso e/ou sem se considerar a qualidade e o tipo do óleo, podem causar graves problemas, como a obesidade, o aumento de colesterol no sangue e doenças cardiovasculares.

Ácidos graxos linoléico (18:2 ou $\omega 6$) e linolênico (18:3 ou $\omega 3$), ambos poliinsaturados fazem parte, no entanto, de um grupo especial de ácidos graxos cuja ingestão é muito importante, pois ajudam na redução dos níveis de colesterol no sangue e desempenham funções fisiológicas imprescindíveis nos organismos vivos sendo, portanto, essenciais à vida (NELSON e COX, 2006).

2.4 Classificação de óleos vegetais pela origem

Devido a sua importância econômica, as principais fontes de óleos vegetais que se destacam, são obtidas nesta ordem: soja, algodão, amendoim, girassol, canola, gergelim, oliva, dendê, caroço de dendê, coco, peixe, semente de linhaça e mamona.

Não há distinção entre óleos quanto à origem botânica comum, mas existem ocorrências de alterações na composição de ácidos graxos, semelhante ao que ocorre com o óleo de canola e do óleo de colza com alto teor de ácido erúico, amendoim com alto teor de ácido oléico e baixo teor de ácido linoléico (FEREIDON, 2005).

Os óleos vegetais obtidos de commodities (produto de origem primária) podem ser classificados de várias formas. Alguns dos seus subprodutos só seriam classificados usando-se como referência, o controle de produção de seus componentes gerados como subprodutos (torta e farinha, entre outros). Exemplos: óleo de milho, óleo de semente de algodão, os quais são, respectivamente, subprodutos do cereal e da produção de fibras. Além disto, farelo de arroz integral é um subproduto da produção de arroz; e como consequência, a produção de óleo não é o fator econômico principal que influencia nas áreas cultivadas para essas culturas (BELTRÃO e VALE, 2007).

Dentre as muitas fontes existentes de vegetais o óleo de mamona ou de rícino, ganha particular utilização, pois é classificado como óleo industrial, com múltiplas utilizações. As principais aplicações são: a produção de resinas poliuretanas para fins industriais, a confecção de próteses de ossos e como óleo lubrificante de motores. A mamoneira tem alta produtividade de óleo e sua concentração na semente ou grão pode ser superior a 50% (m/m).

O óleo de algodão é um subproduto do beneficiamento da fibra e do caroço de alto valor agregado. É comestível e foi bastante apreciado no passado, quando existiam baixa produção e oferta de soja no País. Na semente e/ou caroço, o teor de óleo é de 15 % (m/m) e com ótimas características de seus ácidos graxos (FREITAS e PENTEADO, 2006).

O óleo de soja é um dos mais consumidos mundialmente e seu concorrente direto é o óleo de palma. Em virtude de possuir elevada quantidade de ω -3 (linolênico), o qual reduz triglicerídios e controla arteriosclerose, também se apresenta como importante fonte de proteína; suas sementes contêm cerca de 40% de proteína enquanto a carne de vaca e do peixe fornece apenas 18% (EMBRAPA, 2009).

2.5 Classificação de óleos vegetais pela composição de ácidos graxos

Ácidos graxos são compostos alifáticos que possuem uma cadeia hidrocarbonada e um grupamento carboxila terminal, os quais diferem basicamente uns dos outros, pelo comprimento da cadeia hidrocarbonada e pelo número e posição das duplas ligações (FREITAS e PENTEADO, 2006). Ocorrem na natureza como substâncias livres ou esterificadas e são conhecidos pelos seus nomes comuns, como no caso dos ácidos butírico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico e esteárico, pertencentes ao grupo dos saturados; e oléico, linoléico, linolênico, araquidônio e erúcico pertencentes ao grupo dos ácidos graxos insaturados (Tabela 2).

A lista de ácidos graxos supera 1000 moléculas diferentes mas, para interesse comercial, é limitada para um número menor, talvez em torno de 20. Ignorando a membrana lipídica, rica em ácido linolênico e presente em todo tecido verde, há três ácidos dominantes no reino das plantas: o palmítico, o oléico e o linoléico, às vezes acompanhados de ácido esteárico e de ácido linolênico. Outros ácidos graxos ocorrem em óleos especiais, incluindo mirístico, láurico, erúcico e ricinoléico.

Embora seja conveniente para a categoria de óleos vegetais, a composição de ácidos graxos permite classificá-los com características comuns; como exemplo e de acordo com o perfil de ácidos graxos, suas características físico-químicas podem ser alteradas. Para a mamona, a presença de ácido ricinoléico é única e permite classificá-lo e identificá-lo em processos de adulteração ou misturas de óleos vegetais ou no biodiesel, mas é necessário lembrar que a composição de ácidos graxos também permite inferir sobre o valor nutricional e de sua estabilidade oxidativa. Além disso, é importante dar atenção aos menores componentes do óleo bruto os quais sobram, depois de refiná-los, na forma de pigmentos naturais, bioflavonóides, entre outros compostos que, em pequenas proporções podem ser detectados com técnicas espectroscópicas mais avançadas, como a espectroscopia foto-acústica (LIMA et al., 2005).

Tabela 2. Alguns ácidos graxos de ocorrência natural com sua estrutura molecular, ponto de fusão e nomenclatura

| Cadeia Carbônica | Estrutura molecular | Nome sistemático | Nome usual | Ponto de fusão (°C) |
|-------------------------------|--|--|-----------------------|----------------------------|
| 12:0 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ | Ácido n-dodecanóico | Ácido láurico | 44,2 |
| 14:0 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ | Ácido n-tetradecanóico | Ácido mirístico | 53,9 |
| 16:0 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ | Ácido n-hexadecanóico | Ácido palmítico | 63,1 |
| 18:0 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ | Ácido n-octadecanóico | Ácido esteárico | 69,6 |
| 20:0 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$ | Ácido n-eicosanóico | Ácido araquídico | 76,5 |
| 24:0 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$ | Ácido n-tetracosanóico | Ácido lignocérico | 86,0 |
| 16:1 (Δ^9) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | Ácido n-cis-9-hexadecenóico | Ácido palmitoléico | 1-0,5 |
| 18:1 (Δ^9) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | Ácido cis-9-octadecanóico | Ácido oléico | 13,4 |
| 18:2 ($\Delta^{9,12}$) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | Ácido cis,cis-9-,12-octadecadienóico | Ácido linoléico | 1-5 |
| 18:3 ($\Delta^{9,12,15}$) | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | Ácido cis,cis,cis-9,12,15-octadecatrienóico | Ácido alfa-linolênico | -11 |
| 20:4 ($\Delta^{5,8,11,14}$) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ | Ácido cis,cis,cis,cis-5,8,11,14-icosatetraenóico | Ácido araquidônico | -49,5 |

Fonte: Adaptado (FEREIDON, 2005)

2.6 Considerações gerais sobre os óleos de algodão, de mamona e soja

2.6.1 Óleo de algodão

Derivado das sementes *Gossypium hirsutum* (Americano) ou *Gossypium barbadense* (Egípcio), o óleo de algodão, se destacada entre as dez mais importantes commodities na produção de óleo, devido a sua importância econômica e social; atualmente com 5% superada apenas pela soja, que tem o percentual de 90%. É uma boa fonte de matéria-prima para a síntese de biodiesel no Brasil, como para a produção de fibra, a qual é responsável por vasta lista de itens para vestuários.

O caroço de algodão tem a maior parte da semente constituída de óleo e de proteína que representam cerca de 40 % no total em massa de amostra seca. A semente inteira contém 15-24% de óleo e o caroço cerca de 30-38% (MORETTO e FETT, 1998).

O óleo pode ser obtido por prensagem ou por métodos de extração com solventes apolares. A qualidade do óleo e o conteúdo de ácidos graxos livres vão depender, em parte, das condições climáticas durante o tempo em que o algodão permanece no campo, até sua colheita, que podem variar a cada ano, mesmo quando se considera uma mesma região.

O óleo de algodão bruto possui odor e sabor característicos e fortes, devido à presença de gossipol, fosfolipídeos, esteróis, resinas, carboidratos e alguns pigmentos, os quais são eliminados quase que totalmente durante o processo de refino. Este óleo apresenta uma composição de aproximadamente de 22% de ácido oléico e cerca de 52% de ácido linoléico.

2.6.2 Óleo de mamona

A mamoneira (*Ricinus communis L.*) é uma planta originária da África; é uma oleaginosa, pertencente ao grupo das Euforbiáceas, o mesmo da mandioca e do pinhão - manso que, no Brasil, tem condições favoráveis para exploração comercial. Neste particular, coloca o Brasil como o terceiro país em nível de produção mundial, sendo a Índia e a China os principais produtores (BELTRÃO e VALE, 2007).

O produto principal da mamona é o óleo vegetal e, devido às suas vantagens, apresenta-se como alternativa para o semiárido, pelas razões que se sequeem:

1. A mamoneira se adapta muito bem ao clima e às condições de solo do semiárido;
2. A lavoura da mamona se presta para a agricultura familiar, podendo gerar emprego e renda aos agricultores;
3. A lavoura de um hectare de mamona pode absorver até oito toneladas de gás carbono da atmosfera contribuindo, de forma relevante, para o combate do efeito estufa;
4. Possui alto teor de óleo, com valores de 50 % (m/m).

O teor médio de óleo varia nas sementes de 50% nas principais cultivares recomendadas. É um óleo com propriedades especiais que, devido à presença de uma hidroxila no carbono 12, permite alta solubilidade em etanol e é considerado o mais denso e viscoso de todos os óleos vegetais e animais ocorridos naturalmente podendo, também, ser considerado o mais versátil de todos, com mais de 800 aplicações na indústria química. Além disso, é utilizado para fabricação de produtos como graxas, lubrificantes, vernizes e espumas, na elaboração de próteses e implantes e em substituição ao silicone, aplicadas em cirurgias ósseas, de mama e de próstata (BELTRÃO e VALE, 2007).

2.6.3 Óleo de soja

A soja pertence à família das leguminosas, plantas cuja semente se encontra dentro de vagens. É um dos produtos agrícolas mais antigos que o homem conhece. Nativa da China, explorada há mais de 5000 anos, é uma das mais antigas plantas cultivadas com destaque no setor econômico, sendo o Brasil o segundo maior produtor mundial, perdendo apenas para os Estados Unidos (WEBER, 2007). Por outro lado, possui excelente capacidade de adaptação, semelhante ao cultivo de feijão, preferindo terras sílico-argilosas férteis, nunca úmidas nem ácidas podendo, ainda, ser semeadas duas vezes ao ano, de setembro-outubro e/ou fevereiro-março.

Da soja produzida no Brasil 40% são exportados em grãos, principalmente para a Europa e a China. Os outros 60% são esmagados: cerca de 20% são transformados em óleo, 77% em farelo e o restante entra em outras formas de alimentação. Aproximadamente 80% do óleo de soja produzido no Brasil são destinados ao mercado interno, ricos em ácidos graxos poliinsaturados e em compostos que apresentam importantes efeitos benéficos à saúde humana e animal, haja vista poder ser utilizado, também para síntese de biodiesel (EMBRAPA SOJA, 2007).



2.7 Características químicas e físicos-químicas dos lipídios

2.7.1 Índice de acidez

Segundo MORETTO e FETT (1998), este índice é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama de gordura. A acidez livre de uma gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, razão por que não é uma característica mas, sim, uma variável relacionada com a natureza e a qualidade da matéria-prima, através das quais se observam as condições de conservação da gordura.

2.7.2 Índice de saponificação

Conforme IAL (2008), é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama de gordura, o qual pode variar para os glicerídeos neutros em relação à natureza dos ácidos graxos que os constituem, logo, quanto menor for o peso molecular do ácido graxo tanto maior será o índice de saponificação.

2.7.3 Índice de iodo

É o número de gramas de halogênio, expresso em iodo, absorvidos por 100 gramas da gordura. É a medida da insaturação de uma gordura, haja vista que cada dupla-ligação de um ácido pode incorporar dois átomos de halogênio. Devido a esse fato, quanto maior a insaturação de um ácido graxo maior também será a sua capacidade de absorção de iodo e em consequência, maior será o seu índice (MORETTO e FETT, 1998). Através da sua determinação sabe-se qual o tipo de óleo, ou seja, se o óleo é secativo ($I > 140$), semisecativo (80-140g) ou não secativo ($I < 100$), CLARO NETO & CHIERICE (2007).

2.7.4 Índice de peróxido

É a determinação do cátion de uma base necessário para neutralizar compostos oxidados, expressando o resultado em mili-equivalentes/kg (mEq/kg), que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste (IAL, 2008).

2.7.5 Índice de refração

É a relação entre a velocidade da luz no ar e no meio constituído pela substância em exame, ou seja, é a relação entre o seno do ângulo de incidência e o seno do ângulo de refração, o qual aumenta com o aumento do comprimento da cadeia e também com a insaturação e por ele se relaciona com o índice de iodo que permite conhecer o grau de insaturação das moléculas (IAL, 2008).

2.7.6 Viscosidade

Segundo MACHADO (1996), a viscometria é a prática experimental de medir a resposta reológica de materiais submetidos a uma força, a qual trata da caracterização de um fluido através de instrumentos e métodos. Também pode ser definida por (MOTHÉ e CORREIA., 2005), como propriedade física de um líquido, ao resistir ao fluxo induzido pelo cisalhamento.

Aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triglicéridos e diminui quando aumenta a insaturação; é portanto função das dimensões da molécula e de sua orientação ou seja aumenta com a hidrogenação. Existem três tipos básicos de viscosidade; a absoluta, a cinemática, a aparente, segundo (BOBBIO & BOBBIO, 1995):

Viscosidade absoluta: É a viscosidade medida por um sistema de geometria que não está influenciada pela gravidade para obtenção dessa medida; é expressa em unidades de Poise ou centiPoise (m.Pa.s).

Viscosidade cinemática: É a viscosidade medida por um sistema de geometria que usa a gravidade, sua unidade é o Stokes ou centiStokes, em que o Stoke é igual ao Poise, dividido pela densidade do fluido ($1 \text{ Stoke} = 100 \text{ centiStokes} = \text{mm}^2/\text{seg}$).

Viscosidade aparente: É a viscosidade de um líquido não newtoniano; é a viscosidade em um único ponto ou a uma taxa de cisalhamento única; é expressa em unidades de Poise ou centiPoise.

A viscosidade dinâmica é a viscosidade cinemática multiplicada pela densidade do fluido, $\eta = \nu \rho$.

A viscosidade dos líquidos é mais relacionada com as forças de coesão entre as moléculas. Dois diferentes comportamentos de fluido são notados: Newtonianos e não-newtoniano. O estudo do fluido não-newtoniano é mais complicado porque a viscosidade pode depender do tempo, o que não leva ao exame dos dois tipos de fluido não-

newtoniano: tixotrópico e reópetico. Um fluido tixotrópico sofre diminuição na viscosidade com o tempo, enquanto é submetido a tensão de cisalhamento constante. Um fluido reópetico é essencialmente o oposto do comportamento tixotrópico, em que aumenta a viscosidade do fluido com o tempo a que ele é submetido a uma tensão de cisalhamento constante.

Pode-se medir a viscosidade dos diferentes fluidos com viscosímetros.

Existem quatro tipos básicos de viscosímetros:

1. **Viscosímetro capilar:** A viscosidade é medida pela velocidade de escoamento do líquido através de um capilar de vidro.
2. **Viscosímetro rotacional:** A viscosidade é medida pela velocidade angular de uma parte móvel separada de uma parte fixa pelo líquido, e a parte fixa é, em geral, a parede do próprio recipiente cilíndrico onde está o líquido. A parte móvel pode ser no formato de palheta ou um cilindro.
3. **Viscosímetro de esfera:** A viscosidade é medida pela velocidade de queda de uma esfera dentro de um líquido colocado em um cilindro vertical de vidro.
4. **Viscosímetro de orifício:** A viscosidade é medida pelo tempo que um volume fixo de líquido gasta para escoar através de um orifício existente no fundo de um recipiente.

A escolha do tipo de viscosímetro a ser utilizado depende do propósito da medida e do tipo de líquido a ser investigado. O viscosímetro capilar não é adequado para líquidos não newtonianos, pois não permite variar a tensão de cisalhamento mas é bom para líquidos newtonianos de baixa viscosidade. O viscosímetro rotacional é o mais indicado para estudar líquidos não-newtonianos. O viscosímetro de orifício é indicado nas situações em que a rapidez, a simplicidade e a robustez do instrumento e a facilidade de operação, são mais importantes que a precisão e a exatidão na medida; por exemplo, nas fábricas de tinta, adesivos e óleos lubrificantes. Para modelagem dos dados obtidos através dos viscosímetros utilizam-se modelos matemáticos para os fluidos newtonianos (óleos vegetais). Os modelos matemáticos se encontram na tabela 3.

Tabela 3-Modelos empíricos de comportamento reológico

| Modelo | Fórmula | Contantes empírias | Observações |
|-------------------------------------|--|--------------------|---|
| Lei da Potência ou Ostwald de waele | $\tau = k(\dot{\gamma})^n$ | K,n | K e n são constantes do modelo. n<1 fluido pseudoplástico n>1 fluido dilatante n=1 fluido newtoniano |
| Mizrahi-Bulkley | $\tau^{0,5} = K_{OM} + K_M \dot{\gamma}^{0,5}$ | K_{OM}, K_M, n | Fluidos newtonianos com suspensão diluída de partículas. |
| Casson | $\tau^{0,5} = K_{OC} + K_C \dot{\gamma}^{0,5}$ | K_{OC}, K_C | Fluidos newtonianos com suspensão diluída de partículas. |

Fonte: Gehke et al. (1995)

2.7.7 Reologia

Pode ser definida, segundo (BOBBIO e BOBBIO, 1995; MOTHÉ e CORREIA., 2005), como o estudo da deformação da matéria ou, ainda, o estudo da mobilidade dos fluidos. O estudo da deformidade de um alimento está relacionado com o conhecimento que se tem da quantidade e tipo de água presente nesse alimento. Para medir o escoamento determina-se a viscosidade dos fluidos. De acordo com MACHADO (1996) os fluidos podem ser classificados, reologicamente, como newtonianos e não-newtonianos conforme as Figuras 1 e 2:

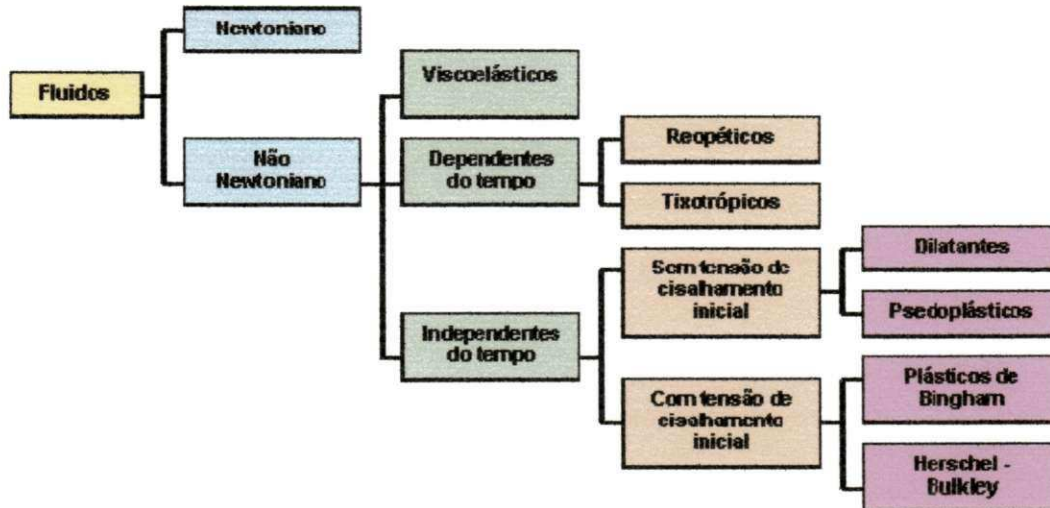


Figura 1-Classificação dos fluidos, segundo comportamento reológico

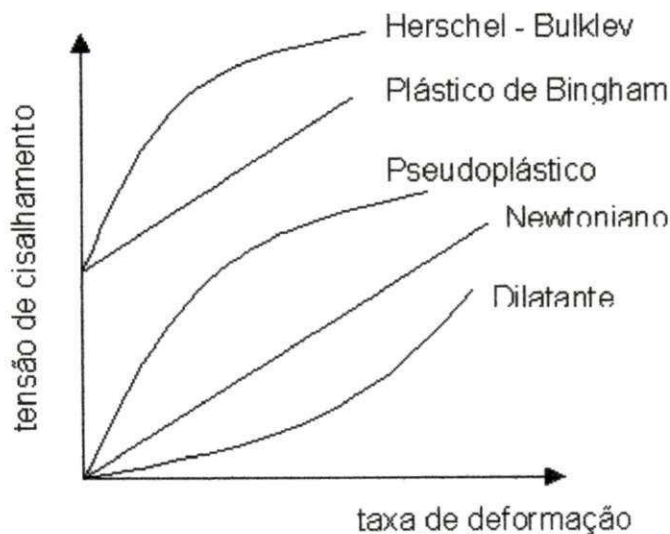


Figura 2- Comportamentos reológicos dos fluidos newtonianos e dos fluidos não- newtonianos, independentes do tempo

FLUIDOS NEWTONIANOS: São fluidos em que a viscosidade é igual, independente da taxa de cisalhamento na qual é medida, a determinada temperatura, e então, a deformação aumenta de forma contínua e linear, independente da tensão aplicada. Assim, a relação entre tensão de cisalhamento (τ) e taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) é linear, ou seja, uma linha reta passando (MOTHÉ e CORREIA., 2005).

FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS: Quando a viscosidade dos fluidos varia pela aplicação de uma força, ou seja, há interação entre os componentes de um fluido e essas

interações dependem e afetam a velocidade de deformação causada por forças externas; esses fluidos se dividem em dois subgrupos:

Dependentes do tempo:

REOPÉTICOS: Com o tempo, os fluidos aumentam a viscosidade com o tempo a um cisalhamento constante.

TIXOTRÓPICOS: podem ser mensurados de duas formas:

Fluidos decrescem a viscosidade com o tempo enquanto são submetidos a um cisalhamento constante.

Medidas de viscosidade num curso de velocidade de alta para baixa e vice-versa, obtendo nas leituras ascendentes, valores diferentes dos obtidos nas leituras descendentes.

A tixotropia e a reopexia podem ocorrer em combinação com os comportamentos de escoamento.

Independentes do tempo:

DILATANTES: A viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento, ou seja, se o material é medido de baixa para alta velocidade e a viscosidade aumenta com o aumento da velocidade (gradiente de cisalhamento).

PSEUDOPLÁSTICOS (com ou sem tensão de deformação inicial): a viscosidade decrece com o aumento da taxa de cisalhamento. Incluem tintas, emulsões, e dispersões de vários tipos.

PLÁSTICO DE BINGHAM: É quando o fluido apresenta forças internas que o impeçam de fluir, até atingir a tensão de deformação inicial e em seguida começa a fluir apresentando um comportamento newtoniano.

2.8 Biodiesel

É um combustível renovável, biodegradável e ecologicamente correto, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos por reação de

transesterificação de um triglicerídeo com um álcool de cadeia curta (FREITAS e PENTEADO, 2006).

A definição americana para o biodiesel é de um combustível composto de monoalquil-éster de cadeia longa de ácidos graxos, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, designado B100. É produzido tipicamente por meio da reação de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool, como metanol ou etanol, na presença de catalisadores, para se produzir monoalquil ésteres e glicerina, que é removida (FREITAS e PENTEADO, 2006).

As misturas biodiesel/diesel mineral costumam receber um atributo em sua designação, ou seja, é de consenso mundial utilizar nomenclatura bastante apropriada para identificar a concentração do biodiesel na mistura. É o Biodiesel BX, em que X é a porcentagem obrigatória em volume do biodiesel à mistura, por exemplo, o eco-diesel B-20, corresponde a uma mistura contendo 20% (v/v) de biodiesel.

2.8.1 Biodiesel no Brasil

O Brasil, devido às suas imensas extensões territoriais associadas às excelentes condições climáticas, é considerado um país privilegiado para a exploração da biomassa para fins alimentícios e químico-energéticos, o que proporciona as maiores vantagens para liderar a produção mundial de biocombustíveis (etanol e biodiesel), promovendo a substituição de pelo menos 60% da demanda mundial atual de óleo diesel mineral.

Por outro lado, as diversidades sociais, econômicas e ambientais geram distintas motivações regionais para a produção e consumo de combustíveis da biomassa, especialmente quando se trata do biodiesel e os aspectos de demanda crescentes por alimentos.

2.8.2 Considerações gerais das propriedades químicas do biodiesel

2.8.2.1 Teor de enxofre

Devido ao fato de óleos vegetais e gorduras animais não possuírem enxofre, o biodiesel é completamente isento deste elemento.

2.8.2.2 Poder de solvência

O biodiesel possui alto poder de solvência, pois é constituído de ésteres de ácidos carboxílicos que se solubilizam em um grande grupo de substâncias orgânicas. Deve-se ter cuidado com seu manuseio para se evitar danos nas pinturas dos veículos, próximos do ponto ou local de abastecimento.

2.8.3 Propriedades físico-químicas do biodiesel

2.8.3.1 Combustibilidade

É uma medida do grau de facilidade em realizar a combustão e geração de energia mecânica mais adequada. Em motores de diesel a combustibilidade relaciona as seguintes propriedades: capacidade calorífica e índice de cetano.

2.8.3.2 Viscosidade cinemática e tensão superficial

Consistem em uma característica básica importante, pelo fato de definirem a qualidade de pulverização na injeção do combustível, participam também como fatores de qualidade na combustão, ressalta-se, que a viscosidade é a principal propriedade do combustível, que justifica a razão do abandono relativamente generalizado do emprego de óleos vegetais puros, como combustíveis diesel.

2.8.3.3 Compatibilidade ao uso

Diz respeito à longevidade, não somente do motor como dos seus periféricos, representada pela lubricidade e pela corrosividade (teor de enxofre e acidez do combustível).

2.8.3.4 Compatibilidade ao manuseio

Diz respeito aos transportes, ao armazenamento e à distribuição do combustível, sendo a corrosividade a toxidez e o ponto de fulgor, as propriedades mais importantes.

As características físicas e químicas do biodiesel são semelhantes entre si, independentemente de sua origem, isto é, tais características são quase idênticas, independente da natureza da matéria-prima e do agente de transesterificação.

O biodiesel proveniente do óleo de mamona possui alta viscosidade, entretanto, as demais propriedades são inteiramente equivalentes, mas é oportuno ressaltar que ocorrem variações na concentração de ésteres metílicos provenientes da matéria-prima.

2.8.4 Propriedades físicas do biodiesel

2.8.4.1 Viscosidade e densidade

Exercem grande influência na circulação e injeção do combustível, visto tratar-se de propriedades fluidodinâmicas de um combustível; logo, quanto maior a viscosidade maior também a tendência do combustível em causar tais problemas, razão por que o biodiesel tem maior vantagem sobre o óleo vegetal de origem, devido à sua menor viscosidade.

2.8.4.2 Lubricidade

É a habilidade de um líquido em fornecer lubrificação hidrodinâmica para prevenir o desgaste entre as partes que se movem. Como o biodiesel é um combustível limpo pode de fato, reduzir a lubricidade do combustível.

2.8.4.3 Ponto de névoa e de fluidez

O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por resfriamento, começa a ficar turvo e o ponto de fluidez é a temperatura em que o líquido não mais escoar

livremente; em relação ao biodiesel, variam segundo a fonte de matéria-prima de origem e, ainda, o álcool utilizado na reação.

2.8.4.4 Ponto de fulgor

É a temperatura em que um líquido se torna inflamável em presença de uma chama ou faísca. Para o biodiesel, que não é um combustível inflamável em condições normais, pode ser transportado, manuseado e armazenado servindo, inclusive, para ser utilizado em embarcações.

2.8.4.5 Poder calorífico

O poder calorífico do biodiesel é muito próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral; a diferença média em favor do óleo diesel do petróleo se situa na ordem de somente 5%; entretanto, com uma combustão mais completa o biodiesel possui um consumo específico equivalente ao do diesel mineral.

2.8.4.6 Índice de cetano

Quanto maior for o índice de cetano de um combustível melhor será a combustão no motor diesel. O índice de cetano médio do biodiesel é 60 enquanto para o óleo diesel mineral este índice varia entre 48 a 52, bastante menor, sendo esta a razão pela qual o biodiesel queima muito melhor num motor diesel que o próprio óleo diesel mineral. As Tabelas 4, 5 e 6, contêm os valores padronizados para cada propriedade acima citada.

TABELA 4- Norma de padronização do biodiesel ASTM D6751(Estados Unidos)

| Propriedade | Método de teste | Limite a | Unidade |
|---|------------------------|------------------------|--------------------|
| Ponto de fulgor (em frasco fechado) | D93 | 130,0 min | ° C |
| Água e sedimentos | D2709 | 0,050 máx | % volume |
| Viscosidade cinemática,40°C | D445 | 1,90-6,0 | mm ² /s |
| Cinzas sulfatadas | D874 | 0,020 máx | % massa |
| Enxofre | D5453 | 0,0015 máx ou 0,05 máx | %massa |
| Corrosão da lâmina de cobre | D130 | Nº 3 máx | |
| Número de cetano | D613 | 47 min | |
| Ponto de névoa | D2500 | Anotar | °C |
| Resíduo de carbono(100% da amostra) | D4530 | 0,050 máx | % massa |
| Acidez | D664 | 0,80 máx | Mg KOH/g |
| Glicerina livre | D6584 | 0,020 máx | % massa |
| Glicerina total | D6584 | 0,240 máx | % massa |
| Conteúdo de fósforo | D4951 | 0,001 máx | % massa |
| Temperatura de destilação, temperatura equivalente atmosférica, 90% recuperados | D1160 | 360 máx | °C |

Fonte: (KNOTHE, 2005)

TABELA 5- Norma europeia EN 14213 para uso de biodiesel como óleo de aquecimento (óleo combustível)

| Propriedade | Método de teste | Limite | Unidade | |
|--|---|--------|---------|--------------------|
| Teor de ésteres | EN 14103 | 96,5 | % (m/m) | |
| Densidade; 15°C | EN ISO 3675 EN ISO 12185 | 860 | 900 | Kg/m ³ |
| Viscosidade; 40°C | EN ISO 3104 ISO 3105 | 3,5 | 5,0 | mm ² /s |
| Ponto de fulgor | pr EN ISO 3679 | 120 | | |
| Teor de enxofre | pr EN ISO 20846 pr EN ISO 20884 | | 10,0 | mg/kg |
| Resíduo de carbono (resíduo de destilação de 10%) | EN ISO 10370 | | 0,30 | % (m/m) |
| Cinzas sulfatadas | ISO 3987 | | 0,02 | |
| Teor de água | EN ISO 12397 | | 500 | mg/Kg |
| Contaminação total | EN 12662 | | 24 | mg/Kg |
| Estabilidade oxidativa, 110°C | EN 14112 | 4,0 | | H |
| Acidez | EN 14104 | | 0,50 | mg KOH/g |
| Índice de iodo | EN 14111 | | 130 | g iodo/100g |
| Teor de FAME com 4 ou mais duplas ligações | | | 1 | |
| Teor de monoglicerídeos | EN 14105 | | 0,80 | %(m/m) |
| Teor de diglicerídeos | EN 14105 | | 0,20 | %(m/m) |
| Teor de triglicerídeos | EN 14105 | | 0,20 | %(m/m) |
| Glicerina livre | EN 14105 EN 14106 | | 0,02 | %(m/m) |
| Ponto de entupimento de filtro a frio | EN 116 | | 0 | °C |
| Ponto de fluidez | ISO 3016 | | | |
| Poder calorífico | DIN 51900-1 DIN 51900-2 DIN 51900-3 | 35 | | MJ/Kg |

Fonte: (KNOTHE, 2005)

TABELA 6- Norma de especificação provisória brasileira, ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível)

| Propriedades | Limites | Métodos |
|---|----------------------|--------------------|
| Ponto de fulgor (°C) | 100 min | ISO/CD 3679 |
| Água e sedimentos | 0,02 máx | |
| Viscosidade cinemática, 40°C (mm ² /S) | ANP 310 ^b | D445;EN/ 3104 |
| Cinzas sulfatadas (% m/m) ^a | 0,02 máx | D874,ISO3987 |
| Enxofre (%m/m) | 0,001 máx | D5453,EN/ISO14596 |
| Corrosão da lamina de cobre,3h, 50°C | n° 1 máx | D130;EN/ISO2160 |
| Número de cetano | 45 min | D613;EN/ISO5165 |
| Ponto de névoa | ANP 310 | D6371 |
| Resíduo de carbono | 0,05 máx | D4530;EN/ISO 10370 |
| Acidez (mg KOH/g) | 0,80 máx | D664;prEN 14104 |
| Glicerina livre (% m/m) | 0,02 máx | D6854;prEN 14105-6 |
| Glicerina total (% m/m) | 0,38 máx | D6854;prEN 14105 |
| 95% de recuperação do destilado (°C) | 360 máx | D1160 |
| Fósforo (mg/kg) | 10 máx | D4951; prEN14107 |
| Densidade específica | ANP 310 | D1298/4052 |
| Álcool (% m/m) | 0,50 máx | prEN 14110 |
| Número de iodo | | prEN 14111 |
| Monoglicéridos (% m/m) | 1,00 máx | D6584; prEN 14105 |
| Diglicéridos (5,m/m) | 0,25 máx | D6584;prEN 14105 |
| Triglicéridos (5,m/m) | 0,25 máx | D6584;prEN 14105 |
| Na + K | 10 máx | prEN 14108-9 |
| Aspecto | | - |
| Estabilidade oxidativa a 110°C(h) | 6 min | prEN 14112 |

Fonte: (KNOTHE, 2005)

2.9 Reação de transesterificação

O biodiesel pode ser obtido por diferentes tipos de processos, tais como: pirólise (craqueamento térmico), microemulsões, hidroesterificação (hidrólise e esterificação) e transesterificação. Segundo Geris e colaboradores 2007, a transesterificação da matéria-prima é, atualmente, a melhor rota para a produção do biodiesel, sobretudo porque as características físicas dos ésteres de ácidos graxos são muito próximas daquelas do diesel. Além disto, este processo, relativamente simples, reduz a massa molecular para um terço em relação aos triglicerídeos, e também a viscosidade e ainda aumenta a volatilidade (PINTO et al., 2005).

A reação de transesterificação é a etapa de conversão propriamente dita do óleo ou gordura em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constitui o biodiesel. Este processo de síntese tem a finalidade de reduzir a viscosidade do óleo vegetal, o que causa problemas diversos aos motores de ciclo diesel, além de outras vantagens técnicas, como redução da poluição em virtude da emissão de gases tóxicos.



2.9.1 Transesterificação metílica comparada à etílica

No Brasil, a rota etílica tem sido a preferida em virtude da oferta do etanol, de forma disseminada em todo o território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento do etanol em relação ao abastecimento de metanol podem, em certas situações, podem influenciar a escolha.

Quanto ao aspecto ecológico, o uso do etanol tem maiores vantagens sobre o metanol, o qual é obtido a partir de derivados do petróleo; no entanto, é importante lembrar que ele pode ser produzido a partir da biomassa, ressaltando-se que, atualmente, o biodiesel tem sido obtido via metanol em todo o mundo, pois é oriundo do petróleo.

Mesmo que o biodiesel de metanol tenha mais credibilidade no mundo, não conseguirá competir com a escala de oferta do etanol no Brasil, cujas demandas de

combustível são respectivamente 44% para o Sudeste, 20% para o Sul, 12% para o Centro-oeste, 15% para o Nordeste e 9% para o Norte (FREITAS e PENTEADO, 2006). Logo, a estratégia de uso do metanol pode ser utilizada sob o aspecto técnico-econômico, embora se considere o uso de etanol sob outros aspectos, valendo-se principalmente, da maior disponibilidade do etanol.

2.10 Espectrometria na região do infravermelho próximo (NIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica que verifica, através de absorções em faixas de comprimentos de ondas determinadas, a presença ou ausência de grupos funcionais que podem levar à estrutura da molécula. É uma técnica analítica importante, pois tem várias aplicações, como o estudo de polímeros, identificação de compostos inorgânicos e orgânicos, análises de misturas complexas, como gasolina e poluentes atmosféricos, controle de qualidade de produtos diversos, mecanismo de catálise, etc (BARBOSA, 2007). Os espectrofotômetros são em geral, instrumentos compostos por um conjunto de componentes do seguinte tipo: Uma fonte de radiação eletromagnética, um conjunto de componentes ópticos que levam esta radiação até a amostra, um compartimento de amostra e um ou mais detectores que medem a intensidade de radiação.

Dependendo da finalidade e do fabricante os arranjos ópticos desses instrumentos podem ser bastante diferentes. Os espectrofotômetros de absorção, operando na região espectral do ultravioleta (UV) ($200 < \lambda < 380-400$ nm), visível (Vis) ($380-400 \text{ nm} < \lambda < 700-800$ nm) e infravermelho próximo (do inglês, near infrared - NIR) ($800 \text{ nm} < \lambda < 2500$ nm).

Visando à obtenção de espectros eletrônicos de absorção na região espectral do ultravioleta ao infravermelho, uma molécula é irradiada com radiação eletromagnética, a energia é absorvida se a frequência da radiação corresponde à frequência da vibração. O resultado dessa absorção de energia é um aumento da amplitude para a vibração, ou seja, a mola conectada a dois átomos, estira e comprime em uma pequena energia. Como cada frequência absorvida pela molécula corresponde a um movimento molecular específico, pode-se descobrir que tipos de ligação (grupos funcionais) estão presentes na molécula. (MCMURRY,2005).

2.11 Planejamento Experimental

O Planejamento Experimental tem sido considerado ferramenta eficaz e imprescindível para o desenvolvimento de processos, principalmente quando um grande número de variáveis está envolvido. Tal ferramenta é um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas cuja aplicação permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma situação, ou seja, otimizar a resposta de determinado processo. Métodos multivariados e univariados, aqueles utilizados quando se tem uma, duas ou mais variáveis (fatores) envolvidas, transformam dados em informação, além de reduzir o número de ensaios realizados nos experimentos e obter resultados mais precisos (CORREIA, 2002). Os experimentos podem ser :

Com apenas uma classificação dos tratamentos são denominados delineamentos inteiramente casualizados ou de classificação simples, ou seja, este é o caso mais simples; então a análise de variância (ANOVA) é usada para investigar se os vetores de médias de tratamento são os mesmos e, se não, qual componente de média difere significativamente.

Vários tipos de tratamento são aplicados ao material experimental, simultaneamente, denominados de fatoriais. Outra classe é gerada pelos arranjos hierarquizados dos materiais. (FERREIRA, 1996).

2.12 Planejamento de Mistura

Um planejamento com misturas é aquele em que dois ou mais ingredientes são misturados para formar um produto final e a resposta a ser medida se constitui numa propriedade intensiva da mistura, sendo função apenas das proporções dos componentes presentes (seja massa, volume, ou nº de moles), e não dá quantidade total da mistura, tendo como objetivo obter uma superfície de resposta de mistura, em que são realizadas combinações pré-selecionadas dos componentes, resultando em misturas com diferentes composições (BARROS NETO, et al., 2003).

Uma mistura é uma classe especial de experimento do tipo de resposta no qual o produto sob investigação é composto de vários componentes. As propriedades de uma

mistura são determinadas pelas proporções de seus componentes; além disto, as proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes e a soma de todas as proporções deve resultar sempre no valor 100%.

Em um experimento do tipo mistura as proporções de cada elemento estão restritas por uma fronteira. Combinando-se estas fronteiras, cria-se o que se denomina região simplex. A configuração espacial desta região é apresentada na Figura 3.

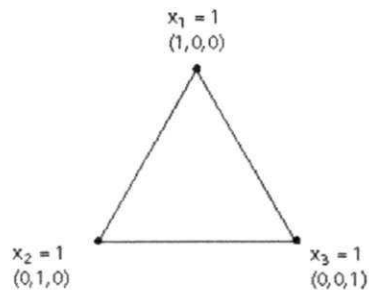


Figura 3. Configuração espacial da região simplex

O sistema de coordenadas do triângulo permite a visualização das interações entre os três componentes envolvidos na mistura. Os vértices do triângulo, X_1 , X_2 e X_3 , representam a mistura pura com proporção de um componente sendo 1 e os outros sendo 0.

Os principais tipos de projeto utilizando-se simplex são:

Simplex lattice. Os pontos são distribuídos uniformemente por toda a região compreendida pelo simplex; para pesquisar o comportamento da mistura no interior da região simplex, o projeto precisa ser incrementado com pontos interiores;

Simplex centróide. Diferente do Simplex lattice, inclui observações para as misturas nas quais os componentes sempre aparecem em proporções iguais;

Simplex com pontos axiais. Contém pontos das misturas dentro da região simplex e são recomendados quando se deseja explorar a superfície de resposta, através das misturas. O projeto denominado incrementado é aquele que recebe, adicionalmente, pontos axiais interiores e centróides.

Extreme-vertices. É utilizado quando existem restrições às proporções dos componentes da mistura. Os componentes x_i são expressos por $L_s \leq x_i \leq L_i$, em que L_i é o limite inferior e deve estar presente quando o componente for indispensável à mistura; e L_s é o limite superior e deve estar presente sempre que a mistura não puder conter mais do que a proporção indicada para o componente.

A equação geral para as misturas com restrições pode ser dada por:

$$C1 + C2 + C3 + \dots = 1$$

Este tipo de projeto restrito produz variáveis altamente correlacionadas, e por isto é necessário fazer-se um estudo de multicolinearidade, através dos coeficientes individuais da regressão.

Em adição às restrições para o conjunto de componentes, tais restrições, denominadas lineares, podem ser introduzidas no problema de mistura em razão da consideração de outras peculiaridades da prática experimental. Cada modelo tem uma determinada aplicação, a escolha do modelo de regressão que o experimentador desejar ou o que possuir o maior coeficiente de determinação ajustado.

Os modelos de ajuste mais comuns utilizados estão resumidos na Tabela 7

Tabela 7- Modelos de ajuste utilizados no planejamento de misturas.

| Modelo | Termos | Tipo de Mistura |
|-----------------|---------------------------------|--|
| Linear | Lineares | Aditivo |
| Quadrático | Lineares e quadráticos | Aditivo, não-linear binário sinérgico ou antagônico |
| Cúbico Especial | Lineares, quadráticos e cúbicos | Aditivo, não-linear ternário sinérgico ou antagônico |

Fonte: (BALESTRASSI, 2002)



2.13 Quimiometria

Quimiometria é a aplicação de métodos estatísticos ou matemáticos em dados de origem química. A Sociedade Internacional de Quimiometria (International Chemometrics Society - ICS) propõe a seguinte definição:

“Quimiometria é a ciência relacionada a medidas realizadas em um sistema ou processo químico, obtendo informações sobre o estado do sistema através da aplicação de métodos matemáticos ou estatísticos. A pesquisa na área de Quimiometria abrange o desenvolvimento e a aplicação de diferentes métodos em dados de origem química. Métodos estatísticos ou matemáticos, como KNN (Nearest Neighbor algorithm), SIMCA, PCA (Principal Component Analysis), PCR (Principal Component Regression), PLS (Partial Least Squares), PARAFAC (Parallel Factor Analysis), NPLS (N-way Partial Least Squares) e redes neurais, são os mais utilizados em quimiometria.”

De forma geral, esses métodos ou algoritmos são utilizados em técnicas de otimização, planejamento, calibração multivariada, análise exploratória, processamento de sinais, imagens e QSAR (Quantitative structure-activity relationship). Muitos desses métodos estatísticos ou matemáticos também são utilizados por outras áreas da ciência, tais como a biologia e medicina, entre outras (FERREIRA et al, 1999).

2.14 Análise Multivariada

As técnicas multivariadas são métodos estatísticos apropriados para estudos nos quais cada unidade experimental é avaliada sob diferentes aspectos, sendo necessário considerar simultaneamente várias variáveis que contêm intercorrelações, isto é, as múltiplas informações provenientes de uma unidade experimental, podendo obter-se interpretações que não seriam possíveis com o uso da estatística univariada.

2.14.1 Análise de Componentes Principais

Para se extrair informações analíticas relevantes dos dados espectrais, é necessária a utilização de métodos estatísticos multivariados. A análise por componentes principais (PCA) é um dos métodos mais difundidos. A PCA reduz o número de variáveis espectrais

a poucas variáveis ortogonais denominadas componentes principais (Brereton, 2000), que melhor se correlacionam com os valores medidos das propriedades.

A técnica de componentes principais foi descrita, originalmente por Karl Pearson em 1901 e, se posteriormente, consolidada por Hotelling, em 1933 e 1936, para o propósito partícua de se analisar estruturas de correlações (CORNELL,1990).

Embora historicamente, as técnicas de análise multivariada que constam da literatura estatística tenha sido desenvolvidas visando à resolução de problemas específicos, principalmente de biologia e psicologia, elas podem ser utilizadas para resolver uma gama muito grande de problemas práticos nas diversas áreas do conhecimento. Na maior parte das vezes os objetivos desses problemas práticos são atingidos com a utilização de mais de uma técnica em uma sequência; esta técnica é aplicada a um conjunto de p variáveis relativas a n indivíduos. O método consiste na transformação do conjunto original de variáveis em outro conjunto, os componentes principais, de dimensões equivalentes, porém com propriedades importantes.

Cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais. Portanto, a análise é sensível somente a relações lineares entre as variáveis. Relações de ordem superior podem não ser detectadas. Os componentes principais são independentes entre si e estimados com o propósito de reter, em ordem de estimação, o máximo de informação, em termos de variação total contida nos dados iniciais (CRUZ E REGAZZI,1994).O coeficiente de uma variável individual representa a contribuição desta variável para o componente principal. Tal valor depende das outras variáveis incluídas no estudo. Se diferentes conjuntos de variáveis são incluídos os coeficientes serão diferentes. Os coeficientes dos componentes principais são também denominados elementos de autovetores e a variância associada a cada componente principal é denominada autovalor.

A análise de componentes principais é associada a idéia de redução da massa de dados. Procura-se redistribuir a variação observada nas variáveis (eixos originais) de forma a se obter um conjunto ortogonal de eixos não correlacionados. Esta técnica de análise tem como principal objetivo a redução da dimencionalidade do conjunto original de variáveis, com a menor perda de informações possível, além de permitir o agrupamento de indivíduos (tratamentos, genótipos, etc.) similares, mediante exames visuais em dispersões gráficas no espaço bi ou tridimensional de fácil interpretação geométrica.

2.14.2 Análise de Agrupamento

Trata-se de uma técnica analítica cujo objetivo é desenvolver subgrupos e identificar grupos significativos de indivíduos ou objetos. Especificamente, o objetivo é classificar uma amostra de entidades (indivíduos ou objetos) em um pequeno número de grupos mutuamente excludentes, com base nas similaridades das entidades. Em geral, envolve geralmente três passos, em que:

o primeiro é a medida de alguma forma de similaridade ou associação entre as entidades, para determinar quantos grupos realmente existem na amostra.

o segundo é o próprio processo de agrupamento, nos quais as entidades são particionadas em grupos (agrupamentos);

e o último passo é estabelecer o perfil das pessoas ou variáveis para determinar a sua composição (HAIR e BLACK, 2007),

A Análise de Agrupamento é também denominada “Cluster Analysis”, e tem por finalidade reunir, por algum critério de classificação, os indivíduos (ou objetos, locais, populações, amostras etc.) em vários grupos, de tal forma que exista homogeneidade dentro e heterogeneidade entre eles. A análise estuda as semelhanças ou diferenças entre indivíduos, independentemente de suas causas, baseando-se em suas características.

Em muitos estudos é comum se efetuarem medidas de natureza distinta (p variáveis) de um conjunto de unidades mostrais. De posse dessas medidas objetiva-se encontrar a melhor maneira de descrever os padrões de similaridades mútuas do conjunto de unidades.

Na literatura brasileira se encontram algumas denominações para técnica multivariada, tais como classificação, tipologia, taxonomia numérica, conglomerados, entre outros.

Nas aplicações da metodologia da análise de agrupamento podem ocorrer dois tipos de interesse:

- Verificar o relacionamento entre indivíduos (o mais comum) conhecido como técnica – Q.
- Verificar o relacionamento entre caracteres (variáveis), conhecido como técnica – R.

A maioria das técnicas de agrupamentos começa com o cálculo da matriz de similaridade ou de dissimilaridade que se chamam matriz de proximidade, entre os elementos observados.

Desta forma, as técnicas de agrupamentos podem ser vistas como forma de resumir as informações sobre os elementos que compõem a matriz de proximidade.

Um problema dessas técnicas é a determinação de medida de proximidade mais conveniente, uma vez que as técnicas baseadas em diferentes medidas de proximidade nem sempre levam aos mesmos resultados; além disso, qualquer processo de agrupamento envolve uma técnica numérica; portanto, é recomendável processar o conjunto dos dados por mais de uma técnica e comparar os resultados.

A análise de agrupamento contribui no sentido de resolver o problema de dados de um conjunto de n unidades amostrais (tratamentos, genótipos, objetos, indivíduos, entidades,...), os quais são medidos segundo p variáveis; obter, um esquema que possibilite reunir as unidades em um número de grupos tal que exista homogeneidade dentro e heterogeneidade entre os grupos. A análise de agrupamento tem por finalidade reunir, por algum critério de classificação, as unidades amostrais (indivíduos, objetos, locais, etc.) em vários grupos, de tal forma que exista homogeneidade dentro dos grupos e heterogeneidade entre os grupos. Os agrupamentos são formulados a partir de matrizes de similaridade ou dissimilaridade.

Os métodos de agrupamento mais utilizados são hierárquicos, que se subdividem em: aglomerativos, os quais produzem uma série de fusões sucessivas das “ n ” entidades em grupos e divisivos, os quais particionam o conjunto de “ n ” entidades sucessivamente até a partição final. Como nos outros métodos, o método aglomerativo se, inicia com o cálculo de uma matriz de proximidade entre as entidades e se finaliza com um dendrograma (CRUZ & CARNEIRO, 2003).

3.0 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Local do experimento

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas da Universidade Federal de Campina Grande (LAPPA), e no Laboratório Avançado de Tecnologia Química (LATECQ) da Embrapa Algodão.

Na Figura 4, se encontra um fluxograma das etapas executadas neste trabalho.

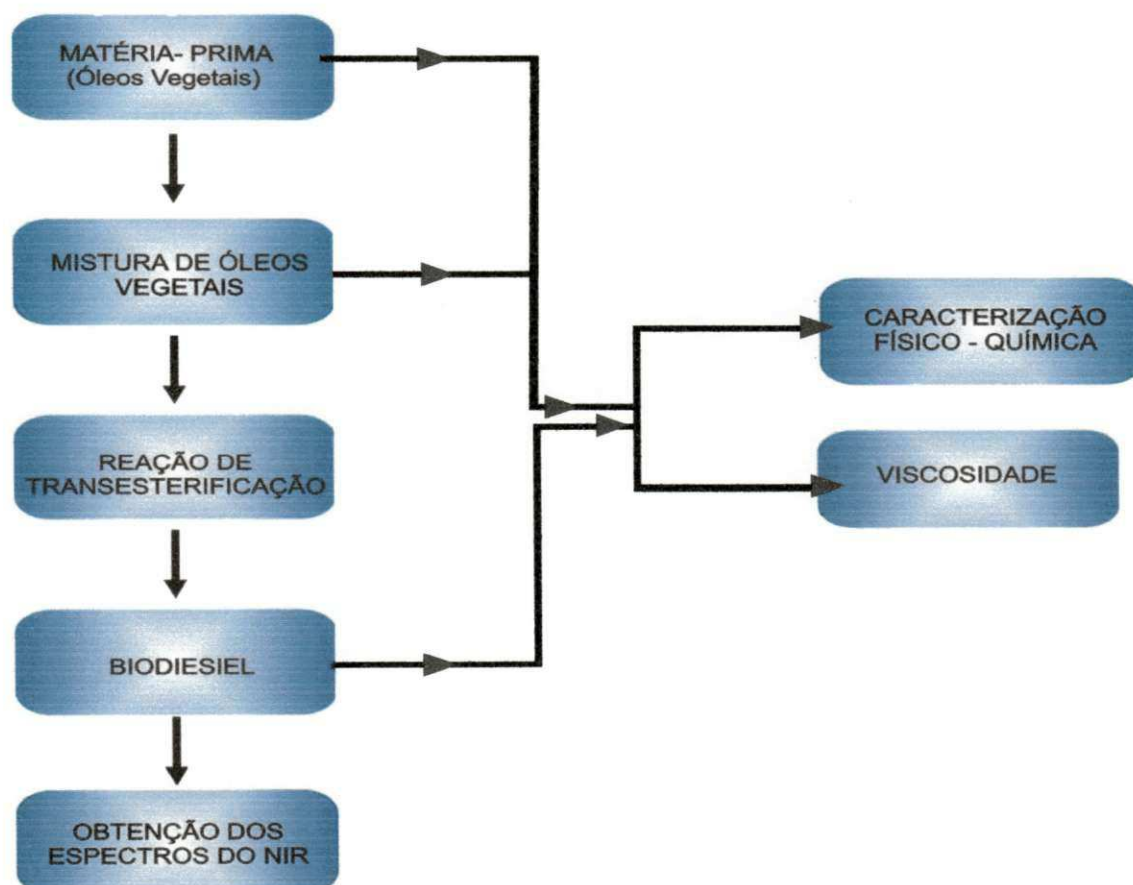


Figura 4- Fluxograma para obtenção e análise química, físico-química e reológica, do Biodiesel e de suas misturas

3.2 Matéria-prima

Os óleos de algodão e de soja refinados utilizados para a síntese de biodiesel, via metílica, foram adquiridos em unidades existentes no município de Campina Grande, PB.

O óleo de mamona BRS Energia, foi obtido no Laboratório de Tecnologia Química- LATECQ da Embrapa Algodão, através de uma prensagem a frio, utilizando-se uma prensa hidráulica; em seguida, foram realizadas as extrações em batelada usando-se hexano como solvente, pelo tempo de 24 horas, para purificação do óleo de mamona; logo após, as amostras de óleo com solvente foram submetidas a banho termostatizado para remoção do solvente e remoção da umidade residual em estufa a 105 °C, por 2 horas.

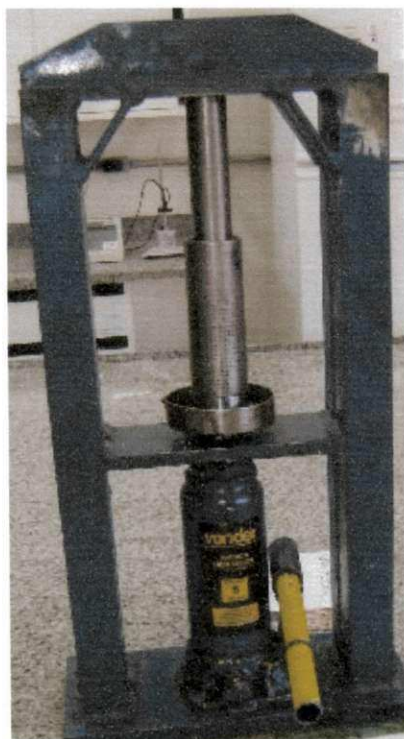


Figura 5. Prensa Hidráulica do LATECQ

3.3 Planejamento Experimental

Foi realizado um planejamento experimental para se utilizar os três óleos vegetais (mamona, soja, algodão), no qual o óleo de mamona estará presente em 50% no mínimo, para cada formulação ou mistura, e para cada formulação a restrição era de 10% no mínimo dos óleos de algodão e soja. Na tabela abaixo se encontram as 10 combinações usadas, tanto em termos de componentes originais como pseudocomponentes. Os resultados foram expressos em percentagem.

Tabela 8. Delineamento simplex centróide aumentado de 10 tratamentos para misturas dos óleos

| FORMULAÇÃO | PSEUDO-COMPONENTES | | | COMPONENTES ORIGINAIS | | |
|------------|--------------------|------|------|-----------------------|------|------|
| | X'1 | X'2 | X'3 | X1 | X2 | X3 |
| 1 | 100 | 0 | 0 | 0,8 | 0,1 | 0,1 |
| 2 | 0 | 100 | 0 | 0,5 | 0,4 | 0,1 |
| 3 | 0 | 0 | 100 | 0,5 | 0,1 | 0,4 |
| 4 | 50 | 50 | 0 | 0,65 | 0,25 | 0,1 |
| 5 | 50 | 0 | 50 | 0,65 | 0,1 | 0,25 |
| 6 | 0 | 50 | 50 | 0,5 | 0,25 | 0,25 |
| 7 | 33,3 | 33,3 | 33,3 | 0,60 | 0,20 | 0,20 |
| 8 | 66,7 | 16,7 | 16,7 | 0,70 | 0,27 | 0,33 |
| 9 | 16,7 | 66,7 | 16,7 | 0,55 | 0,30 | 0,15 |
| 10 | 16,7 | 16,7 | 66,7 | 0,55 | 0,15 | 0,30 |

X1= óleo de mamona, x2=óleo de soja, x3=óleo de algodão

3.4 Processos

3.4.1 Caracterização físico-química

As análises de caracterização físico-química dos óleos vegetais, de suas misturas, tais como: índice de acidez, índice de peróxido, índice saponificação e teor de água, foram realizadas no Laboratório Avançado de Tecnologia Química (LATECQ) da Embrapa Algodão. As análises de viscosidade e de índice de refração foram realizadas no Laboratório de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas (LAPPA) da UFCG.

3.4.1.1 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado pelo método no qual se utiliza, como solução titulante, hidróxido de sódio 0,1mol/L ou 0,01mol/L, obedecendo-se à metodologia descrita por IAL (2008).

3.4.1.2 Índice de peróxido

Para determinação do índice de peróxido foi empregado o método titulométrico, utilizando-se como solução titulante o tiosulfato de sódio 0,1mol/L, de acordo com a metodologia descrita por IAL (2008).

3.4.1.3 Índice de refração

O índice de refração foi determinado pelo método instrumental, utilizando-se o refratômetro de Abbé, em conformidade com o procedimento descrito por IAL (2008).

3.4.1.4 Índice de saponificação

Para sua determinação, foi empregado o método titulométrico, como indicador a fenolftaleína e como solução titulante, ácido clorídrico a 0,5 mol/L, segundo a metodologia da (A.O.C.S, 2005)

3.4.1.5 Índice de iodo

O índice de iodo é a medida do seu grau de insaturação. Na prática, ele é determinado pela quantidade de halogênio absorvido e, convencionalmente, é expresso como o peso de iodo absorvido por 100g de amostra. Para cada óleo existe um intervalo característico do valor do índice de iodo, o qual vai depender do tipo de método empregado para sua determinação, CECCHI (2003). A determinação do índice de iodo foi realizada pelo método de Hubl, que utiliza a solução de iodo e cloreto de mercúrio, método descrito por IAL (2008).

3.4.1.6 Teor de água

Para determinação do teor de água obedeceu-se à metodologia do IAL (2008), que se baseia no método de estufa a 105°C por 1 hora.

3.4.1.7 Densidade

As densidades dos óleos de mamona, soja e algodão e de suas misturas foram determinadas pelo método do picnômetro em conformidade com o IAL (2008). As determinações foram realizadas nas temperaturas de 28, 40, 50, 60 ° C.

3.5 Viscosidade

As propriedades reológicas dos óleos vegetais e de suas mistura foram obtidas utilizando-se um viscosímetro Brookfield, modelo LV-DVII com spindle nº 02, fabricado por Brookfield Engineering Laboratories, Inc, E.U.A, adaptado a um banho maria termostarizado, a temperaturas de 28, 40, 50,60 °C. Conforme a Figura 6.



Figura 6- Viscosímetro Brookfield, modelo LV-DVII do LAPP.

3.6 Obtenção de biodiesel pela reação de transesterificação por rota metílica

Na transesterificação de uma gordura ou óleo, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador para formar uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol, como se pode observar na Figura 7.

As sínteses por rota metílica dos óleos vegetais (mamona, soja, e algodão) e de suas misturas, foram realizadas nas seguintes proporções; 100g do óleo vegetal, 20g de álcool metílico e 1 g de NaOH utilizando-se como catalisador o NaOH e o metanol como agente transesterificante. Como produtos desta reação foram obtidos os ésteres metílicos (biodiesel) e glicerol, como se observa nas Figuras 7 e 8.

O procedimento para a preparação do biodiesel envolveu as seguintes fases: 1) Dissolução do NaOH em álcool a 60⁰C, por 10 minutos, sob agitação constante; 2) Aquecimento do óleo vegetal até no máximo 60⁰C; 3) Adição da mistura do álcool com NaOH ao óleo vegetal, com agitação constante durante 45 minutos; 4) Transferência da mistura reacional para um funil de decantação, por 24 horas; 5) Lavagem do biodiesel com 50 mL HCl 0,60 mol/ L; 6) Secagem do biodiesel a 105⁰C pelo tempo de 60 minutos; 7) Acondicionamento em dessecador por meia hora; 8) Estocagem em geladeira.

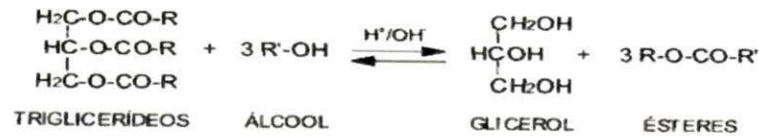


Figura 7- Reação de transesterificação de triglicerídeos, sendo: R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos e R', a cadeia carbônica do álcool reagente

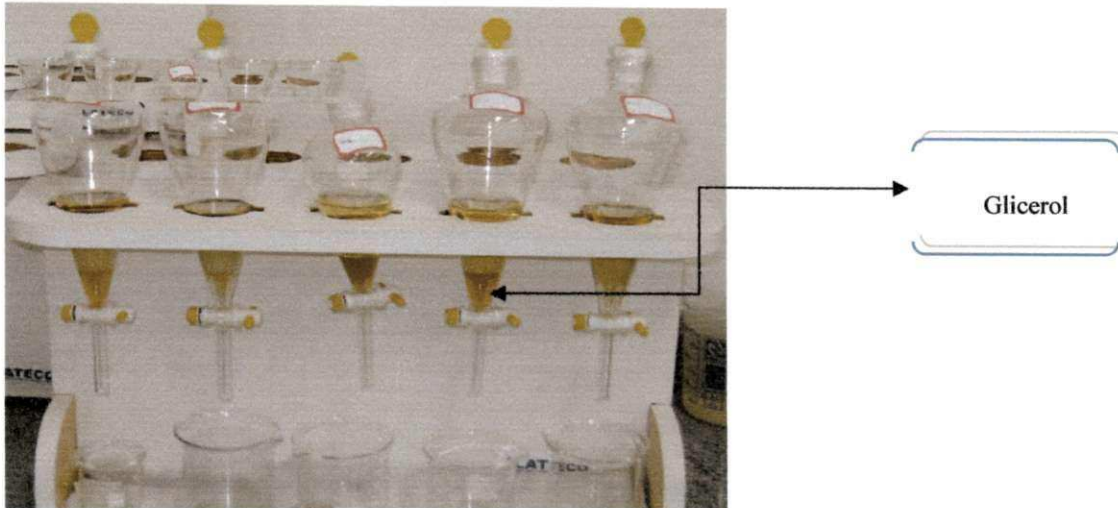


Figura 8- Fotos dos ésteres metílicos (biodiesel) e glicerol, após a reação de transesterificação

Foram realizadas as análises físico-químicas do biodiesel dos óleos vegetais e das misturas, de acordo com os itens 4.4.1.

As análises de viscosidade dos biodiesel obtidos a partir das misturas e dos óleos vegetais (mamona, soja e algodão), foram realizadas utilizando-se o viscosímetro de esfera tipo B3, instrumento equipado com termômetros e um jogo de esferas de diferentes diâmetros e materiais. O equipamento consiste de dois cilindros concêntricos sobre uma base de metal, inclinado a 10° da vertical e possui três marcas cuja distância de medição percorrida pela esfera é 50mm entre as marcas anulares A e B e de 100mm entre as marcas A e C, medindo-se a viscosidade pelo tempo gasto para a esfera percorrer no fluido o intervalo ΔL entre as marcas A e C. As determinações de viscosidade foram realizadas com temperaturas de 28, 40, 50 e 60 °C.

3.7 Obtenção do perfil espectral das amostras dos óleos vegetais, de suas misturas e dos diferentes biodiesel na região do infravermelho próximo (NIR)

Os óleos vegetais foram armazenados em sala climatizada, durante 24 horas, em temperatura de 22,3 °C e umidade relativa do ar de 55 %; em seguida, as amostras foram analisadas no equipamento NIR do LATECQ da Embrapa Algodão, Figura 9.

As amostras foram classificadas na região do infravermelho próximo, que compreende um comprimento de onda de $800 \text{ nm} < \lambda < 2500 \text{ nm}$.

Para diferenciar os vários picos obtidos pelos espectros dos óleos vegetais, das suas misturas e de seus biodiesel, observaram-se os grupos funcionais, ou seja, os óleos vegetais; como são denominados ácidos graxos de cadeia longa, eles apresentam um comprimento de onda na região de $1725\text{-}1710\text{cm}^{-1}$ para os ácidos graxos saturados, para ácidos graxos aromáticos $1700\text{-}1680 \text{ cm}^{-1}$; já os biodiesel como são ésteres, apresentam um comprimento de onda na faixa de $1750\text{-}1725\text{cm}^{-1}$, para os ésteres saturados $1275\text{-}1185 \text{ cm}^{-1}$ (BARBOSA, 2007), em seguida, os espectros gerados foram arquivados para a etapa de tratamento quimiométrico, como análises de agrupamento e análise de componentes principais, pela sua similaridade ou dissimilaridade entre as amostras.

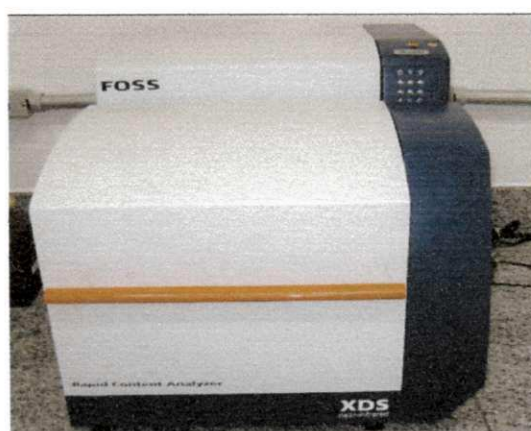


Figura 9-Foto do NIR-LATECQ

UFMG - BIBLIOTECA

3.8 Análise estatística

Realizou-se, para os dados obtidos com a caracterização físico-química uma análise de variância (ANOVA), com delineamento inteiramente casualizado, com 13 tratamentos (F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7, F8, F9 e F10.) e 3 repetições; para as médias obtidas foi aplicado o teste de Tukey a 5% de probabilidade. A fim de verificar se houve diferença significativa entre as médias. O software utilizado para realização da análise de variância foi o Assistat 7.5.

Para os dados obtidos no NIR foram utilizados os programas Unscrambler 9.8, para a análise de componentes principais (PCA) e o Statistica 5.0, para a análise de agrupamento.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características físico-químicas dos óleos e misturas

Na Tabela 9 se encontra o resumo da análise de variância das características físico-químicas dos óleos vegetais e de suas misturas.

Tabela 9. Análise de variância das características físico-químicas dos óleos vegetais e de suas misturas

| F.V. | G.L. | Quadrados Médios | | | | |
|------------|------|------------------|----------|----------|--------|--------------|
| | | I.S. | Iodo | Peroxido | Acidez | Teor de água |
| Tratamento | 12 | 715,55** | 336,95** | 13,68** | 0,07** | 0,08** |
| Erro | 26 | 92,3 | 3,8 | 0,46 | 0,0005 | 0,008 |
| C.V. (%) | | 4,96 | 2,65 | 5,67 | 4,63 | 34,46 |

*Significativo a 5% de probabilidade, ** Significativo a 1% de probabilidade, ns- não significativo. C.V. Coeficiente de variação

Observam-se, para todas as características físico-químicas estudadas, diferenças significativas entre os tratamentos, a nível de 1% de probabilidade, pelo teste de Tukey, indicando que as misturas formuladas e os óleos de mamona, soja e algodão, não se comportam da mesma forma, ou seja, têm características físico-químicas diferentes; os coeficientes de variação permanecem abaixo de 10%, com exceção do teor de água, portanto, isso significa que os dados obtidos têm consistência com relação as características físicas estudadas.

Encontram-se, na Tabela 10, as médias das análises físico-químicas (teor de água, índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação, índice de iodo e índice de refração) dos óleos vegetais e de suas misturas.

Constata-se que as médias obtidas experimentalmente para as características físico-químicas, dos óleos de algodão e soja, estão em conformidade com os parâmetros estabelecidos pela ANVISA (2004) e também para o óleo de mamona BRS-Energia, fato descrito por CLARO NETO & CHIERICE (2007).

Tabela 10. Valores médios das características físico-químicas dos óleos vegetais e de suas misturas

| Óleos(%) | Médias | | | | | |
|----------------|----------------|-------------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|-------|
| | L.Sap(mgKOH/g) | Iodo (g iodo/100g óleo) | Peroxido(meq/kg de óleo) | Acidez(mgKOH/g) | Teor de água(%) | |
| Soja(100) | 163.049 c | 73.315 c | 10.268 d | 0.418 d | 0.065 e | |
| Algodão(100) | 180.688 bc | 80.026 bc | 10.319 d | 0.417 d | 0.077 e | |
| Mamona(100) | 180.957 bc | 56.396 d | 10.309 d | 0.558 c | 0.362abcd | |
| F1(80,10,10)* | 178.458 bc | 80.572 b | 11.352 cd | 0.420 d | 0.442abc | |
| F2(50,40,10)* | 199.616ab | 77.545 bc | 10.309 d | 0.280 e | 0.235 cde | |
| F3(50,10,40)* | 217.339a | 76.537 bc | 11.350 cd | 0.280 e | 0.195 cde | |
| F4(65,25,10)* | 197.228ab | 80.277 b | 11.303 d | 0.420 d | 0.264 bcde | |
| F5(65,10,25)* | 204.855ab | 77.772 bc | 14.433ab | 0.420 d | 0.534ab | |
| F6(50,25,25)* | 179.925 bc | 75.646 bc | 13.351 bc | 0.838a | 0.243 cde | |
| F7(60,20,20)* | 201.054ab | 88.900a | 16.396a | 0.699 b | 0.319 abcde | |
| F8(70,20,10)* | 201.356a | 80.276 b | 10.299 d | 0.559 c | 0.551a | |
| F9(55,30,15)* | 206.785ab | 57.317 d | 11.256 d | 0.557 c | 0.151 de | |
| F10(55,15,30)* | 206.125ab | 54.884 d | 15.366ab | 0.512 c | 0.057 e | |
| DMS | 28.507 | 5,79 | 2,02 | 0,067 | 1.265 | 0,275 |

Médias seguidas de mesmas letras na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

*Valores referentes aos percentuais de óleo de mamona, soja e algodão, respectivamente

Em relação aos dados da Tabela 10, pode-se observar que o índice de saponificação do óleo de mamona se encontra em conformidade segundo CLARO NETO E CHIERICE (2007), ou seja, de 180mKOH/g, porém os óleos de soja e algodão se encontram um pouco abaixo dos parâmetros ANVISA (2004) de 189mgKOH/g, embora não exista diferença significativa entre eles. Com relação às formulações, observa-se na Tabela 10, que os óleos de mamona, soja e algodão são estatisticamente iguais aos das formulações F1 e F6. Nesta tabela também se verificou que as formulações F2 a F5e F7 a F10, não diferem estatisticamente entre si, em nível de 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Os dados obtidos para os índices de iodo se encontram abaixo dos parâmetros estabelecidos, para o óleo de mamona CLARO NETO & CHIERICE (2007); A.O.C.S, (2005), de 80g de iodo/100g de óleo e para os óleos soja e algodão, segundo ANVISA (2004) de 100g de iodo/100g de óleo para índice de iodo Wijs. Observa-se que os óleos de soja e algodão não diferem estatisticamente entre si; para as formulações, verificou-se que F1 a F8 são estatisticamente iguais aos óleos de soja e algodão, além de que o óleo de mamona é estatisticamente igual ao das formulações F9 e F10, porém a F7 é a única que difere estatisticamente em nível de 5 % de probabilidade pelo teste de Tukey.

Através da determinação do índice de iodo sabe-se qual o tipo de óleo, ou seja, se o óleo é secativo), semisecativo ou não secativo, CLARO NETO & CHIERICE (2007), observar-se, então, que os óleos de mamona e soja são não secativos, enquanto o óleo de algodão é semisecativo.

De acordo com CUESTA et al. (1991), o índice de peróxido é utilizado para avaliar a formação de hidroperóxidos, porém não distingue os vários ácidos graxos insaturados que sofreram oxidação nem fornece informações sobre produtos da oxidação secundária. Os hidroperóxidos se decompõem rapidamente, dando origem a produtos secundários de oxidação. Tal fato torna este índice inadequado para indicar o estado de alteração do óleo por períodos muito longos. Geralmente, a velocidade de degradação dos peróxidos e a formação de compostos secundários são maiores que a velocidade de formação de peróxidos. Assim, não se pode, apenas pelo índice de peróxido, afirmar algo sobre o estado oxidativo de determinado óleo ou gordura (MASSON et al., 1997).

Os resultados obtidos pelos óleos de algodão e soja para os índices de peróxidos são de 10meq/1000g, demonstrando que estão de acordo com os permitidos pelo MAPA (2009); ANVISA (2004), que têm valor máximo de 15meq/1000g. O óleo de mamona, segundo MALACRIDA (2003), não deve ultrapassar o valor de 10 meq/1000g; logo, o mesmo se encontra dentro deste padrão, haja vista que valores baixos indicam uma possibilidade menor de deterioração oxidativa dos óleos.

Com relação às formulações observa-se na Tabela 10, que os óleos de mamona, soja e algodão são estatisticamente iguais as formulações F1 a F5, F8 e F9; pode-se constatar, também que as formulações F5, F6 e F10 não diferem estatisticamente entre si.

O índice de acidez é um importante parâmetro de avaliação do estado de conservação de óleos. O processo de decomposição de tais matérias-primas ocorre por reações de hidrólise, oxidação e polimerização e a extensão dessas alterações dependerá

das condições de armazenamento, temperatura e exposição do óleo ao ar (MORETTO & FETT, 1998).

Os valores para índices de acidez para óleos de mamona variam 1 a 8 mgKOH/g de óleo, segundo CLARO NETO & CHIERICE (2007), dependendo do seu tipo; se o óleo for do tipo 1, a acidez varia de 1 a 2mgKOH/g.; o óleo do tipo 3, de 5 a 8 mgKOH/g, no qual o óleo de mamona utilizado neste trabalho se encontra; daí, se observar que ele está dentro das normas. Os óleos vegetais de soja e algodão também, se acham dentro dos padrões para óleos vegetais refinados, pois ambos são comercialmente do tipo 2, que a acidez máxima de 0,6 mgKOH/g. Com relação as formulações, nota-se na Tabela 10, que os óleos de soja e algodão são estatisticamente iguais às formulações F1, F4 a F5. Também se observar que as formulações F2 e F3 e não diferem estatisticamente entre si, mas, se verifica que o óleo de mamona não difere estatisticamente das formulações F8 a F10, em nível de 5% de probabilidade; entretanto, as formulações F6 e F7 diferem estatisticamente das outras formulações.

O teor de água do óleo de mamona foi o que obteve o maior percentual dentre as amostras de óleo, com de média de 0,36 %, porém ainda menor do que o obtido por ARAÚJO et al. (2007), cujo teor de água médio foi de 0,75%; já os óleos de soja e algodão apresentam 0,06 e 0,07 % respectivamente, e estão dentro da legislação ANVISA (2004). Com relação às formulações observa-se, na Tabela 10, que os óleos de soja e algodão são estatisticamente iguais às formulações F2 a F4, F6, F7, F9 e F10.

4.2 Características físicas dos óleos vegetais e de suas misturas

Índice de refração

O índice de refração é característico para cada tipo de óleo, dentro de certos limites. Este parâmetro está relacionado com o grau de saturação das ligações dos triglicerídeos, temperatura à qual o óleo foi submetido, tamanho da cadeia carbônica e reações de oxidação (DOBARGANES et al., 2000).

O índice de refração obtido para os óleos de soja e de algodão estão de acordo com a normativa MAPA (2006); ANVISA (2004), que estabelecem valores de, respectivamente, 1,466 e 1,477, no máximo. O óleo de mamona também se encontra dentro dos padrões segundo A.O.C.S. (2005), com o valor de 1,470, os quais podem ser

observados na Tabela 11. Com relação aos dados obtidos para as formulações, todas obedecem à normativa estabelecida para os óleos vegetais.

Tabela 11. Valores obtidos para índice de refração dos óleos e das misturas

| ÍNDICE DE REFRAÇÃO T= 28 °c | |
|-----------------------------|-------|
| SOJA | 1,466 |
| ALGODÃO | 1,451 |
| MAMONA | 1,470 |
| F1(80,10,10)* | 1,471 |
| F2(50,40,10)* | 1,472 |
| F3(50,10,40)* | 1,470 |
| F4(65,25,10)* | 1,469 |
| F5(65,10,25)* | 1,469 |
| F6(50,25,25)* | 1,473 |
| F7(60,20,20)* | 1,468 |
| F8(70,20,10)* | 1,468 |
| F9(55,30,15)* | 1,470 |
| F10(55,15,30)* | 1,469 |

*Valores referentes aos percentuais de óleo de mamona, soja e algodão, respectivamente

Densidade

Os valores das densidades dos óleos e das suas formulações em diferentes temperaturas (28, 40, 50, 60)°C, estão na Tabela 12, seguinte. Observa-se, com o aumento de temperatura, diminuição da densidade dos óleos de mamona, soja e algodão e das suas formulações. Os óleos vegetais soja e algodão estão de acordo com a legislação da ANVISA (2004) que para uma temperatura de 25°C, apresenta densidade de 0,915 g/cm³, porém, com relação aos dados obtidos, BROCK et al. (2008) perceberam, para o óleo de soja e algodão, que os valores encontrados foram de 0,883 e 0,875g/cm³, respectivamente. Em referência ao óleo de mamona, ele está um pouco abaixo da densidade obtida por COSTA (2009).

Tabela 12. Densidades dos óleos vegetais e das formulações

| Óleos | DENSIDADES (g/cm ³) | | | |
|----------------|---------------------------------|-------|-------|-------|
| | 28°C | 40°C | 50°C | 60°C |
| Soja | 0,914 | - | 0,905 | - |
| Algodão | 0,914 | - | 0,903 | - |
| Mamona | 0,912 | - | 0,902 | - |
| F1(80,10,10)* | 0,933 | 0,932 | 0,927 | 0,921 |
| F2(50,40,10)* | 0,932 | 0,930 | 0,924 | 0,917 |
| F3(50,10,40)* | 0,933 | 0,933 | 0,928 | 0,920 |
| F4(65,25,10)* | 0,930 | 0,929 | 0,927 | 0,924 |
| F5(65,10,25)* | 0,928 | 0,924 | 0,918 | 0,917 |
| F6(50,25,25)* | 0,925 | 0,923 | 0,919 | 0,914 |
| F7(60,20,20)* | 0,929 | 0,925 | 0,922 | 0,919 |
| F8(70,20,10)* | 0,935 | 0,935 | 0,928 | 0,923 |
| F9(55,30,15)* | 0,935 | 0,929 | 0,928 | 0,924 |
| F10(55,15,30)* | 0,939 | 0,935 | 0,927 | 0,923 |

*Valores referentes aos percentuais de óleo de mamona, soja e algodão, respectivamente

Viscosidade

Na Tabela 13 estão os resultados obtidos para as viscosidades dos óleos vegetais e das suas formulações. Pode-se observar que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, tanto para os óleos vegetais quanto para suas misturas.

Os valores de viscosidade obtidos por BROCK et al. (2008), para os óleos vegetais soja e algodão nas temperaturas de (20,50,) $^{\circ}$ C foram, respectivamente, óleo de soja, 59 m.Pa.s, 22,3 m.Pa.s; para o óleo de algodão, 92,2, 96,4 m.Pa.s; logo, observa-se na Tabela 13, que são valores inferiores aos dados obtidos para viscosidade neste trabalho.

Tabela 13. Viscosidades dos óleos e de suas formulações

| ÓLEOS | Viscosidade dinâmica(m.Pa.s) | | | | Viscosidade cinemática(mm ² /s) | | | |
|----------------|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| | 28 $^{\circ}$ C | 40 $^{\circ}$ C | 50 $^{\circ}$ C | 60 $^{\circ}$ C | 28 $^{\circ}$ C | 40 $^{\circ}$ C | 50 $^{\circ}$ C | 60 $^{\circ}$ C |
| soja | 92,20 | | 56,05 | | 100,88 | | 61,93 | |
| algodão | 96,40 | | 57,80 | | 105,47 | | 64,01 | |
| mamona | 365,65 | | | | 400,93 | | | |
| F1(80,10,10)* | 275,20 | 138,20 | 111,20 | 83,40 | 294,96 | 148,28 | 119,96 | 90,55 |
| F2(50,40,10)* | 218,40 | 124,20 | 98,20 | 71,60 | 234,33 | 133,55 | 106,28 | 78,08 |
| F3(50,10,40)* | 234,80 | 129,40 | 99,00 | 69,60 | 251,66 | 138,69 | 106,68 | 75,65 |
| F4(65,25,10)* | 260,80 | 140,60 | 108,60 | 74,80 | 280,43 | 151,35 | 117,15 | 80,95 |
| F5(65,10,25)* | 218,40 | 128,60 | 98,00 | 81,80 | 235,34 | 139,18 | 106,75 | 89,20 |
| F6(50,25,25)* | 163,80 | 108,80 | 85,60 | 77,00 | 177,08 | 117,88 | 93,14 | 84,25 |
| F7(60,20,20)* | 203,60 | 119,80 | 91,80 | 72,90 | 219,16 | 129,51 | 99,57 | 79,33 |
| F8(70,20,10)* | 235,80 | 131,10 | 104,80 | 83,40 | 252,19 | 140,21 | 112,93 | 90,36 |
| F9(55,30,15)* | 236,60 | 137,40 | 101,00 | 83,40 | 253,05 | 147,90 | 108,84 | 90,26 |
| F10(55,15,30)* | 231,60 | 133,80 | 98,60 | 77,50 | 246,65 | 143,10 | 106,36 | 83,97 |

*Valores referentes aos percentuais de óleo de mamona, soja e algodão, respectivamente

De acordo com os valores apresentados na Tabela 13, foram obtidos gráficos com as viscosidades dinâmicas para os óleos de mamona, algodão e soja e de suas misturas. Aplicou-se um modelo exponencial, obtendo-se um coeficiente de regressão bem próximo de um.

Na Figura 10 pode-se verificar a viscosidade de todas as misturas em função da temperatura; para melhor visualização dos resultados cada mistura foi colocada em gráficos separados.

Observando-se as Figuras de 11 a 20, pode-se verificar que as misturas apresentaram o mesmo comportamento e, com o aumento da temperatura, redução da viscosidade.

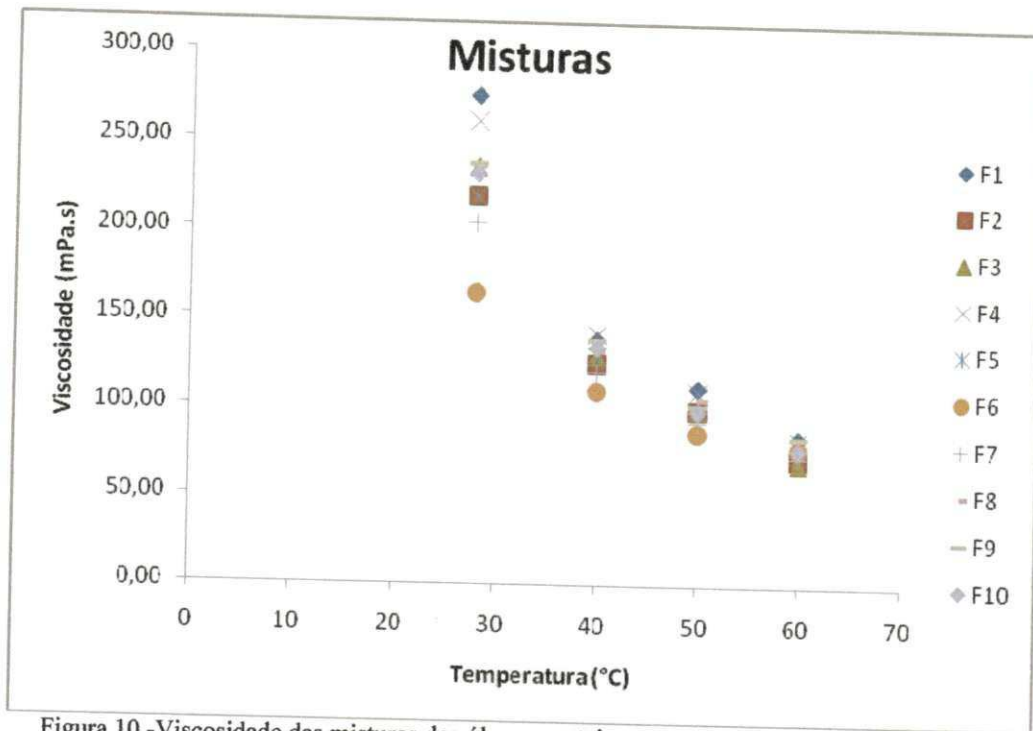


Figura 10.-Viscosidade das misturas dos óleos vegetais

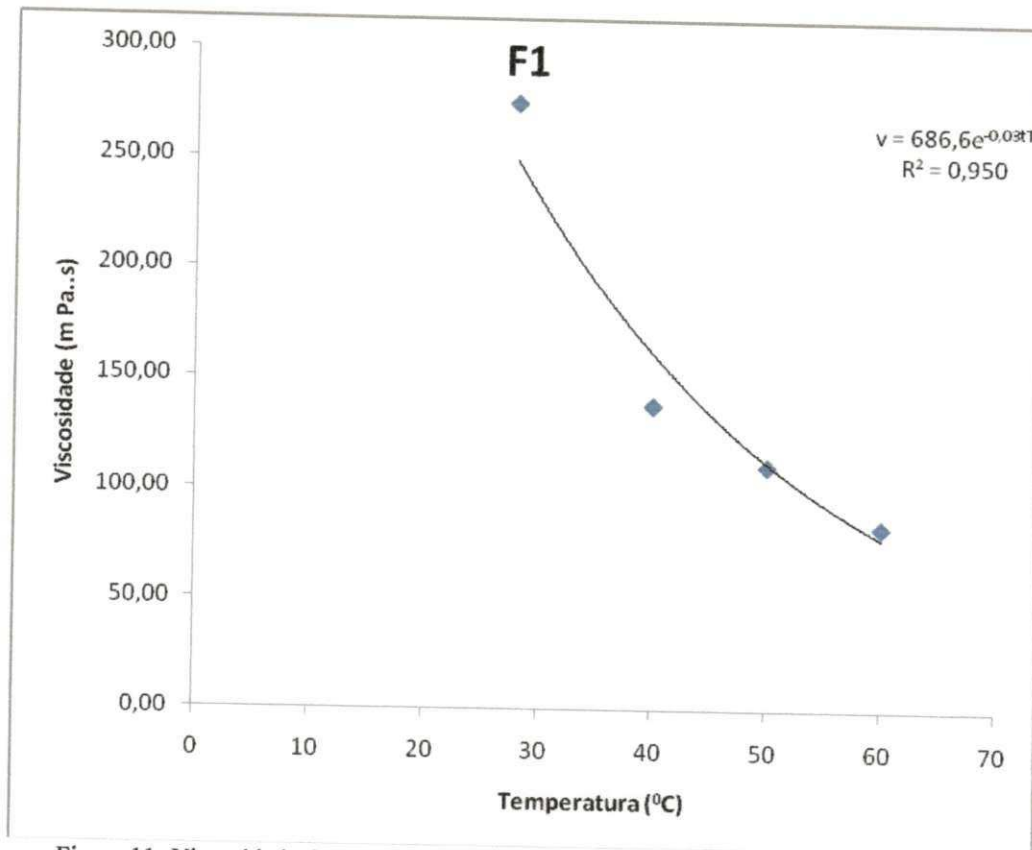


Figura 11- Viscosidade da mistura F1(80,10,10)

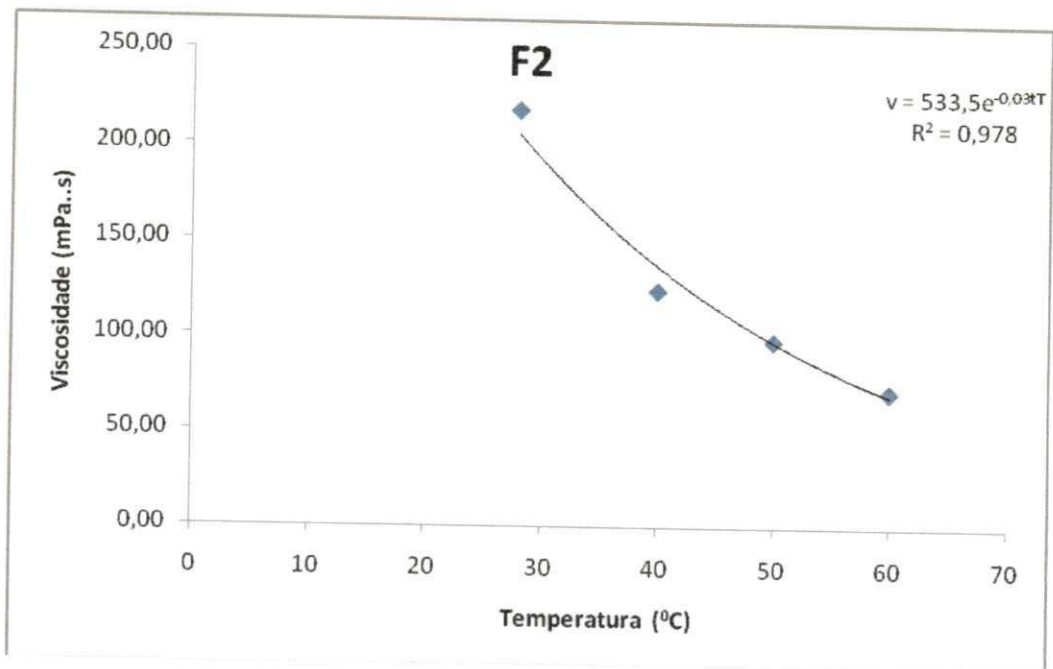


Figura 12- Viscosidade da mistura F2(50,40,10)

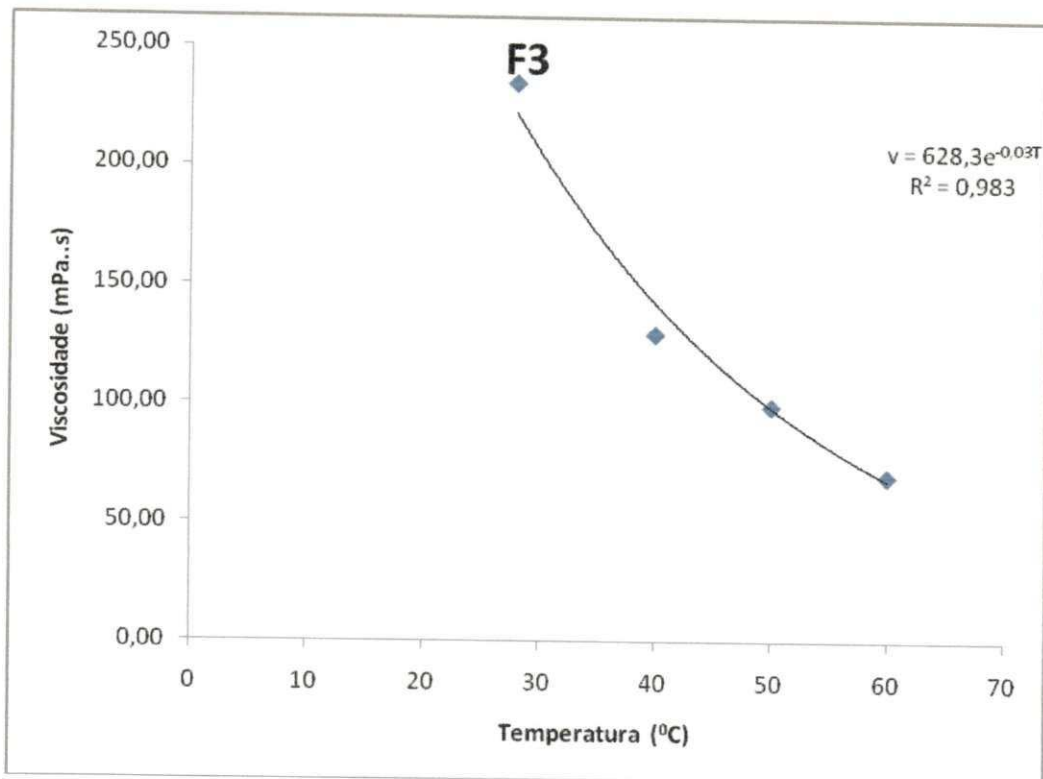


Figura 13- Viscosidade da mistura F3(50,10,40)

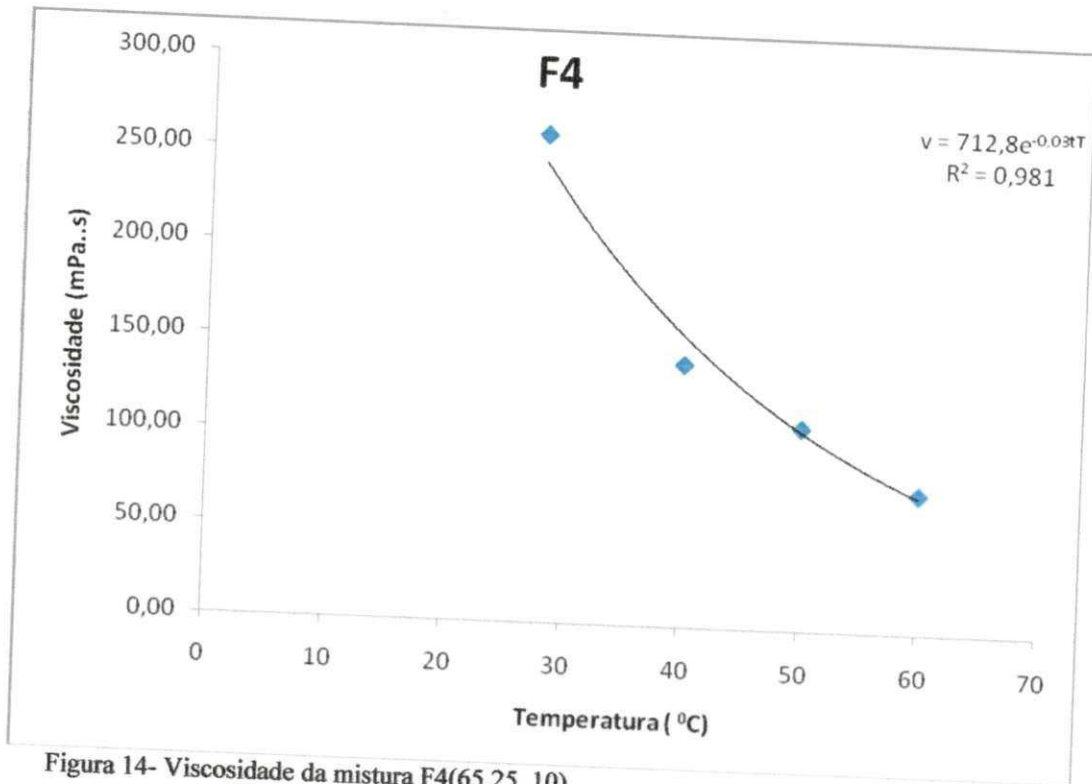


Figura 14- Viscosidade da mistura F4(65,25, 10)

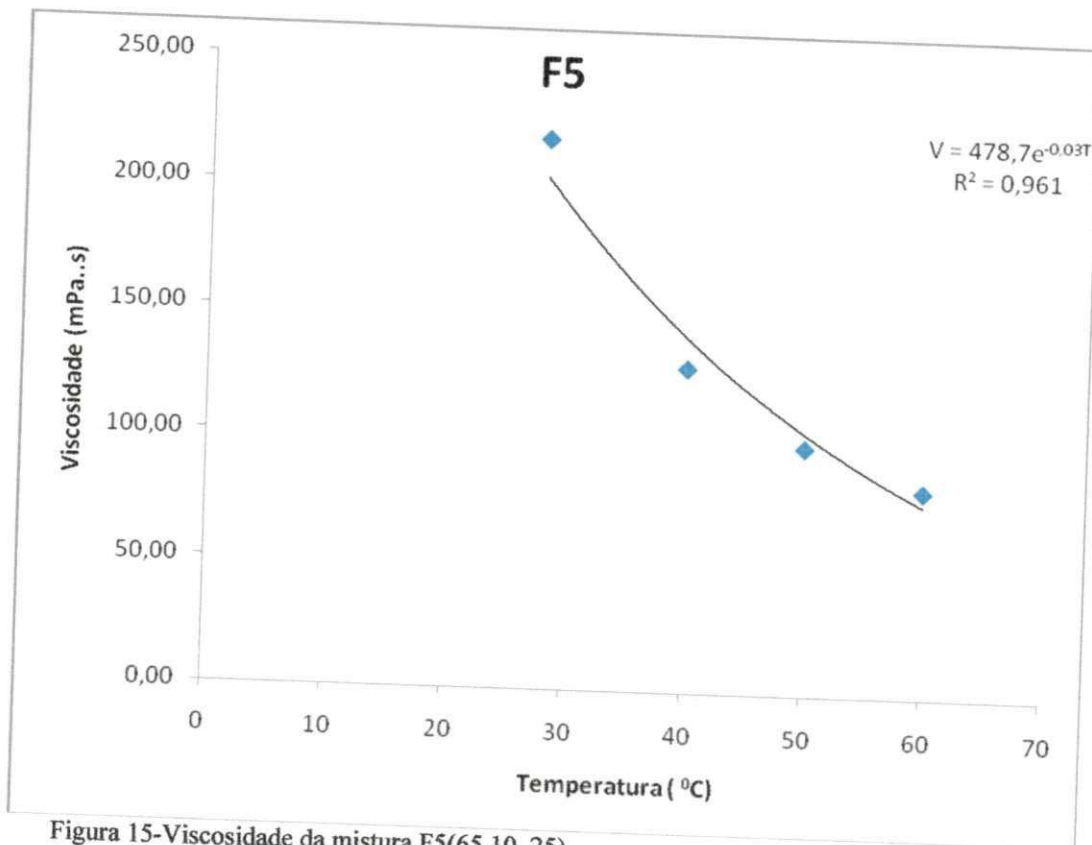


Figura 15-Viscosidade da mistura F5(65,10, 25)

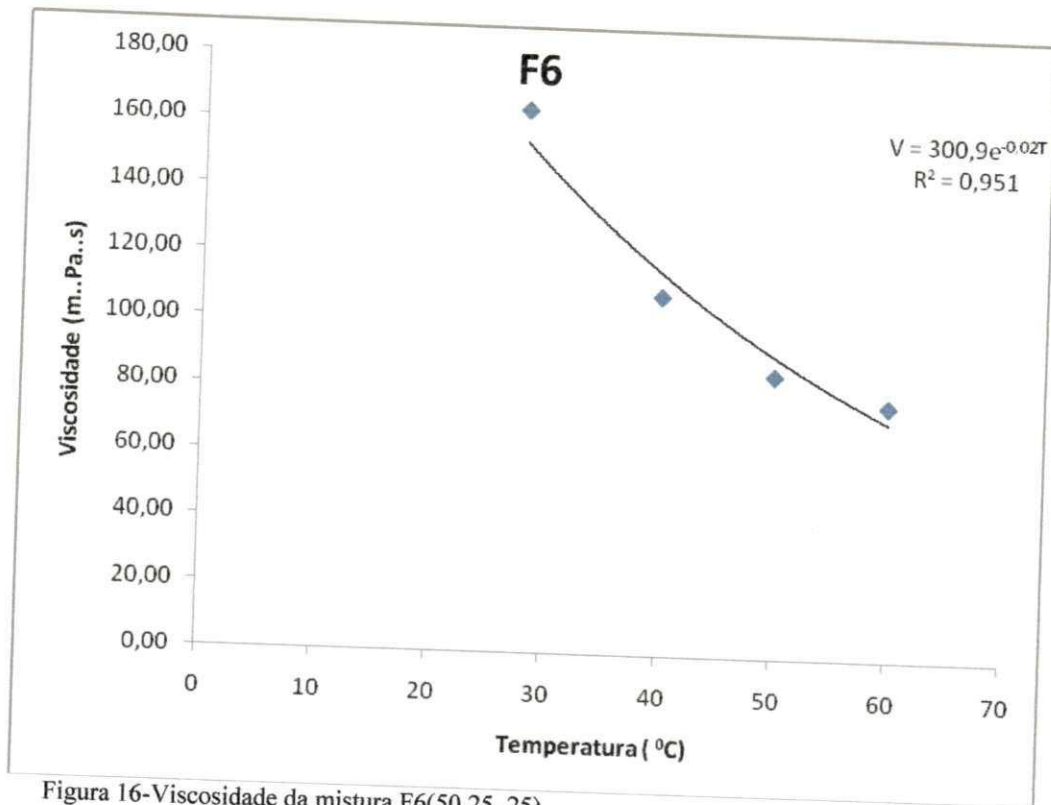


Figura 16-Viscosidade da mistura F6(50,25, 25)

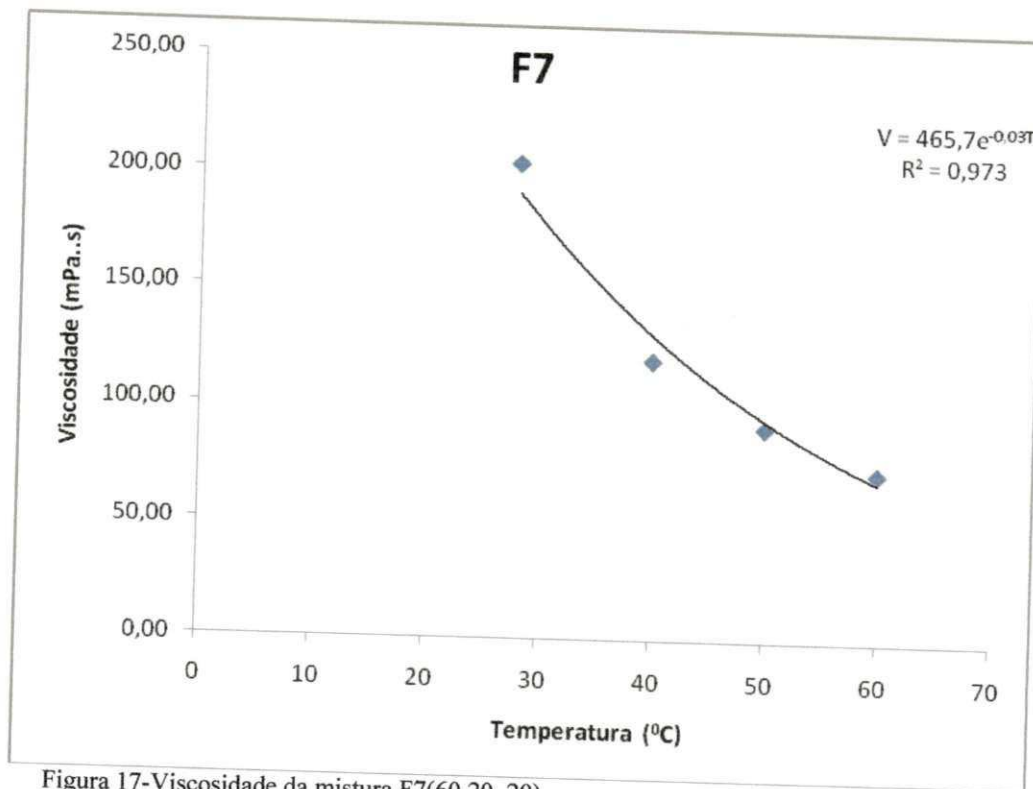


Figura 17-Viscosidade da mistura F7(60,20, 20)

UFCC - BIBLIOTECA

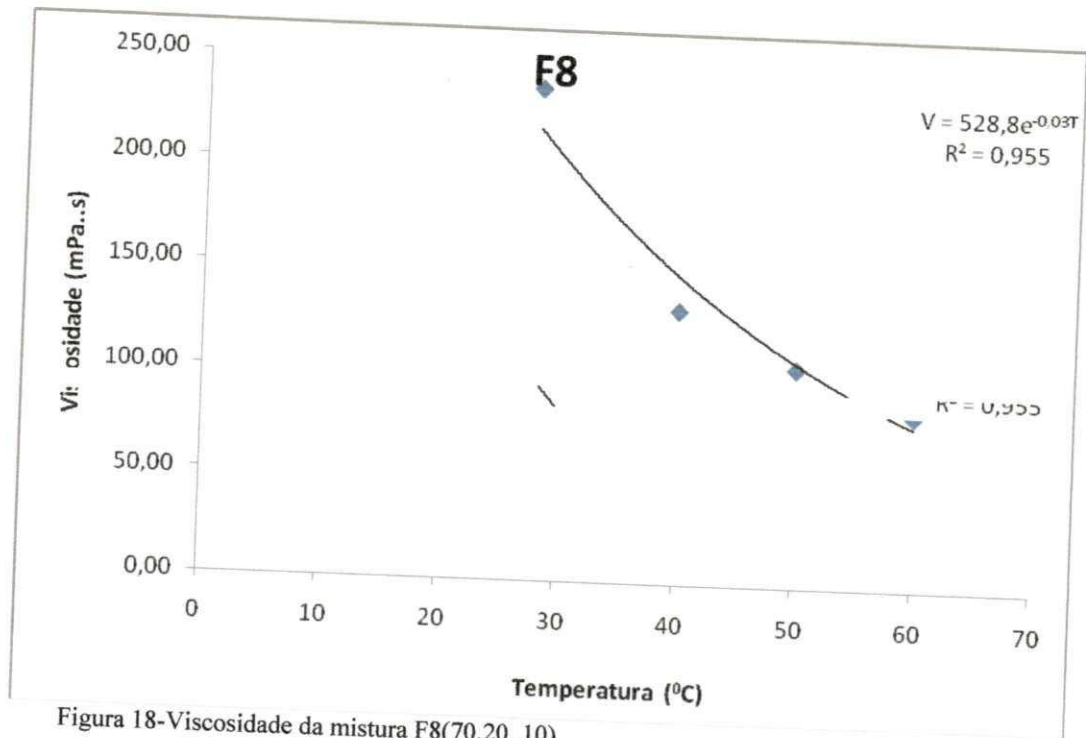


Figura 18-Viscosidade da mistura F8(70,20, 10)

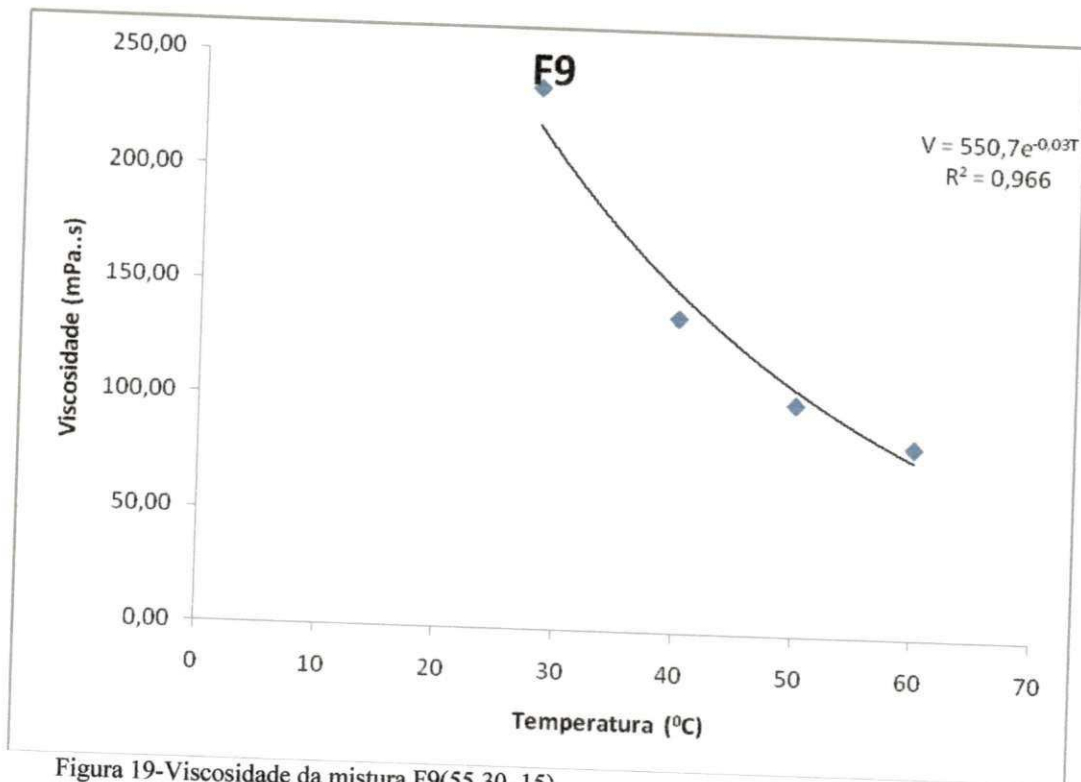


Figura 19-Viscosidade da mistura F9(55,30, 15)

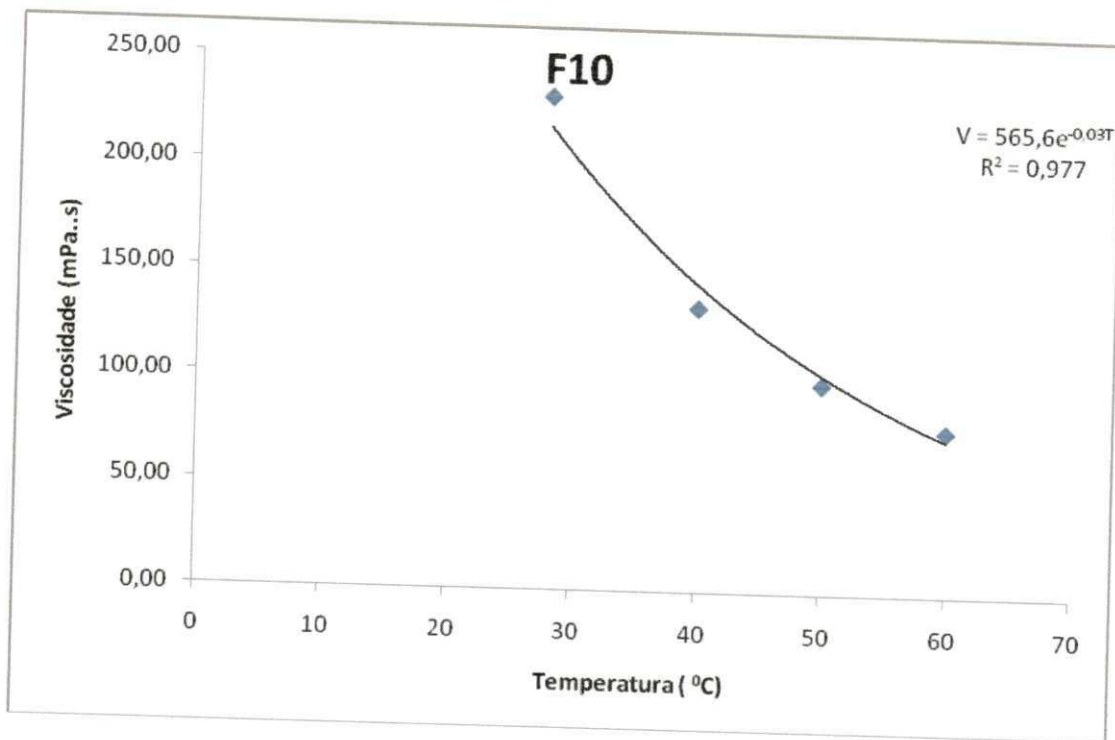


Figura 20-Viscosidade da mistura F10(55,15, 30)

4.3 Característica físico-química dos biodiesel obtidos dos óleos vegetais e de suas misturas

Na Tabela 14 se encontra o resumo da análise de variância da característica físico-química dos biodiesel dos óleos de mamona, soja e algodão e das suas misturas.

Tabela 14. Análise de variância da característica físico-química dos biodiesel e de suas misturas

| F.V. | G.L. | Quadrados Médios |
|------------|------|------------------|
| | | Acidez-bio |
| Tratamento | 12 | 7,45** |
| Erro | 26 | 0,18 |
| C.V. (%) | | 13,84 |

*Significativo a 5 % de probabilidade, ** Significativo a 1% de probabilidade, NS- não significativo. C.V. Coeficiente de variação

Observa-se que, para a característica físico-química estudada, ocorreu uma diferença significativa entre os tratamentos para as amostras do biodiesel dos óleos vegetais e de suas misturas, pois, como o índice de acidez é um parâmetro importante para avaliação da qualidade do biodiesel e também devido à utilização de uma pequena quantidade de amostras, ela foi a análise físico-química realizada para o biodiesel.

A qualidade do biodiesel pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria-prima, do processo de produção ou formados durante a estocagem do biodiesel. As estruturas moleculares dos ésteres podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica quanto na quantidade e posição de insaturações, ou mesmo devido à presença de agrupamentos na cadeia, a exemplo da hidroxila ligada à cadeia carbônica do alquiléster derivado do ácido ricinoléico proveniente da mamona (LÔBO e FERREIRA, 2009).

Tabela 15- Valores médios da característica físico-química do biodiesel dos óleos e de suas misturas

| Biodiesel | Médias |
|----------------|-------------------------|
| | acidez- bio(mgKOH/g) |
| Soja(100) | 0.5611e |
| Algodão(100) | 1.1923e |
| Mamona(100) | 6.5228a |
| F1(80,10,10)* | 4.7694b |
| F2(50,40,10)* | 3.1562c |
| F3(50,10,40)* | 1.7534de |
| F4(65,25,10)* | 1.6132de |
| F5(65,10,25)* | 3.5069bc |
| F6(50,25,25)* | 3.2965c |
| F7(60,20,20)* | 3.5770bc |
| F8(70,20,10)* | 3.2965c |
| F9(55,30,15)* | 3.9277bc |
| F10(55,15,30)* | 2.8756cd |

Médias seguidas da mesmas letras na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade
*Valores referentes aos percentuais de óleo de mamona, soja e algodão, respectivamente

Índice de acidez

Os dados das médias obtidas para os índices de acidez dos biodiesel do óleo de mamona, soja e algodão e de suas misturas, se encontram fora dos padrões das normas européias que estabelece uma valor de máximo de 0,50 mgKOH/g. Com relação às formulações tem-se na Tabela 15, que os óleos de soja e algodão são estatisticamente iguais aos das formulações F3 e F4, e que as formulações F5 a F10 e F1, F2, não diferem estatisticamente entre si.

Densidade

Para as densidades obtidas em diferentes temperaturas para os biodiesel de soja, algodão e mamona e de suas formulações observa-se, na Tabela 16, que ocorreu uma diminuição da densidade com o aumento da temperatura.

O biodiesel de soja apresenta densidade dentro da legislação vigente para biodiesel E-DIN 51606, com valores de 0,875-0,900g/cm³. O biodiesel de algodão encontra-se um pouco abaixo com 0,873g/cm³; já o de mamona está um pouco acima com 0,912g/cm³.

Entretanto, para os biodiesel das formulações obtiveram-se resultados de densidades bem parecidos comparados com os obtidos por MACHADO et al, 2006, ao realizarem misturas binárias de óleos vegetais (mamona, soja , canola).

Tabela 16. Densidades dos biodiesel e das formulações

| BODIESEL | DENSIDADES (g/cm ³) | | | |
|----------------|---------------------------------|-------|-------|-------|
| | 28°C | 40°C | 50°C | 60°C |
| Soja(100) | 0,875 | 0,868 | 0,867 | 0,863 |
| Algodão(100) | 0,873 | 0,868 | 0,864 | 0,860 |
| Mamona(100) | 0,921 | 0,868 | 0,911 | 0,909 |
| F1(80,10,10)* | 0,929 | 0,947 | 0,913 | 0,911 |
| F2(50,40,10)* | 0,891 | 0,885 | 0,882 | 0,877 |
| F3(50,10,40)* | 0,888 | 0,885 | 0,880 | 0,875 |
| F4(65,25,10)* | 0,895 | 0,891 | 0,886 | 0,883 |
| F5(65,10,25)* | 0,895 | 0,888 | 0,884 | 0,884 |
| F6(50,25,25)* | 0,891 | 0,890 | 0,881 | 0,877 |
| F7(60,20,20)* | 0,895 | 0,888 | 0,887 | 0,882 |
| F8(70,20,10)* | 0,884 | 0,880 | 0,878 | 0,873 |
| F9(55,30,15)* | 0,914 | 0,910 | 0,909 | 0,905 |
| F10(55,15,30)* | 0,907 | 0,906 | 0,901 | 0,897 |

*Valores referentes aos percentuais de óleo de mamona, soja e algodão, respectivamente

Índice de refração

O índice de refração obtido por (SILVA et. al, 2007) para o biodiesel de soja foi de 1,476, o qual está acima, portanto, do valor obtido neste trabalho; já o biodiesel de mamona está dentro da legislação vigente estabelecida pela (A.O.C.S., 2005) de 1,473-1,477; para o biodiesel de algodão o valor obtido foi de 1,451, isto é maior do que o obtido por (LIMA et. al, 2007); entretanto, para o biodiesel das misturas o índice de refração é praticamente o mesmo.

Tabela 17. Valores obtidos para índice de refração dos biodiesel dos óleos vegetais e de suas misturas

ÍNDICE DE REFRAÇÃO T= 28 °c

| | |
|----------------|-------|
| Soja(100) | 1,451 |
| Algodão(100) | 1,451 |
| Mamona(100) | 1,449 |
| F1(80,10,10)* | 1,452 |
| F2(50,40,10)* | 1,451 |
| F3(50,10,40)* | 1,451 |
| F4(65,25,10)* | 1,451 |
| F5(65,10,25)* | 1,452 |
| F6(50,25,25)* | 1,452 |
| F7(60,20,20)* | 1,452 |
| F8(70,20,10)* | 1,452 |
| F9(55,30,15)* | 1,452 |
| F10(55,15,30)* | 1,452 |

*Valores referentes aos percentuais de óleo de mamona, soja e algodão, respectivamente

Viscosidade

Na Tabela 18, estão os resultados obtidos para as viscosidades dos biodiesel dos óleos vegetais e das suas formulações. Pode-se observar, na tabela abaixo, que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura.

Tabela 18. Viscosidades dos biodiesel dos óleos vegetais e de suas formulações

| Biodiesel | VISCOSIDADE(m.Pa.s) | | | | VISCOSIDADE(mm ² /s) | | | |
|---------------|---------------------|-------|-------|------|---------------------------------|-------|-------|-------|
| | 28°C | 40°C | 50°C | 60°C | 28°C | 40°C | 50°C | 60°C |
| soja | 5 | 3,22 | 2,51 | 2,14 | 5,71 | 3,71 | 2,90 | 2,48 |
| algodão | 5 | 3,41 | 2,99 | 2,14 | 5,73 | 3,93 | 3,46 | 2,49 |
| mamona | 74,60 | 7,86 | 6,83 | 5,50 | 81,00 | 9,05 | 7,49 | 6,04 |
| F1(80,10,10)* | 21,69 | 16,04 | 12,35 | 9,80 | 23,35 | 16,94 | 13,53 | 10,75 |
| F2(50,40,10) | 3,49 | 2,52 | 2,67 | 2,21 | 3,92 | 2,85 | 3,03 | 2,52 |
| F3(50,10,40) | 3,50 | 2,52 | 2,25 | 2,17 | 3,94 | 2,85 | 2,56 | 2,47 |
| F4(65,25,10) | 4,22 | 2,88 | 2,57 | 2,53 | 4,72 | 3,23 | 2,90 | 2,86 |
| F5(65,10,25) | 4,27 | 2,89 | 2,62 | 2,20 | 4,77 | 3,26 | 2,96 | 2,49 |
| F6(50,25,25) | 3,77 | 2,33 | 2,30 | 1,93 | 4,23 | 2,62 | 2,61 | 2,20 |
| F7(60,20,20) | 4,82 | 2,75 | 2,43 | 2,15 | 5,39 | 3,10 | 2,74 | 2,44 |
| F8(70,20,10) | 7,69 | 3,18 | 2,02 | 1,79 | 8,70 | 3,61 | 2,30 | 2,05 |
| F9(55,30,15) | 18,35 | 12,15 | 6,40 | 5,07 | 20,19 | 13,44 | 7,04 | 5,60 |
| F10(55,15,30) | 12,88 | 6,90 | 7,11 | 5,18 | 14,21 | 7,61 | 7,89 | 5,78 |

*Valores referentes aos percentuais de óleo de mamona, soja e algodão, respectivamente

Conforme se observa na Tabela 18, o biodiesel de mamona puro em temperatura de 28°C, não atende às especificações europeias; verifica-se, também, a partir da Tabela 13, que as misturas formuladas e sintetizadas cumprem os limites para a viscosidade, a partir da presença de pelo menos 40% em volume dos outros óleos (soja, algodão) na mistura, constatando-se que houve redução de viscosidade das formulações encontradas na Tabela 13, a partir da reação de transesterificação, em que a maioria das formulações da Tabela 16, sintetizadas obtiveram resultados satisfatórios em relação à legislação E.U.A para Biodiesel (KNOTHE et al., 2006), a qual varia de (1,9-6,0)mm²/s. Os resultados de viscosidade obtidos neste trabalho se encontram menores do que os dados obtidos por MACHADO et al, 2006, para misturas binárias (mamona e soja, mamona e canola, mamona e algodão), em diferentes %v/v. Nas Figuras 21 a 31, pode-se observar o comportamento das viscosidades com o aumento da temperatura. Na Figura 21 pode-se

verificar todas as misturas dos biodiesel; para melhor visualização dos resultados cada biodiesel das misturas foi colocado em gráficos separados.

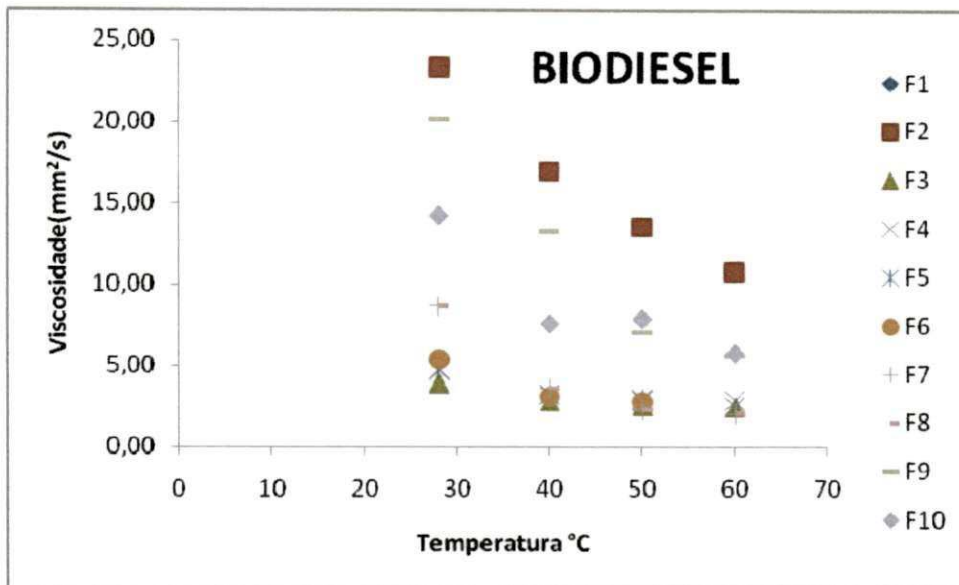


Figura 21- Viscosidade dos biodiesel das misturas dos óleos vegetais (mamona,soja,algodão)

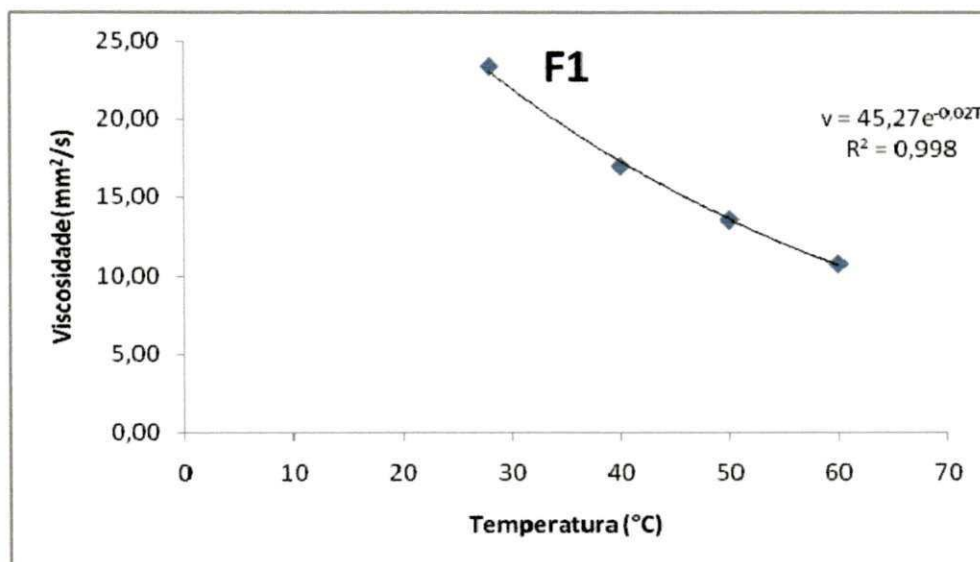


Figura 22-Viscosidade dos biodiesel da mistura F1(80,10,10)

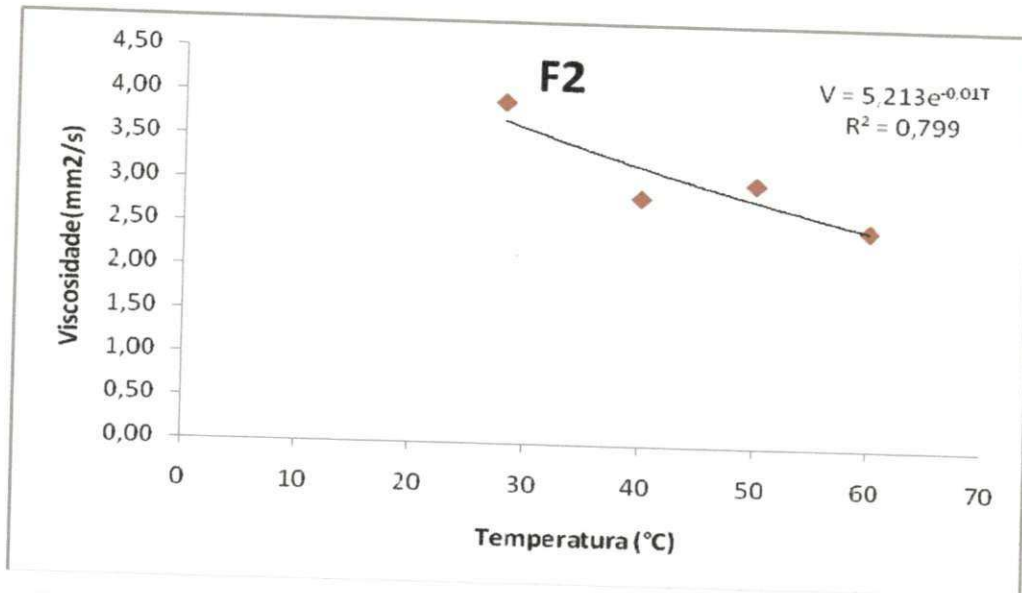


Figura 23- Viscosidade da mistura F2(50,40,10)

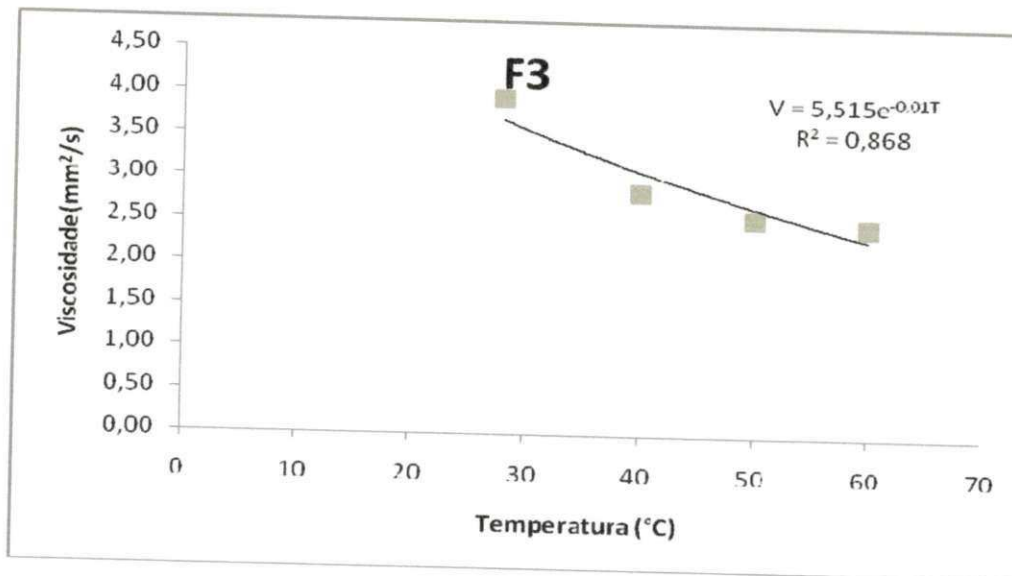


Figura 24- Viscosidade da mistura F3(50,10,40)

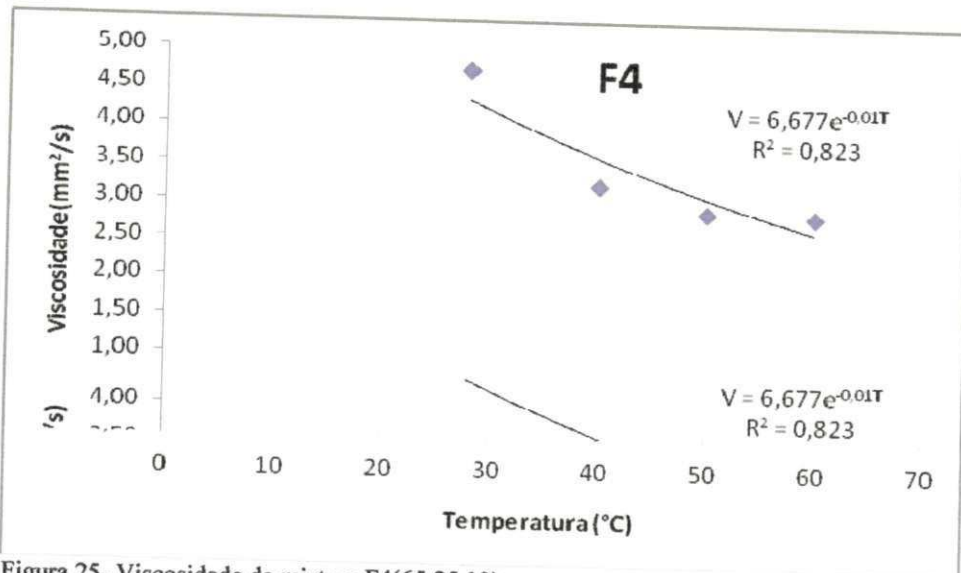


Figura 25- Viscosidade da mistura F4(65,25,10)

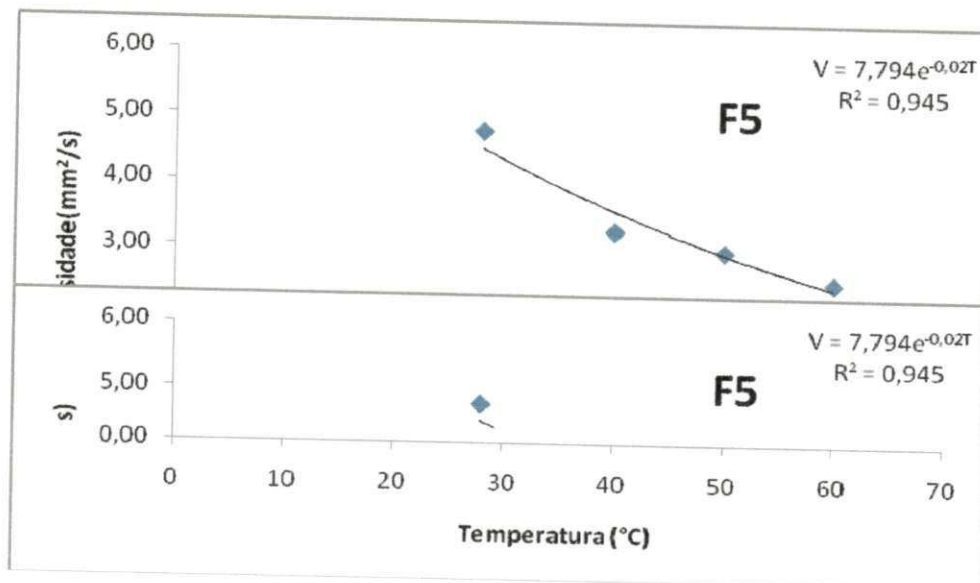


Figura 26-Viscosidade da mistura F5(65,10,25)

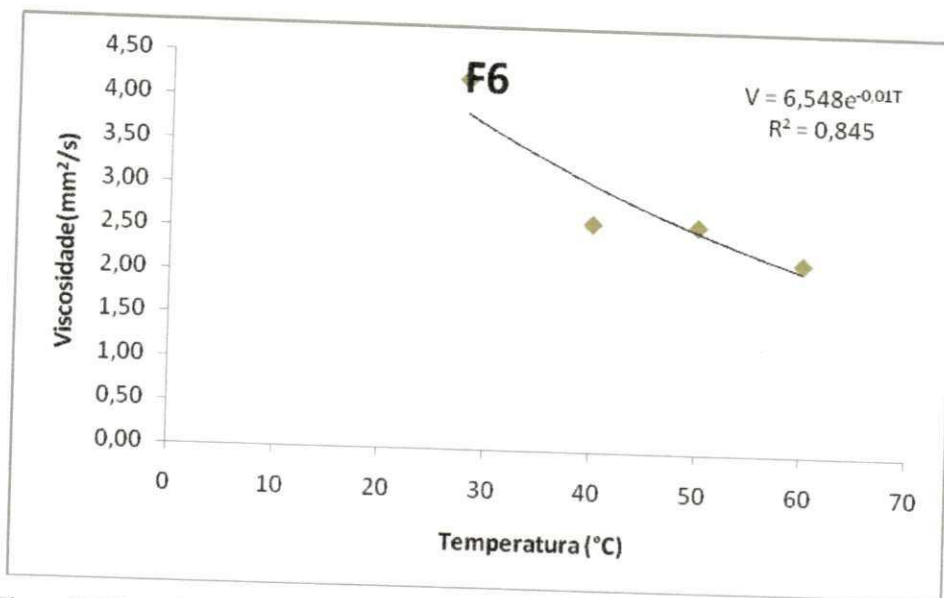


Figura 27-Viscosidade da mistura F6(50,25,25)

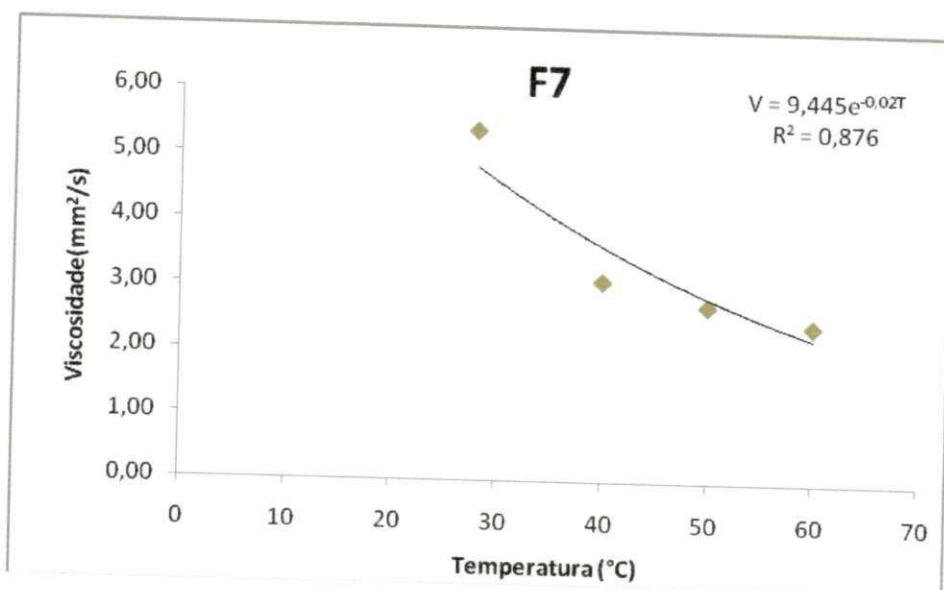


Figura 28-Viscosidade da mistura F7(60,20,20)

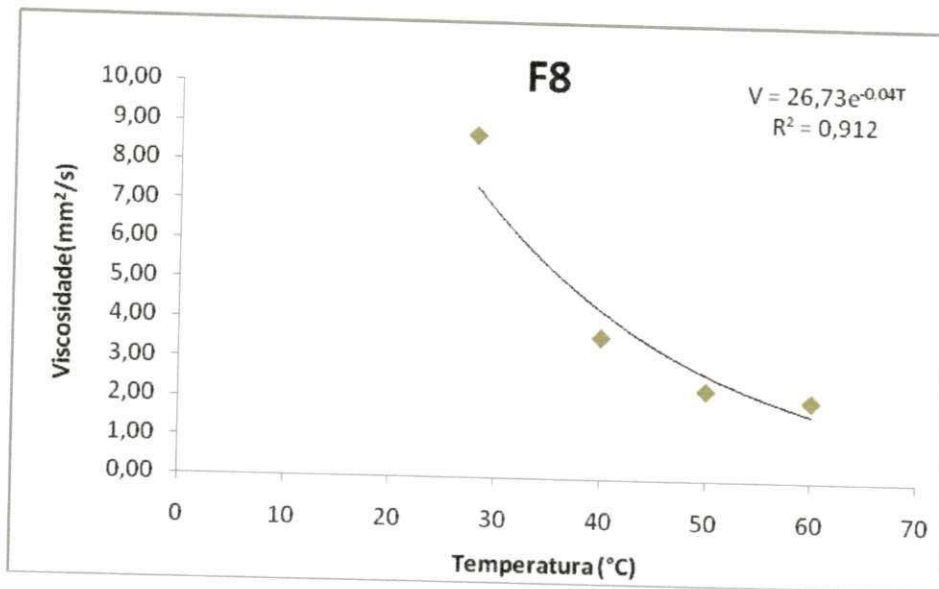


Figura 29-Viscosidade da mistura F8(70,20,10)

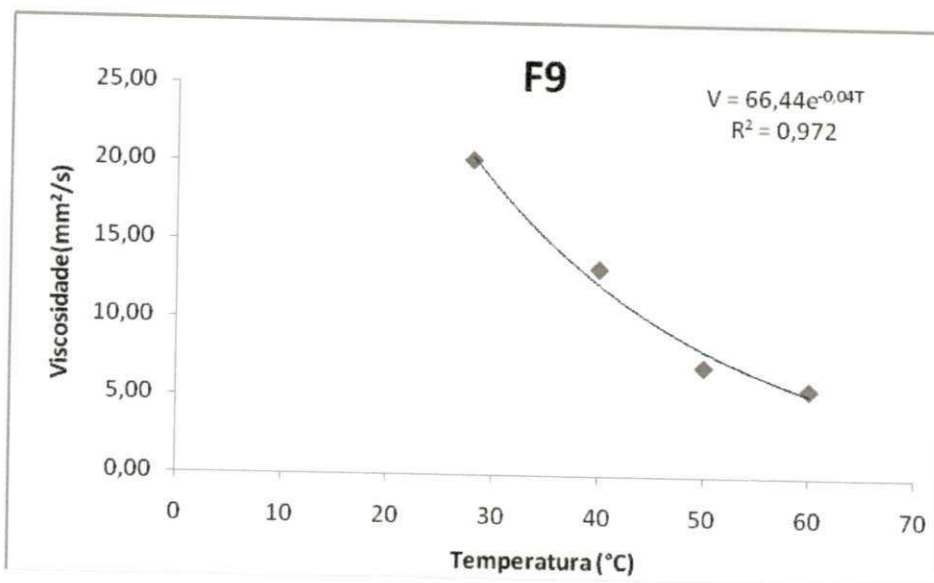


Figura 30- Viscosidade da mistura F9(55,30,15)

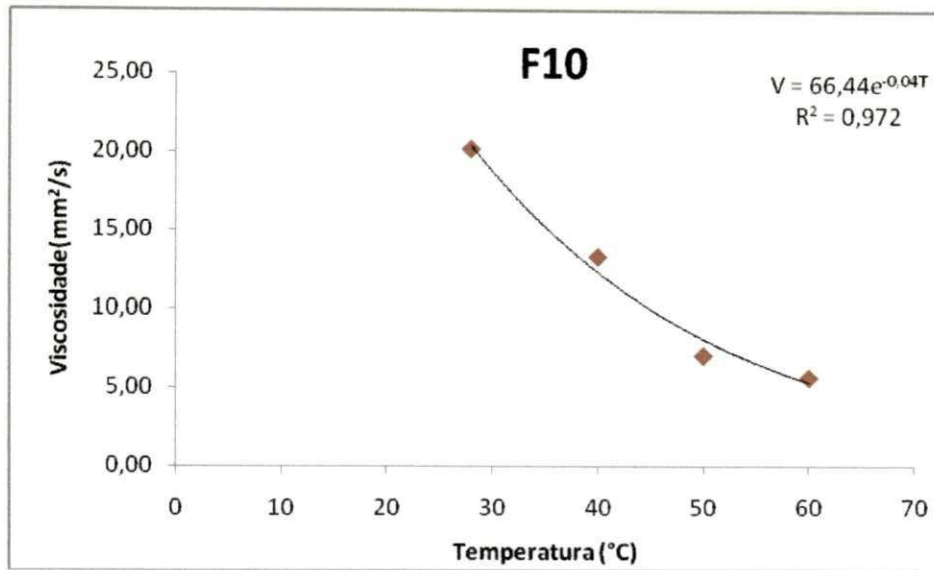


Figura 31- Viscosidade da mistura F10(55,15,30)

Observando-se as Figuras 21 a 31, verificar-se que todos os biodiesel das misturas apresentaram o mesmo comportamento reológico, ou seja, de fluido newtoniano, em que com o aumento da temperatura a uma redução da viscosidade e também que o biodiesel proveniente das misturas f3, f5, f6 foi o que teve as características físicas e físico-químicas mais adequadas para o uso como combustível alternativo.

Planejamento Experimental

Visando à avaliação da influência de uma variável sobre o biodiesel, foi realizado um planejamento experimental de superfície de resposta com treze tratamentos e três repetições no programa Statistic versão 5.0, no qual as variáveis independentes foram os óleos de mamona, soja e algodão, e as variáveis dependentes foram as características físico-químicas (índice de acidez, de saponificação, iodo, peróxido, teor de umidade, densidade, refração e viscosidade).

A combinação de todos esses fatores deu origem a 10 experimentos com diferentes concentrações para cada óleo vegetal. As análises foram realizadas em triplicata para cada caracterização físico-química, com o que foram geradas várias superfícies de resposta, cada uma delas com sua determinação físico-química.

As Figuras 32 e 33 apresentam o índice de iodo em função da quantidade de óleo de soja e da quantidade de óleo de mamona, verificando-se que, para o índice de iodo, quanto maior a concentração de mamona e soja maior também o índice de iodo; a concentração de algodão não altera este índice nas formulações.

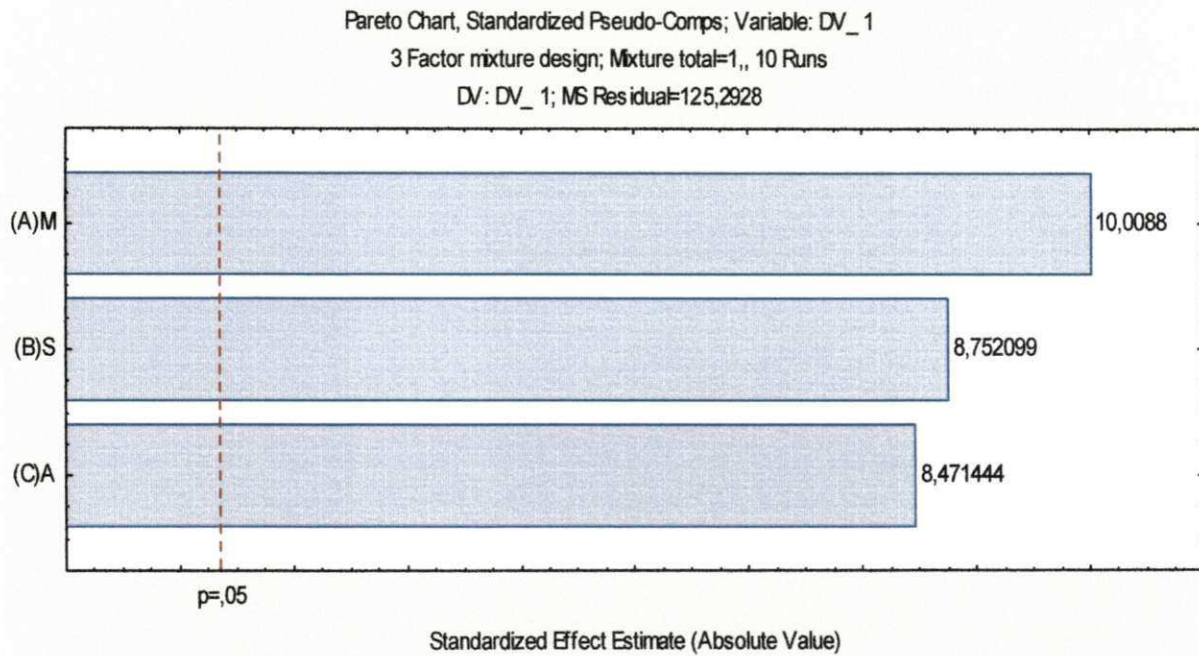


Figura 32 – Gráfico de Pareto para índice de iodo das misturas dos óleos mamona, soja e algodão

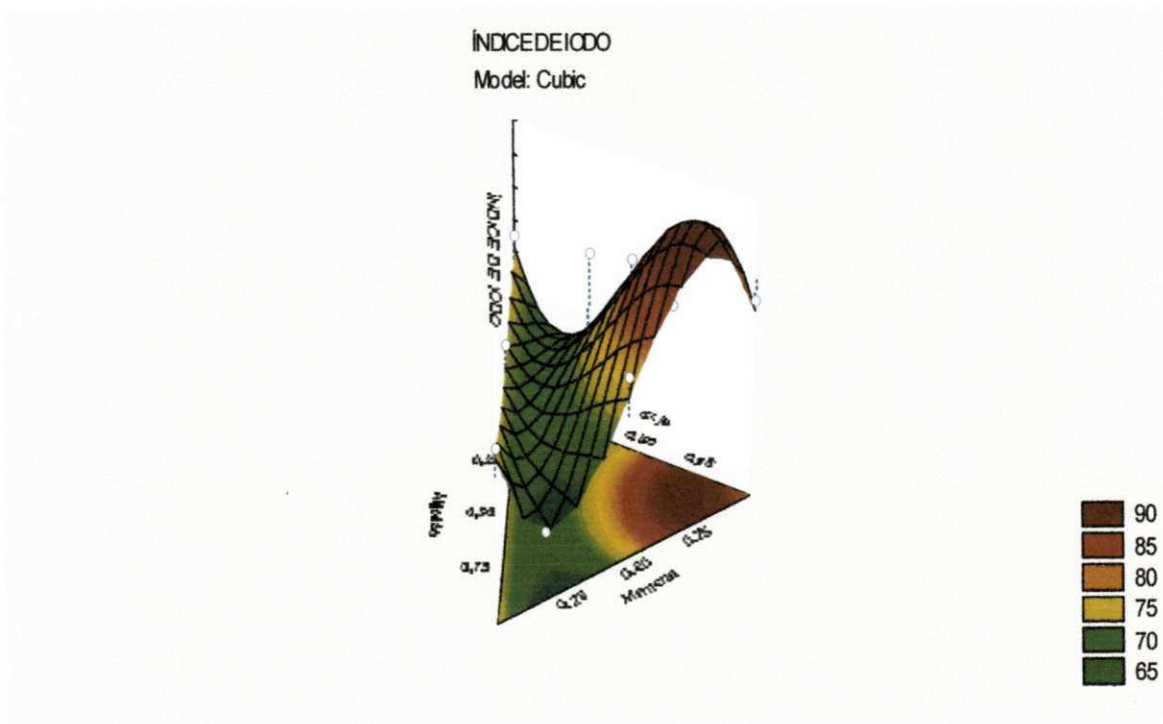


Figura 33 - Superfície de resposta para índice de iodo das misturas dos óleos mamona, soja e algodão

As Figuras 34 e 35 apresentam o índice de peróxido em função da quantidade de óleo de algodão e da quantidade de óleo de mamona, o que motiva observar que as misturas que possuem maiores concentrações de mamona e algodão possuem também o maior índice de peróxido.

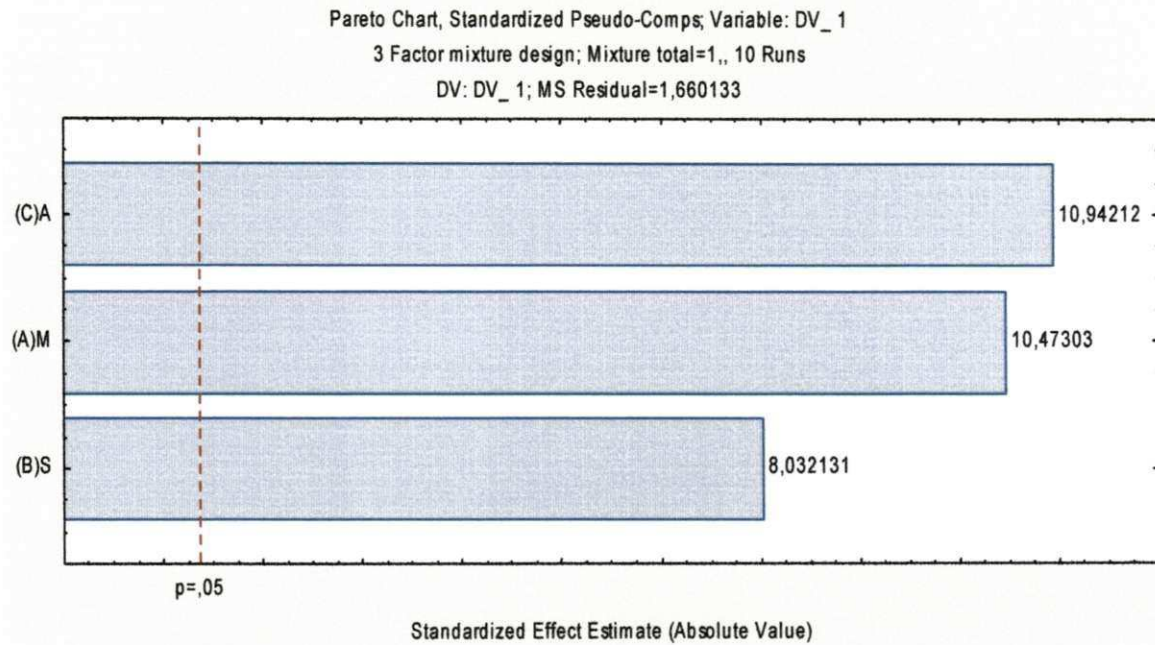


Figura 34 – Gráfico de Pareto para índice de peróxido das misturas dos óleos mamona, soja e algodão

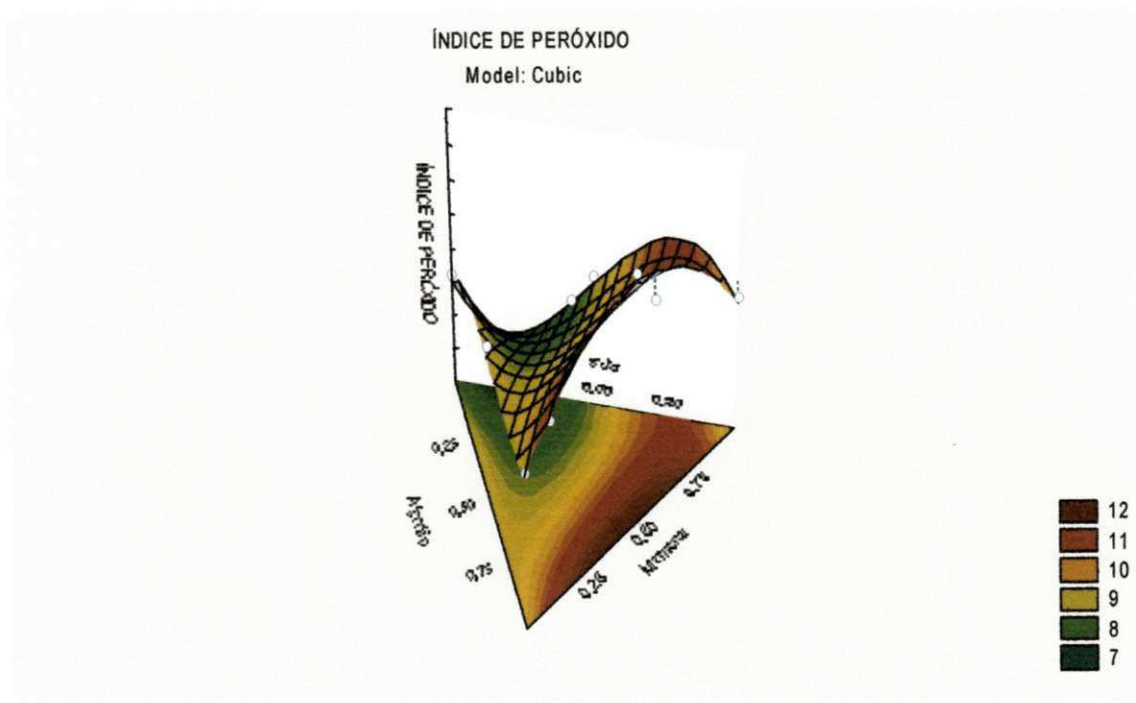


Figura 35-Superfície de resposta para índice de peróxido das misturas dos óleos mamona, soja e algodão

As Figuras 36 e 37 apresentam o índice de refração em função da quantidade de óleo de algodão e da quantidade de óleo de mamona.

Observa-se, nas Figuras 36 e 37, que o índice de refração é maior nas amostras que possuem maiores concentrações de soja e algodão.

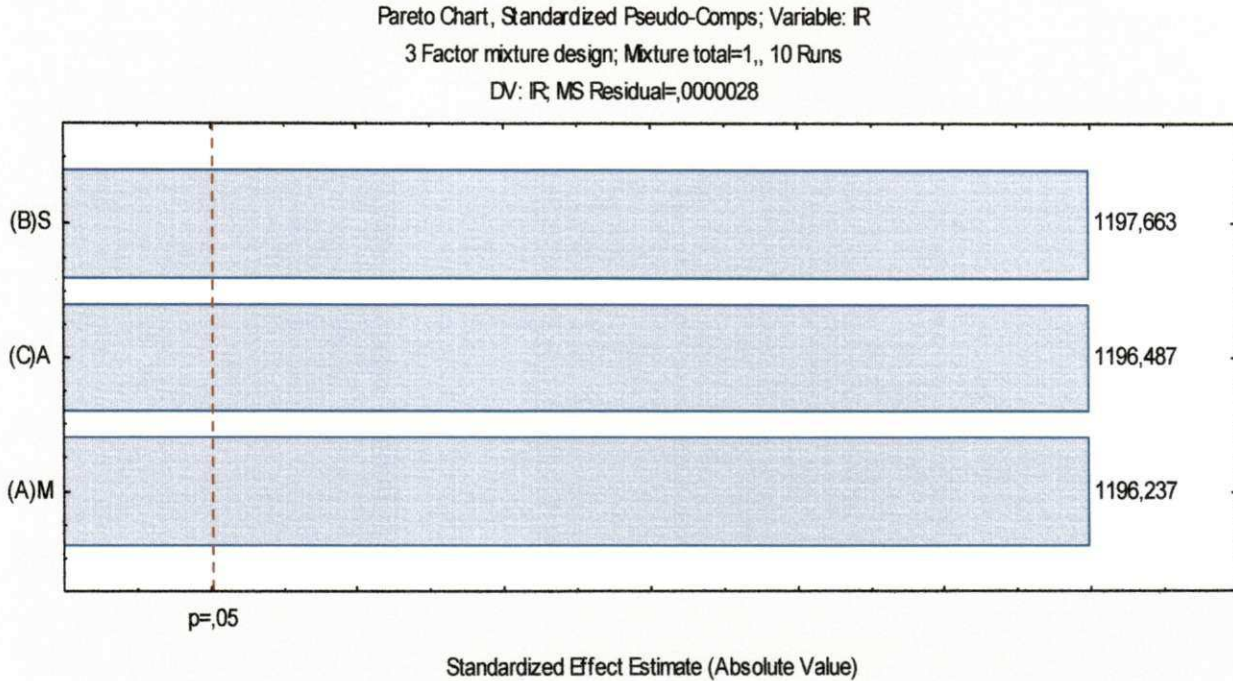


Figura 36 – Gráfico de Pareto para índice de refração das misturas dos óleos mamona, soja e algodão

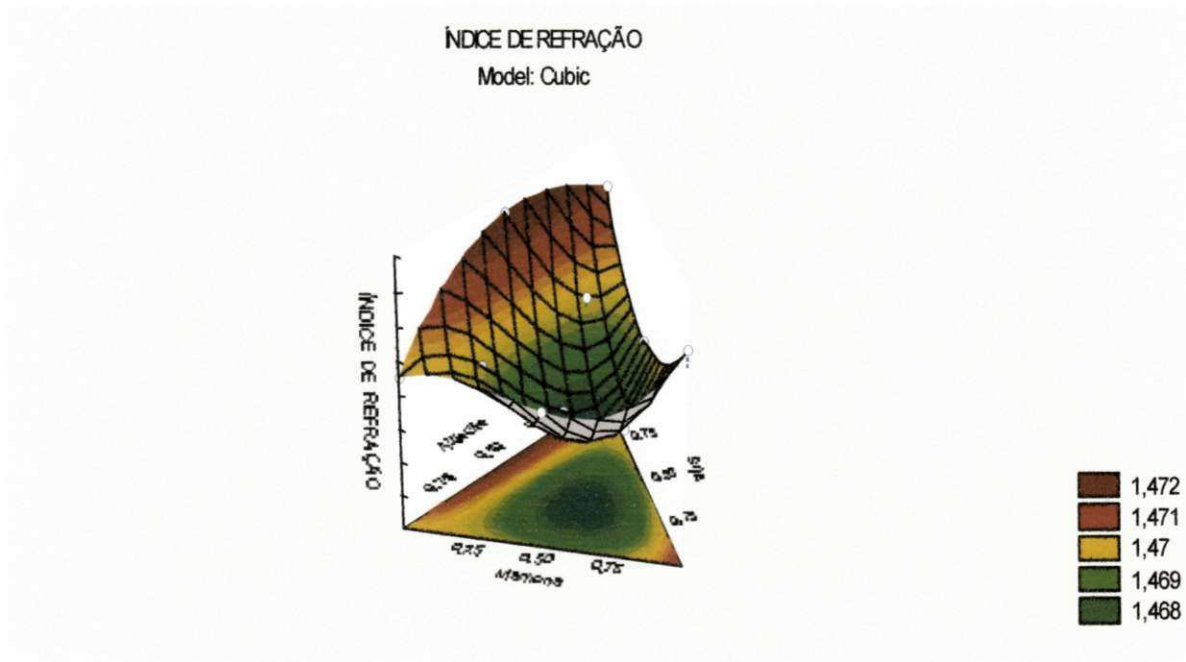


Figura 37-Superfície de resposta para índice de refração das misturas dos óleos mamona, soja e algodão

As Figuras 38 e 39 apresentam o índice de saponificação em função da quantidade de óleo de algodão e de óleo de mamona; para o índice de saponificação, observar-se que os maiores índices são os que possuem também maiores teores de óleo de algodão e soja.

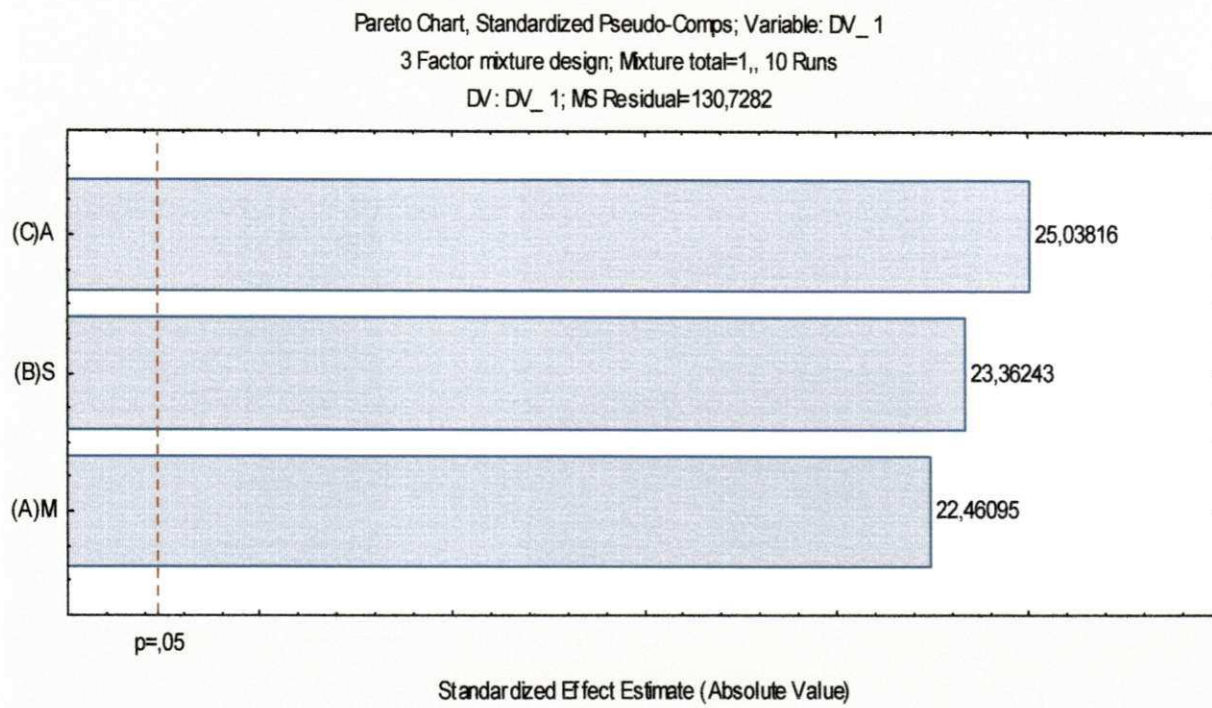


Figura 38 – Gráfico de Pareto para índice de saponificação das misturas dos óleos mamona, soja e algodão

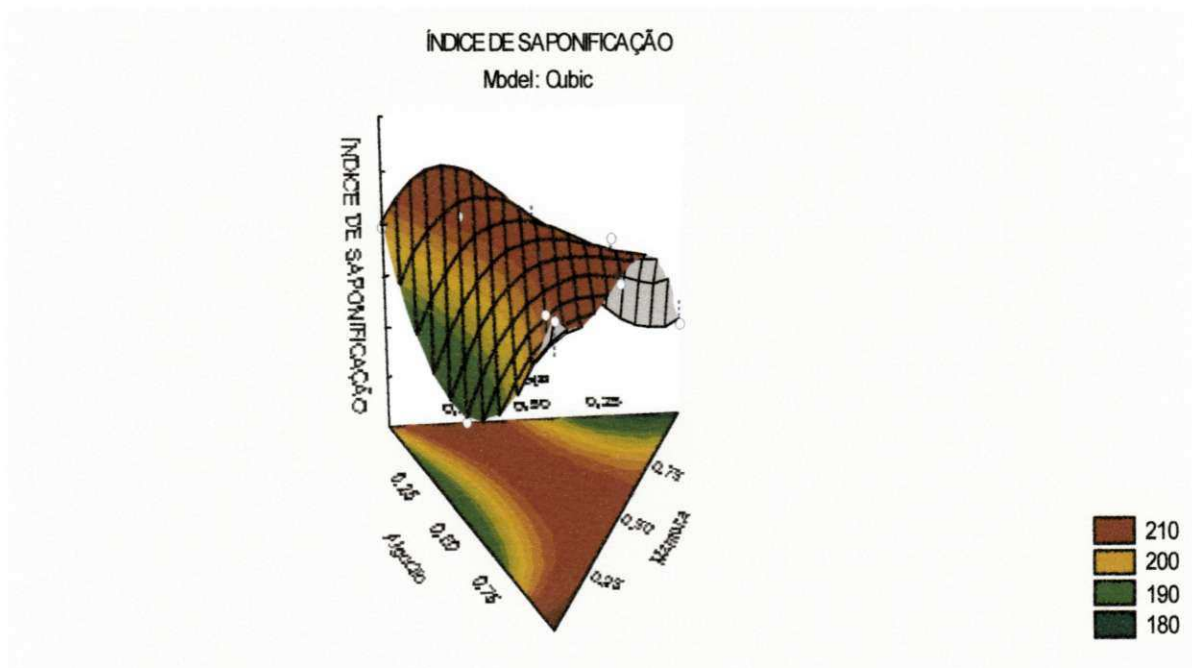


Figura 39-Superfície de resposta para índice de saponificação das misturas dos óleos mamona, soja e algodão

Para o índice de acidez dos óleos vegetais nota-se que o maior índice é quando existem maiores concentrações dos óleos de mamona e algodão.

De acordo com as Figuras 40 e 41 o índice de peróxido está em função da quantidade de óleo de soja e da quantidade de óleo de algodão.

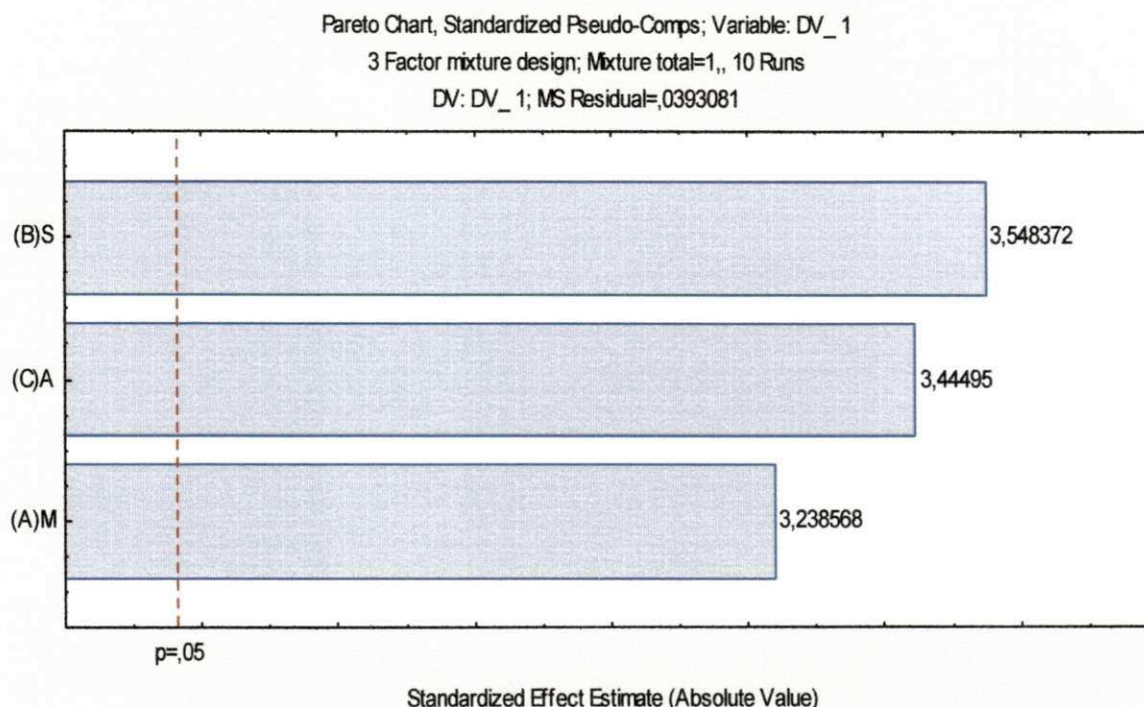


Figura 40 – Gráfico de Pareto para índice de acidez das misturas dos óleos mamona, soja e algodão



Figura 41-Superfície de resposta para índice de acidez das misturas dos óleos mamona, soja e algodão

As Figura 42 e 43 apresentam o índice de acidez dos biodiesel em função da quantidade de óleo de mamona e da quantidade de óleo de soja.

Percebe-se que quanto maior a adição dos óleos de mamona e soja maior também é o valor do índice de acidez.

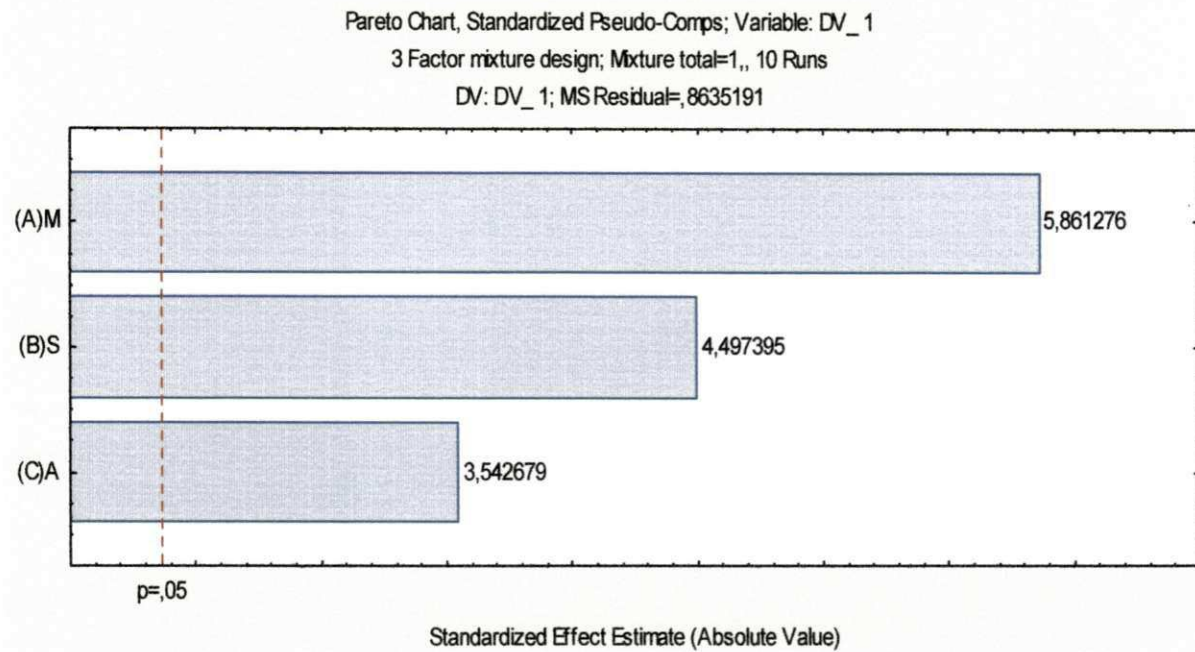


Figura 42 – Gráfico de Pareto para índice de acidez dos biodiesel dos óleos mamona, soja e algodão

ÍNDICE DE ACIDEZ BODIESEL

Model: Cubic

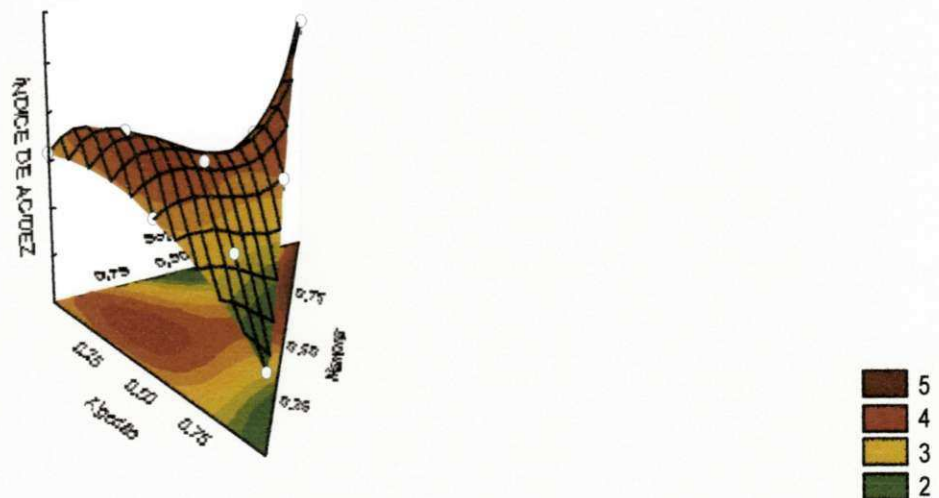


Figura43- Superfície de resposta para índice de acidez dos biodiesel das misturas dos óleos vegetais

A viscosidade das misturas aumenta com o aumento das concentrações dos óleos de mamona e soja. Como se observa nas Figuras 44, 45 e 46, a viscosidade está em função da quantidade de óleo de mamona e da quantidade de óleo de soja, porém com o aumento da temperatura a uma redução nos valores das suas viscosidades .

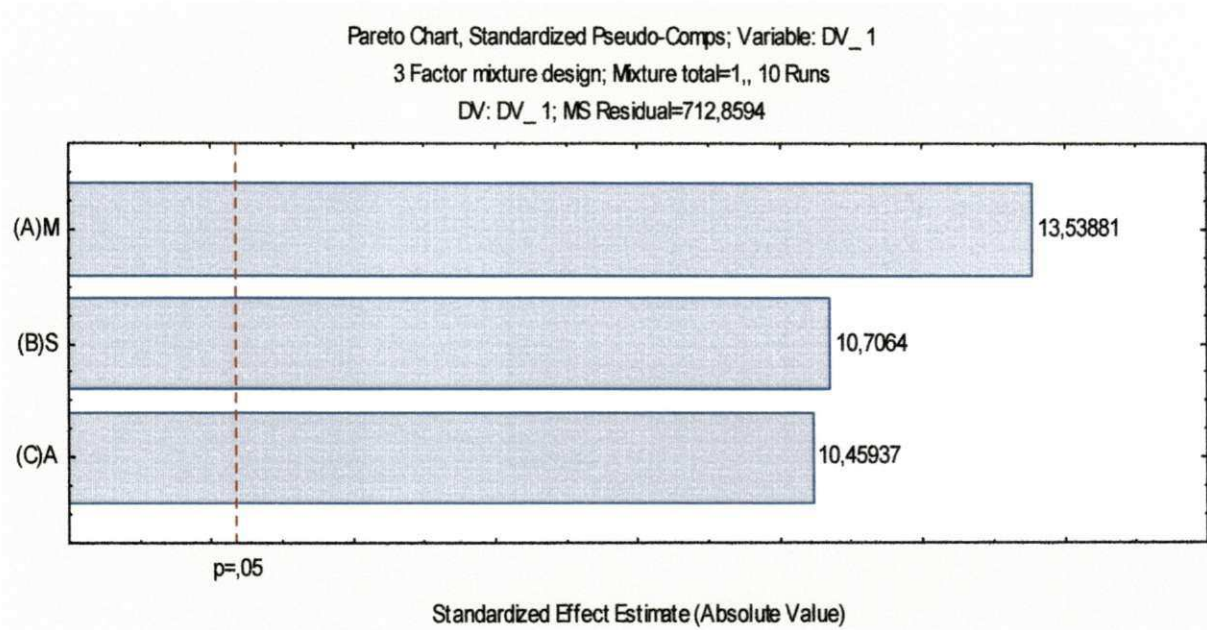


Figura 44 – Gráfico de Pareto para a viscosidade das misturas dos óleos mamona, soja e algodão

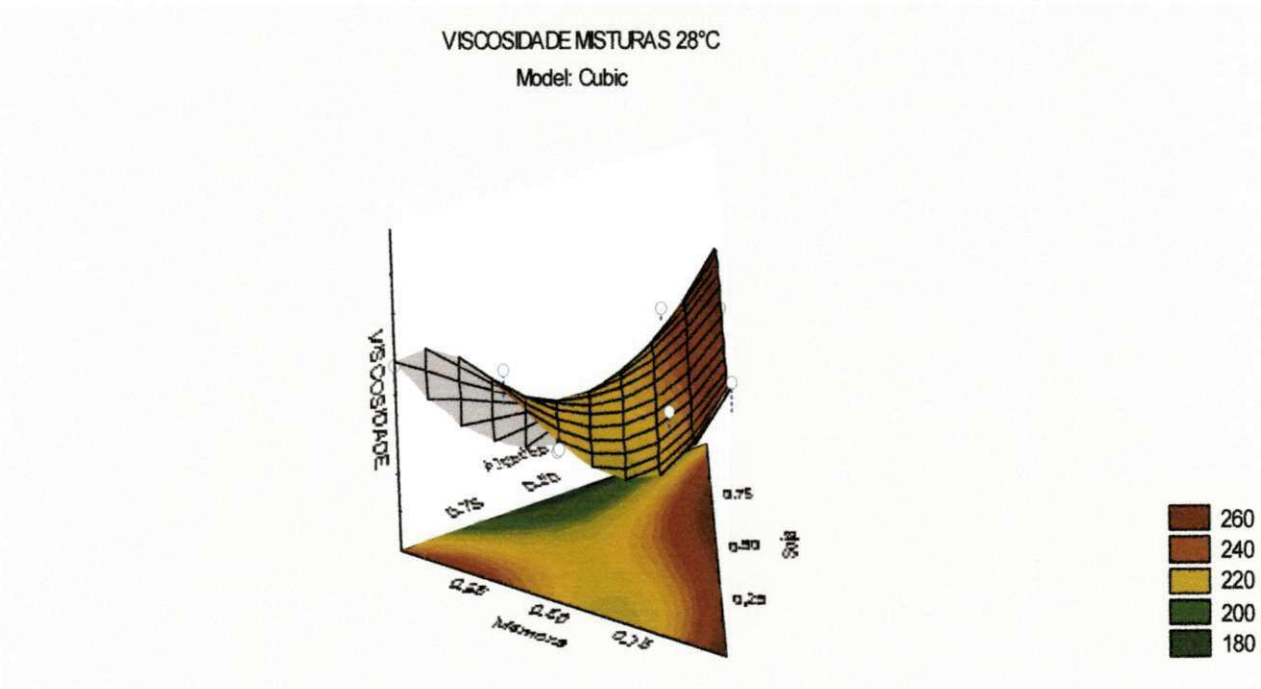


Figura 45- Superfície de resposta para a viscosidade das misturas a uma temperatura de 28°C

VISCOSIDADE DAS MISTURAS 60°

Model: Cubic

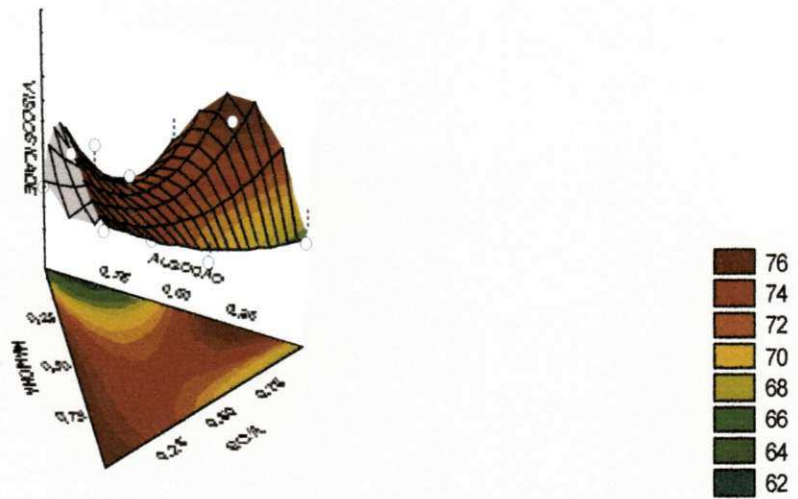


Figura 46-Superfície de resposta para a viscosidade das misturas a uma temperatura de 60°C

As Figuras 47, 48 e 49 apresentam a viscosidade em função da quantidade de óleo de mamona e da quantidade de óleo de soja.

Observa-se que a viscosidade do biodiesel aumenta com o aumento das concentrações dos óleos mamona e soja.

Pareto Chart, Standardized Pseudo-Comps; Variable: DV_1

3 Factor mixture design; Mixture total=1,, 10 Runs

DV: DV_1; MS Residual=712,8594

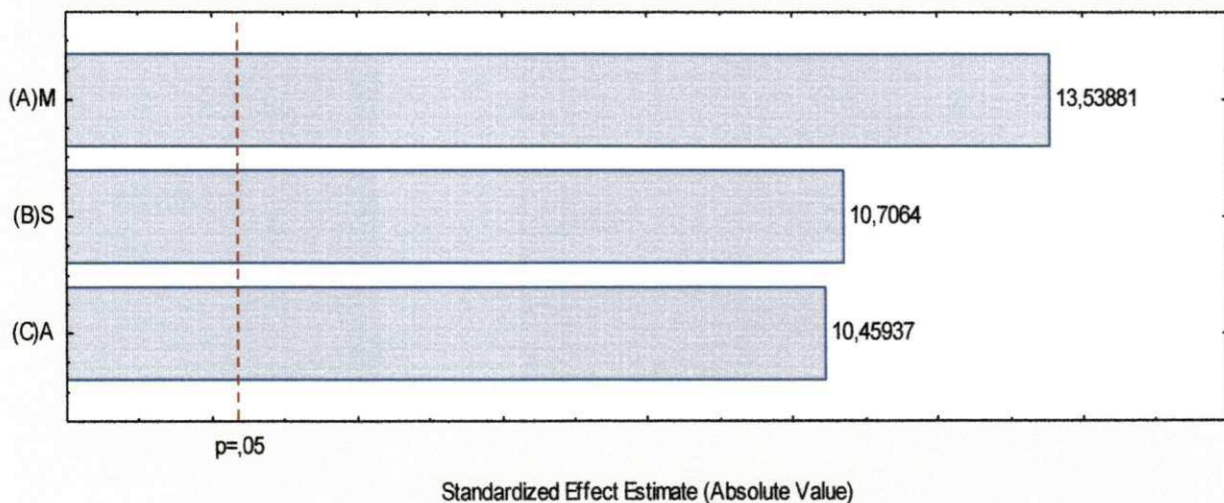


Figura 47 – Gráfico de Pareto para viscosidade dos biodiesel das misturas dos óleos de mamona,soja e algodão

VISCOSIDADE BODIESEL 28°
Model: Cubic

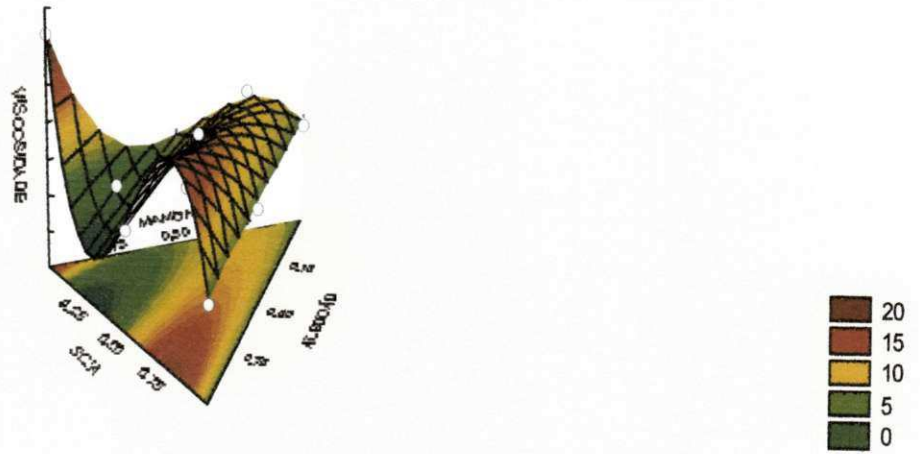


Figura 48-Superfície de resposta para a viscosidade dos biodiesel a uma temperatura de 28°C

VISCOSIDADE BODIESEL 60
Model: Cubic

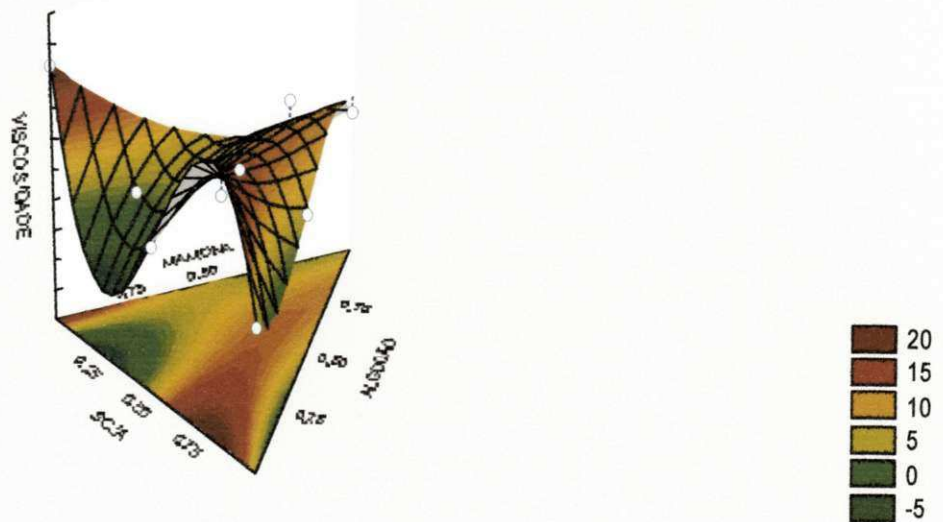


Figura 49-Superfície de resposta para a viscosidade dos biodiesel a uma temperatura de 60°C

Percebe-se que a viscosidade do biodiesel aumenta com o aumento das concentrações dos óleos mamona e soja. Quando se compara a viscosidade dos biodiesel das misturas a uma temperatura de 28°C, com a viscosidade dos biodiesel submetido a uma temperatura de 60°C, percebe-se um decaimento da viscosidade dos biodiesel na temperatura de 60°C.

4.4 Análise de Componentes Principais e de Agrupamento

De acordo com a Figura 50 pode-se verificar que na análise de componentes principais ocorre separação dos óleos, das misturas e do biodiesel, através do pré-tratamento dos dados. Realizou-se a 1ª derivada pelo método de Savitzky Golay, usando-se uma janela de 11 pontos e um polinômio de 2ª ordem, com validação cruzada (cross-validation).

Logo, observa-se que ocorreram a separação e a formação de dois grandes grupos das formulações dos biodiesel e das misturas.

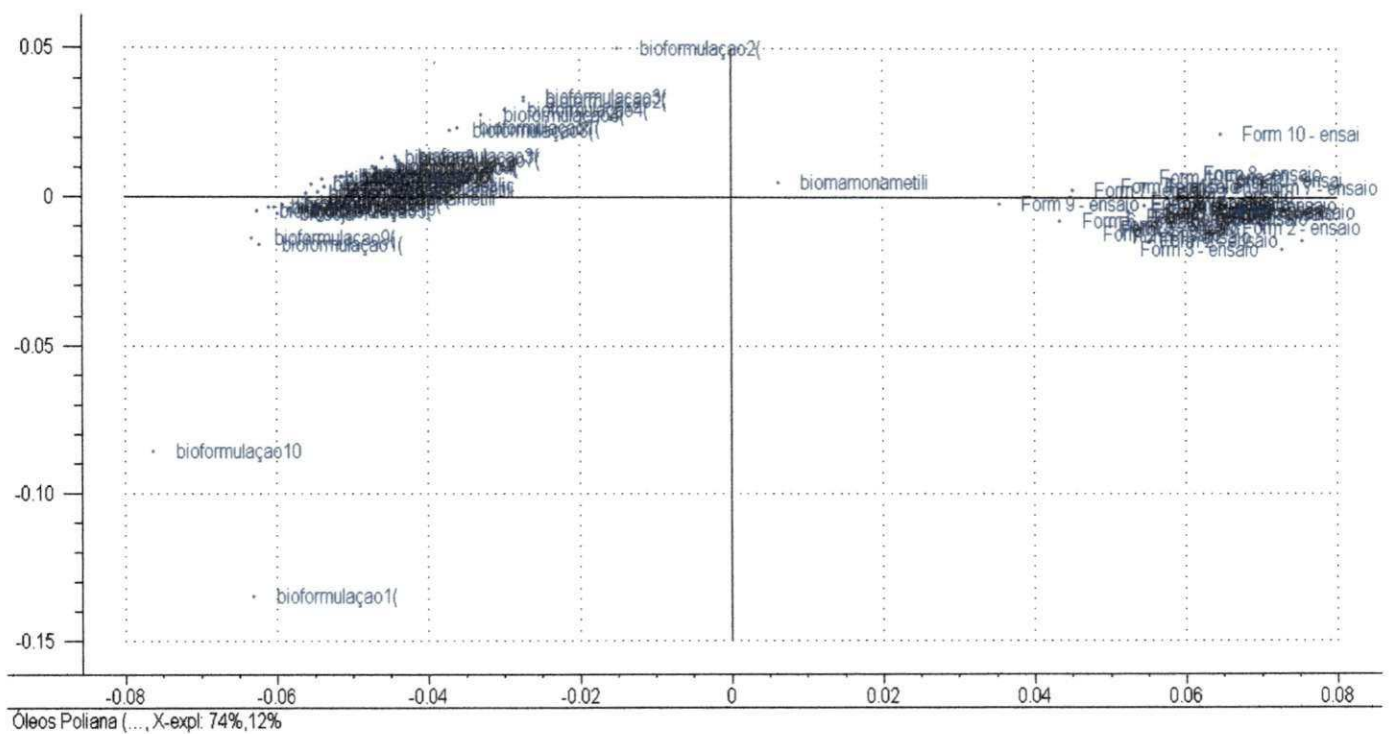


Figura 50- Gráfico do escores para PC1 x PC2 das amostras de óleos, misturas e biodiesel

Na Figura 51, encontra-se o dendrograma para os óleos vegetais, misturas e biodiesel. Utilizando-se o método de agrupamento do vizinho mais distante e calculada pela distância euclidiana, pode-se ter uma visualização melhor dos grupos, pois, a análise de PCA é complementada com a de agrupamento; observa-se, portanto, haver quatro grupos de agrupamento distintos, o primeiro só com o biodiesel de mamona, o segundo com o biodiesel de soja e de algodão, o terceiro bioformulações e o quarto com as formulações, indicando que os óleos, as misturas e o biodiesel, se agrupam diante da similaridade de sua composição.

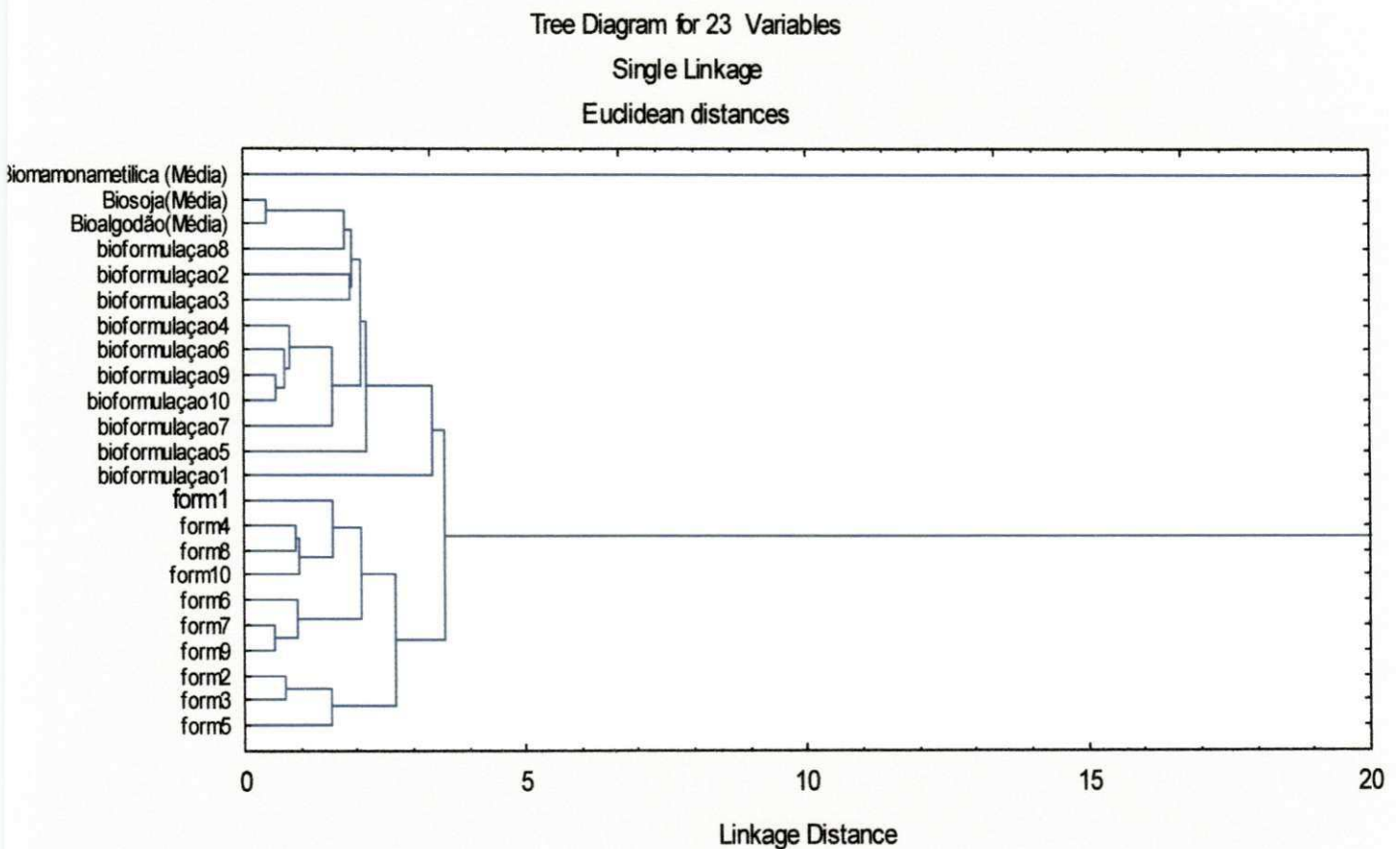


Figura 51- Dendrograma dos óleos vegetais, das misturas e dos biodiesel

5.0 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos para as características físicas e físico-químicas dos óleos vegetais (mamona, soja e algodão), das misturas desses óleos em 10 formulações e dos diferentes biodiesel obtidos desses óleos vegetais e das misturas, estabelecem-se as seguintes conclusões:

Quanto às características físicas e físico-químicas dos óleos vegetais e de suas misturas:

- Os índices de saponificação obtidos para o óleo de mamona e óleo de algodão foram de 180mgKOH/g, para o óleo de soja de 163mgKOH/g. As formulações F2(50,40,10) a F5(65,10,25) e F7(60,20,20) a F10(55,15,30), não diferem estatisticamente entre si em nível de 5% de probabilidade pelo Teste de Tukey.
- O índice de iodo para o óleo de mamona é de 56mgKOH/g; para os óleos vegetais soja e algodão, 73 e 80mgKOH/g, indicando que os óleos de mamona e soja são não secativos e o óleo de algodão é semisecativo.
- Os resultados obtidos para os índices de peróxido para os óleos de algodão e soja foram de 10meq/1000g, para o óleo de mamona o valor de 10 meq/1000g. Os óleos de mamona, soja e algodão são estatisticamente iguais aos das formulações F1(80,10,10) a F5(65,10,25), F8(70,20,10) e F9(55,30,15); as formulações F5(65,10,25), F6(50,25,25) e F10(55,15,30) não diferem estatisticamente entre si.
- A acidez dos óleos de mamona, soja e algodão ocorre nesta ordem (6,5;0,4;0,4)mgKOH/g; os óleos de soja e algodão são estatisticamente iguais aos das formulações F1(80,10,10), F4(65,25,10) F5(65,10,25), e o óleo de mamona não difere estatisticamente das formulações F8(70,20,10) a F10(55,15,30), em nível de 5% de probabilidade.
- Através dos gráficos de viscosidade, a reologia mostrou comportamento newtoniano, onde com um aumento da temperatura ocorreu redução da viscosidade.
- As misturas de óleos vegetais mamona, soja e algodão podem ser utilizadas para produção de biodiesel dentro das especificações vigentes para biodiesel.

- Produtores brasileiros de óleo de mamona podem explorar mais seus potenciais de produção, formulando e exportando misturas apropriadas com este biodiesel para outros mercados consumidores (E.U.A e da União Européia). Misturas de óleos de mamona, soja e algodão podem ser usadas para este propósito, nas concentrações citadas neste trabalho.

Quanto às características físicas e fisico-químicas dos biodiesel obtidas dos óleos vegetais e de suas misturas:

- Os valores obtidos para os índices de acidez dos biodiesel dos óleos vegetais mamona, soja e algodão foram de 0,5; 0,19; 6,5mgKOH/g. Com relação as formulações, os óleos de soja e algodão são estatisticamente iguais aos das formulações F3(50,10,40) e F4(65,25,10), enquanto as formulações F5(65,10,25) a F10(55,15,30) e F1(80,10,10), F2(50,40,10) não diferem estatisticamente entre si.
- Os resultados obtidos para viscosidade dos biodiesel (algodão, soja e mamona) e de suas misturas sintetizadas foram satisfatórios em relação à legislação E.U.A para Biodiesel, visto que esta viscosidade varia de (1,9-6,0)mm²/s. Ocorreu decréscimo da viscosidade com o aumento da temperatura para as amostras analisadas.
- A análise de agrupamento, juntamente com a análise de componentes principais dos espectros derivativos, consegue distinguir os óleos de suas misturas e dos seus biodiesel.

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 42 de 17 de dez de 2009. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2007/outubro/ranp%2032%20-%202007.xml>. Acessado em :12 de dez 2010.

ANVISA. Resolução nº 482 de 17 dez 2004. Disponível em: <<http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/cp/cp%5b8994-1-0%5d.pdf>>. Acessado em : 10 de out de 2009.

AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society**, Champaign, 2005.p.3-52.

ARAÚJO, I. M. S. GONDIM, T. M. S., SOUSA, J. S., Oliveira, E. N. A., SOARES, A. B., ARAÚJO, D. R., TUPINAMBÁ, B., **Caracterização físico-química do óleo de genótipos de mamona**, 2007. Disponível em:< www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/p>. Acessado em : 17 out 2009.

AZEVEDO, D.M.P.; BELTRÃO, N.E de M. **O Agronegócio da mamona no Brasil**. 2.ed. Edição Revistada e Ampliada. Embrapa, 2007, p.23-25.

BALESTRASSI, P. PAULO. **Apostila de Projetos de Experimentos**, 2002.

BARBOSA, L. C. A., **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1ª Ed. Viçosa:UFV, 2007, 13p, ISBN-978-85-7269-280-9.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Ed. UNICAMP, 1995.

BARRETO NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2 Ed. Campinas-SP: UNICAMP, 2003, 304-329p.



BELTRÃO, N.E. M.; VALE, L.S. Plantas oleaginosas e suas características. **Revista Biodiesel**, n 21, 32 – 33p, 2007.

BERNARDIN, A. M, **Evolução microestruturalde porcelanas brandas de queima rápida**. 2006, 74 f. Dissertação (Tese em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química Universidade Federal de Santa Catarina.

BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. **Introdução à química de alimentos**. 2. Ed. São Paulo: Varela, 1995. 223p. ISBN 85-855519-01-0.

BUENO, L. S. R., VELÁSQUEZ, J. A., MOURA, L. M. **Utilização de Modelo matemático para Estimar Viscosidade de Misturas de Óleo Diesel e Biodiesel**. Curitiba, PR, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/41.pdf> . Acessado em: 17 de set 2009.

BRERETON, R.G. **Introduction to Multivariate Calibration in Analytical Chemistry**. Analyst, v. 125, 2125-2154p , 2000.

BROCK, J., NOGUEIRA, M. R. , ZAKRZEWSKI, C., CORAZZA, F. C., CORAZZA, M. L., OLIVEIRA, J. V. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciências Tecnologia de Alimentos**. [online]. 2008, vol. 28, n.3, 564-570p. ISSN 0101-2061.

CANDEIRA, R.A.; FREITAS, J.C.O; CONCEIÇÃO, M.M.; SILVA, F.C.; SANTOS, I.M.G; SOUZA, A.G. Análise Comparativa do Biodiesel Derivado do Óleo de Soja obtido com Diferentes Álcoois. Acessado em Agosto de 2009. Disponível em: [www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Armazenamento/Analise Comparativa2.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Armazenamento/AnaliseComparativa2.pdf).

CAMO S.A. Manual do Usuário. UNSCRAMBLER, versão 9.8. Noruega, 2009

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2 ed. Campinas: UNICAMP, 2003

CONCEIÇÃO, M. M. et al. Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 5, p. 2185-2188, 2005.

CORNELL, J.A. **Experiments With Mixtures: Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data**. John Wiley & Sons, 1990

CORREIA, D. Z.; **Comportamento Reológico e Térmico de Blendas de Gomas de Cajueiro/Xantana em Suco de Caju**; Rio de Janeiro, EQ/UFRJ, 2002.

COSTA, T. L., DUARTE, M. E. de M., BELTRÃO, N.E. Estudo da viscosidade do óleo de mamona para temperaturas na Faixa de 20 a 80 °C. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/artigos/oleoquimica/a85-viscosidade-oleo-mamona-temperaturas-20-80.htm>>. Acessado em 12 de dez de 2010.

COSTA, B. S, **Obtenção e caracterização de azeite de amêndoa de castanha de caju em função do nível de tosta**. 2009, 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Departamento de Engenharia Agrícola Universidade Federal de Campina Grande.

CUESTA, C.; SÁNNCHEZ-MUNIZ, F. J.; HERNÁNDEZ, I.; VARELA, L. S. **Modificaciones de un aceite de oliva durante las frituras sucesivas de patatas. Correlaciones entre distintos índices analíticos y de evaluación global de La degradación**. R. Agroquím. Tecnol. Aliment.,Valencia, España, v.31, n. 4, 523-531p, 1991.

CLARO NETO, S.,CHIERICE, G. O., **Aplicação Industrial do óleo. Revista o Agronegócio da Mamona no Brasil**. 2 Ed.419-445p, 2007. Embrapa – **Definição e histórico de canola**. Disponível em:<<http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/canola/definicao.htm>> . Acesso em: 17 de set de 2009.

CRUZ, C.D.; CARNEIRO, P.C.S. **Modelos Biométricos Aplicados ao Melhoramento Genético**. Viçosa: UFV. 2003

CRUZ, C.D.; REGAZZI, A.J. **Modelos biométricos aplicados ao melhoramento genético**. Viçosa: UFV. 1994, 390 p.

DAMY, P. C.; JORGE, N. A Determinações Físico-Químicas do Óleo de Soja e da Gordura Vegetal Hidrogenada Durante o Processo de Fritura Descontínua. **Braz. J. Food Technol.** Preprint Serie, n.138, 2003.

DOBARGANES, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; VELASCO, J. **Interactions between fat and food during deep-frying**. European Journal Lipid Science Technology, Weinheim, v. 102, 521-528P, 2000.

FEREIDOON, S. **Bailey's industrial oil and fat products: Chemistry, proprieties and health effects**. 6. ed. John Willey e Sons: New York, 2005. Vol.6.

FERREIRA, D. F., **Análise Multivariada**. Lavras .

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A.M.; MELGO, M.S.;VOLPE, P.L.O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v.22, n.5, p.724-731 , 1999.

FREIRE, R. M. M. Ricinoquímica. 2001.In: Azevedo, D.M.P. de; Lima, E.F. O agronegócio da mamona no Brasil. Comunicação para transferência de tecnologia, 295-335P.

FREITAS, C.; PENTEADO, M. **Biodiesel energia do futuro**. São Paulo. Editora Letra Boreal, 2006.p.47-48.

GEHKE,T. **Reometria de suco concentrado de frutas**. Campinas, 1996,p.103.Tese de mestrado-UNICAMP.

GERIS, R. et al. **Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica**. Química nova, v. 30, n. 05, p. 1369-1373, 2007.

HAIR, A., BLACK,T. **Análise Multivaraiada de dados**. 5ª ed, Bookman, São Paulo, 2007, 33p,

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, 4. ed. Brasília: Ministério da Saúde, 2008. p.593.

KNOTHE, G. **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters**. Full Processing Technology, v. 86, p. 1059 - 1070, 2005.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 340p.

LIMA, L. N.; CARVALHO, M. W. N. SANTOS, J. C. O. **Caracterização térmica e oxidativa do biodiesel derivado do óleo de algodão**. Disponível em :<
http://www.annq.org/congresso2007/trabalhos_apresentados/T20.pdf. Acessado em 14 set 2010.

LIMA, R. J. S.; VASCONCELOS, A. S.; WEGNER, R.R.; SUASSUNA, J.F. **Characterization of color centers and dichroism in some brazilian species of tourmaline using photoacoustic technique**. Journal Physic a. 4, v.125, p.51-53, 2005.

LÔBO, I. P. e FERREIRA, S. L. C. **Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Química Nova, v. 32, n. 06, p. 1596-1608, 2009.

MACHADO, J.C.V. **Reologia, viscometria e escoamento**. SEREC/CEN/NOR. 1996, 86p.

MACHADO, Y.L.; ALBUQUERQUE, M.C.G.; FIRMIANO, L.R.; PARENTE JR., E.J.S.; TORRES, A.E.B.; AZEVEDO, D.C.S., CAVALCANTE Jr, C.L. **Blends de Biodiesel Usando Diferentes Fontes de Biomassa**. Disponível em:<
<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Caracterizacao/BlendsBiodiesel8.pdf>.. Acessado em: 30 out 2010.

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. São Paulo, v.6, n.2, 245-249, 2003.

MASSON, L.; ROBERT, P.; ROMERO, N.; IZAURIETA, M.; VALENZUELA, S.; ORTIZ, J.; DOBARGANES, M. C. **Comportamiento de aceites poliinsaturados em preparación de patatas fritas para consumo inmediato: formación de nuevos compuestos y comparación de métodos analíticos.** Grasas y Aceites, Sevilla, España, v.48, n. 5, 273-281p, 1997.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Resolução nº 117 de 21 junho 2006. Disponível em:< http://www.puntofocal.gov.ar/notific_otros_miembros/bra217_t.pdf > Acessado: 21 dez 2009.

MCMURRY, J. **Química orgânica**, vol. 1. 6 ed. São Paulo. Editora:Thompson, 2005,402p.

MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z.; **Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos Vegetais;** II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Varginha/MG, 2005.

MORRETO, E. FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.** São Paulo: Livraria e Editora Varela, 1998,132-134p.

NELSON, K.Y.; COX, M.M. **Lehninger Princípios de bioquímica.** 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006, 1232p.

PINTO, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B.; Biodiesel: an Overview; **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 16, nº 6B, novembro/dezembro 2005.

PRESTES, R.A.; COLNAGO, L.A.; FORATO, L.A.; VIZZOTTO, L.; NOVOTNY, E.H.; CARRILHO, E. A rapid and automated low resolution NMR method to analyze oil quality in intact oilseeds. **Analytica Chimica Acta**, v.596, 325-329p, 2007.

QUESSADA, T. P. **Obtenção de Biodiesel a partir de Óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e ácidos.** Disponível em: <http://www2.wel.br/grupopesquisa/meioambiente/fotopetro/arquivos/tcc/talita_pedroso_QUESSADA.pdf> Acesso em: 10 set 2009.

REDA, S. Y.; COSTA, B.; SOSSELA, R. **Determinação do Índice de Iodo e da Massa Molecular dos Etil-Ésteres de Ácidos Graxos do Biodiesel de Algodão por RMN de ¹H.** Acessado em 29 de set 2009. Disponível em:<<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/24.pdf>.

SILVA, J. D. S.; LIMA, L. N.; SANTOS, J. C. O; **Síntese e caracterização físico-química do biodiesel derivado do óleo de soja usado em fritura.** Disponível em : <http://www.annq.org/congresso2007/trabalhos_apresentados/T102.pdf>. Acessado em : 19 dez 2010.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. Tradução: Paula Fernandes de Aguiar e Ricardo Bicca de Alencastro. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000,460p.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental.** 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002, 836p.

WEBER, R.L.M. **Transformação genética de soja [Glycine max (L.) MERRILL] com um gene que codifica uma osmotina de Solanum nigrum var. americanum, visando a resistência a moléstias fúngicas.** 2007. 67p. Dissertação (Mestrado em Genética e Biologia Molecular) Universidade federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

ZAMBELLI, R. A. **Relatório referente a prática de Determinação de acidez em óleos.** Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/acidez-em-oleos-doc-a61179.html>> Acesso em: 15 set 2010.