



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

TESE DE DOUTORADO

**PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE BIODIESEL OBTIDO POR
TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA DE BLENDS DOS ÓLEOS DE
MAMONA, ALGODÃO E DENDÊ**

VANSOSTENES ANTONIO MACHADO DE MIRANDA

Profº. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata

(Orientador)

Profª . Dra. Maria Elita Martins Duarte

(Orientadora)

Campina Grande – PB

Fevereiro - 2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE BIODIESEL OBTIDO POR
TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA DE BLENDA DOS ÓLEOS DE
MAMONA, ALGODÃO E DENDÊ**

VANSOSTENS ANTONIO MACHADO DE MIRANDA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos

ORIENTADORES:

Prof^o. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata

Prof^a. Dra. Maria Elita Martins Duarte

**Campina Grande – PB
2020**

FICHA CATALOGRÁFICA

M672p Miranda, Vansostenes Antonio Machado.
Produção e avaliação de biodiesel obtido por transesterificação alcalina de blendas dos óleos de mamona, algodão e dendê / Vansostenes Antonio Machado Miranda. - Campina Grande, 2020.
271f. : il. Color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.
"Orientação: Prof. Dr. Mario Eduardo Moreira Rangel Cavalcanti, Profa. Dra. Maria Elita Martins Duarte".
Referências.

1. Biodiesel. 2. Transesterificação. 3. Blends de Óleos. 4. I. Cavalcanti, Mario Eduardo Moreira Rangel. II. Duarte, Maria Elita Martins. III. Título.

CDU 662.756.3(043)

VANSOSTENES ANTONIO MACHADO DE MIRANDA

PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE BIODIESEL OBTIDO POR
TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA DE BLENDS DOS ÓLEOS DE
MAMONA, ALGODÃO E DENDÊ

APROVADA EM: 28 / 02 / 2020

BANCA EXAMINADORA

Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata

Prof. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata
(Orientador - UFCG)

Maria Elita Martins Duarte

Profa. Dra. Maria Elita Martins Duarte
(Orientadora - UFCG)

Marcelo Bezerra Grilo

Prof. Dr. Marcelo Bezerra Grilo
Membro Interno - UFCG

Janaine Juliana Vieira de Almeida Mendes

Profa. Dra. Janaine Juliana Vieira de Almeida Mendes
Membro Externo - IFSERTÃO

Renata Duarte Almeida

Profa. Dra. Renata Duarte Almeida
Membro Interno - UFCG

Severina de Sousa

Profa. Dra. Severina de Sousa
Membro Interno - UFCG

**Tudo na vida tem o tempo certo para acontecer.
Não haverá colheita antes da plantação, e, nem
frutos, sem os cuidados necessário para que
cresçam saudáveis.**

Claudine Zattar

AGRADECIMENTOS

A *Deus*, e as benevolentes Luzes Espirituais pelo refúgio na minha caminhada fortalecendo e permitindo superar todos.

A minha família – pai Francisco José Miranda (*in memoriam*) pelo exemplo sempre seguido e a minha mãe Maria Auxiliadora Miranda pelas orações e palavras de carinho e aos meus irmãos pelas palavras de estímulo no caminhar, amo-os.

A minha esposa Almerinda, meu eterno amor, pelo o carinho e incentivo sempre, a meus filhos Amanda, Tiago e Victor pela compreensão e carinho e, ao meu anjo Dominique toda a ternura que uma neta possa ter.

Aos meus orientadores, Dr^o. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata e Dr^a Maria Elita Martins Duarte pela orientação na construção deste trabalho, e terem aceitado o meu projeto, meus sinceros reconhecimentos.

Em especial a minha amiga, Dr^a Rebeca Dantas pela ajuda nas análises do trabalhos, amizade e companheirismo, lhe serei eternamente grato.

Aos amigos queridos Márcio e Marcos pela amizade, companheirismo, e disponibilidade em sempre contribuir, além da acolhida em Campina Grande-PB.

Aos professores MSc. João Tavares Nunes, MSc. Carlos Alberto Brasiliano Campos e Dr^o Antonio Jackson, Dr^a Roseamar Antoniassi pelas palavras de incentivo e ajuda sempre, a Dr^a Anastácia Mikaela, a MSc Rafaela Duarte e MSc Virgínia Mirtes e Manoel Tolentino pela revisão em tópicos da tese.

Aos professores Dr^o Jorge Cavalcanti, Dr^o José Germano e Dr^o Alexandre Schuller, que sempre estiveram prontos a esclarecer minhas dúvidas nas análises do meu projeto na UFPE E UEPB.

A Banca composta pelos prof^{os} Dr^a Severina de Sousa, Dr^a Renata Duarte Almeida Dr^o Marcelo Grillo e Dr^a Janaine Almeida pelas criteriosas análises, e suas contribuições na correção do meu trabalho.

Aos técnicos do LITPEG-UFPE Sr^a Cleiciane, Sr^o. João e Sr^o Douglas pela pronta disponibilidade em viabilizar algumas análises do meu trabalho.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	
LISTA DE NOMENCLATURAS	i
LISTA DE SIGLAS	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	xiv
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
1.INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo.....	2
1.1.1. Objetivos geral.....	2
1.1.2. Objetivo específico.....	2
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Óleo de dendê.....	5
2.1.1. Caracterização botânica	6
2.1.2. Composição de ácidos graxos do óleo de dendê	8
2.2. Óleo de mamona.....	8
2.2.1. Caracterização botânica	9
2.2.2. Cenário nacional e internacional da mamona	9
2.3. Óleo de algodão	11
2.3.1. Caracterização botânica	11
2.3.2. Produção nacional e mundial.....	13
2.4. Biocombustíveis - Fatores que justificam o seu emprego	14
2.4.1. Econômico e social	17
2.4.2. Biodiesel – uso como fonte renovável de energia	19
2.4.3. Influência climática.....	21
2.4.4. Legislação e acordos internacionais	21
2.5. Biodiesel.....	22
2.5.1. Fatores que interferem na produção do biodiesel	25
2.5.1.1. Tipo de óleo	25
2.5.1.2. Razão molar	26
2.5.1.3. Tipo de álcool	26
2.5.1.4. Intensidade de agitação	26

2.5.1.5. Temperatura.....	27
2.5.1.6 . Intensidade e tipo de catalisador.....	27
2.6. Rotas de produção de biodiesel	28
2.6.1. Esterificação	28
2.6.2. Pirólise	28
2.6.3. Transesterificação	29
2.7. Características físico-químicas dos óleos vegetais e biodiesel	31
2.7.1. Índice de acidez	31
2.7.2. Índice de saponificação	32
2.7.3. Índice de peróxidos	32
2.7.4. Índice de iodo	32
2.8. Características físicas do biodiesel e glicerina	33
2.8.1. Rendimento da produção do biodiesel e glicerina	33
2.8.2. Secagem do biodiesel.....	34
2.8.3. Análise cromatográfica do óleo e do biodiesel.....	34
2.8.3.1. Massa molar das blendas de óleos.....	35
2.8.4. Estabilidade à oxidação.....	35
2.8.5. Viscosidade cinemática	36
2.8.6. Teor de éster.....	37
2.8.7-Teor de água-	37
2.8.8. Massa específica.....	38
2.8.9. Número de cetanos.....	39
2.8.10. Teor de enxofre.....	40
2.8.11. Análise estatística.....	41
3.METODOLOGIA.....	43
3.1. Local do trabalho.....	43
3.2. Matérias primas.....	43
3.3. Caracterizações físico-química das matérias primas e das blendas.....	43
3.3.1. Índice de acidez.....	44
3.3.2. Índice e saponificação.....	44
3.3.3. índice de iodo.....	45
3.3.4. Índice de peróxido.....	46
3.4. Planejamento Experimental.....	46
3.5. Métodos cromatográficos.....	48

3.6. Análises cromatográficas dos óleos e blendas de biodiesel.....	48
3.7. Preparo da solução padrão e curvas de calibração do cromatógrafo gasoso.....	49
3.8. Massa molar das blendas de óleo.....	49
3.9. Quantitativo de metanol.....	50
3.10. Procedimento na Obtenção dos biodieseis.....	51
3.11. Caracterização do biodiesel.....	54
3.12. Secagem do biodiesel.....	54
3.13. Características físicas do biodiesel.....	55
3.13.1. Rendimento.....	55
3.13.2. Acidez	56
3.13.3. Viscosidade cinemática	56
3.13.4. Massa específica.....	57
3.13.5. Teor de éster.....	57
3.13.6. Teor de água.....	60
3.13.7. Estabilidade oxidativa	61
3.13.8. Teor de enxofre.....	62
3.13.9. Número de cetanos.....	63
3.14. Análise estatística.....	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
4.1. Caracterização físico-química do óleo de mamona, dendê e algodão e blendas....	65
4.2. Quantitativo de metanol na produção de blendas de biodiesel.....	74
4.3. Secagem do biodiesel.....	75
4.4. Rendimento da glicerina bruta.....	77
4.5. Acidez do biodiesel.....	104
4.6. Viscosidade cinemática dos óleos e blendas de biodiesel.....	117
4.7. Massa específica do biodiesel.....	134
4.8. Gráficos da relação massa específica e viscosidade cinemática.....	151
4.9. Teor de éster.....	153
4.10. Tempo de retenção ácido graxo.....	167
4.11. Teor de água das blendas de biodiesel.....	171
4.12. Estabilidade oxidativa dos óleos e blendas.....	183
4.13. Teor de enxofre	197
4.13.4. Número de cetanos.....	212

5. CONCLUSÕES	224
5.1.Sugestões para trabalhos futuros.....	226
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	227
7. APÊNDICE.....	248

LISTA DE NOMENCLATURAS

- A – Volume gasto na titulação na determinação do índice de saponificação (mL)
- B – Volume gasto na titulação do branco determinação do índice de saponificação (mL)
- BX – Porcentual de mistura do biodiesel no diesel
- CG – Cromatografia gasosa
- f – fator de correção do KOH 0,1 M
- F_{HCL} – fator de correção do HCL
- I – % iodo
- IA – Índice de acidez titulável
- m – massa da amostra do óleo (g)
- IS – Índice de saponificação (mg KOH.g^{-1})
- M – molaridade da solução de Tiosulfato de sódio
- m_a – massa da amostra a 20°C
- m_b – massa do biodiesel produzido
- m_G – massa da glicerina produzida
- m_o – massa do óleo usado na transesterificação;
- η água – rendimento água (%)
- m_1 - massa óleo inicial (g)
- m_2 - massa óleo pós estufa (g)
- PO – peso (g) do óleo em blendas antes da secagem
- PA – peso (g) do óleo em blendas pós secagem
- η – Rendimento (%) de óleo em blendas pós secagem
- M_{tep} – milhões de toneladas equivalente de petróleo
- N_{HCL} – normalidade da solução de HCL
- PM_{KOH} – Peso molar do Hidróxido de Potássio
- V – volume do KOH gasto na titulação (mL)
- f_{HCL} = fator de correção do HCL
- PM_{KOH} = massa molar do Hidróxido de Potássio
- I = % iodo
- IP = Índice de peróxido
- v_a – volume do picnômetro
- VA – volume Tiosulfato de Sódio gasto na titulação do branco na determinação do índice de iodo

VB – volume Tiosulfato de Sódio de gasto na titulação da amostra do índice de iodo

η_B – Rendimento da Biodiesel (%)

η_G – Rendimento da Glicerina (%)

ρ – densidade (g/cm³)

NC- Número de cetanos (adimensional)

%M_{ácido graxos} - percentual molar do ácido graxo

MM_{glicerina} – M_{H₂O} - diferença entre a massa molecular da glicerina e as três moléculas de água que substituem a glicerina. = 38,04

MM_{ac. graxos} - Massa molar de cada ácido graxo existente na molécula, g.mol⁻¹)

MM_{óleo} - Massa molar do óleo (g.mol⁻¹)

Q - quantidade do álcool, mL

M_o - massa do óleo da Blenda(mol)

MM_b- massa molar do óleo da Blenda (mol)

MM_m - massa molar do metanol, mol.

R_{mol} - número de vezes da relação do quantitativo de álcool em relação a amostra de óleo de acordo com o planejamento

d - Densidade do metanol, adimensional

P% - Teor de éster (m/m)

ΣA -somatório das área dos picos dos ésteres, exceto o C17 – heptadecanoato de metila

AEI -área do pico correspondente ao heptadecanoato de metila

CEI - concentração em mg/mL da solução do heptadecanoato de metila

VEI - volume em mililitros (mL), da solução do heptadecanoato de metila em hexano

m - massa da amostra (blenda de biodiesel) (mg)

v - viscosidade cinemática (mm²/s)

K_v - Constante do viscosímetro capilar 150 Cannon Fenske (0,03338 mm²/s²)

t - tempo médio do escoamento da amostra (s)

P% - Teor de Éster (m/m)

ΣA - somatório das área dos picos dos ésteres, exceto o C17 – heptadecanoato de metila;

AEI - área do pico correspondente ao heptadecanoato de metila

CEI - concentração em mg/mL da solução do heptadecanoato de metila

VEI - volume em mililitros (mL), da solução do heptadecanoato de metila em hexano

m - massa da amostra (Blenda de biodiesel) (mg)

η_g - rendimento da glicerina das blendas de biodiesel (%)
 η_b - rendimento das blendas de biodiesel A1, A2, A3 (%)
 m_o - massa do óleo usado na transesterificação (g)
 m_b - massa do biodiesel produzido (g)
 m_G - massa da glicerina produzida (g)
Nc - Número de cetanos
NC_i - Número de cetanos do éster puro
C_i - percentual do éster na amostra (blenda)

LISTA DE SIGLAS

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BEN – Boletim Energético Nacional
CNPE – Conselho Nacional de Política Energética
CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento
COP-21 – Conferência da ONU sobre o clima
DEQ – Departamento de Engenharia Química da UFPE
GEE – Gases do Efeito Estufa
IAL – Instituto Adolfo Lutz
LABFREN – UFCG - Laboratório de Energias Renováveis da UFCG
LAC – UFPE – Laboratório de Combustíveis da UFPE
LEA- UFCG – Laboratório da Engenharia de Alimentos da UFCG
LITPEQ – Laboratório Integrado de Tecnologia em Petróleo, Gás e Biocombustíveis.
MMA – Ministério do Meio Ambiente
MME – Ministério de Minas e Energias
OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
OMM- Organização Meteorológica Mundial
ONU – Organização das Nações Unidas
PNPB – Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel
RANP – Resolução da ANP
USDA – Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
UBRABIO – União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene
UFCG – Universidade Federal de Campina Grande
UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Planta adulta de dendê.....	5
Figura 2.1a	Fruto do dendzeiro.....	6
Figura 2.1b	Cacho de frutos do dendzeiro.....	6
Figura 2.1c	Cacho de frutos do dendzeiro.....	6
Figura 2.3	Países produtores de dendê.....	7
Figura 2.4a	Parte aérea da mamona.....	9
Figura 2.4b	Fruto da mamona.....	9
Figura 2.4c	Semente da mamona.....	9
Figura 2.5	Produtores nacionais de mamona safra 2013-2018.....	11
Figura 2.6	Planta do algodão.....	12
Figura 2.7	Sementes de algodão.....	12
Figura 2.8	Produtores mundiais de algodão.....	13
Figura 2.9	Perfil nacional de matérias primas usadas na produção de biodiesel 100.....	15
Figura 2.10	Matriz energética por fonte no Brasil.....	18
Figura 2.11	Evolução da produção de biodiesel B100 de 2005 a 2018	24
Figura 2.12	Gráfico da Evolução mensal da Produção de Biodiesel B100 no ano 2019.....	24
Figura 2.13	Etapas do processo de transesterificação.....	30
Figura 2.14	Princípio de medida da estabilidade oxidativa.....	36
Figura 3.1	Fluxograma da produção das blendas de biodiesel e glicerina.....	51
Figura 3.2a	Sistema reacional produção do biodiesel	52
Figura 3.2b	Sistema reacional produção do biodiesel.....	52
Figura 3.3a	Início da separação da glicerina.....	53
Figura 3.3b	Diferentes fases da decantação da glicerina.....	53
Figura 3.3c	Estágio final da separação da glicerina.....	53
Figura 3.4a	Lavagem do biodiesel.....	53
Figura 3.4 b	Lavagem do biodiesel.....	53
Figura 3.4 c	Acondicionamento do biodiesel.....	53
Figura 3.5 a	Secagem das blendas de biodiesel no rotavaporador.....	54
Figura 3.5b	Secagem das blendas de biodiesel no rotavaporador.....	54
Figura 3.6	Biodiesel pós secagem.....	55

Figura 3.7	Viscosímetro Cannon-Fenske do LABFREN UFCG.....	57
Figura 3.8	Densímetro digital Anton Parr do LITPEG-LAC.....	57
Figura 3.9	Blendas de biodiesel esterificadas.....	58
Figura 3.10	Cromatógrafo gasoso CG-MASTER DEQ-UFPE.....	59
Figura 3.11	Titulador Karl Fischer marca Metrohm modelo Coulômetro 831.	61
Figura 3.12	Rancimat Methorom AG modelo 893.....	62
Figura 3.13	Analizador de enxofre total –Espectrômetro de Fluorescência....	63
Figura 4.1	Cromatograma do óleo de mamona.....	70
Figura 4.2	Cromatograma do óleo de algodão.....	71
Figura 4.3	Cromatograma do óleo de dendê.....	71
Figura 4.4	Cromatograma do óleo da blenda A1.....	72
Figura 4.5	Cromatograma do óleo da blenda A2.....	73
Figura 4.6	Cromatograma do óleo da blenda A3.....	73
Figura 4.7	Gráfico de Pareto do rendimento da glicerina A1.....	79
Figura 4.8	Rendimento da glicerina A1 em função da razão molar e temperatura.....	80
Figura 4.9	Rendimento da glicerina A1 em função do catalisador e razão molar.....	81
Figura 4.10	Rendimento glicerina A1 temperatura e catalisador.KOH.....	82
Figura 4.11	Gráfico de Pareto razão molar, temperatura e catalisador do biodiesel A1.....	83
Figura 4.12	Superfície de resposta do rendimento do biodiesel A1 em função da temperatura e razão molar metanol/óleo.....	84
Figura 4.13	Rendimento biodiesel A1 em função da razão molar e catalisador.....	85
Figura 4.14	Rendimento do biodiesel A1 em função da temperatura e catalisador.....	86
Figura 4.15	Gráfico de Pareto para o rendimento da glicerina A2.....	87
Figura 4.16	Rendimento glicerina A2 razão molar e temperatura.....	88
Figura 4.17	Rendimento da glicerina A2 em função da temperatura e percentual de catalisador KOH.....	89
Figura 4.18	Rendimento da glicerina A2 em função da razão molar e do catalisador.....	90
Figura 4.19	Gráfico de Pareto para a otimização do rendimento da glicerina	

	A3.....	91
Figura 4.20	Rendimento de glicerina A3 em função da razão molar e temperatura.....	92
Figura 4.21	Rendimento de glicerina A3 em função da temperatura e catalisador.....	93
Figura 4.22	Rendimento de glicerina A3 em função da razão molar e catalisador KOH.....	94
Figura.4.23	Gráfico de Pareto das variáveis razão, temperatura e catalisador dos biodieseis A2.....	96
Figura 4.24	Rendimento de biodiesel A2 em função da razão molar e temperatura.....	98
Figura 4.25	Rendimento de biodiesel A2 em função da razão molar do catalisador KOH.....	99
Figura 4.26	Rendimento de biodiesel A2 em função da temperatura e o catalisador KOH.....	100
Figura 4.27	Gráfico de Pareto para o rendimento dos biodiesel A3.....	101
Figura 4.28	Rendimento blendas de biodiesel A3 em função da razão molar e temperatura.....	102
Figura 4.29	Rendimento de biodiesel A3 em função da razão molar e catalisador.....	103
Figura 4.30	Rendimento de biodiesel A3 em função da temperatura e catalisador KOH.....	104
Figura 4.31	Gráfico de Pareto da acidez das blendas A1.....	106
Figura 4.32	Acidez das blendas A1 em função da razão molar e temperatura.	107
Figura 4.33	Acidez das blendas biodiesel A1 em função da razão molar e do catalisador KOH.....	108
Figura 4.34	Gráfico da acidez das blendas A1 em função da temperatura e o catalisador KOH.....	109
Figura 4.35	Gráfico de Pareto da acidez das blendas de biodiesel A2.....	110
Figura 4.36	Acidez das Blendas A2 em função da razão molar e temperatura.....	111
Figura 4.37	Acidez das blendas de biodiesel A2 em função da razão molar e catalisador KOH.....	112

Figura 4.38	Gráfico da acidez das blendas A2 em função da temperatura e catalisador KOH.....	113
Figura 4.39	Gráfico de Pareto da acidez das blendas de biodieseis A3.....	114
Figura 4.40	Gráfico da acidez das blendas A3 em função da razão molar e temperatura.....	114
Figura 4.41	Gráfico da acidez das blendas de biodiesel A3 e a influências das variáveis independentes razão molar e catalisador KOH.....	115
Figura 4.42	Gráfico da acidez das blendas de biodiesel A3 em função da temperatura e catalisador KOH.....	116
Figura 4.43	Gráfico da viscosidade cinemática (mm ² /s) das Blendas A1.....	120
Figura 4.44	Gráfico de Pareto para viscosidade cinemática das blendas biodiesel A1.....	120
Figura 4.45	Gráfico da viscosidade cinemática das blendas A1 em função da razão molar e temperatura.....	121
Figura 4.46	Gráfico da viscosidade cinemática das blendas A1 em função da razão molar e o catalisador KOH.....	122
Figura 4.47	Gráfico que representa a viscosidade cinemática das blendas A1 em função do catalisador KOH e temperatura.....	123
Figura 4.48	Gráfico da Viscosidade cinemática (mm ² /s) das blendas A2.....	125
Figura 4.49	Gráfico de Pareto para viscosidade cinemática das blendas biodiesel A2.....	125
Figura 4.50	Gráfico que representa a viscosidade cinemática das blendas A2 em função da temperatura e a razão molar.....	126
Figura 4.51	Gráfico que representa a viscosidade cinemática das blendas A2 em função do catalisador KOH e a razão molar.....	127
Figura 4.52	Gráfico que representa a viscosidade cinemática das blendas A2 em função da temperatura e catalisador KOH.....	128
Figura 4.53	Viscosidade cinemática (mm ² /s) das blendas A3.....	130
Figura 4.54	Gráfico de Pareto para viscosidade cinemática das blendas biodiesel A3.....	130
Figura 4.55	Gráfico que representa a viscosidade cinemática das blendas A3 em função da temperatura e a razão molar.....	132

Figura 4.56	Gráfico que representa a viscosidade cinemática das blendas A3 em função do catalisador KOH e a razão molar.....	133
Figura 4.57	Gráfico que representa a viscosidade cinemática das blendas A3 em função da temperatura e o catalisador KOH.....	134
Figura 4.58	Massa específica (kg/m ³) das blendas de biodiesel A1.....	135
Figura 4.59	Gráfico de Pareto da massa específica blendas de biodiesel A1.....	136
Figura 4.60	Gráfico da massa específica das blendas A1 em função da razão molar e temperatura.....	137
Figura 4.61	Gráfico da massa específica das blendas A1 em função da razão molar e catalisador KOH.....	138
Figura 4.62	Gráfico da massa específica das blendas A1 em função do catalisador KOH e temperatura.....	139
Figura 4.63	Massa específica (kg/m ³) das blendas de biodiesel A2.....	141
Figura 4.64	Gráfico de Pareto para a massa específica (kg/m ³) das blendas de biodieseis A2.....	141
Figura 4.65	Gráfico da massa específica das blendas A2 em função da razão molar e temperatura.....	143
Figura 4.66	Gráfico da massa específica das blendas A2 em função da razão molar e catalisador KOH.....	144
Figura 4.67	Gráfico da massa específica das Blendas A2 em função do catalisador KOH e temperatura.....	145
Figura 4.68	Massa Específica (kg/m ³) das blendas dos biodiesel A3.	147
Figura 4.69	Gráfico de Pareto da massa específica das blendas de biodiesel A3.....	147
Figura 4.70	Gráfico da massa específica das blendas A3 em função da razão molar e temperatura.....	148
Figura 4.71	Gráfico da massa específica das blendas A3 em função da razão molar e catalisador KOH.....	149
Figura 4.72	Gráfico da massa específica das blendas A3 em função do catalisador KOH e temperatura.....	150
Figura 4.73	Relação entre viscosidade cinemática e massa específica das blendas A1.....	151
Figura 4.74	Relação entre viscosidade cinemática e massa específica das	

	blendas A2.....	152
Figura 4.75	Relação entre a viscosidade cinemática (mm^2/s) e a massa específica (kg/m^3) das blendas de biodiesel A3.....	152
Figura 4.76	Gráfico de Pareto teor de éster das blendas de biodiesel A1.....	154
Figura 4.77	Teor de éster das blendas de biodiesel A1 em função da temperatura e catalisador KOH.....	155
Figura 4.78	Teor de éster das blendas de biodiesel A1 em função da razão molar de catalisador KOH.....	156
Figura 4.79	Temperatura e razão molar no teor de éster das blendas A1.....	157
Figura 4.80	Gráfico de Pareto do teor de éster das blendas de biodiesel A2....	159
Figura 4.81	Teor de éster das blendas de biodiesel A2 em função da temperatura e da razão molar.....	160
Figura 4.82	Teor de éster das blendas de biodiesel A2 em função da razão molar de catalisador KOH.....	161
Figura 4.83	Teor de éster das blendas de biodiesel A2 em função da temperatura de catalisador KOH.....	162
Figura 4.84	Gráfico de Pareto do teor de éster das blendas de biodiesel A3.....	164
Figura 4.85	Teor de éster das blendas de biodiesel A3 em função da razão molar e temperatura.....	165
Figura 4.86	Teor de éster das blendas de biodieseis A3 em função do catalisador e temperatura.....	166
Figura 4.87	Teor de éster das blendas de biodiesel A3 em função da temperatura de catalisador KOH.....	167
Figura 4.88	Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre a teor de água das Blendas de Biodieseis A1.....	172
Figura 4.89	Gráfico da relação entre a razão molar e temperatura sobre a teor de água das blendas A1.....	173
Figura 4.90	Gráfico da relação entre a razão molar e o catalisador KOH sobre a teor de água das blendas A1.....	174
Figura 4.91	Gráfico da relação entre o catalisador KOH e a temperatura sobre a teor de água das blendas A1.....	175

Figura 4.92	Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre a teor de água das blendas de Biodieseis A2.....	176
Figura 4.93	Gráfico da relação entre a razão molar e a temperatura sobre a teor de água das blendas A2.....	177
Figura 4.94	Gráfico da relação entre a razão molar e o catalisador KOH sobre a teor de água das blendas A2.....	178
Figura 4.95	Gráfico da relação entre o catalisador KOH e a temperatura sobre a teor de água das blendas A2.....	179
Figura 4.96	Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre a teor de água das blendas de biodieseis A3.....	180
Figura 4.97	Gráfico da relação entre a razão molar e a temperatura sobre a teor de água das blendas A3.....	181
Figura 4.98	Gráfico da relação entre o catalisador KOH e a temperatura sobre a teor de água das blendas A3.....	182
Figura 4.99	Gráfico da relação entre a razão molar e o catalisador KOH sobre a teor de água das blendas A3.....	183
Figura 4.100	Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre a estabilidade oxidativa das blendas de biodiesel A1.....	185
Figura 4.101	Gráfico da relação entre a temperatura e razão molar das blendas A1 da estabilidade oxidativa.....	187
Figura 4.102	Gráfico da relação entre o catalisador e razão molar das blendas A1 da estabilidade oxidativa.....	188
Figura 4.103	Relação entre a temperatura e catalisador KOH da estabilidade oxidativa das blendas A1.....	189
Figura 4.104	Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre a Estabilidade oxidativa das Blendas de Biodiesel A2.....	190
Figura 4.105	Gráfico da relação entre a temperatura e razão molar das blendas A2 da estabilidade oxidativa.....	191
Figura 4.106	Gráfico da relação entre o catalisador KOH e razão molar sobre a estabilidade oxidativa das blendas A2.....	192
Figura 4.107	Gráfico da relação entre o catalisador KOH e temperatura sobre a estabilidade oxidativa das blendas A2.....	193
Figura 4.108	Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre a estabilidade oxidativa das blendas de Biodiesel A3.....	194

Figura 4.109	Gráfico da relação entre a razão molar e temperatura sobre a estabilidade oxidativa das blendas A3.....	194
Figura 4.110	Gráfico da relação entre o catalisador KOH e razão molar sobre a estabilidade oxidativa das blendas A3.....	195
Figura 4.111	Gráfico da relação entre o catalisador KOH e temperatura sobre a estabilidade oxidativa das blendas A3.....	196
Figura 4.112	Teor de enxofre total (mg/Kg) dos biodiesel A1.....	198
Figura 4.113	Gráfico de Pareto do teor de enxofre das blendas A1.....	198
Figura 4.114	Teor de enxofre das blendas A1 em função da razão molar e temperatura.....	199
Figura 4.115	Teor de enxofre das blendas A1 em função da razão molar e catalisador KOH.....	200
Figura 4.116	Teor de enxofre das blendas A1 em função do catalisador KOH e temperatura.....	198
Figura 4.117	Teor de Enxofre total das blendas de biodiesel A2.....	202
Figura 4.118	Gráfico de Pareto do teor de enxofre das blendas biodiesel A2....	203
Figura 4.119	Teor de enxofre das Blendas A2 em função da razão molar e temperatura.....	204
Figura 4.120	Teor de enxofre das blendas A2 em função do catalisador KOH e razão molar.....	205
Figura 4.121	Teor de enxofre das blendas A2 em função do catalisador KOH e temperatura.....	206
Figura 4.122	Teor de Enxofre total (mg/Kg) do Tratamento A1.....	207
Figura 4.123	Gráfico de Pareto do teor de enxofre das blendas biodiesel A3....	208
Figura 4.124	Teor de enxofre das blendas A3 em função da razão molar e temperatura.....	209
Figura 4.125	Teor de enxofre das blendas A3 em função do catalisador KOH e razão molar.....	210
Figura 4.126	Gráfico que representa o teor de enxofre das blendas A2 em função do catalisador KOH e temperatura.....	211
Figura 4.127	Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o numero de cetanos das blendas de biodiesel A1.....	213
Figura 4.128	Gráfico da relação entre a razão molar e a temperatura sobre o numero de cetanos das blendas de biodiesel A1.....	214

Figura 4.129	Gráfico da relação entre a razão molar e o catalisador KOH sobre o numero de cetanos das blendas de biodiesel A1.....	215
Figura 4.130	Gráfico da relação entre a temperatura e o catalisador KOH sobre o numero de cetanos das blendas de biodiesel A1.....	216
Figura 4.131	Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o numero de cetanos das blendas de biodiesel A2.....	217
Figura 4.132	Gráfico da relação entre a temperatura e o razão molar sobre o numero de cetanos das blendas de biodiesel A2.....	218
Figura 4.133	Gráfico da relação entre a razão molar e o catalisador KOH sobre o numero de cetanos das blendas de biodiesel A2.....	219
Figura 4.134	Gráfico da relação entre a temperatura e o catalisador KOH sobre o numero de cetanos das blendas de biodiesel A2.....	220
Figura 4.135	Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis independentes das blendas de biodiesel A3.....	221
Figura 4.136	Gráfico da relação entre a temperatura e a razão molar sobre o numero de cetanos das blendas de biodiesel A3.....	221
Figura 4.137	Gráfico da razão molar e catalisador sobre o numero de cetanos das blendas de biodiesel A3.....	222
Figura 4.138	Gráfico da temperatura e catalisador KOH sobre o numero de cetanos das blendas de biodiesel A3.....	223

LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela 2.1	Ranke dos maiores exportadores de óleo de dendê.....	7
Tabela 2.2	Ácidos graxos constituintes do óleo de mamona.....	10
Tabela 2.3	Área plantada, produção e produtividade do algodão no Brasil..	14
Tabela 2.4	Comparativo de algumas características físicas do óleo diesel e de alguns óleos vegetais.....	16
Tabela 2.5	Evolução do percentual de adição do biodiesel ao diesel.....	19
Tabela 2.6	Índice de iodo de alguns óleos refinados.....	33
Tabela 3.1	Matriz do planejamento variáveis codificadas do trabalho.....	47
Tabela 3.2	Planejamento experimental da produção de biodiesel e glicerina.....	48
Tabela 4.1	Composição físico-química dos óleos de mamona, dendê e algodão e blendas A1, A2, A3.....	65
Tabela 4.2	Composição do perfil dos ácidos graxos dos óleos e blendas do trabalho.....	68
Tabela 4.3	Quantitativo metanol na produção das blendas de biodiesel	74
Tabela 4.4	Teor de água após secagem das blendas A1,A2,A3.....	75
Tabela 4.5	Rendimento da água retirada pós-secagem das blendas de biodiesel A1, A2, A3.....	76
Tabela 4.6	Valores das massas dos óleos e glicerina das blendas A1, A2, A3.....	77
Tabela 4.7	Rendimento de glicerina das blendas A1, A2, A3.....	78
Tabela 4.8	ANOVA do rendimento de blendas biodiesel A1.....	83
Tabela 4.9	Análise de variância (ANOVA) para determinação do rendimento de glicerina A2.....	88
Tabela 4.10	Análise de variância (ANOVA) na determinação do rendimento de glicerina A3.....	92
Tabela 4.11	Rendimento (η_b) do biodiesel das blendas A1, A2 e A3.....	95
Tabela 4.12	ANOVA rendimento do biodiesel A2.....	97
Tabela 4.13	ANOVA do rendimento de biodiesel A3.....	101
Tabela 4.14	Índice de acidez das blendas de biodiesel A1, A2, A3.....	105

Tabela 4.15	ANOVA acidez blendas A1.....	107
Tabela 4.16	Viscosidade cinemática e tempos médios dos óleos de mamona, algodão e dendê.....	115
Tabela 4.17	Viscosidade cinemática das blendas de óleos de mamona, dendê e algodão.....	118
Tabela 4.18	Viscosidade cinemática e tempos medidos das blendas de biodiesel A1.....	119
Tabela 4.19	Viscosidade cinemática e tempos medidos das blendas de biodiesel A2.....	124
Tabela 4.20	ANOVA viscosidade cinemática das blendas A2.....	126
Tabela 4.21	Viscosidade cinemática e tempos medidos das blendas de biodiesel A3.....	129
Tabela 4.22	ANOVA viscosidade cinemática A3.....	131
Tabela 4.23	Massa específica (kg /m ³) da blenda A1.....	135
Tabela 4.24	Massa específica das blendas A2.....	140
Tabela 4.25	ANOVA massa específica blendas biodieseis A2.....	142
Tabela 4.26	Massa específica das blendas A3.....	146
Tabela 4.27	ANOVA da massa específica das blendas A3.....	148
Tabela 4.28	Teor de éster das blendas de biodiesel A1.....	153
Tabela 4.29	Teor de éster das blendas de Biodiesel A2.....	158
Tabela 4.30	ANOVA do Teor de éster das blendas de biodiesel A2.....	159
Tabela 4.31	Teor de éster das blendas de biodiesel A3.....	163
Tabela 4.32	ANOVA teor de éster biodiesel A3.....	164
Tabela 4.33	Tempo de retenção de cada ácido graxo no cromatógrafo gasoso das blendas de biodiesel A1.....	168
Tabela 4.34	Tempos de retenção de cada ácido graxo no cromatógrafo gasoso das blendas de biodiesel A2.....	169
Tabela 4.35	Tempos de retenção de cada ácido graxo no cromatógrafo gasoso das blendas de biodiesel A3.....	170
Tabela 4.36	Teor de água das blendas de biodiesel A1, A2, A3.....	171
Tabela 4.37	Análise de variância (ANOVA) teor de água blendas A1.....	173
Tabela 4.38	Estabilidade oxidativa dos óleos e blendas A1, A2, A3.....	184
Tabela 4.39	Estabilidade oxidativa das blendas de biodieseis A1, A2, A3....	184

Tabela 4.40	Análise de variância (ANOVA) da estabilidade oxidativa A1...	186
Tabela 4.41	Análise de variância (ANOVA) da estabilidade oxidativa A2..	190
Tabela 4.42	Teor de enxofre das blendas A1.....	197
Tabela 4.43	Teor de enxofre das blendas A2.....	202
Tabela 4.44	Teor de enxofre blenda A3.....	207
Tabela 4.45	Número de cetanos blendas de biodiesel A1,A2 e A3.....	212
Tabela 4.46	ANOVA para o número de cetanos das blendas A2.....	217

RESUMO

A demanda energética mundial por fontes em sua maioria de origem fóssil leva a uma maior preocupação em termos ambientais e de custos. Nesta trabalho de Tese foram produzidos biodiesel em blendas utilizando como matéria-prima óleo de dendê (*Elaeis guineensis*), algodão (*Gossypium hirsutum* L) e mamona (*Ricinus communis* L). A rota usada foi a transesterificação alcalina, e montado um planejamento Box Behnken 2^{3+3} para se avaliar a influência da temperatura (40°C, 50°C, 60°C) os três níveis de catalisador KOH (0,75%, 1%, 1,25%) e três níveis de razão molar (1:8, 1:10, 1:12). Na caracterização da matéria prima foi usada a metodologia IAL 2008. A acidez dos óleos ficou ligeiramente acima do padrão. O índice de saponificação ‘medido está dentro do padrão para todos os óleos, o teor de iodo medido também atendeu ao padrão. Observou-se que o percentual de catalisador, a razão molar óleo:álcool e a temperatura, influenciaram no rendimento da reação se refletindo na produção de biodiesel e de glicerina. O maior rendimento da glicerina foi verificado na blenda A3E7 (25,94%), razão molar de 1:8; 50°C e 1,25% de KOH), o maior rendimento do biodiesel na blenda A3E9 de 99,81% (razão molar 1:10;40°C e 0,75% de KOH) . A acidez das blendas biodieseis A1 variou de 0,31 a 0,57 mgKOH/g, para A2 variou de 0,22 a 0,40 e A3 variou de 0,12 a 0,34, todos com resultados muitos próximos do padrão (0,50 mg/kg). A massa específica das blendas, os valores obtidos na maioria estão abaixo do padrão (850-890 m³/kg) excetuando os das blendas A1 onde alguns resultados ficaram acima. A viscosidade cinemática atendeu ao padrão de 3 a 6 mm²/s (RANP 45/14) excetuando as blendas A1. O teor de éster determinado dos resultados da cromatografia gasosa quantificou os ácidos graxos presentes nos óleos e blendas, as blendas A1 o maior valor foi 98,9% (A1E8), A2 99,1% (A2E1) e A3 99,0% (A3E1). O número de cetanos variou de 50 (A1E1) a 54,4 (A1E10), A2 51,3 (A2E6) a 54,4 (A2E7) e A3 de 47,6 (A3E8) a 59,1 (A3E6). A estabilidade oxidativa (h), da blenda A1 variou de 3,21 h a 8,63 h, da blendas A2 os valores variaram de 1,06 h a 3,75 h, das blendas A3 os valores variaram de 2,47 h a 5,98 h, os resultados apresentaram tempo de indução menor e portanto não estão de acordo com a RANP 45/14 que é de 12 h no mínimo.

Palavras-chave: biodiesel, reação, análises, mamona, dendê, algodão.

ABSTRACT.

The global energy demand for sources mostly of fossil origin leads to a greater concern in environmental and cost terms. In this work, biodiesel was used in the lists that use palm oil (*Elaeis guineensis*), cotton (*Gossypium hirsutum* L) and castor oil (*Ricinus communis* L) as essential oil. one route used was for alkaline transesterification, and set up for Box Behnken 2³⁺³ planning to assess the influence of temperature (40°C, 50°C, 60°C) on the three levels of KOH catalyst (0.75%, 1%, 1.25%) and three levels of molar ratio (1: 8.1: 10.1: 12). At characterization of the raw material was used in the IAL 2008 methodology. The acidity of the oils remained below the standard. The measured saponification index is within the standard for all oils, or the measured iodine content also met the standard. Note that the percentage catalyst, a molar oil motive: alcohol and temperature, influences the reaction yield is reflected in the production of biodiesel and glycerin. The highest yield of glycerin was registered in A3E7 (25.94%), ratio 1: 8; 50°C and 1.25% KOH), or higher biodiesel yield in the A3E9 range of 99.81% (molar ratio 1: 10; 40°C and 0.75% KOH). The acidity of the biodegradable agendas A1 ranges from 0.31 to 0.57 mgKOH / g, for A2 it ranges from 0.22 to 0.40 and A3 varies from 0.12 to 0.34, all with results very close to the standard (0.50 mg / kg). A specific mass of the agendas, the values reached in most cases are below the standard (850-890 m3 / kg), except for the A1 agendas where some results are above. A kinematic viscosity that meets the standard of 3 to 6 mm² / s (RANP 45/14) except as A1 agendas. The ester content determined from the gas chromatography results quantifies the chemical tests present in oils and agendas, such as A1 agendas or higher was 98.9% (A1E8), A2 99.1% (A2E1) and A3 99.0% (A3E1). The number of ketones ranged from 50 (A1E1) to 54.4 (A1E10), A2 51.3 (A2E6) to 54.4 (A2E7) and A3 from 47.6 (A3E8) to 59.1 (A3E6). The oxidative stability (h), of A1, varies from 3.21 h to 8.63 h, of A2 agendas with values of 1.06 h to 3.75 h, of A3 agendas with varied values of 2.47 h 5, 98 h, the previous results of minor induction and therefore do not agree with RANP 45/14 which is 12 h at least.

Keywords: biodiesel, reaction, analysis, castor, oil palm, cotton.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento social e tecnológico acompanhado do aumento populacional mundial tem resultado em uma grande demanda energética mundial capaz de movimentar as economias e buscar o uso de fontes energéticas mais limpas e de baixa emissão de particulados na atmosfera. Isso tem despertado o interesse de diversos segmentos industriais com o uso das mais diferentes tecnologias disponíveis e as que estão sendo estudadas na atualidade (Guimarães et al., 2018).

O Biodiesel, combustível alternativo substituto similar do diesel fóssil, responde hoje por 12% da composição do diesel comercializado no Brasil (Despacho nº 770/2019 da ANP), esse percentual gradativo é determinado pela Lei 13263/16, a qual dispõe sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional, além disso, propicia reflexos positivos na diminuição da emissão de gases do efeito estufa diminuindo a importação do diesel fóssil.

A produção de Biodiesel (B100) em 2017 foi de 4,3 milhões de m³ (ANP, 2018), isso fez com que a matriz energética brasileira renovável fosse de 43,5% (BEN, 2018), desta forma o uso do Biodiesel já está contribuindo para que gradativamente sejam atendidas as metas de redução das emissões de gases da combustão - CO₂ - lançadas na atmosfera, isso colabora para que o País possa atender as metas assumidas na COP 21-Conferência das Nações Unidas sobre Mudança do Clima- obtendo no uso dos biocombustíveis biodiesel e álcool, entre outras, as duas principais fontes renováveis da nossa matriz energética.

Em pesquisas realizadas com base no desenvolvimento dos setores público e privado, é premente responder a crescente demanda por biodiesel que privilegie o uso de uma matéria prima de alta produção de óleo que não dependa de safras anuais, que não seja concorrente com a produção de alimentos e que tenha rusticidade no manejo, além de boas rotas de conversões de biodiesel e um alto poder energético.

As plantas de produção de biodiesel instaladas no Brasil, em sua maioria, usam a rota tecnológica da transesterificação dos óleos vegetais e/ou gorduras animais, sendo a rota alcalina a mais usada por levar a uma rápida conversão dos triacilglicerídeos em ésteres alquílicos –Biodiesel- requerendo baixas temperaturas com um ganho energético satisfatório com o uso de catalisadores de baixo custo e de fácil manuseio.

Na região Nordeste do Brasil houve um grande incentivo ao cultivo da mamona para produção de biodiesel na década passada, contudo este material se apresentou fora

das normas especificadas pela Agência Nacional de Petróleo, concernente a Resolução ANP 45/2014, principalmente em relação a sua viscosidade que está acima dos padrões estabelecidos pela norma. Desta forma, deve-se pensar em alternativas para esse sistema de produção, sendo uma delas a utilização de misturas de óleos de diferentes viscosidades, possa diminuir com a perspectiva da viscosidade.

Neste contexto, objetivou-se trabalhar com blendas de óleos vegetais, anteriores a transterificação, para produção de biodiesel com foco nos óleos de mamona (*Ricinus communis* L.), algodão (*Gossypium hirsutum* L.) e dendê (*Elaeais guineensis* Jacq), dispondo como parâmetros a otimização da transesterificação das blendas por rota básica metálica, trazendo como premissa verificar em quais condições o rendimento produção do biodiesel é maximizado. A Resolução ANP 45/2014 deverá servir de padrão para as análises, juntamente com os parâmetros físicos e físico-químicos da ANVISA.

Diante do exposto, ressaltamos que otimizar os processos de produção de biodiesel com a finalidade de maximizar os rendimentos envolve o conhecimento das etapas de como se comportam os parâmetros físico-químicos da matéria prima antes e durante cada etapa de processamento, exigindo a observação de quais fatores influenciam positivamente no processo reacional de produção.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Obter, caracterizar e otimizar os biodieseis transesterificados por catálise alcalina obtidos através de diferentes proporções de óleos vegetais (Blendas), compostos de mamona (*Ricinus communis* L.), algodão (*Gossypium hirsutum* L.) e dendê (*Elaeais guineensis* Jaquim).

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar os óleos de mamona, dendê e algodão quanto à acidez, índice de saponificação, índice de peróxido e índice de iodo;
- b) Determinar por Cromatografia Gasosa a composição dos ácidos presentes nos óleos e blendas de óleos vegetais de Mamona, Dendê e Algodão;

c) Obter biodiesel por meio da transesterificação alcalina via rota metílica das blendas dos óleos de mamona, algodão e dendê A1 (50% mamona, 25% dendê e 25% de algodão), A2 (50% algodão, 25% de mamona e 25% de mamona) e A3 (50% de dendê, 25% de algodão e 25% de mamona), utilizando como catalisador KOH e avaliando as condições ótimas para obtenção dos seus rendimentos;

d) Avaliar a influência das variáveis independentes, temperatura, razão molar óleo/álcool, percentual de catalisador nos três tratamentos A1, A2 e A3, possuindo como variável dependente as propriedades físicas e rendimentos;

e) Avaliar a influência das variáveis independentes sobre as variáveis dependentes (acidez, viscosidade cinemática, massa específica, teor de éster, teor de água, estabilidade oxidativa, teor de enxofre, número de cetanos) na produção do biodiesel em blendas e quais resultados atenda a Norma RANP 45/14.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão bibliográfica tem como objetivo ter um conhecimento sobre a matéria prima a ser usada durante a pesquisa, como também, os processos a serem desenvolvidos e abordados nesse trabalho. Esse embasamento se faz necessário para o conhecimento dos óleos de dendê (*Elaeis guineenses Jacq*), algodão (*Gossypium hirsutum* L) e mamona (*Ricinus communis* L) em Blendas, como também para as análises posteriores e para a produção do Biodiesel dessas blendas.

Na sequência terá a contextualiza das contribuições científicas de autores sobre a matéria prima, o processo de Transesterificação pela rota metílica e alguns parâmetros do sistema reacional que influenciam o rendimento da produção do Biodiesel em Blendas.

2.1. Óleo de dendê

O dendezeiro (*Elaeis guineenses Jacq*), Figura 2.1, é uma palmeira oleaginosa perene e nativa da costa ocidental da África, pertencente à família Areacaceae, vegetal de grande porte, que chegou ao Brasil através do tráfico negreiro, aproximadamente no século XVI. Os primeiros dendezais foram plantados no litoral da Bahia, onde o óleo de dendê passou a ser utilizado na culinária, disseminando o cultivo da oleaginosa em outras regiões do Brasil, principalmente na região amazônica onde predominam os cultivos comerciais. (Almeida et al., 2013).



Figura 2.1 - Planta adulta de dendê.
Foto: Agroenergia em Revista 2012.

2.1.1. Caracterização botânica

A espécie Palma pertence ao gênero *Elaeis*, ou palma de óleo, apresenta duas espécies de grande valor econômico e genético. A primeira espécie é a *Elaeis guineenses* Jacq. de origem do continente africano é amplamente utilizada pelo setor agroindustrial; a segunda espécie é a *Elaeis oleifera* (Kunth) chamada de Caiaué, que é encontrada em países do continente americano (Garcez e Homma, 2017). Rodrigues et al., (2008) dizem que os produtos primários do fruto do dendezeiro são dois tipos: de óleo e de torta. Da polpa do fruto (mesocarpo). Figuras 4.1 (a), (b), (c) é extraído o óleo de dendê, conhecido no mercado internacional como óleo de dendê ou de palma ("palm oil"); da amêndoa (endosperma) é extraído o óleo de palmiste ("palm kernel oil").



(a)

(b)

(c)

Figura 2.2 - Fruto do dendezeiro (a); Fruto (b) e Cacho de frutos (c)

Fonte: Foto do Autor.

Por possuírem inúmeras utilidades de valor econômico, esse vegetal desperta interesse para o fornecimento de matéria-prima, tanto para a indústria de óleos vegetais como para a indústria de biocombustível (Bentes e Homma, 2010). Associado a esse despertar de produção, chama-se a atenção o emprego de mão de obra que esse vegetal exige no seu manejo (Ramalho Filho et al., 2010).

A produção mundial de óleo vegetal atingiu 186,9 milhões de toneladas em 2016. Dentre as culturas oleaginosas, o dendezeiro, conhecido também como palma de óleo, é a mais importante cultura oleaginosa cultivada pelo homem, contribuindo com 32% de todo óleo vegetal produzido no planeta (BiodieselBR, 2018), portanto ele também acaba sendo o óleo vegetal mais consumido no mundo.

Em 2017 os dados estimativos do *United States Department of Agriculture* (USDA) informam que a área colhida de dendê está em torno de 20.778.000 hectares distribuídos por 28 países da Ásia, África e América Latina (Figura 2.3), totalizando

uma produção de aproximadamente 66.835.000 toneladas de óleo de palma, dos quais apenas 17% tem a certificação da *Roundtable on Sustainable Palm Oil* (RSPO) (WWF, 2016).

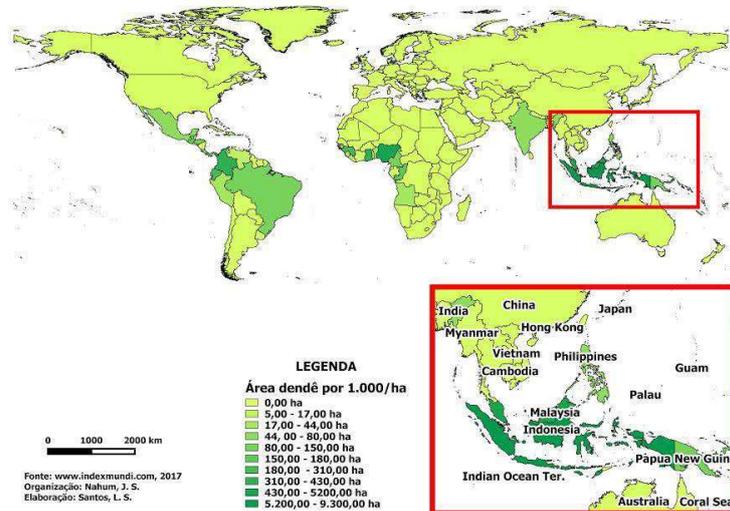


Figura 2.3 - Países Produtores de Dendê.
 Fonte: www.indexmundi.com

Na Tabela 2.1 estão ranqueados os maiores produtores mundiais de óleo de dendê (*United States Department of Agriculture* – USDA, 2017). Espera-se que o mercado de óleo de palma atinja pelo menos 93 milhões de toneladas para atender a demanda por óleo prevista até 2050 (Tupinambá, 2019).

Tabela 2.1 - Ranque dos maiores exportadores de óleo de dendê - dados de 2017.

Países produtores	Produção (mil/Ton)
Indonésia	25.500
Malásia	17.500
Guatemala	700
Benin	570
Papua Nova Guiné	550
Guatemala	485
Colômbia	370
Honduras	335
Equador	280
Costa do Marfim	240
Emirados Árabes	220

Fonte: *United States Department of Agriculture* (USDA) 2017

2.1.2. Composição de ácidos graxos do óleo de dendê

Em relação à composição de ácidos graxos, o óleo de palma contém ácidos graxos saturados e insaturados havendo predominância pelos saturados como o palmítico e esteárico em maior quantidade. O ácido oleico monoinsaturado é o principal ácido graxo insaturado, respondendo por 40% do teor de ácidos graxos e os saturados consistem em 44% de ácido palmítico, aproximadamente 5% de ácido esteárico (Corley e Tinker, 2003).

Sambanthamurthi et al., (2000) afirmam que esse óleo oleaginoso possui aproximadamente 50% de ácidos graxo saturados, 44% de ácido palmítico (C16:0) e 5 % de ácido esteárico (C18:0). Os ácidos graxos insaturados são cerca de 40 % de ácido oleico (C18:1), 10 % de ácido linoleico poli-insaturado (C18:2) e ácido linolênico (C18:3) havendo variação desses teores.

Rogério et. al. (2012) na determinação do teor de ácidos graxos do óleo de dendê, achou para o ácido palmítico (C16:0) o valor de 34%, para o ácido oleico (C18:1) o valor de 44,3% e para o ácido linoleico (C18:2) o valor de 11,8%. Há, portanto certa correlação nesses valores em diferentes determinações.

2.2 Óleo de mamona

A mamoneira (*Ricinus communis L.*) também conhecida como rícino ou carrapateira é uma espécie de origem tropical que vegeta naturalmente desde a latitude 40° Norte até 40° Sul e é cultivada comercialmente em mais de 15 países, dentre os principais países produtores que participam com 92% da produção mundial estão a Índia, a China e o Brasil (Lopes, 2012).

É uma cultura com destacada aplicação industrial por apresentar mais de 85% de ácido ricinoleico (C₁₈H₃₄O₃) no óleo de suas sementes, o que lhe confere índice de viscosidade mais elevado e maior estabilidade entre todos os óleos vegetais, combinados com alta lubrificidade, especialmente sob condições de baixa temperatura notadamente para fabricação de gasolina de aviação, lubrificantes, nylon, corantes, tintas, sabões, adesivo e biodiesel (Ogunniyi, 2006). Existe em torno de 7000 espécies encontrada nas regiões tropicais e subtropicais no mundo. O centro de dispersão e origem é na Etiópia, nordeste e sudeste da Ásia, além da península Arábica, Índia e

China. Vale lembrar que, de acordo com Anjani (2012) a península Arábica é o local provável de ser o centro de origem, devido apresentar uma alta diversidade.

2.2.1 Caracterização botânica

Pertencente à família das *Euphorbiaceae*, a mamoneira vegetal em forma de arbusto (Figura 2.4a), com sistema radicular que se estende da lateral à profundamente e tem uma parte aérea ramificada de coloração verde a avermelhada podendo variar de acordo com a sua variedade. As folhas são lombadas com formas variadas e sua inflorescência apresenta flores femininas na parte superior e masculinas na parte inferior. O fruto é uma cápsula tricoca com espinhos (Figura 2.4 b) e que possui sementes lisas, oval de tamanho e de coloração diferentes (Figura 2.4 c).

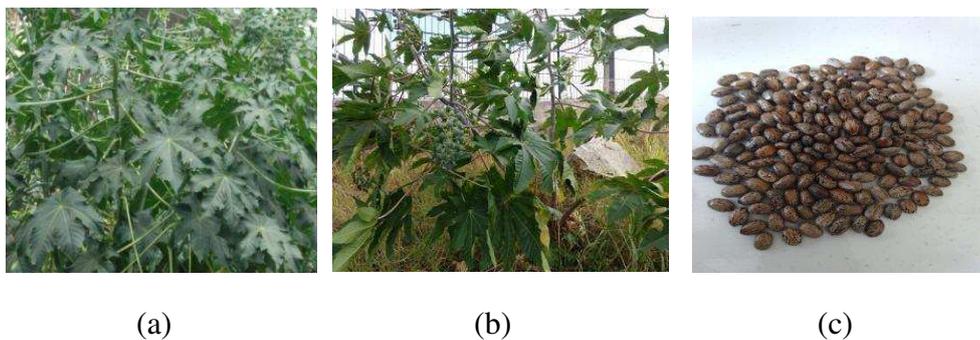


Figura 2.4 - Parte aérea (a); Parte aérea da mamona e Fruto da Mamona (b); e sementes dos frutos da Mamona (c).

Fonte: Foto do Autor.

2.2.2 Cenário nacional e internacional da mamona.

Os maiores produtores mundiais da mamona são a Índia, a China, o Paquistão, a Tailândia e o Brasil com o 5º lugar (Biodiesel BR, 2018). O Brasil, que já figurou entre os quatro maiores importadores entre 1998 e 2000, praticamente não realizou importações, como também não tem importância entre os países exportadores de mamona em baga, no entanto ele se destaca entre os três principais exportadores ao lado da Índia e o Paraguai. A China consome toda sua produção internamente não participando do mercado internacional, ao contrário da Índia que se coloca como grande concorrente do Brasil nesse mercado.

Os três maiores importadores mundiais são a França, os Estados Unidos e a China. O Brasil aparece como segundo maior exportador mundial, mas a uma grande distância da Índia que participou com 85% das exportações mundiais em 2001.

Em nível nacional, (Figura 2.5) a produção foi de 31,6 mil Ton. de acordo com dados da CONAB (2019). O Estado da Bahia é o principal produtor, no ano de 2017/208 produziu cerca de 87,5% do total nacional, correspondendo a 17,0 mil toneladas com produtividade média de 631 kg/ha. Esses dados mostram a concentração da produção nacional nos estados do nordeste especialmente no Estado da Bahia, seguido do Estado do Ceará.

Queiroz (2006) reitera que a semente de mamona é constituída em média por 35% de casca e 65% de amêndoa e a sua composição química varia com a cultivar e a região de cultivo. Oliveira (2012) diz que o óleo obtido a partir da extração da semente tem coloração amarelo claro e apesar da extensa variedade, em média, as sementes possuem de 45 a 55% de óleo em peso. Em algumas cultivares, como a IAC-2028 e o teor de óleo, pode alcançar 47% a cada 100 sementes (cerca de 45 gramas), afirma Savy Filho (2007). Quanto ao percentual do perfil de ácidos graxos (tabela 2.2), Aransiola et al., (2014) relacionam os percentuais de ácidos graxos aos encontrados nesse óleo.

Tabela 2.2 – Ácidos graxos constituintes do óleo de mamona.

Ácido Graxo	Porcentagem (%)
Ricinoleico (C18:1-OH)	89,6
Oléico (C18:1)	4,90
Esteárico (C18:0)	3,10
Palmítico (C16:0)	1,0

Fonte: Aransiola et al., 2014.

Na Figura 2.5 encontra-se a produção da mamona (10^3 Ton) para o período 2013 a 2018 (previsão) do Nordeste por estados e Brasil.

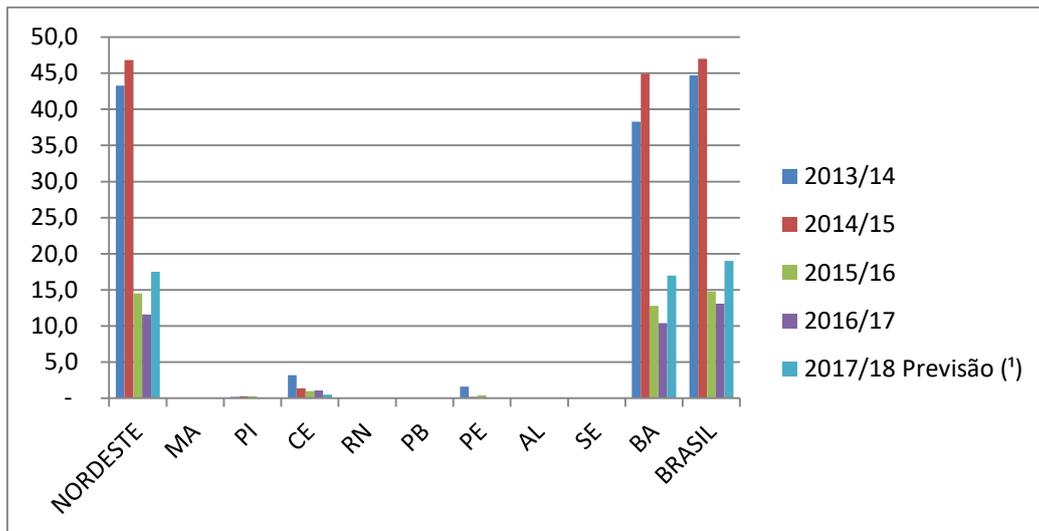


Figura 2.5 - Produtores nacionais de mamona safra 2013-2018.

Fonte: Conab - <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras> acesso em 17/08/2018.

2.3. Óleo de algodão

O algodão herbáceo (*Gossypium hirsutum* L), também denominado algodão branco, é uma planta de origem tropical que tem como principal produto sua fibra, basicamente constituída de celulose.

As primeiras referências sobre o algodoeiro datam de muitos séculos antes de Cristo. Nas Américas há evidências de que civilizações Incas utilizavam o algodão arbóreo para o artesanato têxtil em virtude dos vestígios milenares encontrados no Peru. Na época do descobrimento do Brasil, os indígenas já cultivavam o algodoeiro utilizando a fibra na confecção de tecidos, o caroço amassado e cozido na alimentação e o sumo das folhas como remédio (RESENDE E MOURA, 1990).

2.3.1. Caracterização botânica

É um vegetal herbáceo (anual) ou arbóreo (perene) que representa em torno de 95% das espécies. Pertencente à família Malvaceae e gênero *Gossypium* (Figura 2.6). As suas folhas são pecioladas e alternadas de coloração verde a esverdeada, os produtos são a pluma e o línter e no fruto do tipo cápsula, no seu interior encontra-se as sementes geralmente em número de oito a dez. Aboissa (2007) nos diz que a semente, coberta com línter e rica em óleo, contém em média 60% de caroço e 40% de fibra, a amêndoa

liberada com a quebra das cascas possui de 30 % a 40 % de proteínas e de 35% a 40% de lipídios. Esse vegetal constitui uma das principais matérias-primas para a indústria de óleo comestível.

O teor de óleo em sua semente (Figura 2.7) apresenta variações quanto ao cultivo, sendo relatados teores de até 30,15% por semente (Khan et al., 2010). No semiárido, a produção de sementes de algodão alcança 1.500 kg por hectare (Beltrão et al., 2009).



Figura 2.6 - Planta do Algodão.

Fonte: Embrapa Algodão.



Figura 2.7 - Sementes de Algodão.

Fonte: Foto do Autor.

Quanto aos teores de ácidos graxos, Santos (2010) enfatiza que o ácido em maior percentual é o linoleico (C18:2) variando entre 33-59%, em seguida o Palmítico (C16:0) variando entre 17-31% e o Ácido Oleico (C18:1) com 13 a 44%.

2.3.2. Produção nacional e mundial

Os maiores produtores mundiais do algodão (Figura 2.8) são China com 33 milhões de toneladas, seguido da Índia com 27 milhões de toneladas, USA com 18 milhões de Toneladas e o Brasil com 12 milhões de Toneladas dados USAD (2017). A área plantada mundial de algodão no biênio 2018/2019 foi de 35 milhões de ha. ICAC World Cotton Database, (2018).

No Brasil a produção Algodão em caroço na safra 2017/2018 foi de 3.007 Mil Ton. sendo a região Centro-Oeste a maior produtora, destacando o estado do Mato Grosso com uma produção de 1.935,30 Mil Ton. respondendo pelo primeiro lugar. O Nordeste teve uma produção de 817,5 Mil Ton., sendo o estado do Maranhão responsável como maior produtor na safra 2017/2018 com 52,4 Mil Ton (CONAB 2019).

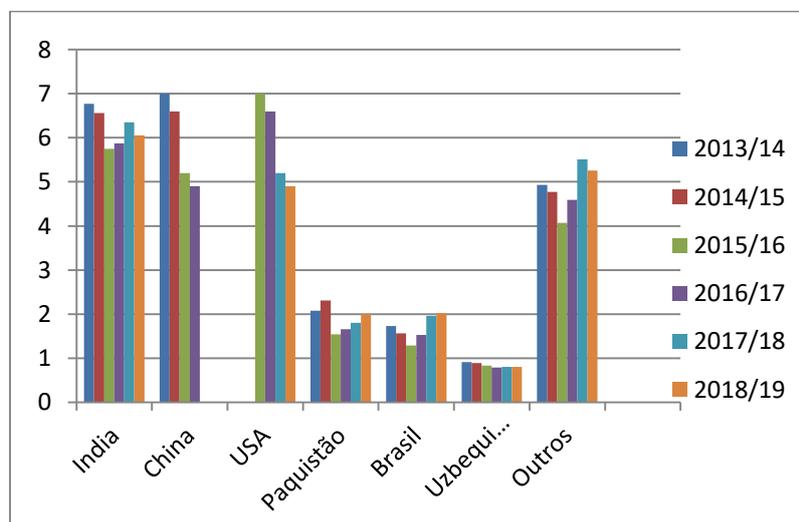


Figura 2.8 - Produtores mundiais de algodão.

Fonte: Comitê Consultivo Internacional de Algodão 2018. (International Cotton Advisory Committee). Unidade 10⁶ Ton.

Na Tabela 2.3 encontra-se a área (mil ha), a produção do algodão em caroço (mil Ton.) e a produtividade (kg/ha) da cultura do Algodão para a safra de 2017/2018.

Tabela 2.3- Área plantada, produção e produtividade do algodão no Brasil.

	Brasil	Nordeste	Centro-oeste
Área Plantada (mil ha)	46,6	44,1	2,5
Produção(mil Ton)	30,6	28,2	2,4
Produtividade (kg/ha)	658	641	958

Fonte: CONAB-Séries Históricas Safra 2017/2018

Além da sua importância na indústria alimentícia, o óleo de algodão também é matéria-prima para a produção de biocombustíveis, ocupando no Brasil o terceiro lugar na produção de biodiesel, atrás apenas da soja e do sebo (CREMONEZ et al., 2015; MOTTA, 2014). A produção de algodão com esse objetivo de complementar à produção de fibra vem sendo incentivada pelo governo em lavouras familiares como uma alternativa para a geração de milhares de empregos em regiões muito pobres do País (FARIA et al., 2013).

A qualidade do biodiesel e suas propriedades são altamente dependentes da matéria-prima utilizada, da composição de ácidos graxos e do processo de conversão do biodiesel (KNOTHE, 2008). Na busca do biodiesel de composição ideal para um melhor rendimento do motor é aconselhável que o óleo vegetal tenha um alto teor de ácidos graxos monoinsaturados (ácido oleico e palmitoleico), moderado teor dos ácidos graxos saturados e redução dos poli-insaturados (ácido linoleico). A presença de ácidos graxos monoinsaturados na mistura de biodiesel melhora a estabilidade oxidativa e o desempenho a baixas temperaturas. Os ácidos graxos saturados na mistura aumentam o índice cetano e a estabilidade do biodiesel (ASHRAFUL et al., 2014).

2.4. Biocombustíveis – Fatores que justificam o seu emprego

É importante que se responda o porquê do uso dos Biocombustíveis e em especial o Biodiesel. Esse emprego começa durante o século XIX com o impulso requerido pela industrialização em setores da economia que exigiam um ritmo mais dinâmico e rápido de produção. A inserção desse biocombustível, o biodiesel como substituto gradual do diesel na cadeia do modal de transportes, além do benefício para a

economia e para o meio ambiente, parte do uso das chamadas tecnologias limpas com a finalidade de atender a esse modal, como também pela sua reduzida carga de particulados ter um efeito benéfico para a atmosfera.

Essa produção sendo promissora por ser renovável, de baixo impacto ambiental por não ter em sua composição compostos como o enxofre, a sua queima emite pouquíssimo particulados na atmosfera.

A ANP (2018) mantém dados de produção de matérias primas usadas na produção do B100 de diferentes fontes (Figura 2.9), sendo o óleo de soja (*Glycine max L.*) responsável por grande parte dessa oferta de matéria prima. Ao analisar esses dados da ANP, pode-se constatar que a pesquisa por diferentes fontes para produção de biodiesel tem a sua importância, haja vista o aumento da demanda por esse combustível. A Figura 2.9 mostra o cenário das fontes de matérias primas para produção de biodiesel no ano de 2017.

A transesterificação de um óleo com monoálcoois, especificamente metanol ou etanol, promove a quebra da molécula dos triglicerídeos gerando mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes e liberando glicerina como subproduto. O peso molecular desses monoésteres é próximo ao do diesel (DANTAS, 2006).

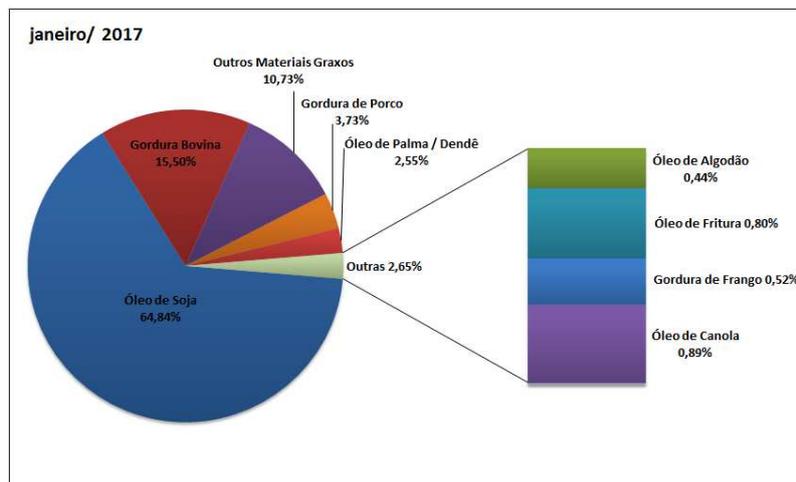


Figura 2.9 - Perfil Nacional de matérias primas usadas na produção de biodiesel B100 em Janeiro de 2017. Fonte ANP 2019.

A similaridade encontrada nos pesos moleculares estende-se as propriedades físico-químicas, Tabela 2.4, o que incentivou o teste dos ésteres graxos como sucedâneo melhor do diesel que os óleos vegetais “*in natura*” (Araújo et al., 2002).

Na Tabela 2.4 é apresentado algumas características físicas do óleo diesel e de alguns óleos vegetais.

Tabela 2.4 - Comparativo de algumas características físicas do óleo diesel e de alguns óleos vegetais.

Características/ Óleos	Diesel	Soja	Algodão	Girassol	Babaçu	Dendê	Mamona
Densidade relativa	0,828	0,920	0,919	0,923	0,921	0,915	0,959
Visc. Cinemática	1,6-6,0	36	40	37	32	39	297
Início destilação	165	152	-	211	-	-	-
Resíduo de carbono	0,3 (máx.)	0,45	0,42	0,42	0,22	-	0,18
Número de cetano	45(min)	36	40	39	38	42	-
Poder calorífico Inf. kcal/l	8.400	7.850	8.050	7.950	7.800	8.330	8.000
Água por destilação	<0,05	<0,08	<0,05	<0,05	<0,05	-	0,20
Ponto de névoa	9-19	13,0	9,0	-	26,0	-	-
Enxofre	1,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Fonte: Araújo et. al. (2002).

Outro fator que justifica os estudos e produção de biocombustíveis, além, das metas assumidas a serem cumpridas pelo Brasil na COP 21 no ano de 2015, entre as quais a de redução dos teores de CO₂, é a expectativa do aumento da demanda por Biocombustíveis, de acordo com o CNPE (2016), a estimativa de produção de biodiesel brasileiro passe de 5,4 bilhões de litros anuais hoje, para mais de 10 bilhões de litros entre 2018 e 2023. Isso representa um aumento de 85% da demanda doméstica. “É uma grande oportunidade para toda a cadeia de produção, como empresas de transporte, termelétricas e o pessoal do agronegócio”. Estado de Minas (2019).

A justificativa do uso de biocombustíveis como substituto de diesel de petróleo é a similaridade da composição química das cadeias desse combustível e dos encontrados em óleos vegetais e gordura animal. Knothe et al., (2007) mostram que essa semelhança é devido cadeia longa e linear e não ramificada dos ácidos graxos dos óleos e gorduras e as existentes em n-alcenos são dos combustíveis diesel convencionais e de boa qualidade.

2.4.1. Econômico e social

A nossa legislação, por meio da resolução ANP nº 7 DE 19/03/2008 e a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, define o biodiesel como um “combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”. Diferentemente do etanol, o biodiesel não é um produto de composição única, mas uma mistura de ésteres de ácidos graxos que variam conforme a matéria-prima e a rota de produção empregada (ANP, na Resolução nº30/2006). Esta lei determinou aumento consecutivo na mistura com o diesel, atualmente, desde março de 2020, o percentual é da ordem 12% (B12) havendo um aumento de 1% gradativo a cada ano.

Com o aumento do percentual gradativo do biodiesel no diesel, cumpre-se a legislação PLS nº 262 de 2018 (em tramitação para alterar a Lei nº 13.033 de 24 de setembro de 2014) contribuindo para diminuição das emissões danosas dos particulados diesel fóssil diminuindo efeitos dos gases do efeito estufa (GEE).

Pensando no papel estratégico que os biocombustíveis representam na matriz energética brasileira que contribui para diminuir os impactos na emissão de GEE, a progressão da mistura B11 além da geração de renda e a produção o Biodiesel, esse segmento experimenta investimentos em tecnologia e qualificação de mão de obra a circulação de capital no entorno das áreas de produção. Em cultivos como a mamona, a cultura ainda não é muito tecnificada, o cultivo dessa oleaginosa oportuniza trabalho e geração de renda na agricultura familiar, estimulando a inclusão social em algumas regiões do país (ANGELO, 2018).

Departamentos que representam esse setor, como a Associação Brasileira das Indústrias de óleos vegetais (ABIOVE), enfatizam o potencial agregador desse segmento nos cenários econômico e social, afirmando que nos primeiros cinco anos do

programa PNPB (2005-2010) foram criados 1,3 milhão de empregos em toda a cadeia de produção e comercialização do biodiesel. O incremento do uso do biodiesel e seu potencial na geração de novos empregos são acompanhados pela interiorização da indústria, agregação de valor e redução das disparidades regionais (ABIOVE, 2018).

Em 2015 a demanda mundial de energia atingiu o montante de 13.777 Mtep (milhões) de toneladas equivalentes de petróleo, das quais 81,4% são de combustíveis fósseis, valor 46 vezes maior que a demanda brasileira de energia, com apenas 57,5% de fontes fósseis (Figura 2.10). Entre as fontes consumidas no mundo, o petróleo representou 31,4%, o carvão mineral (28,1%), gás natural (21,6%), energia nuclear (4,9%), energia hidráulica (2,6%) e outras fontes não especificadas (11,4%) (CANALBIOENERGIA, 2016).

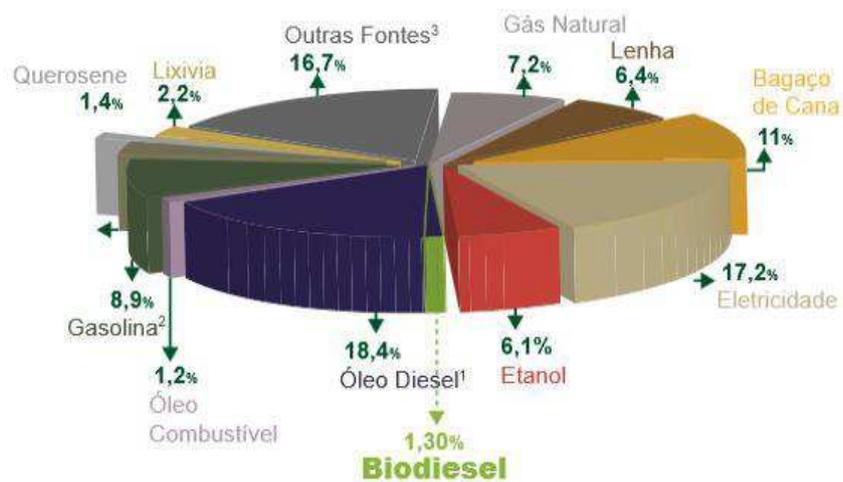


Figura 2.10- Distribuição da matriz energética por fonte no Brasil

Fonte: EPE-2018

A Resolução CNPE nº 16, publicada em 29 de outubro de 2018 (CNPE, 2018), propôs um cronograma preliminar, indicando que o aumento do percentual de biodiesel na mistura com o diesel deve ser de 1% ao ano a partir de 2019, atingindo o valor até 15% em volume, em 2023. A Tabela 2.5 estão representados os aumentos percentuais previstos nesta Resolução.

Tabela 2.5 Evolução do percentual de adição de biodiesel ao diesel.

Percentual de mistura (%)	Data a vigorar o percentual de mistura BX
11	1/06/2019
12	1/03/2020
13	1/03/2021
14	1/03/2022
15	1/03/2023

Fonte: EPE a partir de (CNPE, 2018).

2.4.2. Biodiesel - Uso como fonte renovável de energia

No uso de biodiesel são atribuídas algumas vantagens obtidas de fontes de biomassa renováveis, entre elas está a reposição. Essas vantagens são capazes de promover o desenvolvimento regional e sustentável, uma vez que agrega valor ao combustível produzido e gera mão de obra qualificada pela inserção de uma tecnologia diversificada no meio rural. Outros aspectos importantes são a biodegradabilidade, a diminuição na emissão de gases do efeito estufa (GEE) e por último a não toxicidade da biomassa usada nos diversos processos de transformação do óleo em biocombustível, um produto ausente em sua composição de compostos aromáticos, dotado de um proporcional número de cetanos e possui uma alta lubrificidade quando comparado com o diesel de petróleo, (CUNHA 2013).

Quessada et al. (2010) proferem com relação ao emprego da biomassa, que a sua utilização na produção de biodiesel é uma fonte de energia acessível e que o seu uso promove as mudanças climáticas proporcionando, ou melhor dizendo, ocasionando o desenvolvimento de recursos alternativos que possam substituir os combustíveis fósseis. Vieira (2018) enfatiza que problemas ambientais de aquecimento global causado pela emissão de gás carbônico proveniente da queima de combustíveis fósseis têm aumentado a atratividade por fontes renováveis de energia, entre elas a de potencial para reduzir e/ou eliminar a dependência dos derivados de petróleo e de biodiesel.

A preocupação com a emissão cada vez crescente dos GEE leva esse tema se ser recorrente entre a comunidade mundial, o marco inicial foi a Conferência de Estocolmo em 1972 consolidando o pensamento de ter um olhar mais cuidadoso com as questões

ambientais. Posteriormente em 1992 no Rio de Janeiro na Conferência do Clima, foram assinados pelos países signatários compromissos que levariam a redução dos GEE, entretanto nesse evento não foram determinados prazos nem metas, portanto sem eficácia concreta.

Em 1997 ocorreu outra Conferência de Quioto no Japão, a qual foi reunida 55 países que juntos eram responsáveis por 55% das emissões gás carbônico na atmosfera. Nesse documento, os seus signatários se comprometeram que até 2012 as emissões de carbono seriam reduzidas em 5,2% em relação aos níveis de 1990. Portanto, diferente daquele, esse já havia metas a serem cumpridas pelos governos, não obstante, países de economias desenvolvidas como EUA e Rússia não assinaram.

Em 2012 na Conferência da ONU sobre Desenvolvimento Sustentável (Rio +20), um dos temas discutidos foi sobre a Energia, esse encontro mundial instigava os países a adotarem em curto espaço de tempo adoção de usos de energias limpas e renováveis. Nessa perspectiva, os Biocombustíveis se inserem perfeitamente nesta temática. Esse comprometimento tinha sido assumido pelo Governo Brasileiro em 2010, na Conferência do Clima, de forma voluntária para a diminuição significativa da emissão dos GEE.

Em 2015 na COP-21 Conferência da ONU ocorrido em Paris, a qual abordou o assunto do clima, foi assinado o primeiro acordo em que os países signatários se comprometeram a reduzir as suas emissões de gases para que houvesse a redução significativa da temperatura da terra a uma média bem abaixo de 2°C em relação aos níveis pré-industriais e mantendo esforços para limitar o aumento da temperatura a 1,5°C até o ano de 2025. A

Organização Meteorológica Mundial (OMM) em relatório feito em 2019, afirma que os níveis de dióxido de carbono, que eram de 357,0 partes por milhão (ppm) em 1994, aumentaram significativamente ao longo do período observado, tendo alcançado 405,5 ppm em 2017, sendo previsto no período 2018 e 2019 concentrações de gases causadores do efeito estufa ainda maiores. A participação Brasileira na COP 21 gerou o compromisso de reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 37% abaixo dos níveis de 2005 em 2025, com uma contribuição indicativa subsequente de reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 43% abaixo dos níveis de 2005 em 2030. (MMA, 2019).

2.4.3. Influência climática

A crescente preocupação com as emissões de particulados gases lançados na atmosfera chama atenção da comunidade científica mundial, como também do poder público das nações, pois cuidar da terra diretamente é cuidar do nosso espaço de convivência. A segurança energética de que os governos precisam para o desenvolvimento das nações hoje passa por um olhar diferenciado de anos anteriores, como a ampliação do emprego das fontes limpas de energia e o uso da Biomassa na produção de biocombustíveis como geradoras de energias. É importante observar que o nossa participação, por assim dizer contribuição para a degradação da qualidade do ar, é pouca se tomarmos por base o fator tempo de contribuição, uma vez que o processo de industrialização brasileiro começa nos anos 1950 com a implantação do nosso parque fabril, ao passo que países da Europa e mesmo a Inglaterra e EUA essa contribuição foi precoce com a industrialização.

Segundo (2018), a média de energias renováveis na matriz energética mundial é de 13%, enquanto no Brasil já atinge 42% contra a média de 6% dos países da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE). Além disso, a matriz elétrica brasileira é caracterizada por uma presença significativa de fontes renováveis de energia.

Sobre o aproveitamento da biomassa e benefícios em relação à emissão e captura do CO₂, Zimmer (2010) e Rodrigues et al. (2014) ressaltam que a produção do dendê (*Elaeis guineensis Jacq*), além de apresentar um elevado potencial produtivo com produção aproximada de 8 ton. óleo/ha/ano e custo de produção inferior a algumas oleaginosas, possui técnicas de produção bem desenvolvidas e o balanço dos Gases do Efeito Estufa (GEE) da produção de óleo de palma bruto na região norte do Brasil, mostra-se que este sistema funciona como um sumidouro de carbono porque ele absorve cerca de 1,1 vezes mais CO₂ do que ele libera, ao longo de 30 anos (RODRIGUES et al., 2014)

2.4.4. Legislação e acordos internacionais

Santos (2009) resalta sobre o início das atividades do marco regulatório definido pelo governo brasileiro em 06 de dezembro de 2004 com relação à produção de biocombustíveis no Brasil. Esse relatório estabeleceu as condições legais para a

introdução do biodiesel na matriz energética brasileira de combustíveis líquidos. Posteriormente com a lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, estabelece a obrigação da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor em qualquer parte do território nacional.

Em 1992 a ONU promoveu no Brasil a Conferência Mundial em que teve como resultado um comprometimento dos países participantes a limitar as suas emissões de gases danosos para a atmosfera, tal comprometimento visava estabilizar concentrações de gases causadores do efeito estufa na atmosfera, como também impedir a interferência perigosa das atividades humanas no sistema climático. Esse evento ficou conhecido como Cúpula da Terra e Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC). (ONU 2019).

Na 21ª Conferência das Partes (COP 21), realizada em Paris em 2015, também conhecida como Convenção do Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC sigla em inglês) o Brasil como um dos participantes assinou o documento síntese daquela convenção sobre mudança global do clima e, na oportunidade apresentaram suas metas para a redução de emissões domésticas de gases de efeito estufa (GEE), chamadas de Intended Nationally Determined Contribution (iNDCs). Para 2025, o Brasil comprometeu-se a reduzir as emissões de GEE em 37% em relação aos níveis de 2005, para 2030 em 43% na mesma base de comparação. (TOLMASQUIM, 2016).

2.5. Biodiesel

O Biodiesel é um combustível líquido de origem renovável biodegradável que pode ser de origem vegetal, gorduras animais e óleos de origem microbiana: microalgas, leveduras e bactérias (ABBASZAADEH et al., 2012). É um combustível de primeira geração, possuindo o biogás e o Bioetanol como parte dessa classificação.

A Lei 9478/97 no seu artigo 6º inciso XX define o Biodiesel como

Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamentos para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 1997).

Essa Lei foi a que deu um amparo legal para o seu uso, pois dispõe sobre a política energética nacional.

Entre os biocombustíveis, o biodiesel se consolida como uma forte alternativa, tanto pelo lado econômico quanto pelo lado ambiental, apresentando grande potencial de crescimento para substituir o diesel do petróleo (GIRARDI, 2015).

No Brasil a evolução da mistura de 2% do biodiesel B100 passa a ser obrigatória em 2008 entre janeiro e junho do mesmo ano. Entre julho de 2008 e junho de 2009 o aumento foi de 3%; entre julho e dezembro de 2009 foi de 4%; entre janeiro de 2010 e junho de 2014 foi de 5%; entre julho e outubro de 2014 o teor de mistura de biodiesel ao óleo diesel foi de 6%; entre novembro de 2014 e fevereiro de 2017 foi de 7%; entre março de 2017 e fevereiro de 2018 o teor de mistura de biodiesel ao óleo diesel foi de 8% e entre março de 2018 e agosto de 2019 foi de 10%. A partir de março de 2020 a mistura passou a ser de 12%, em volume, conforme Lei 13.263/2016. As informações foram coletadas através do Boletim Estatístico da ANP (2019).

Em 2018 (Figura 2.10) é apresentado o montante de B100 produzido no país atingindo 5.350.036 m³ contra 4.291.294 m³ do ano anterior, aumento de 24,67% no biodiesel disponibilizado no mercado interno (ANP 2019). O percentual de B100 adicionado compulsoriamente ao diesel mineral manteve-se em 11%. A principal matéria-prima foi o óleo de soja (72%), seguido do sebo bovino (14%) BEN (2017). Esses aumentos deverão continuar para atender a legislação em vigor (Lei 13263/16) a qual determina que os aumentos da adição do biodiesel no diesel sejam gradativos com percentuais anuais, em março de 2020 o valor corresponde a 12%. Na Figura 2.12 apresenta a produção de biodiesel no país no período 2005 a 2018. A capacidade nominal autorizada no mês de janeiro foi de 777.548 m³/mês e no mesmo período a produção mensal de biodiesel foi 466.932 m³, ANP (2020). E na Figura 2.13 mostra a evolução mensal da produção de biodiesel B 100 no ano de 2019. Fonte ANP 2020.

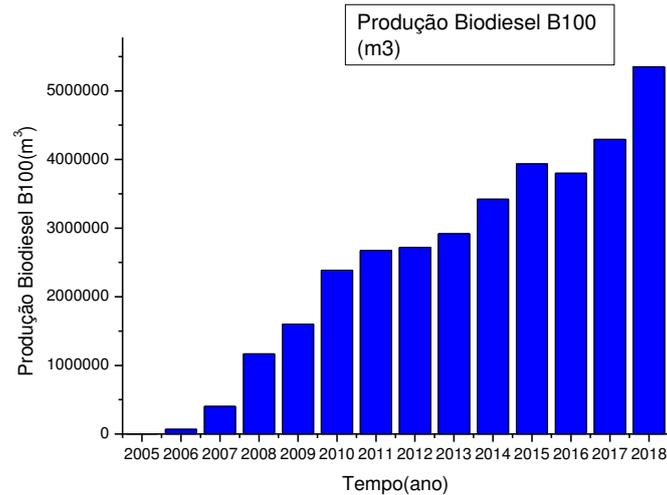


Figura 2.11 - Gráfico da Evolução da Produção de Biodiesel B100 de 2005 a 2018.

Fonte: ANP Conforme Resolução nº171/2014.

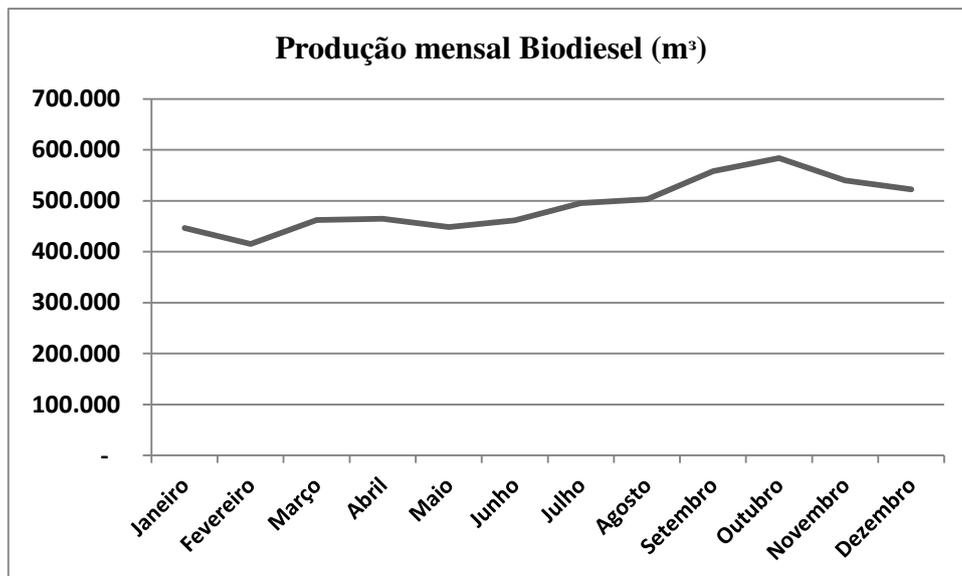


Figura 2.13 - Gráfico da Evolução mensal da Produção de Biodiesel B100 no ano 2019.

Fonte: ANP Conforme Resolução nº171/2014.

A qualidade do biodiesel e suas propriedades são altamente dependentes da matéria-prima utilizada, da composição de ácidos graxos e do processo de conversão do biodiesel (KNOTHE, 2008). Na busca do biodiesel de composição ideal para um melhor rendimento do motor é aconselhável que o óleo vegetal tenha um alto teor de ácidos graxos monoinsaturados (ácido oleico e palmitoleico), moderado teor dos ácidos graxos saturados e redução dos poli-insaturados (ácido linoleico). A presença de ácidos graxos

monoinsaturados na mistura de biodiesel melhora a estabilidade oxidativa e o desempenho a baixas temperaturas. Os ácidos graxos saturados na mistura aumentam o índice cetano e a estabilidade do biodiesel (ASHRAFUL et al., 2014).

2.5.1. Fatores que interferem na produção de biodiesel

Há uma constante preocupação de aperfeiçoamento nas rotas e etapas de produção do biodiesel. As rotas de produção têm recebido atenção na busca por melhoras nos seus rendimentos. Diversos fatores concorrem isoladamente ou de forma associada para os aumentos nos processos de produção.

2.5.1.1. Tipo de óleo

A escolha da matéria prima é fundamental para se definir a rota e procedimentos técnicos coma finalidade da produção de Biocombustíveis. Essa escolha começa por uma análise da qualidade e quantidade da matéria prima, seu caráter de revogabilidade e a sua na pronta disponibilidade. O uso energético do óleo passa pelo conhecimento da sua composição e o estado que esse óleo apresenta para o processo de transformação. Essa análise responde pela sua composição em ácidos graxos mono e/ou polinsaturados, a análise do seu poder calorífico (poder de queima) e sua miscibilidade (densidade e viscosidade).

Knothe (2006) chama a atenção para que a análise da matéria prima deva ser analisada, além da produtividade frente à oferta e diversidade de outras oleaginosas em Ton/ha, o efeito sobre os custos de produção que seja retornável economicamente. Silva (2011) diz que a qualidade do biodiesel é influenciada pela composição dos ácidos graxos, o tamanho da cadeia desses ácidos e também a presença de insaturações. Com relação ao tamanho da cadeia, quanto maior for a molécula, maior o número de cetanos que propicia melhores condições a combustão. Ao passo que quanto maior o número de insaturações (duplas ligações) torna-se menos estáveis quimicamente e predispondo o biodiesel a uma rápida oxidação.

2.5.1.2 Razão molar

Constitui a razão molar o quantitativo de álcool necessário para ocorrer de forma satisfatória a produção de éster.

A razão estequiométrica da reação de transesterificação, figura 2.13, demanda 3 mols de álcool para um mol de triacilglicerídeo, dispondo como produto final 3 mols de ésteres alquílicos de ácidos graxos além de 1 mol de glicerol (VICENTE et al 2004). Para que não haja reversibilidade, são empregadas quantidades de álcool acima do recomendando para maiores conversões (SILVA 2011).

Noureddini et al. (1998) diz que, embora a relação molar de álcool: triglicerídeo seja de 3:1, as relações molares mais altas são usadas para acentuar a solubilidade e aumentar o contato entre as moléculas. Ajani et al. (2013) trabalhando com óleo verificou que o aumento na razão molar conduz a um aumento na conversão do teor de éster, todavia é necessário observar que existe um valor ótimo para a conversão, que a partir desse valor o rendimento da reação decresce. Uma grande quantidade de álcool em relação ao óleo usado pode minimizar o contato das moléculas de triacilglicerídeos nos sítios ativos do catalisador, por isso que o planejamento deverá ser montado para que o resultado maximize o rendimento.

2.5.1.3. Tipo de álcool

Os álcoois utilizados na reação de Transesterificação e Esterificação são os de cadeia curta, normalmente o metanol (CH_3OH) e o etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Segundo Lima (2004), esses são normalmente mais usados por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade). O metanol apresenta-se como alternativa mais viável devido principalmente, a polaridade de sua cadeia, menor massa molar, melhor solubilidade do catalisador, além de reagir mais rapidamente com o triacilglicerídeo (DEMIBRAS, 2005; FERRARI et al., 2005),.

2.5.1.4 Intensidade de agitação

Para efetividade da dinâmica de uma mistura é necessário que os seus constituintes entre em contato, ou seja, haja uma interação das partículas e o movimento gere uma miscibilidade entre ambos, efetivada pelo aumento da agitação. No processo

de Transesterificação, o álcool e o catalisador como não são miscíveis no óleo, necessitam que o movimento proporcione essa homogeneização e em consequência o aumento efetivo e menor tempo da reação. Lora e Venturini (2012) dizem que o óleo e o álcool por constituir um sistema bifásico, a velocidade de agitação condiciona a transferência de massa pelo choque das partículas favorecendo a rápida homogeneização do óleo com o álcool, ela tem sido relatada como uma variável crítica em toda a etapa da reação.

2.5.1.5 Temperatura

Esta variável é uma das que mais influência no processo de conversão do óleo em biodiesel pelas duas rotas de produção à esterificação e a transesterificação por que há uma transferência de energia entre as moléculas do óleo. A temperatura afeta a constante termodinâmica de equilíbrio da reação, como também a constante das taxas cinéticas. Elevadas temperaturas favorecem a transferência de massa devido à diminuição da viscosidade. Kumar e Sureshkumas (2015) avaliaram as condições de reação para otimização da síntese de Biodiesel de Sapoti (*Manikara zapota* L), utilizando o catalisador KOH e metanol como agente transesterificante cujo rendimento de 94,83% de Biodiesel foi conseguido com a temperatura de 50°C.

Alvarez et al., (2008) reiteram sobre o processo de produção de biodiesel por aquecimento convencional, afirmando que o calor é transferido à reação a partir da sua superfície quente do reator por condução e convecção, estabelecendo um gradiente térmico entre a superfície quente e a massa dos reagentes. Fato que tende a condicionar a velocidade da reação à transferência de calor.

2.5.1.6. Intensidade e tipo de catalisador

Os processos de conversão de óleos e gorduras em biodiesel se forem feitos sem a presença de um catalisador demoram muito e encarecem o processo. Ferreira (2007) afirma que os catalisadores diminuem a energia necessária para que ocorra a reação. Esses podem ser os ácidos, os básicos e os enzimáticos, sendo os alcalinos os mais empregados devido a maior disponibilidade e baixo custo, além de demandar menor tempo no processo.

2.6. Rotas de produção de biodiesel

2.6.1. Esterificação

O emprego dessa rota de produção de biodiesel a qual o processamento envolve óleos de acidez elevada é concomitantemente o teor de ácidos graxos livres é acentuada, portanto o método refere-se basicamente à conversão dos ácidos graxos em ésteres (LORA e VENTURINI, 2012). O uso dessa rota depende da qualidade da matéria prima e poderá ser usada como um pré-tratamento para a reação de Transesterificação, além de aproveitar matérias primas de baixa qualidade para potencializar a produção de Biodiesel. Suarez et al., (2009) diz que essa rota de produção exige também matéria prima menor exigência de pureza e de uma menor simplificação da etapa de purificação matérias primas.

2.6.2. Pirólise

A conversão, também conhecido como craqueamento térmico, é definida como uma substância em outra a elevadas temperaturas com ou sem o auxílio de um catalisador. Este método de obtenção de combustível envolve, como o próprio nome diz, a queima do material vegetal, ou seja, decomposição térmica dos triacilglicerídeos e com a sua conseqüente transformação em outros sub-produtos. O mecanismo desse método foi proposto por Vonghia et al., em 1996.

O mecanismo da reação ocorre em duas fases, de acordo com esses autores. Na primeira etapa, durante a decomposição térmica dos triacilglicerídeos, há formação de ácidos carboxílicos devido à quebra das ligações C-O localizadas entre a parte correspondente ao glicerol e o restante da molécula correspondente aos ácidos graxos. Tal etapa é chamada de craqueamento primário. Na segunda etapa, denominada craqueamento secundário, as espécies obtidas na primeira etapa sofrem quebras adicionais levando à formação de compostos orgânicos com menor tamanho de cadeia, dentre eles hidrocarbonetos saturados e/ou insaturados (QUIRINO, 2009).

Rocha et al., (2004) dizem que nesse processo de conversão térmica ocorre ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono oxigênio. Mais apropriadamente a pirólise é um processo de oxidação - redução na qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono, entretanto, a outra parte é oxidada e hidrolisada dando

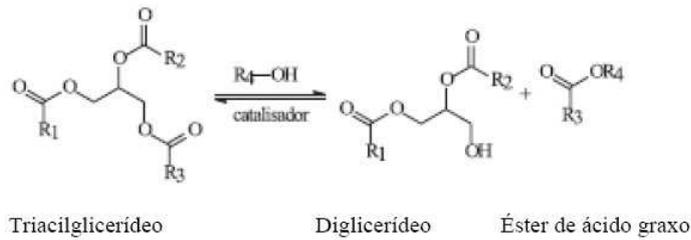
origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Esses produtos primários combinam-se entre si para dar moléculas mais complexas tais como ésteres e produtos poliméricos.

2.6.3. Transesterificação

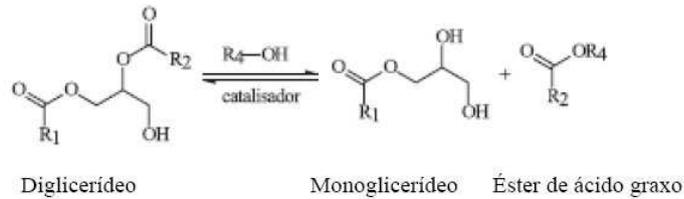
A transesterificação como rota de produção é a mais usada pelas plantas de produção de biodiesel instalada no Brasil existindo no país hoje 50 plantas industriais de biodiesel instaladas. A ANP é a agência que tem recebido diversos estudos que viabilizem melhoras dos rendimentos da produção em suas diversas etapas (ANP, 2020), a meu ver, isso é fruto do aumento da demanda por esse combustível contribuindo para a redução dos GEE.

A transesterificação é uma reação reversível em 3 etapas (Figura 2.13) com triacilglicerídio reagindo com um álcool de cadeia curta, normalmente metanol ou etanol na presença de um catalisador. Nas etapas há primeiramente a quebra do triacilglicerídio formando um éster, seguida da quebra do diacilglicerídio formando outro éster e finalmente a quebra do monoacilglicerídio formando o terceiro éster e o glicerol (PIGHINELLI, 2010). Essa é a estequiometria mínima para que ocorra a reação é 1 mol de triacilglicerídio para 3 mol de álcool. Lotero et al., (2006) proferem que essa reação também chamada de alcoólise envolve a reação catalítica de triglicerídeos (óleos vegetais e gorduras) com um álcool de cadeia linear simples, tais como o metanol, etanol, propanol e butanol para a formação de glicerol(subproduto) e os monoalquil-ésteres que constituem o biodiesel.

1ª Etapa:



2ª Etapa:



3ª Etapa:

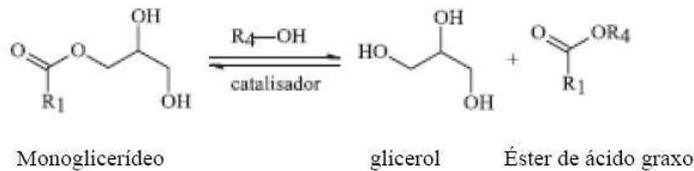


Figura 2.12 - Etapas do Processo de Transesterificação (Fonte: Moser, 2009).

A definição da rota de produção envolve diversos fatores que juntos indicam a viabilidade da produção de forma eficaz e competitiva. Além das rotas de produção de biocombustíveis já conhecidas hoje, a pesquisa está sendo capaz de desenvolver tecnologias alternativas e específicas para aproveitar diversas matérias primas disponíveis. A utilização de diversos materiais é importante, pois a vanguarda de pesquisar leva a soluções de diversos problemas desse segmento de biocombustíveis. A transesterificação usando a tecnologia alcalina, por exemplo, patenteada na Bélgica em 1937 e utilizada até hoje na indústria mundial de biodiesel, ou seja, houve adaptações e melhoramentos da rota tecnológica.

Essa ideia de adaptar uma tecnologia a matéria prima disponível não é nova, em 1945 o pesquisador Keim, da Colgate-Palmolive, desenvolveu e patenteou um processo de obtenção de biodiesel a partir de óleos ácidos, como o óleo de peixe com acidez superior a 20 %. No processo, os ácidos graxos livres eram esterificados, ou seja, transformados em biodiesel usando como catalisador o ácido sulfúrico (ou outro ácido mineral forte) até que a mistura reacional apresentasse baixo teor de ácidos graxos livres.

Suarez (2010) diz que o poder calorífico do biodiesel fornece uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel de petróleo, mas o seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque, por ser mais viscoso proporciona maior lubrificidade que o diesel mineral, além disso, possui estruturas moleculares mais simples que o diesel, sendo a viscosidade comparativamente menor, apresenta maior eficiência de queima, reduzindo significativamente a deposição de resíduos nas partes internas do motor.

2.7. Características físico-químicas dos óleos vegetais e biodiesel

2.7.1. Índice de acidez

Esse índice expressa nos óleos o grau do estado de degradação da matéria prima utilizada para a produção do biodiesel, ou seja, é um indicativo importante do estado de conservação do óleo quando em processos de conversão na presença de catalisadores alcalinos como os hidróxidos influencia na eficiência, uma vez que quanto mais alta a acidez menor será a eficiência de conversão do biodiesel. Óleos com valores de acidez maior que 3% podem ser usados para a produção, mas a conversão do teor de éster será menor, foi o que constatou Felizardo et al., (2006) trabalhando com óleos residuais com diferentes valores de acidez.

Machado et al., (2016) em um estudo do potencial oleoquímico do óleo de coco baiano (*Cocos nucifera*), confirmam que o uso de óleos com baixa acidez tem como resultado a maximização da conversão de éster. Segundo a Resolução RDC ANVISA nº 270, o valor máximo permitido para o índice de acidez que garante uma boa conversão é de 0,6 mg KOH/g. Santos et al., (2016) declaram que matéria-prima de baixa qualidade, o índice de acidez é elevado pela presença de ácidos graxos livres e que portanto o seu uso não é adequado à produção de biodiesel via transesterificação por catálise alcalina pois levam a reações secundárias como a saponificação, diminuindo o rendimento de biodiesel.

Moretto e Fett (1998) define esta análise como o número de miligramas de Hidróxido de Potássio (KOH) necessário para neutralizar os ácidos livres de um miligrama de amostra de óleo ou gordura aplicável a óleos brutos e refinados, vegetais, animais e gorduras animais. Pela RDC 270 (Resolução de Diretoria Colegiada) da

ANVISA de 22/09/2005, os valores máximos permitidos para os índices de acidez para óleos e gorduras refinadas são 0,6 mg KOH/g (ANVISA, 2018).

2.7.2. Índice de saponificação

Saponificar um indicativo da hidrólise, amostra de um lipídeo por meio químico básico, é o número de mg de KOH necessário para saponificar 1 g da amostra de gordura. Esta análise é importante no processo de transformação do óleo vegetal em biodiesel, pois influencia no rendimento do processo de conversão, a produção de Biodiesel a partir de uma matéria prima com acidez elevada obviamente o teor de ácidos graxos livre é alto e com isso consome o catalisador básico diminuindo o processo de conversão.

2.7.3. Índice de peróxido

Índice de peróxido é considerado uma análise importante, pois evidencia o início da reação de oxidação em uma amostra. Pignelli (2010) diz que o biodiesel é susceptível à oxidação quando exposto ao ar, essa propriedade pode estar associada à existência de ligações insaturadas corroborando a importância dessa análise prévia. Moretto e Fett (1998) mostram que a oxidação está diretamente ligada com os ácidos graxos insaturados, pois o oxigênio atmosférico reage com as suas duplas ligações.

A reação de oxidação produz peróxidos e hidroperóxidos. Estes compostos produzem, por reações paralelas, outros compostos como aldeídos e cetonas que dão o odor e o ranço ao alimento. Cecchi (2003) ressalta que a determinação do Índice de Peróxido (I.P.) mede o estado de oxidação de óleos e gorduras, por isso que peróxidos são os primeiros compostos formados quando uma gordura deteriora. Vale ressaltar que a ANVISA recomenda o valor máximo para óleos de 10 meq/kg.

2.7.4. Índice de iodo

Define-se índice de iodo como o número de gramas de iodo adsorvido por 100 gramas de óleo ou gordura, essa análise mede o grau de insaturação de gorduras e óleos Camargo et al., (2016). Escorsim (2016) analisando óleo de algas *Acutodesmus obliquus* como matéria-prima para produção de biodiesel, afirma que este índice é um

parâmetro que está relacionado com a quantidade de ácidos graxos insaturados, os quais são de grande importância para estabilidade oxidativa dos lipídeos.

O teor de ácidos graxos insaturados (duplas ligações) presente em um óleo é um indicativo da predisposição deste a rancidez oxidativa ou oxidação do óleo e/ou biodiesel, quando associado à umidade elevada, a deterioração do óleo será mais rápida.

Castro (2014) descreve que essa análise refere à porcentagem de óleos não saturados presentes na matéria gordurosa que reagem com o iodo (I_2), rompendo as ligações duplas presentes na molécula. Portanto, pela quantidade de iodo consumida na reação é determinado o número de ligações duplas na matéria gordurosa. Vale destacar que o índice de iodo é importante na hidrogenação de óleos e gorduras.

Na Tabela 2.5 são mostrados valores do índice de iodo de alguns óleos refinados.

Tabela 2.6 - Índice de iodo de óleos refinados.

Óleos Vegetais	Índice de iodo (g I/100g)	Fonte
Algodão	99-113	SWERN (1979)
Pinhão-manso	97	CETEC(2005)
Mamona	81 - 91	FREIRE (2001),/ A.O.A.C
Babaçu	16	CASTRO (1999)
Dendê	49-55	A.O.C.S
Amendoim	80 - 106	ANVISA (1999)
Gergelim	104 - 120	ANVISA (1999)
Girassol	103 - 124	ARAUJO (1994)
Soja	120 - 141	CECCHI (2003)

Fonte: Costa (2006).

2.8. Características físicas do biodiesel e glicerina

2.8.1. Rendimento da produção do biodiesel e glicerina

O rendimento é um indicador de como o processo de produção se comportou diante das variáveis que influenciaram na sua formação, reflete efetivamente a

influência de cada variável sozinha ou associada na formação das blendas de biodiesel refletindo o seu bom e o mau aproveitamento nos processos produtivos.

As equações 3.7 e 3.8 foram usadas na determinação do rendimento das amostras de biodiesel, como também da glicerina bruta produzida e separada por decantação.

Silva (2016) quantificou o rendimento mássico do biodiesel de blendas de mamona e amendoim produzidos por ultrassom usando-se a relação entre a massa de biodiesel produzida pelo a massa de óleo que lhe deram origem obtendo um rendimento do 91,83%.

2.8.2. Secagem do biodiesel

A secagem na produção de biodiesel tem por finalidade diminuir o teor de água das amostras quantificando-as e deixando-as a níveis aceitáveis, por ser um material potencialmente higroscópico, portanto susceptível a oxidação hidrolítica. Essa diminuição proporciona um aumento a estabilidade oxidativa do biodiesel. A RANP 45/14 estabelece esse padrão máximo de 200 mg/kg.

2.8.3. Análise cromatográfica do óleo e do biodiesel.

Esta técnica tem por finalidade o conhecimento dos ácidos graxos presentes no óleo ou gordura para sua quantificação expressa em percentuais desses ácidos presentes na amostra de óleo. A análise cromatográfica do biodiesel tem por finalidade determinar o percentual de éster presente nas áreas e os tempos de retenção dentro da coluna do cromatógrafo gasoso. A determinação do Teor de éster que representa quanto do óleo matéria prima foi convertido em monoalquíéster, o método usado é normalização de área.

É também por essa análise que se determina a massa molar do óleo que será pressuposto para a determinação do quantitativo de álcool a ser utilizado em nosso trabalho.

2.8.3.1. Massa molar das blendas de óleos

A massa molar das blendas de óleos foi determinada a partir dos dados cromatográficos dos ácidos presentes nas amostras e de acordo com o planejamento para todas as blendas A1, A2 e A3, conforme as proporções do planejamento proposto.

2.8.4. Estabilidade à oxidação

Um parâmetro a ser medido e ser observado no biodiesel é a estabilidade à oxidação desse combustível produzido uma vez que, como o seu uso não é imediato o combustível deve manter as propriedades e qualidade de produção, ao ser exposta ao ar torna-se susceptível a degradação oxidativa. Meher et al.,(2006) salientam que a estabilidade oxidativa do biodiesel está diretamente relacionada com o grau de insaturação dos alquilésteres presentes, além da posição das duplas ligações na cadeia carbônica. Bouaid (2007) reforça que a concentração de alquilésteres com alto grau de insaturação varia de acordo com a matéria prima utilizada na produção do biodiesel, quanto maior o número de insaturações presentes, mais susceptível está a molécula à degradação tanto térmica quanto oxidativa, formando produtos insolúveis que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento no sistema de injeção de combustível dos motores de ignição por compressão.

O método Rancimat que é o método de determinação desse nível de oxidação foi aceito como padrão na norma EN 14112 na RANP 45/14 por princípios a determinação do período de indução (PI) – tangente da curva condutividade elétrica pelo tempo – que é obtido pela oxidação da amostra, que por sua vez forma produtos de oxidação voláteis – como ácidos carboxílicos, cetonas e peróxidos (JAIN E SHARMA, 2010) – quando entram em contato com a água deionizada, eleva bruscamente sua condutividade (Figura 2.14). A RANP 45/14 especifica um tempo mínimo para a estabilidade oxidativa de 12 h.

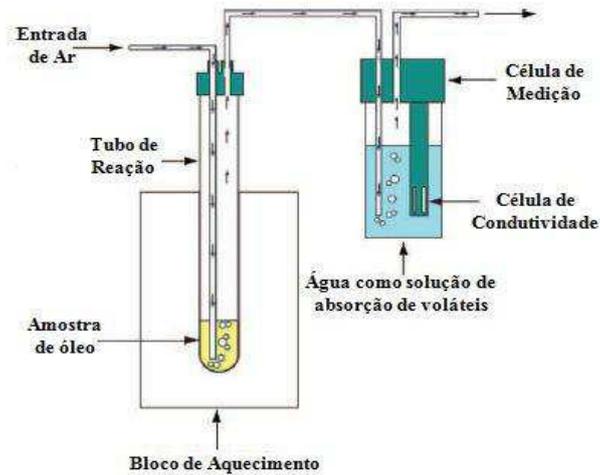


Figura 2.13 - Princípio da medida da estabilidade oxidativa

Fonte: JAIN e SHARMA, 2010

2.8.5. Viscosidade cinemática

O estudo de como se comportou a viscosidade cinemática das diferentes blendas de biodiesel destacado neste trabalho, bem como por está de acordo com as diferentes condições do planejamento, evidenciou a influência da constituição da sua cadeia carbônica, a temperatura do planejamento, a razão molar e o percentual de catalisador. Lora e Venturini (2012) evidenciam que este parâmetro do biodiesel, a viscosidade, afeta atomização do combustível no momento da sua injeção na câmara de combustão.

Lobo et al., (2009) mostram que a fluidez que o óleo apresenta sob determinada temperatura é parâmetro a ser avaliado em um biodiesel que influencia no processo de injeção na câmara de combustão do motor. Alta ou baixa viscosidade da blenda ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, havendo uma diminuição da eficiência da atomização na câmara de combustão podendo ocasionar a deposição de resíduos nas partes internas do motor, esse comportamento da viscosidade ocorre devido ao comprimento da cadeia carbônica do biodiesel ou devido a seu grau de saturação.

À medida que a viscosidade é feita através de viscosímetros, um equipamento que mede o tempo para um volume de líquido, óleo ou o Biodiesel, flui sob gravidade através de um capilar de vidro calibrado no viscosímetro e mantido na temperatura desejada.

A viscosidade pode ser usada como um parâmetro para o controle da produção de biodiesel. A diferença entre a viscosidade da matéria-prima e do biodiesel produzido

pode ser usada para confirmar a conversão dos óleos vegetais ou gorduras animais em ésteres (FILIPPIS e GIAVARINI et al., 1995). Podemos evidenciar neste estudo analisando as tabelas 4.18 a 4.21 e 4.23.

Cavalcante (2016) nos diz que a Viscosidade é considerada a propriedade dos fluidos correspondentes ao transporte microscópico de quantidade de movimento de difusão molecular, está diretamente associada à resistência que o fluido oferece ao escoamento /ou deformação.

A viscosidade cinemática foi determinada nas blendas de óleos e biodiesel, nessas situações esses se comportam de acordo com a norma nº RANP 45/14 que determina o limite entre 3,0 a 6,0 mm²/s para o biodiesel e óleos vegetais, cujos valores deverão situar-se entre 23,2 a 53,0 mm²/s (LÔBO et al., 2009).

Oliveira et al., (2016), em um trabalho de caracterização física e físico-química de óleos vegetais, determinou a viscosidade do óleo de soja 34 mm²/s, do óleo de girassol 32 mm²/s, do óleo de amendoim 39,60 mm²/s, do óleo do de crambe 50,16 mm²/s e do óleo de oiticica 133,90 mm²/s.

2.8.6. Teor de éster

Esta análise física quantifica determina a taxa de conversão dos ésteres alquílicos de ácidos graxos formados ao final do processo de transesterificação das Blendas A1, A2 e A3 dos óleos vegetais algodão, mamona e dendê em biodiesel. Nesta análise foi usada a cromatografia gasosa equipado com detector de ionização em chama (DIC), ela foi é regulamentada pela RANP 45/2014 e acrescida com a norma europeia EN14103. Além disso, essa análise usa um padrão interno com padronização interna e quantificação com calibração por um ponto. O Heptadecanoato de metila foi o padrão interno usado no nosso trabalho, esse método quantificou ésteres graxos metílicos com cadeias de 14 a 24 carbonos saturados ou insaturados.

2.8.7. Teor de água

O biodiesel é um material com certo grau de higroscopicidade, segundo Lobo et al. (2009) a água promove a hidrólise resultando em ácidos graxos livres. Devido a essa característica, Silva (2011) informa que o biodiesel sendo material orgânico e a se umidade presente no combustível for significativo, ocasiona problemas como a

formação de incrustações e borra ocasionando um maior desgaste do motor. A Resolução da ANP 45/2014 recomenda que esse teor de água seja de no máximo 200 mg/kg. O mesmo autor afirma que a umidade no óleo dificulta a reação de transesterificação facilitando a formação de sabão e de emulsões, reduzindo o rendimento da reação, por isso o indicativo de uso de óleos desumidificados para as reações, além de uma predisposição maior a oxidação hidrolítica.

A determinação do teor de água dos óleos e blendas de biodiesel foi realizada de acordo com o método descrito pela AOCS Bc 2-49 (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY,2008). Este método consiste na perda de massa da amostra determinado pela razão entre massa de água pós-secagem de óleos e blendas e a massa de óleo que deu origem, expresso em percentagem. A massa de óleo é aquecida em estufa a 105°C e a água contida no óleo é removida.

2.8.8. Massa específica

A massa específica dos óleos, em especial o biodiesel, está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas (ALMEIDA et al., 2011). Essa propriedade fluidodinâmica é definida como quantidade de massa por unidade de volume do combustível que é injetado no motor, quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a massa, no entanto esse valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações.

Lora e Venturini (2012) dizem que o aumento desse índice impacta diretamente a queima na câmara de combustão dos motores de ciclo diesel, uma vez que o biodiesel provém de óleos vegetais e quanto mais densos e menos compressíveis que o diesel, a quantidade do combustível injetado e o sincronismo da injeção serão diretamente afetados por esse parâmetro, pois as gotas sendo maiores, a atomização será menor.

Cavalcante (2010) ressalta que o conhecimento da massa específica de um combustível é uma propriedade que afeta diretamente as características de desempenho do motor, além de diversas destas características de desempenho, como número de cetano e calor de combustão estão intimamente relacionadas à densidade. Essa propriedade fluidodinâmica deve ser considerada na avaliação do funcionamento de motores à injeção por compressão (motores diesel). Como a bomba injetora alimenta o motor com volumes constantes, para cada condição de operação, a variação da

densidade promove alteração da massa de combustível injetada (ZUNINGA et al., 2011).

Tesfa et al., (2010) afirmam que a potência produzida pelo motor é diretamente proporcional à massa de combustível queimada. Assim, a densidade deve ser controlada em uma faixa para evitar variações na potência produzida para um mesmo volume injetado na câmara. A densidade confere as seguintes influências: a) No motor: quanto maior a densidade, para uma dada quantidade de ar, menor o consumo específico e maior a potência gerada; b) Nas emissões: o aumento da densidade provoca um aumento na produção de CO e de particulados. Para esse determinação, foi usada NBR 14065-13 e ASTM D 4052-16 especificação 850,0 a 900,0 kg/m³

2.8.9. Número de cetanos

Produzir de acordo a um padrão previamente definido e aceito é garantia de confiabilidade no produto e /ou modelos previamente determinados, nos combustíveis diesel foi definido como norma padrão o Número de Cetanos, que é um indicativo da qualidade de ignição do combustível (KNOTHE et al., 2006), a norma que define o padrão é ASTM D 613. Este parâmetro mede a facilidade da queima do combustível diesel, ou seja, o poder de auto inflamação.

O número de cetano é a medida da qualidade de ignição do óleo diesel e determina o tempo necessário para que o combustível entre em combustão após a sua injeção (GERPEN, 2007).

Lora e Venturini (2012) proferem que o padrão dessa queima completa é comparado com o desempenho da queima do n-hexano (C₁₆H₃₄), produto parafínico comercializado o qual é atribuído um número de padrão igual a 100. Ele é considerado medidor da velocidade de ignição dentro da câmara de combustão (qualquer que seja a velocidade de ignição), período entre o início da injeção e a consequente queima completa da combustão. Uma combustão de boa qualidade ocorre com uma ignição rápida seguida de uma combustão suave e completa do combustível. Um número adequado de cetano alto favorece o bom funcionamento do motor proporcionando uma queima completa - Biodiesel BR(2019) Padrões de Qualidade do Biocombustível.

Knothe et al., (2007) diz que esse parâmetro é influenciado pelo grau de instauração, sendo diminuído com o aumento da insaturação e maior com o aumento do

tamanho da cadeia. Os mesmos autores dizem que valores muito elevados desse índice fazem com que a combustão ocorra entre o combustível e o ar antes da mistura adequada, porém se esse valor for muito baixo poderão ocorrer falhas no motor representado por trepidação e aumento excessivo de temperatura devido à combustão completa. Knothe et al. (2006) acharam valores para esse índice variando de NC 51,2 para o biodiesel de algodão e 56,2 para o dendê. Especificações européias determinam um número de cetano de biocombustível de pelo menos 51, enquanto que nos EUA o limite mínimo de NC é mais baixo 47. Ruschell et al., (2014).

Canha et al., (2012) afirmam que o menor o número de insaturações presentes no óleo, ou seja, duplas ligações das moléculas, proporciona um maior o número de cetano do combustível, o que resulta numa melhor "qualidade da combustão". Por outro lado, um aumento do teor de cadeias saturadas provoca também um aumento no ponto de turvação e temperatura limite de filtrabilidade, o que representa maior sensibilidade aos climas frios. Entretanto, um elevado número de insaturações torna as moléculas menos estáveis quimicamente, o que pode provocar inconvenientes devido à sua menor estabilidade oxidativa e maior tendência para polimerizar com a consequente formação de resíduos sólidos durante o armazenamento e transporte, desta forma tanto os ésteres alquílicos de ácidos gordos saturados (láurico C12:0, palmítico (C16:0), esterárico C18:0) como os de poli-insaturados (linoleico C18:2, linolénico C18:3) possuem alguns inconvenientes.

De uma forma geral, um biodiesel com predominância de ácidos gordos combinados e mono-insaturados (oleico C18:1, ricinoleico C18:1OH) são os que apresentam os melhores resultados em termos da qualidade do biodiesel produzido (RAMOS, 2011).

2.8.10. Teor de enxofre

A quantificação de enxofre em combustíveis é de grande interesse econômico e ambiental devido à ação corrosiva de seus compostos e à formação de gases tóxicos como o SO₂ e o SO₃ durante a combustão dos produtos. Os Biodieseis por serem de composição orgânica são desprovidos de enxofre composto presente no diesel, mas tem ação de lubricidade, com isso lubrifica as partes móveis na câmara de combustão.

2.8.11. Análise estatística

Otimizar um processo é testar e descobrir que condições o maximiza, como também que variáveis leva ao rendimento máximo de um processo de produção. Neto et. al., (2003) dizem que essa otimização é conseguida aliando metodologias de superfícies de respostas com planejamentos fatoriais.

Objetivando atingir as respostas da maximização, foi montado um planejamento Box Behnken estatístico fatorial 2^{3+3} com 3 repetições no ponto central especificado na Tabela 3.2, em que as variáveis independentes serão a razão molar, a temperatura e o percentual de catalisador KOH e como variável dependente o rendimento de biodiesel e da glicerina.

Durante o processo foi determinada a influência das variáveis independentes sobre as propriedades físicas, a viscosidade e massa específica, o teor de éster e número de cetanos, a estabilidade oxidativa e o teor de enxofre das blendas de biodieseis. Com base nos resultados a serem obtidos, foi avaliado como cada variável independente influencia na resposta de forma mais significativa.

Ao término do processo, os resultados foram submetidos à análise de variância e as médias serão comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, a superfície de respostas foi usada para a visualização dos resultados das análises. O Programa Statistica 10 (statistica®,2010) e a ANOVA foram utilizados, sendo consideradas diferenças ao nível de significância de $p < 0,05$ para comprovar a significância estatística do modelo matemático obtido para as variáveis dependentes.

3. METODOLOGIA

São descritas as etapas e processos realizados na produção de Biodiesel em blendas de mamona, algodão e dendê, a caracterização física química dos óleos e do biodiesel e suas propriedades físicas.

3.1. Local de trabalho

Os experimentos foram desenvolvidos nos Laboratórios de medidas Físicas e Laboratório de análises Químicas da Unidade Acadêmica de Engenharia Alimentos-LEA, da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Laboratório de Combustíveis da UFPE- Universidade Federal de Pernambuco (LAC) e Laboratório de Recursos Renováveis da Universidade Federal de Campina Grande UFCG (LABFREN).

3.2. Matéria-prima

As matérias primas utilizadas para produção de biodiesel foram os óleos de mamona, algodão e dendê e as blendas desses óleos, os quais foram caracterizados de modo a atender determinadas especificidades em que produto final obtido atenda os padrões de qualidade exigidos pela ANP Resolução ANP N° 45, DE 25.8.2014.

As matérias-primas utilizadas para os experimentos foram adquiridas por meio de doação de várias Empresas. Os óleos de mamona e algodão foram doados pela empresa ACQ & Comércio e Desenvolvimento LTDA - Brasília/DF e o de dendê (FT-EP-006) foi doado pela empresa AGROPALMA S. A – Belém/Pará.

3.3. Caracterização físico-química das matérias-primas e das blendas

Para determinação da qualidade da matéria prima, ou seja, dos óleos de mamona, algodão e dendê, juntamente com das blendas, foram caracterizados quanto ao índice de acidez, índice de saponificação, índice de iodo e índice de peróxido.

3.3.1. Índice de acidez

O índice de acidez mede o estado de conservação do óleo em ácidos graxos livres, ele é expresso em mg de KOH por grama de óleo. Para a determinação deste índice de acidez foi utilizada a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008) que consiste na pesagem de 2 g da amostra, adição de 25 mL da solução de éter etílico e álcool etílico (2:1) e adição do indicador fenolftaleína para posterior titulação com hidróxido de potássio 0,1 M até observação do ponto de viragem que passa a ter a coloração rósea persistente. Para expressão dos resultados foi utilizada a Equação 3.1

$$IA = \frac{5,61 \cdot V \cdot f}{m} \quad (3.1)$$

em que:

IA= Índice de acidez titulável, mg KOH/g óleo

V= volume do KOH gasto na titulação, mL

f = fator de correção do KOH 0,1 M = 0,983

m = massa da amostra, g

3.3.2. Índice de saponificação

Esta análise expressa a massa em miligramas de KOH que se faz necessário para saponificar um grama de óleo da amostra. A análise foi feita em triplicata, seguindo-se a metodologia do IAL (2008).

Em um Becker de 250 mL pesa-se 2 g da amostra, adiciona-se 20 mL de uma solução de KOH a 4%, que é colocada para aquecimento a 60°C em um adaptador de refluxo por 30 minutos. Findo este tempo a amostra é colocada para arrefecer e, colocada 2 gotas do indicador fenolftaleína. Titula-se a amostra com uma solução de HCL 0,5 M até ficar incolor. Anota-se os valores e repete-se o teste do branco. Procedese os cálculos conforme Equação 3.2.

$$IS = \frac{(B-A) \cdot N_{HCL} \cdot f_{HCL} \cdot PM_{KOH}}{m} \quad (3.2)$$

em que:

$$IS = \text{mg KOH.g}^{-1}$$

B = volume gasto na titulação do branco, mL

A = volume gasto na titulação da amostra, mL

N_{HCL} = normalidade da solução de HCL

f_{HCL} = fator de correção do HCL = 0,998

PM_{KOH} = massa molar do Hidróxido de Potássio = 56,1

m = massa da amostra, g

3.3.3. Índice de iodo

Este índice mede o grau de insaturação presentes nos óleos ou gorduras, expressa a porcentagem de iodo absorvido por grama da amostra. A análise foi realizada em triplicata seguindo-se a metodologia do Instituto Adolfo Lutz - IAL 2008.

Pesa-se 0,25 g da amostra em um Erlenmeyer de 250 ml, são colocados 20 mL da Solução de Wigs, a amostra é agitada e deixada em repouso por 30 minutos ao abrigo da luminosidade. Findo este tempo é colocada na amostra 10 mL da solução de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água destilada e titulada com Tiossulfato de sódio a 0,1 M até clarear levemente, em seguida é adicionado 2 mL de uma solução de amido continuando a titulação até o desaparecimento da coloração azul. Prepara-se uma amostra em branco e anotam-se os valores medidos. O resultado é determinado pela Equação 3.3.

$$I = \frac{(VB - VA) \cdot M \cdot 12,25}{m} \quad (3.3)$$

em que:

I = % iodo

VB = volume Tiossulfato de sódio de gasto na titulação da amostra, mL

VA = volume Tiossulfato de sódio gasto na titulação do branco, mL

M = molaridade da solução de Tiossulfato de sódio, 0,1 mol/l

m = massa da amostra, g

3.3.3. Índice de peróxido

Com essa determinação mede-se o grau de oxidação da amostra do óleo, expresso em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g da amostra que oxida o iodeto de potássio. Essa determinação foi feita em triplicata, seguindo-se a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008).

Em um becker de 250 mL pesou-se 5 g da amostra, sendo adicionados 30 mL de uma solução de ácido acético-clorofórmio e em seguida adiciona-se 0,5 mL da solução de iodeto de potássio (KI) e, deixa-se protegido da luminosidade por 1 minuto. Acrescenta-se em seguida 30 ml de água destilada mais amido e titula-se com a solução do tiossulfato de sódio em constante agitação com o emprego de um agitador magnético. Os valores gasto na titulação são anotados e, repete-se o mesmo procedimento para o teste do branco. Para o cálculo do índice de iodo é utilizada a Equação 3.4

$$IP = \frac{(A-B) \cdot N \cdot f \cdot 1000}{m} \quad (3.4)$$

em que:

$$IP = \text{meq.kg}^{-1}$$

A = Solução de iodeto de potássio gasta para titular a amostra, mL

B = Solução gasta para titular o branco, mL

N = normalidade da solução de Tiossulfato de sódio = 0,1 eq/litro

f = fator de correção do Tiossulfato = 1,014

m = massa da amostra, g

3.4. Planejamento experimental

Com o objetivo da otimização do rendimento das blendas de Biodiesel de óleos de mamona, algodão e dendê, além da busca pela melhor condição reacional com o objetivando maximizar cada variável e suas condições, foi determinada a melhor taxa de conversão no processo de transesterificação das três blendas. Dessa forma, foram analisados os parâmetros físicos produzidos e caracterizados de acordo a Resolução nº 45 de 25 de agosto de 2014, da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Foi realizado um planejamento fatorial Box Behnken 2^3 completo com doze pontos fatoriais (+1 e -1) (Tabela 3.1) para estimar os fatores nos três níveis (baixo, médio e alto) e 3 pontos centrais (0) totalizando 15 experimentos que são: concentração do catalisador e razão molar óleo: metanol e temperatura do sistema reacional (Tabela 3.2). Este planejamento experimental como também a metodologia de superfície de resposta foi utilizado na otimização das variáveis do processo, para tanto foram usados nas análises estatísticas os programas Statistica 7.0 e o Origin 6.0.

Na Tabela 3.1 é apresentada a matriz do planejamento para as variáveis codificadas na produção de blendas de biodiesel

Tabela 3.1 Matriz do planejamento das variáveis codificadas do trabalho.

Proporção	50% Mamona		50% Algodão		50% Dendê	
	A1	25% Algodão	A2	25% Mamona	A3	25% Mamona
	25% Dendê		25% Dendê		25% Algodão	
	Níveis					
Ensaio	-1		0		+1	
(A) Razão Molar óleo: metanol	1:8		1:10		1:12	
(B) Temperatura (°C)	40		50		60	
(C) Concentração KOH (% m/m)	0,75		1,0		1,25	

Na Tabela 3.2. é apresentado a matriz do planejamento experimental para produção de biodiesel e glicerina.

Tabela 3.2. - Planejamento experimental da produção de blendas de biodiesel e glicerina.

ENSAIO	R(mol)		T(°C)		Cat(%)	
1	-	1:8	-	40	0	1,0
2	+	1:12	-	40	0	1,0
3	-	1:8	+	60	0	1,0
4	+	1:12	+	60	0	1,0
5	-	1:8	0	50	-	0,75
6	+	1:12	0	50	-	0,75
7	-	1:8	0	50	+	1,25
8	+	1:12	0	50	+	1,25
9	0	1:10	-	40	-	0,75
10	0	1:10	+	60	-	0,75
11	0	1:10	-	40	+	1,25
12	0	1:10	+	60	+	1,25
13	0	1:10	0	50	0	1,0
14	0	1:10	0	50	0	1,0
15	0	1:10	0	50	0	1,0

A1- corresponde a 50% da amostra do óleo mamona; 25% da amostra do óleo de algodão e 25% da amostra do óleo de dendê;

A2- corresponde a 50% da amostra do óleo algodão; 25% da amostra do óleo de mamona e 25% da amostra do óleo de dendê;

A3- corresponde a 50% da amostra do óleo dendê; 25% da amostra do óleo de algodão e 25% da amostra do óleo de mamona.

R(mol) é a relação molar; Cat(%) é a porcentagem de catalisador KOH; T(°C) temperatura em graus.

3.5. Métodos cromatográficos

Foi utilizada a cromatografia gasosa como método físico de separação de componentes dos óleos. Essa análise foi realizada no Laboratório de Cromatografia Gasosa do DEQ-Departamento de Engenharia Química da UFPE. Com essa metodologia foram identificados e quantificados os ácidos graxos presentes e o teor de ésteres convertidos no processo. A Resolução RANP 45/14 especifica o valor mínimo de 96,5% de conversão dos ésteres para o biodiesel.

3.6. Análises cromatográficas de óleos e blendas de biodiesel

As amostras dos óleos vegetais (mamona, algodão e dendê), das blendas A1, A2, A3 e dos biodieseis produzidos foram analisadas no Laboratório de Cromatografia do DEQ-Departamento da Engenharia Química da UFPE, para determinar o perfil graxo

das fases, a determinação do teor de éster foram analisadas por cromatografia gasosa (CG), segundo metodologia proposta por Follegatti-Romero et al. (2012). As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás CG-Master (CIOLA & GREGORY) e as injeções no equipamento foram feitas com volumes de 1 μL . Os compostos foram separados usando uma coluna Carbomax com 60m, Di (diâmetro interno) de 0,25 mm e espessura da fase externa de 1 μL , além das injeções com Temperatura de vaporização (T_{vap.}) de 220°C e Temperatura de detecção (T_{detec.}) igual a 230°C. Foi realizada uma rampa de programação de temperatura iniciando com 180°C por 19 minutos com aquecimento de 10°C/min até 210°C permanecendo por 19 minutos e aumentando até 230°C e permanecendo por 23 minutos, o gás de arraste, fase móvel foi o He_(g) com vazão de 20 mL/min em todo o split 1:20.

3.7. Preparo das soluções padrão e curvas de calibração do cromatógrafo gasoso

Antes do início das determinações, as amostras foram esterificadas e os padrões foram diluídos em hexano (20 g/L) e injetados individualmente no cromatógrafo para determinação do tempo de retenção de cada composto e ajuste das condições de operação do aparelho com relação à temperatura de coluna e vazão do gás de arraste. A partir desses dados prévios, foi construída a metodologia e ajustados e calibrados com a injeção de 1 μL da mistura dos ésteres diluídos em hexano contendo álcool n-hexílico (10 g/L) como padrão interno.

As curvas de calibração para os ésteres são obtidas por regressão linear, plotando-se a área do analito/área do padrão interno versus concentração do analito utilizando o software Peak Simple 4.54 de 32 bits da PeakSimple Chromatography Software da SRI Instruments. Os coeficientes de correlação obtidos estão próximos da unidade. Após a calibração do método, realizaram-se as injeções das soluções padrão em concentrações conhecidas para determinar a reprodutibilidade da análise cromatográfica.

3.8. Massa molar das blendas de óleos

A reação de transesterificação envolve três reações sucessivas. Inicialmente o triglicerídeo é convertido em diglicerídeo, em seguida a monoglicerídeo convertido em

glicerol e éster como produto final. Como o processo é reversível, usa-se uma razão molar maior para garantir a conversão completa da reação. De acordo com Chaves (2008), a estequiometria dessa reação requer 1 mol de triglicerídeo e 3 moles de álcool, o aumento quantitativo do álcool proporciona um aumento no rendimento do processo reacional permitindo uma separação do glicerol/biodiesel com mais facilidade.

A quantificação do valor da massa molar do óleo foi calculada com base no perfil graxo, empregando a Equação 3.5 (ANAND et al., 2010). A massa molar média do óleo consiste no somatório do percentual (%) molar de cada ácido graxo que o compõem, multiplicado por três vezes a sua massa molar e dividido pelo somatório do percentual (%) dos ácidos graxo.

$$MM_{\text{óleo}} = [3 \cdot (\sum \%M_{\text{ac.graxos}} \cdot MM_{\text{ac.graxos}})] + (MM_{\text{glicerina}} - M_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3.5)$$

onde,

$\% M_{\text{ácido graxos}}$ = percentual molar do ácido graxo

$MM_{\text{glicerina}} - M_{\text{H}_2\text{O}}$ - diferença entre a massa molecular da glicerina e as três moléculas de água que substituem a glicerina. = 38,04

$MM_{\text{ac. graxos}}$ = massa molar de cada ácido graxo existente na molécula, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$;

$MM_{\text{óleo}}$ = massa molar do óleo, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A partir do cálculo da massa molar das blendas A1, A2 e A3 de acordo com o planejamento experimental do trabalho, a densidade e a massa molar do metanol e da amostra, foi calculada pelo quantitativo de álcool de cada blenda .

3.9. Quantitativo de metanol

Foi calculado dividindo-se a massa do óleo pela massa molar da blenda. O resultado é multiplicado pela massa molar do metanol, e pelo produto entre a razão molar e a densidade do metanol, conforme a Equação 3.6

$$Q = \frac{M_o}{MM_b} \cdot MM_m \cdot R \cdot d \quad (3.6)$$

em que:

Q = quantidade do álcool, mL

M_o = massa do óleo da blenda, mol.

MM_b = massa molar do óleo da blenda, mol.

MM_m = massa molar do metanol, mol.

R = número de vezes da relação do quantitativo de álcool em relação a amostra de óleo de acordo com o planejamento.

d = densidade do metanol.

3.10. Procedimento na obtenção dos biodieseis

As etapas do processo para obtenção do biodiesel A1, A2 e A3 proveniente dos óleos de mamona, dendê e algodão, seguiram o fluxograma de acordo com na Figura 3.1.

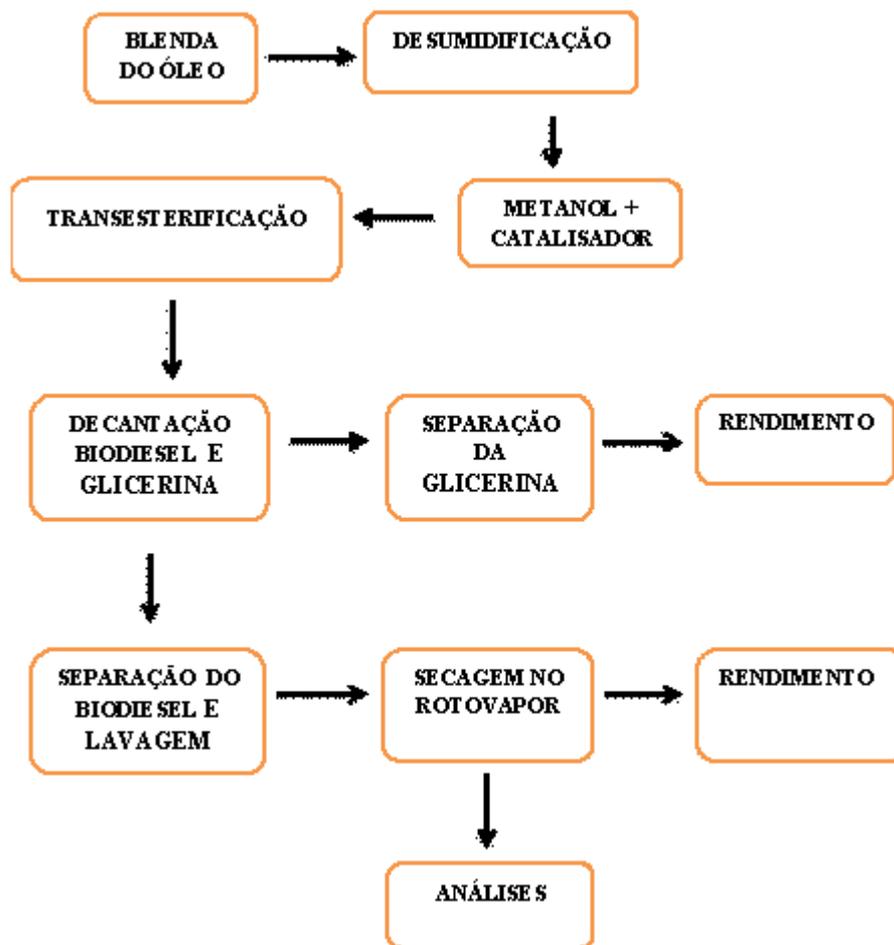
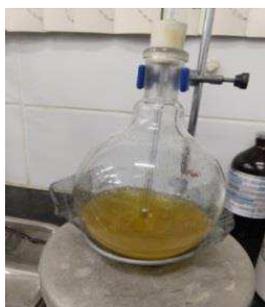


Figura 3.1. - Fluxograma da produção das blendas de biodiesel e glicerina

O sistema reacional foi constituído por um balão de vidro de fundo redondo de 1000 mL. O conjunto foi colocado em uma placa de aquecimento com rotação e temperatura controlada como também o tempo de reação, Figura 3.2

Para a obtenção dos ésteres metílicos, foram utilizadas as três blendas em proporção dos óleos de mamona, dendê e algodão de acordo com planeamento experimental mantendo-se as seguintes condições: a razão mássica óleo:metanol variou de 1:8; 1:10; 1:12 (m/m), catálise alcalina variou de 0,75%, 1,0% e 1,25% m/m de hidróxido de potássio (KOH) em relação aos peso (g) dos óleos. As temperaturas do planeamento foram foram 40°C , 50°C e 60°C e mantidos sob agitação de 300 rpm, o tempo de reação foi de 1h.



(a)



(b)

Figuras 3.2 –Sistema reacional para produção do biodiesel (a) e (b).

Fonte: Fotos do autor.

Previamente as amostras (blendas de óleo) a serem transesterificadas tinham 90 g. Em um becker de 250 mL foram pesadas as proporções dos óleos de acordo com o planeamento experimental para cada blenda.

Em seguida o material foi colocado em estufa a 105°C por 1 h com a finalidade de diminuir a o teor de água blenda de óleo. Decorrido este tempo retiraram-se as amostras foram colocadas no dessecador por 20 minutos, procedeu-se nova pesagem para calcular o teor de umidade das amostras. Paralelamente, em um becker de 100 mL pesou-se o catalisador conforme o planeamento (p/p) do peso da blenda de hidróxido de potássio KOH, este foi dissolvido no metanol em valores calculados por estequiometria de acordo com a Equação 3.5 e, aquecido a temperatura de acordo com o planeamento até sua completa dissolvição, conjuntamente com o metanol e adicionado à blenda na mesma temperatura, mantido por 1 h sob agitação com a finalidade de proporcionar uma maior interação do óleo com o metanol Figura 3.2 (a) e (b).

Decorrido esse tempo (1h), as amostras foram colocadas em um funil de decantação, pelo tempo de 12 h com a finalidade de separar a glicerina do biodiesel junto com o metanol, (Figura 3.3) sendo retirada e coletada em um recipiente, restando, portanto, no funil apenas o biodiesel e o metanol. Esse material em seguida foi lavado com água acidificada (HCl 0,1 M) com a finalidade de retirar o metanol, Figura 3.4. Essa etapa foi realizada medindo-se o pH da água até sua neutralidade. Essa medição foi realizada com um phmetro digital marca Quimis do Laboratório de Análises Químicas da Engenharia de Alimentos da UFCG.

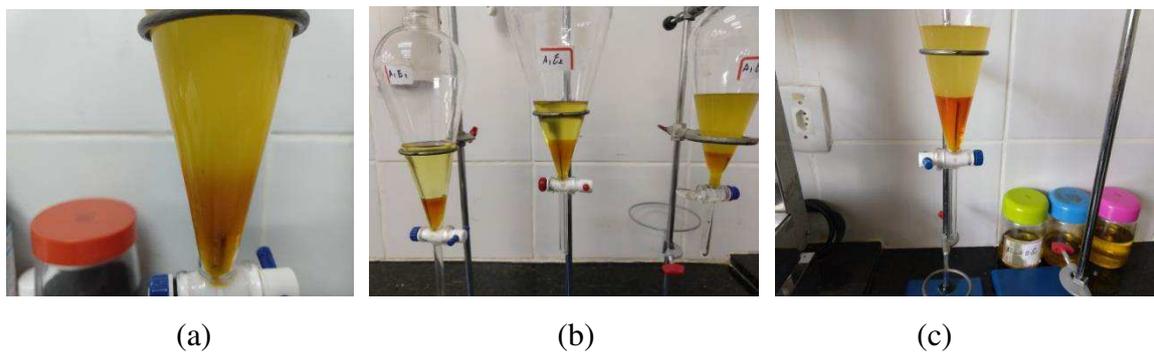


Figura 3.3 - Início da separação da glicerina (a) diferentes fases da decantação (b) e estágio final da separação (c).

Fonte: Foto do Autor.

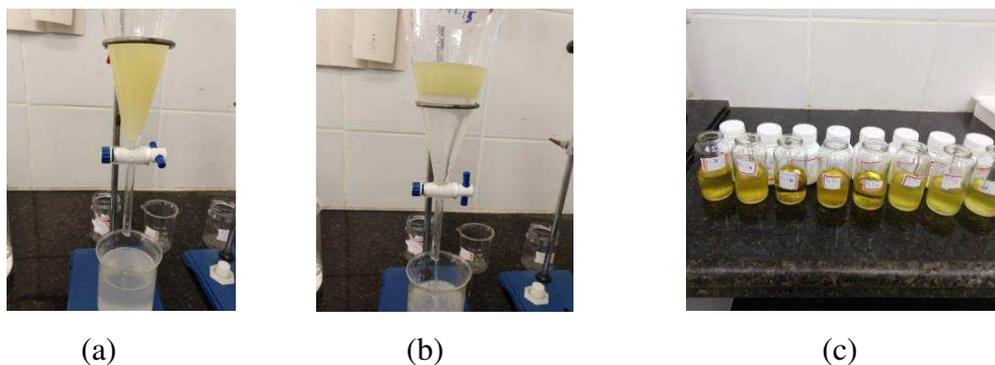


Figura 3.4 Lavagem do biodiesel (a) e (b), acondicionamento do biodiesel (c).

Fonte: Foto do Autor.

3.11. Caracterização do biodiesel

As blendas foram submetidas à caracterização física e físico-química para verificar se estão de acordo com a padronização exigida para o biodiesel conforme a Resolução RANP 45/14 da Agência Nacional Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis.

3.12. Secagem do biodiesel

As blendas A1, A2, A3 de biodiesel produzidas foram submetidas a uma secagem por destilação a pressão reduzida usando um rotoevaporador a vácuo da marca Quimi modelo Q 344 M do LEA- Laboratório de Engenharia de Alimentos da UFCG. (Figura 3.5 a e Figura 3.5 b). Previamente, as amostras foram pesadas em uma balança analítica da marca Marconi Modelo AL 500C e após foi feita a secagem com a finalidade de quantificar o teor de água evaporado de cada amostra. A temperatura foi de 80°C o tempo ensaio foi de 30 minutos a uma rotação de 80 RPM.

Após secagem, as amostras foram envasadas em recipiente de vidro âmbar etiquetadas, pesadas e mantidas à temperatura ambiente e ao abrigo da luz direta para evitar a oxidação do biodiesel (Figura 3.6). O rendimento (%) foi determinado de acordo com a Equação 3.7.



Figura 3.5- Secagem das blendas de biodiesel no rotavapor (a) e (b).

Fonte: Foto do Autor.



Figura 3.6 - Biodiesel após secagem.

Fonte: Foto do Autor.

3.13. Características físicas do biodiesel

Foram realizadas no Laboratório de Combustíveis da Universidade Federal de Pernambuco LAC/UFPE e no Laboratório da Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

3.13.1. Rendimento

O rendimento do processo de transesterificação foi obtido entre a razão de massa do produto produzido dividido pela massa de óleo ou da blenda. A equação 3.7 mostra o rendimento do biodiesel. A equação 3.8 mostra o rendimento da glicerina obtido pela razão de massa de glicerina produzida dividida pela massa de óleo ou da blenda.

$$\eta_B = \frac{mb}{m_o} \times 100 \quad (3.7)$$

$$\eta_G = \frac{mg}{m_o} \times 100 \quad (3.8)$$

em que:

η_G = rendimento da glicerina (%)

η_B = rendimento da biodiesel (%)

m_o = massa do óleo usado na transesterificação;

mb = massa do biodiesel produzido.

m_G = massa da glicerina produzida.

3.13.2. Acidez dos biodiesel.

A acidez para cada blenda de biodiesel pelo método potenciométrico de acordo com IAL (2008), utilizando a equação 3.1

3.13.3. Viscosidade cinemática.

A viscosidade cinemática dos óleos de mamona, dendê e algodão e das blendas A1, A2, A3, assim como das blendas das biodiesel, foram medidos à temperatura de 40°C de acordo com ASTM D445-12, em um viscosímetro capilar Cannon-Fenske da marca SCHOTT-GERATE, modelo AVS350 (Figura 3.7) do Laboratório de Fontes Renováveis (LABFREN) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

A metodologia consistiu em colocar 5 mL do volume da amostra de biodiesel no capilar do viscosímetro e em seguida foi imerso em um banho a 40°C. Succionou-se a amostra até a primeira marca superior do menisco capilar do equipamento e em seguida marca-se o tempo, em segundos, de escoamento do líquido até que o mesmo atinja a segunda marca inferior. As leituras e suas repetições dos tempos médios foram lidos no equipamento, média em segundos (s) das três repetições, multiplicado pela constante do capilar nº 150 que tem o valor de 0,03388 mm²/s² usado na determinação da viscosidade do biodiesel e, para determinação da viscosidade dos óleos foi usado o capilar 100 cuja constante é 0,01303 mm²/s², determinada em triplicata utilizando-se a equação 3.9

$$v = K_v \cdot t \quad (3.9)$$

em que:

v = viscosidade cinemática (mm²/s)

K_v = Constante do viscosímetro capilar 150 Cannon Fenske (0,03338 mm²/s)

t = tempo médio do escoamento da amostra (s).

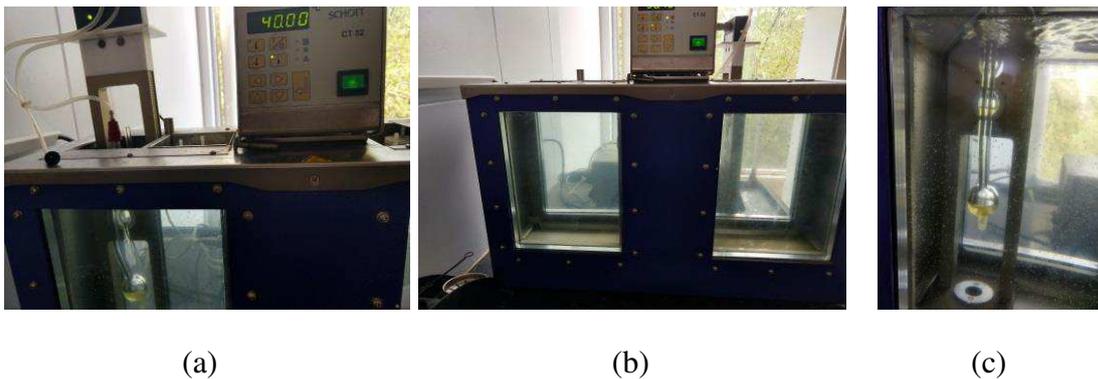


Figura 3.7 - (a),(b),(c) Viscosímetro modelo Cannon-Fenske do LABFREN- UFCG.

Foto: própria

3.13.4. Massa específica

A determinação da massa específica das blendas do biodiesel, foi realizada de acordo com a norma ASTM D 4052, no LITPEG UFPE. Foi usado para a análise um densímetro digital de bancada, da marca Anton Paar, modelo DMA-4500 (Figura 3.8), e para atender a Resolução ANP 45/14 essa determinação foi realizada a temperatura de 20°C. As amostras foram previamente enumeradas e injetadas no equipamento com uma seringa previamente preparada, a massa das amostras injetadas foram de 1 ml.

Os resultados para que as amostras atendam a esta norma deverão estar entre 850-900 kg.m⁻³.



Figura 3.8 Densímetro Digital Anton Parr do LITPEG-LAC.

Fonte: Foto do Autor.

3.13.5. Teor de éster

A quantificação da taxa de conversão do óleo das blendas, após a transesterificação, foi determinada por cromatografia gasosa e realizada no DEQ –

Departamento de Engenharia Química da UFPE seguindo a metodologia proposta por Follegatti-Romero et al., (2012). As análises foram feitas no cromatógrafo a gás CG-MASTER (CIOLA E GREGORY) com detector de ionização por chama (Figura 3.10). Essa determinação tem por finalidade quantificar o teor de éster metílico do biodiesel e foi determinado de acordo com a Norma Técnica EN 14103, conforme Resolução da ANP-Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis nº 045/2014, que especifica como valor aceitável o teor de éster acima de 90%.

As amostras de biodiesel foram esterificadas previamente seguindo a metodologia de Hartman e Lago (1973), que consiste na preparação do reagente de esterificação a base cloreto de Amônio (NH_4Cl) e hidróxido de sódio (NaOH), metanol (CH_3OH) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Figura 3.9 a). Após a esterificação, as amostras foram acondicionadas sob refrigeração (10°C) até a injeção no cromatógrafo (Fig.3.9 b e c). O Software de leitura PeakSimple Chromatography foi usado para essa determinação tendo como resultado uma tabela com a descrição do éster, o tempo de retenção em minutos. A equação 3.9 foi usada para a determinação deste teor.

Nesta determinação a concentração do heptadecanoato de metila (Sigma Aldrich) calculado foi de 8,764 mg/mL (428 mg em 50 ml de hexano), o volume da solução do C:17 foi de 1mL e a massa em miligramas da amostra de biodiesel foi de 100 mg.

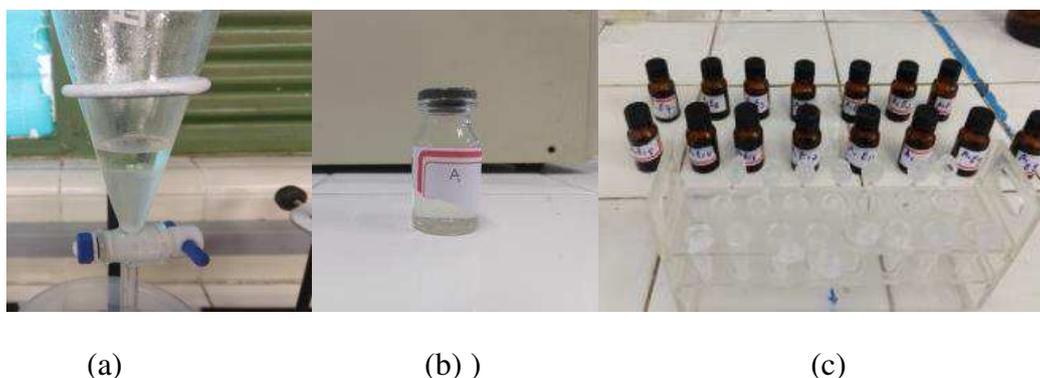


Figura 3.9 - Amostras de Blendas de Biodiesel esterificadas e acondicionadas sob refrigeração em frascos de vidro para as análises cromatográficas.

As injeções no equipamento (cromatógrafo gasoso) foram feitas com volumes de $2\ \mu\text{L}$, em que os compostos foram separados usando-se uma coluna Carboxen com 60 m, Di (diâmetro interno) de 0,25 mm e espessura da fase externa de $1\ \mu\text{L}$. As injeções com temperatura de vaporização (T_{vap}) de 220°C e temperatura de detecção (T_{detec})

igual a 230°C. Foi realizada uma rampa de programação de temperatura iniciando com 180°C por 19 minutos, com aquecimento de 10°C/min até 210°C, permanecendo por 23 minutos, o tempo programado no Cromatógrafo para determinação dessa análise de teor de éster foi de 45 minutos, e o gás de arraste, fase móvel foi o He_(g) com vazão de 2,0 mL/min em todo o split 1:20.



Figura 3.10 - Cromatógrafo gasoso CG-MASTER (CIOLA E GREGORY) do Laboratório de Cromatografia do DEQ-UFPE.

Foto: do autor.

A massa do éster foi obtida através da comparação, da área total dos picos correspondentes com a área do pico heptadecanoato de metila (C :17), utilizado como referência e visualizado através do cromatograma. Os ésteres graxos foram identificados e relacionados comparando-se a área dos principais picos do cromatograma através das medidas dos tempos de retenção de cada ácido graxo dentro da coluna do cromatógrafo usando-se como padrão o heptadecanoato de metila (C17:0). Utilizou-se o software PeakSimple Chromatography Software da SRI Instruments versão Peak454-32bit para a visualização das áreas e os tempos de retenção. A Equação 3.10 foi usada para a quantificação do teor de éster.

$$P\% = \frac{(\Sigma A)}{AEI} \cdot \frac{CEI \cdot VEI}{m} \cdot 100 \quad (3.10)$$

em que:

$P\%$ = Teor de éster (m/m)

ΣA = somatório das área dos picos dos ésteres, exceto o C17 – heptadecanoato de metila;

AEI = área do pico correspondente ao heptadecanoato de metila;

CEI = concentração em mg/mL da solução do heptadecanoato de metila;

VEI = volume (mL) da solução do heptadecanoato de metila em hexano;

m = massa da amostra (mg) blenda de biodiesel.

3.13.6. Teor de água

O teor de água das blendas de óleos pós secagem na estufa foi feito com o objetivo de diminuir a massa de água da amostra antes da transesterificação. A equação 3.11 mostra a razão entre a massa inicial do óleo e/ou blenda e a massa final do óleo e/ou blenda pós estufa a 105°C, esse procedimento quantifica a perda de água da amostra de óleo.

$$\eta \text{ água} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (3.11)$$

η água = rendimento (%)

m_1 = massa óleo (g)

m_2 = massa óleo pós-secagem (g)

A determinação do teor de água das blendas de biodiesel seguiu o método de Karl Fischer. Este método tem como princípio a medição de quantidade de Iodo (I_2) que é produzido por oxidação anódica a partir do iodeto contido no reagente de Karl Fischer. A corrente no eletrodo do equipamento gerador é desligada tão logo um ligeiro excesso de Iodo livre surja no vaso de titulação, sendo esse o ponto final da reação. O equipamento tem a sensibilidade de medir uma faixa de água contida na amostra entre 10 μ g a 200 mg, por isso o limite da norma 45/14 que é 200 mg/kg de amostra. Quanto a escolha do método Karl Fischer, Fernandes (2015) enfatiza a maior sensibilidade do uso do método com bons resultados para a essa determinação.

A análise foi realizada no LITPEG-LAC-UFPE utilizando-se um Titulador Karl Fischer marca Metrohm modelo Coulômetro 831, Figura 3.11. Usando o método coulométrico (Karl Fischer) fixando-se a concentração máxima admissível de água em 200 mg/kg conforme a norma ASTM D6304.

As amostras foram pesadas em balança analítica e anotados os valores, e injetadas no Titulador já condicionado e seguida o valor da massa da amostra foi digitado no equipamento para a determinação do Teor de água.



Figura 3.11 - Titulador Karl Fischer marca Metrohm modelo Coulômetro 831.

Fonte: Foto do Autor.

3.13.7. Estabilidade oxidativa

No LITPEG-LAC-UFPE, foram realizadas as análises da determinação da estabilidade oxidativa das blendas de biodiesel, para tanto foi utilizado o equipamento RANCIMAT do fabricante Methorom AG modelo 893 Professional Biodiesel Rancimat (Figura 3.12 a, b, e c). Para essa determinação usou-se o método EM 14112 que utiliza uma amostra de 3g de biodiesel. As amostras do alquil éster (biodiesel) são mantidas em um vaso de reação do equipamento à temperatura de 110 °C e sob um fluxo de ar de 10 Lh⁻¹. O período de indução é de 6 h como pressupõe a norma padrão. Este período de indução é o tempo que cada amostra é exposta a temperatura, induzindo a uma oxidação acelerada da amostra.

De acordo com Melo (2013), a presença de cadeias polinsaturadas nos óleos torna mais susceptíveis à degradação oxidativa, especialmente os que apresentam proporções variáveis de ácido oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3). O autor ainda afirma que a presença de insaturações, temperaturas elevadas e do teor de água, aceleram a oxidação e diminuem a estabilidade oxidativa dos óleos e biodiesel.

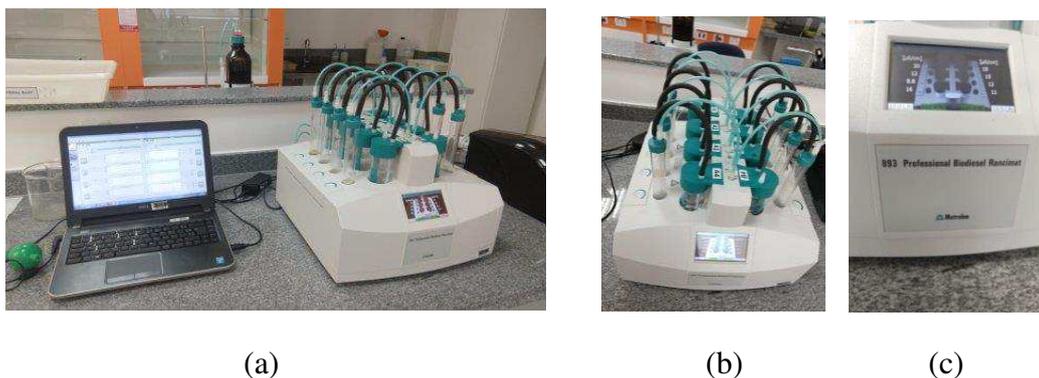


Figura 3.12 - Rancimat Modelo Methorom AG modelo 893.

Fonte: Foto do Autor.

3.13.8. Teor de enxofre

A análise do enxofre foi determinada de acordo com a norma ASTM D5453, após a oxidação da amostra em um forno aquecido a 1050°C, cuja metodologia é baseada na detecção por fluorescência UV. A norma estabelece o valor máximo de enxofre no biodiesel igual a 10 mg.kg⁻¹. O equipamento usado foi Multitek S – Analisador de Enxofre Total- Espectrômetro de Fluorescência Ultravioleta do LITPEQ-LAC (Figura 3.13).

Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e uma pêra de sucção, foi succionado 1,5 mL da amostra previamente homogeneizada e inserida no vial do equipamento identificado com seu número, em seguida é fechado o vial com a tampa e o septo, e assim é analisada a amostra.

Depois de injetados no equipamento, procede-se a construção de uma curva de calibração usando padrões conhecidos. Os resultados das análises foram automaticamente calculados por comparação pelo software específico do equipamento.



Figura 3.13 - Analisador de Enxofre Total –Espectrômetro de Fluorescência ultravioleta do LITPEC LAC- UFPE.

Foto: Pensalab www.pensalab.com.br/products-analisador.

3.13.9. Números de cetanos

As análises na determinação do número de cetanos das blends de biodiesel B100 A1, A2 e A3 foram realizadas no Laboratório de Combustíveis (LAC) da UFPE e os resultados anotados de acordo com ASTM D613 e RANP 45/14, para tanto foi utilizado a metodologia proposta por Schuller (2010) (Equação 3.12).

Esta determinação toma por parâmetro o teor de éster da composição em ácidos graxos (Tabela 4.2) de cada blenda A1, A2 e A3, os resultados da análise cromatográfica de cada blenda, produto do número de cetanos dos ésteres presentes em cada amostra e o seu quantitativo presente, sendo determinado o percentual de cada ácido graxo presente na blenda e a sua concentração, nesse contexto os valores foram multiplicados pelo NC de cada éster puro.

$$NC = \sum \frac{(NC_i \times C_i)}{100} \quad (3.12)$$

em que:

NC - número de cetanos

NC_i - número de cetanos do éster puro;

C_i - percentual do éster na amostra (blenda).

3.14. Análise estatística

Para execução do planejamento experimental descrito na Tabela 3.1 e 3.2, foi utilizado o software *Statistica* 8.0 seguindo da metodologia da superfície de resposta (MSR) para verificar a influência das variáveis independentes sobre as variáveis dependentes. Os fatores observados como variáveis independentes foram: a temperatura, a concentração do catalisador KOH e a razão molar; como variáveis dependentes: a acidez, a massa específica, a viscosidade cinemática, o teor de éster, o teor de enxofre, o teor de água, a estabilidade oxidativa, número de cetanos e o teor de enxofre das blendas de biodiesel A1, A2 e A3 do planejamento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização físico-química dos óleos de mamona algodão e dendê e blends

A caracterização dos óleos e dos biodieséis produzidos é importante para que se conheça a qualidade da matéria prima a ser usada na produção deste biocombustível e conhecer quais fatores são interferentes nas propriedades físicas, principalmente a viscosidade, massa específica e teor de éster, pois interferem diretamente no desempenho satisfatório do motor do ciclo diesel.

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores médios obtidos e desvios padrão das análises físico-químicas do óleo de mamona, algodão e dendê, como também das Blendas de Óleos A1, A2 e A3.

Tabela 4.1- Composição físico-química obtida dos óleos de mamona, dendê e algodão e blends de óleos A1, A2, A3.

Análises	Óleos			Blendas		
	Mamona	Algodão	Dendê	A1	A2	A3
Índice de Acidez (mg/KOH)	0,91 ± 0,0	0,67 ± 0,005	0,66 ± 0,004	1,43 ± 0,31	1,13 ± 0	1,08 ± 0,03
Índice de peróxido (meq/kg)	8,75±0,61	4,85 ± 0,0	1,90 ± 0,04	6,50 ± 0,05	7,55 ± 0,12	7,43 ± 0,14
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	167,39 ± 0,81	161,68 ± 0,97	155,85 ± 0,24	186,65 ± 2,7	145,01 ± 1,45	132,25 ± 1,12
Índice de iodo(g/100g)	86 ± 0,5	112 ± 0,75	51 ± 0,61	87,66±2,8	95,75±1,31	82,66±3,9
Refração 40° C	1,476 ± 0,001	1,472±0,001	1,456 ± 0,006	1,47±0,0	1,46±0,0	1,47±0,0
Teor de água estufa (%)	0,06 ± 0,05	0,51 ± 0,006	0,41 ± 0,29	0,003±0,001	0,008±0,01	0,06±0,01

O índice de acidez médio (Tabela 4.1) foi de 0,91, para a mamona, 0,67 para o algodão e 0,66 KOH/g para o dendê. A Resolução RDC ANVISA n° 270 recomenda, que o máximo para óleos vegetais seja de 0,6 mg KOH/g, e portanto todos os valores

encontrados nesta análise estão acima do que recomenda essa resolução. Guimarães et al.,(2018) em uma análise de caracterização físico-química encontraram o valor de 0,20 mg KOH/g para o algodão e 2,39 mg KOH/g para o óleo dendê.

Todos os resultados da acidez das blendas estão acima do valor RDC 270 para óleo, que foram: blenda A1 igual a 1,43%, blenda A2, igual a 1,13 % e blenda A3, 1,08%. De acordo com Miyashiro et al.,(2013), quanto menor esse percentual da acidez menor será o uso de matéria-prima (óleo ou gordura) para processos de transesterificação alcalina, que proporciona maior efetividade, ou seja, menor consumo do catalisador alcalino.

O Índice de peróxido (Tabela 4.1) foi de 8,75 meq/kg para a mamona, 4,85 meq/kg para o algodão e 1,90 meq/kg para o dendê, para as blendas A1 o valor de 6,5 meq/kg, A2 7,55 meq/kg e para A3 7,43 meq/kg. Esses valores estão dentro dos parâmetros da ANVISA (BRASIL, 2004) que estabelece um valor máximo de 10 meq/kg para óleos. Segundo Malacrida (2003), valor baixo deste índice é um indicativo de baixa possibilidade de deterioração oxidativa.

O Índice de saponificação (Tabela 4.1) foi de 167,39 mg KOH/g para o óleo de mamona, 161,68 mg KOH/g para o óleo de algodão e 155,85 mg KOH/g para o óleo de dendê. Guimarães et al., (2018) ao caracterizar óleos, obteve o resultado de 192,2 mg KOH/g para o óleo de algodão e 242,3 mg KOH/g para o óleo de dendê. As blendas A1 o valor encontrado foi de 186,65 KOH/g, as blendas A2 foi 145,01 KOH/g para e as blendas A3 foi 132,24 KOH/kg. Esses resultados também estão acima do valor considerado ideal para óleos vegetais que é 139-148 mg (BRASIL, 2004). A blenda A3 é a única com o Índice de saponificação 132,25 KOH/g dentro do padrão estabelecido pela ANVISA.

O Índice de Iodo (Tabela 4.1) foi de 86g/100g I₂ para a mamona, 112,0 g/100g I₂ para o algodão e 51 g/100g I₂ para o dendê. Guimarães et al.,(2018) ao caracterizar o óleo de algodão, achou para o índice de iodo o valor 124,2 e para o óleo de dendê o valor 60,7 mgI₂. Para a blenda A1 o valor encontrado foi de 87,66 g/100g I₂, para as blendas A2 o valor foi de 95,75 g/100g I₂, e para as blendas A3 o valor foi de 82,66 g/100g I₂. Sendo um indicativo do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes, haverá uma predisposição maior a diminuição da estabilidade oxidativa desse óleo e/ou blenda. Isso é observado no óleo de algodão (112,0 g/100g I₂) e na blenda A2 (95,75 g/100g I₂) que tem 50% de óleo de algodão.

Os valores do Índice de Refração dos óleos e das blendas variaram de 1,476 a 1,460, além deles são observados também que os valores das blendas A1, A2 e A3 são praticamente iguais. Melo e Pinheiro (2012) relataram que esse índice aumenta com o aumento do número de duplas ligações conjugadas e com o tamanho da cadeia hidrocarbonada e que este índice decresce com o aumento do grau de saturação.

O teor de água em estufa nos óleos variou de 0,41 % a 0,06% em base úmida e entre as blendas variou de 0,035 a 0,06% base úmida. Os valores encontrados em todos os óleos, exceto o valor do óleo de algodão e o óleo de dendê, estão abaixo do aceitável em matérias-primas oleaginosas para transesterificação alcalina. De acordo com Oliveira et al., (2012) que esses valores serão de 0,1% de teor de água máximo para ter um rendimento satisfatório. Machado et al., (2016) trabalhando com óleo de Cocos nucifera, fez a caracterização físico-química e encontrou para o índice de acidez o valor igual a 0,41 mg KOH/g, para o índice de saponificação o valor de 251,67 g/Kg e o índice de peróxido o valor de 1,97 meq/kg.

A qualidade do biocombustível é intrínseca as características químicas (tamanho da cadeia carbônica, grau de saturação e tipos de grupos químicos) dos ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais. Reis (2014) transesterificando biodiesel de girassol, soja, canola e milho, constatou que o comprimento da cadeia carbônica, o número de insaturações, a configuração das ligações duplas, bem como a natureza de grupos oxigenados influenciaram na viscosidade dos biodieseis produzidos.

Contudo, ácidos graxos monoinsaturados (oleico e ricinoleico) são considerados melhores para a produção do biodiesel por resultar em um equilíbrio adequado na constituição dos óleos (Elicker et al., 2015).

Na Tabela 4.2 estão apresentadas a composição de ácidos graxos dos óleos vegetais mamona, dendê e algodão, bem como a composição das blendas A1, A2 e A3 e o percentual de ácidos saturados e insaturados.

Tabela 4.2 - Composição do perfil dos ácidos graxos dos óleos e blendas do trabalho.

Ácidos graxos	Óleos vegetais			Blendas		
	Mamona	Algodão	Dendê	A1	A2	A3
Láurico (C12:0)	-	-	0,53	0,11	-	0,24
Mirístico (C14:0)		0,26	1,01	0,3	1,59	0,54
Ricinoleico (C18:1-OH)	86,89	-	-	41,06	12,28	13,47
Palmítico (C16:0)	1,44	14,77	42,19	14,41	17,91	27,91
Ácido Palmitoleico C16:1)	-	0,16	1,05	0,21	2,62	0,44
Estearico (C18:0)	1,13	3,48	4,70	2,59	5,23	3,70
Oleico (C18:1)	4,25	22,96	41,57	18,06	23,32	30,41
Linoleico (C18:2)	5,33	53,95	8,82	1,49	32,24	21,85
Linolênico (C18:3)	0,53	3,98	0,13	1,49	4,81	1,43
Araquidônico (C20:4)	-	0,44	-	-	-	-
Behenico (C22:1)	0,43	-	-	0,31	-	-
Saturados (%)	3	18,95	48,43	17,72	24,73	31,85
Monoinsaturados (%)	90,44	23,12	42,62	59,33	38,22	44,32
Polinsaturados (%)	5,86	57,93	8,97	22,94	37,05	23,28

Os dados (Tabela 4.2) expressam os percentuais de ácidos graxos presentes no óleo de mamona, evidenciando a maior concentração do ácido ricinoleico 86,89% (Figura 4.1) e em menor quantidade o ácido behenico, 0,43%, entre os insaturados. Schuller, (2010) encontrou valores para o ácido ricinoleico de 85,7% o que está abaixo do valor encontrado neste trabalho. Anthonisen et al., (2007) diz que diferença significativa no teor de óleo extraído das sementes de cultivares de mamona (*Ricinus communis* L.) é devido a variação da procedência dos genótipos das cultivares, como também é influenciado por fatores edafoclimáticos em que os produtos biológicos estão sujeitos. Peres e Lucena (2007) constataram uma maior concentração do ácido ricinoleico (80,3%) com peso molecular de 294,43 g/mol que é ligeiramente menor que o encontrado neste trabalho que foi de 298,46 g/mol.

Na análise cromatográfica do óleo de algodão, (Figura 4.2) é observada uma predominância dos ésteres polinsaturados correspondendo a 57,93% seguidos dos monoinsaturados 23,12%. O ácido linoleico é o que tem maior percentual (53,95%) entre os polinsaturados. Dos monoinsaturados o ácido oleico (22,96%) é o que tem maior quantidade. Cavalcanti (2013) no seu trabalho de tese caracterizou o algodão e achou valores do ácido graxo C 16:0 de 24,4%, para o ácido esteárico (C 18:0) o valor foi de 1,8% e para o ácido oleico (C 18:1) valor de 57,55% totalizando os ácidos saturados em 26,20% e os insaturados em 73,8%.

São observados na Tabela 4.2, que a presença de insaturações em maior e menor quantidade nas blendas se mantem em uma proporção próxima das verificadas nos óleos, o que para algumas análises físicas como refração, viscosidade e estabilidade oxidativa interferem nos resultados e parâmetros. Os valores do peso molecular dos ácidos desse trabalho encontra-se nas tabelas Tabela 7.25 a Tabela 7.31 no apêndice desta tese.

Allen et al. (1999) encontrou para o óleo de algodão o percentual de ácido oleico (18:2) de 54,2% seguido do ácido linoleico (18:1) 18,5% e o ácido palmítico(16:0) de 22,9%.

Na análise cromatográfica do óleo de dendê (Figura 4.3) e Tabela 4.2 são observados uma certa equivalência dos ácidos saturados e monoinsaturados evidenciando em maior quantidade o ácido palmítico (C14:0) com 42,19%. Allen et al. (1999) encontrou para o óleo de dendê 43,9% para o o ácidos palmítico 39% para o ácido linoleico (C 18:1).

Na blenda A1 (Figura 4.4) o percentual de 41,06% de ácido ricinoleico e 18,6% de ácido oleico (18:1), sendo os dois maiores percentuais dos ácidos insaturados. Entre os ácidos saturados, o ácido palmítico (14:0) é o que tem o maior percentual com 14,41%.

Nos percentuais de óleos existentes na blenda A2 (Figura 4.5), pela análise cromatográfica, são observados uma ligeira predominância dos ésteres monoinsaturados correspondendo a 38,22% seguidos dos polinsaturados, 37,05%, e dos saturados 24,73%. A maior proporção entre os monoinsaturados foi encontrada no ácido oleico, 23,32% e entre os polinsaturados o que teve o maior percentual foi o ácido linoleico (32,24%). Dentre os ácidos saturados, a maior quantidade encontrada foi do ácido palmítico com 17,91%

Na análise cromatográfica da blenda A3 (Figura 4.6), é observada a predominância dos ésteres monoinsaturados correspondendo a 44,32% seguidos dos saturados 31,85%, e os polinsaturados correspondendo a 23,38%. Nessa blenda A3, os ácidos monoinsaturados como o ácido oleico é o de maior quantitativo 30,41%, seguido do ácido ricinoleico, 13,47%. Dentre os ácidos polinsaturados o ácido Linoleico é o de maior expressão 21,85%, seguido do ácido Palmítico que foi de 27,91%, que é um ácido saturado.

Nas Figuras 4.1 a Figura 4.6 estão representados a composição dos ácidos graxos dos óleos de mamona, algodão e dendê e as blendas de óleos A1, A2 e A3 a composição e áreas dos picos.

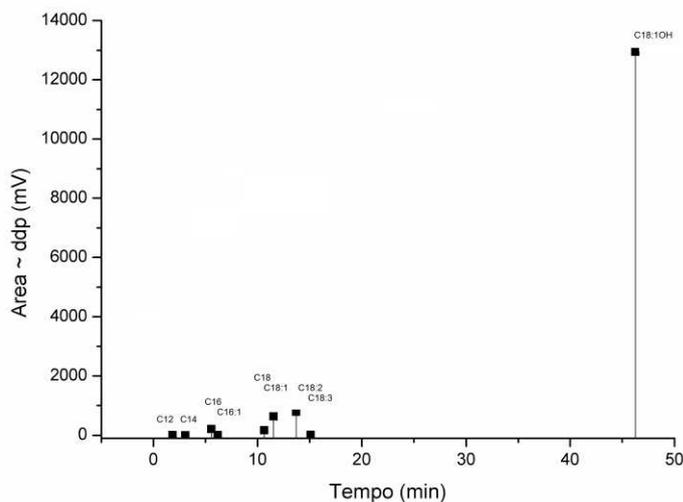


Figura 4.1- Cromatograma do óleo de mamona.

Foto: do autor.

Ao visualizar o cromatograma do óleo de mamona (Figura 4.1), são observados os picos referentes a cada ácido graxo, os quais estão nomeados na Tabela 4.2. O ácido esteárico (C18:0), apresenta em menor quantidade e, o ácido Ricinoleico (C18:1OH) apresentou maior quantidade correspondente a 86,89%, como era de se esperar evidenciando o maior pico do cromatograma.

Na Figura 4.2 é apresentado o cromatograma do óleo de algodão.

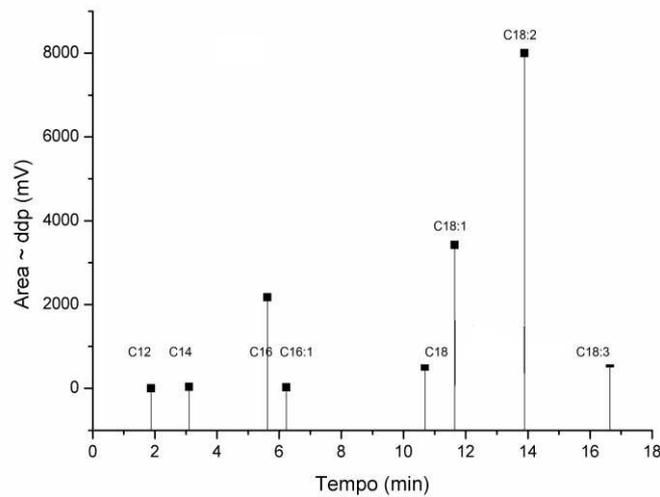


Figura 4.2 - Cromatograma do óleo de algodão.

Foto: do autor.

No cromatograma (Figura 4.2) são observados os picos referentes a cada ácido graxo do óleo de algodão e que estão nomeados na Tabela 4.2 .O ácido linoleico (C18:2), se apresenta em maior quantidade 22,96%, seguido do ácido oleico (C18:1) 14,77%, pode-se observar que os dois foram os maiores picos do cromatograma.

Na Figura 4.3 é apresentado o cromatograma do óleo de dendê

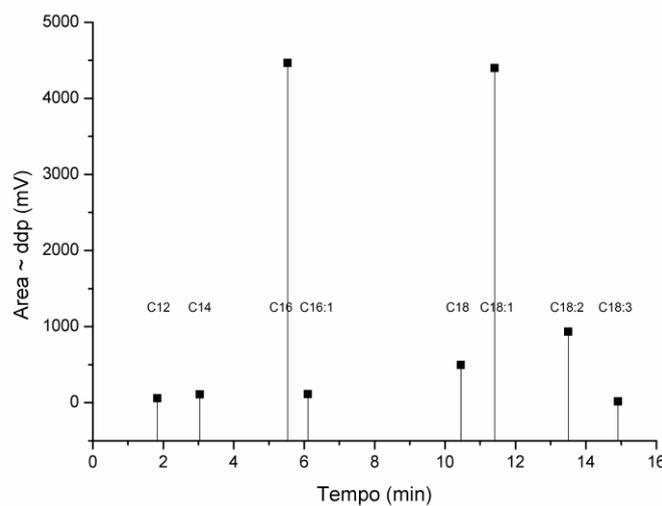


Figura 4.3 - Cromatograma do óleo de dendê.

Foto: do autor.

São observados no cromatograma (Figura 4.3) os picos referentes a cada ácido graxo do óleo de dendê que estão nomeados na Tabela 4.2. Os ácido oleico (C18:1) e o ácido palmítico (C16:0) são os que se apresentam com os maiores picos no cromatograma e juntos representam 91,05% da composição dos ácidos presentes, podendo-se afirmar uma equivalência entre ácidos saturados e monoinsaturados.

Na Figura 4.4 é apresentado o cromatograma da blenda A1.

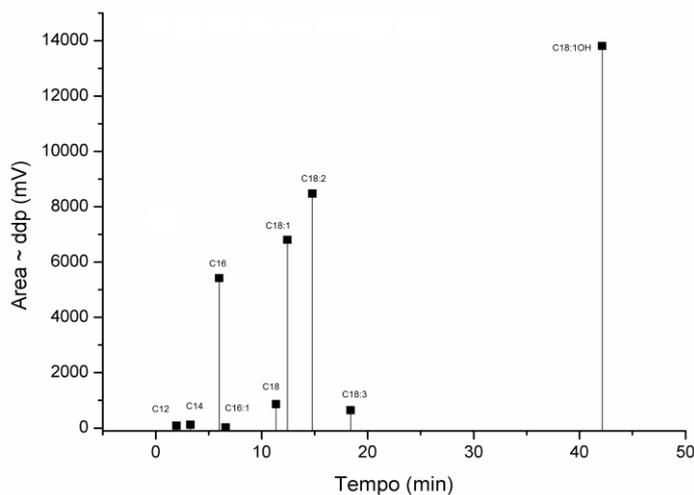


Figura 4.4 - Cromatograma da blenda A1.

Foto: do autor.

Na Figura 4.4 encontra-se o cromatograma da blenda A1 que tem na sua composição mássica 50% de mamona, 25% de algodão e 25% de dendê. Pode-se observar que os maiores picos são para o ácido ricinoleico (C 18:1OH) entre os insaturados em maior área seguido pelo ácido linoleico.

Na Figura 4.5 é apresentado o cromatograma da blenda A2.

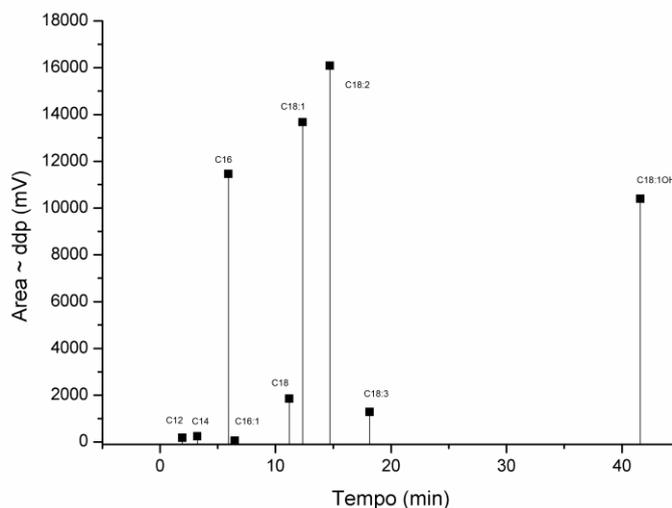


Figura 4.5 - Cromatograma da blenda A2.

Foto: do autor.

A Figura 4.5 expressa na sua visualização uma menor predominância do ácido ricinoleico (12,28%), o ácido linoleico (32,24%) se apresenta em maior quantidade seguido do ácido oleico (23,32%). Entre os saturados o ácido palmítico (17,91%) se apresenta em maior quantidade.

Na Figura 4.6 é apresentado o cromatograma da blenda A3

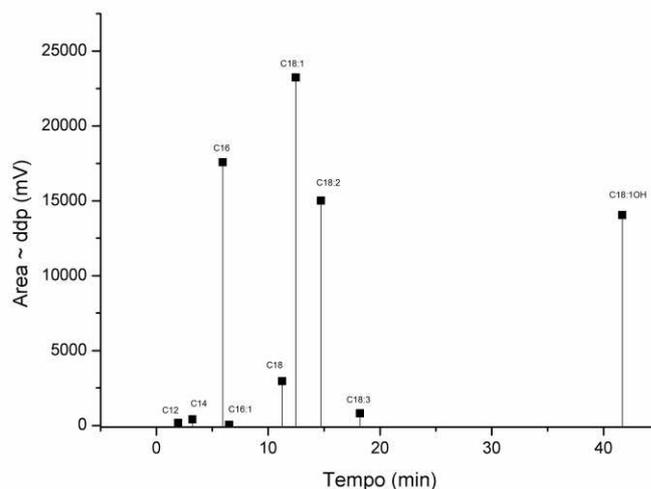


Figura 4.6 - Cromatograma da blenda A3

Foto: do autor.

Na Figura 4.6 há pouca predominância do ácido ricinoleico, mesmo considerando o percentual de 25% na composição mássica da blenda, não foi verificado

em outras blendas, no entanto a sua presença é significativa. O ácido palmítico é entre os ácidos saturados o que apresenta com maior pico de área, por conseguinte maior proporção entre os saturados.

4.2. Quantitativo de metanol na produção de blendas de biodiesel.

A Tabela 4.3 indica o quantitativo (mL) do álcool metanol na produção das blendas de biodiesel A1, A2, A3 conforme a Equação 3.6.

Tabela 4.3 - Quantitativo (mL) do álcool metanol na produção das blendas

Blendas	Razão molar		
	1:8	1:10	1:12
A1	35,78	44,72	53,67
A2	36,76	45,96	55,15
A3	36,92	46,15	55,38

4.3 - Secagem do biodiesel

Na Tabela 4.4 é apresentado o teor de água pós secagem das blendas de biodiesel A1, A2, A3.

Tabela 4.4 - Teor de água após secagem das blendas A1,A2,A3.

Blenda	Teor água (g)	Blenda	Teor água (g)	Blenda	Teor água (g)
A1E1	5,399	A2E1	2,253	A3E1	7,035
A1E2	3,155	A2E2	2,5	A3E2	3,225
A1E3	3,028	A2E3	3,881	A3E3	9,666
A1E4	2,339	A2E4	3,851	A3E4	4,534
A1E5	3,074	A2E5	3,239	A3E5	4,182
A1E6	4,829	A2E6	3,189	A3E6	3,192
A1E7	2,23	A2E7	3,813	A3E7	5,629
A1E8	1,932	A2E8	6,627	A3E8	3,635
A1E9	3,391	A2E9	1,985	A3E9	9,142
A1E10	1,789	A2E10	2,495	A3E10	3,658
A1E11	2,59	A2E11	8,658	A3E11	4,012
A1E12	2,582	A2E12	0,517	A3E12	2,988
A1E13	4,015	A2E13	2,216	A3E13	8,306
A1E14	2,468	A2E14	4,041	A3E14	5,782
A1E15	3,077	A2E15	1,038	A3E15	3,199

Na Tabela 4.4 encontram-se os valores referentes ao percentual de água retirada pós secagem com o rotoevaporador das blendas do tratamento A1, A2 e A3. Os valores no tratamento A1 variaram de 5,399g (A1E1) a 1,789g (A1E10), para o tratamento das blendas A2 o menor valor foi observado foi 0,517g (A2E12) e o maior valor na blenda A2E11 (8,658g). No tratamento A3 o maior valor encontrado foi 8,306g (A3E13) e o menor valor 3,192g (A3E6). Considerando a composição das blendas podemos observar que os menores percentuais de retirada de água foi o tratamento A1 que possui em sua constituição 50% do óleo de mamona pela característica do óleo mais consistente. Para as blendas do tratamento A3 observam-se uma semelhança de percentuais de retiradas de água quando comparados com os percentuais retirados das outras blendas.

Pôde-se verificar a pouca eficácia da secagem por esse método, dessa forma estudos devem ser conduzidos para aperfeiçoar o sistema evidenciando uma maior pressão de sucção da bomba do rotoevaporador ou um maior tempo de trabalho.

Na Tabela 4.5 é apresentado o rendimento da água retirada de água das blendas A1,A2,A3.

Tabela 4.5-Rendimento da água retirada pós-secagem das blendas de biodiesel A1, A2, A3.

Blenda	A1E1	A1E2	A1E3	A1E4	A1E5	A1E6	A1E7	A1E8
m.o	90,965	90,142	90,09	90,128	90,046	90,052	90,372	90,076
m.a	5,399	3,155	3,028	2,339	3,074	4,829	2,23	1,932
η_a	5,94	3,50	3,36	2,60	3,41	5,36	2,47	2,14
Blenda	A1E9	A1E10	A1E11	A1E12	A1E13	A1E14	A1E15	
m.o	90,272	90,281	90,163	90,134	90,104	90,552	90,273	
m.a	3,391	1,789	2,59	2,582	4,015	2,468	3,077	
η_a	3,76	1,98	2,87	2,86	4,46	2,73	3,41	
Blenda	A2E1	A2E2	A2E3	A2E4	A2E5	A2E6	A2E7	A2E8
m.o	90,089	90,42	90,97	90,099	90,252	90,267	90,811	90,587
m.a	2,253	2,5	3,881	3,851	3,239	3,1898	3,813	6,627
η_a	2,50	2,76	4,27	4,27	3,59	3,53	4,20	7,32
Blenda	A2E9	A2E10	A2E11	A2E12	A2E13	A2E14	A2E15	
m.o	90,883	90,395	90,127	91,205	90,623	90,06	90,091	
m.a	1,985	2,495	8,658	0,517	2,216	4,041	1,038	
η_a	2,18	2,76	9,61	0,57	2,45	4,49	1,15	
Blenda	A3E1	A3E2	A3E3	A3E4	A3E5	A3E6	A3E7	A3E8
m.o	90,089	90,42	90,97	90,099	90,252	90,267	90,811	90,587
m.a	7,035	3,225	9,666	4,534	4,182	3,192	5,629	3,635
η_a	7,77	3,58	10,69	5,00	4,64	3,54	6,24	4,02
Blenda	A3E9	A3E10	A3E11	A3E12	A3E13	A3E14	A3E15	
m.o	90,883	90,395	90,127	91,205	90,623	90,06	90,091	
m.a	9,142	3,658	4,012	2,988	8,306	5,782	3,199	
η_a	10,06	4,05	4,45	3,28	9,16	6,42	3,55	

m.o= massa óleo(g); m.a (g) = massa da água pós secagem; η_a = Rendimento (%)

Na Tabela 4.5 são apresentados os rendimentos da água retirada pós secagem das blendas A2, valores variaram de 1,9g (A1E8) a 5,3 g (A1E1) e os rendimentos de 2,14% a 5,94% com isoproporciona um biodiesel com um teor de água baixo. Os valores variaram de 3,31% (A2E12) a 10,69% (A3E3).

4.4 - Rendimento da glicerina bruta

Na Tabela 4.6 são apresentados as massas (g) dos óleos e da glicerina obtido após a transesterificação alcalina das blendas de biodieseis A1, A2, A3. Esta análise foi feita de acordo com a Equação 2.1 e 2.2.

Tabela 4.6 Valores das massas dos óleos e glicerina das blendas A1, A2, A3.

Blenda	A1E1	A1E2	A1E3	A1E4	A1E5	A1E6	A1E7	A1E8
m.o	90,965	90,142	90,09	90,128	90,046	90,052	90,372	90,076
m.g	13,743	19,09	14,254	12,272	13,018	14,697	6,216	18,224
Blenda	A1E9	A1E10	A1E11	A1E12	A1E13	A1E14	A1E15	Total(g)
m.o	90,272	90,281	90,163	90,134	90,104	90,552	90,273	1353,65
m.g	12,685	12,743	13,265	17,051	11,52	12,965	12,704	204,477
Blenda	A2E1	A2E2	A2E3	A2E4	A2E5	A2E6	A2E7	A2E8
m.o	90,089	90,42	90,97	90,099	90,252	90,267	90,811	90,587
m.g	14,674	18,536	15,036	26,37	15,154	17,473	19,808	22,681
Blenda	A2E9	A2E10	A2E11	A2E12	A2E13	A2E14	A2E15	Total(g)
m.o	90,883	90,395	90,127	91,205	90,623	90,06	90,091	1356,879
m.g	18,49	20,118	11,06	15,08	19,871	18,138	19,863	272,352
Blenda	A3E1	A3E2	A3E3	A3E4	A3E5	A3E6	A3E7	A3E8
m.o	90,524	90,08	90,388	90,65	90,19	90,13	90,195	90,446
m.g	1,727	17,68	21,313	23,437	16,12	17,721	23,401	19,469
Blenda	A3E9	A3E10	A3E11	A3E12	A3E13	A3E14	A3E15	Total(g)
m.o	90,13	90,155	90,216	90,20	90,244	90,227	90,247	1324,022
m.g	17,727	20,21	18,48	23,283	20,277	19,957	20,553	295,455

m.o = massa óleo(g); m.g (g) = massa da glicerina bruta.

Na Tabela 4.6 são observadas que nas blendas A1 o menor valor produzido da glicerina foi 6,216 g (A1E7) evidenciando uma boa produção de biodiesel dessa

blenda, e o maior valor verificado foi 19,09 g (A1E2). O total de óleo usado em todo o tratamento A1 foi 1353,65g e 204,477 g de glicerina bruta produzida.

Nas blendas A2 o maior valor produzido para glicerina foi de 26,37g observado na blenda A2E4. O menor valor produzido foi 11,06 g da blenda A2E11. O total de óleo usado na produção do tratamento A2 foi 1356,987 g e com uma produção de glicerina de 272,352 g.

Nas blendas A3 o maior valor produzido para glicerina foi de 23,44g observado na blenda A3E4. O menor valor produzido foi de 1,72 g da blenda A3E1. O total de óleo usado na produção do tratamento A3 foi 1324,022 g e com uma produção de glicerina de 295,455 g.

Na Tabela 4.7 é apresentado o rendimento (η_g) da glicerina das blendas de biodiesel.

Tabela 4.7 Rendimento de glicerina das blendas A1, A2, A3.

R (mol)	T (°C)	Cat (%)	Blenda	η_g(%)	Blenda	η_g(%)	Blenda	η_g(%)
- (1:8)	-(40)	0(1,0)	A1E1	15,11	A2E1	16,29	A3E1	17,38
+(1:12)	-(40)	0(1,0)	A1E2	15,82	A2E2	20,50	A3E2	19,63
-(1:8)	+(60)	0(1,0)	A1E3	21,18	A2E3	23,50	A3E3	23,69
+1(:12)	+(60)	0(1,0)	A1E4	13,62	A2E4	42,73	A3E4	25,85
-(1:8)	0(50)	-(0,75)	A1E5	14,46	A2E5	16,79	A3E5	17,87
+(1:12)	0(50)	-(0,75)	A1E6	16,32	A2E6	19,53	A3E6	19,66
-(1:8)	0(50)	+(1,25)	A1E7	6,89	A2E7	21,81	A3E7	25,94
+(1:12)	0(50)	+(1,25)	A1E8	20,23	A2E8	25,04	A3E8	21,52
0(1:10)	-(40)	-(0,75)	A1E9	14,05	A2E9	20,34	A3E9	19,67
0(1:10)	+(60)	-(0,75)	A1E10	14,13	A2E10	22,26	A3E10	22,42
0(1:10)	-(40)	+(1,25)	A1E11	14,69	A2E11	12,27	A3E11	20,48
0(1:10)	+(60)	+(1,25)	A1E12	18,93	A2E12	16,72	A3E12	25,54
0(1:10)	0(50)	0(1,0)	A1E13	12,79	A2E13	21,93	A3E13	25,75
0(1:10)	0(50)	0(1,0)	A1E14	14,32	A2E14	20,41	A3E14	22,12
0(1:10)	0(50)	0(1,0)	A1E15	14,10	A2E15	22,05	A3E15	22,77

η_g = rendimento da glicerina das blendas(%).

Na Tabela 4.7 são observados que os rendimentos da glicerina bruta A1, variou de 6,88% (A1E7) com a razão molar de 1:8 50°C e 1,25% de KOH, ao maior

rendimento que foi 21,18% (A1E3) com a razão molar 1:8 e 60°C e 1% de KOH, indicando no tratamento uma variação média de 15%. Os rendimentos da glicerina A2 variou de 12,27% (A2E11) com a razão molar de 1:10 40°C e 1,25% de KOH a 25,04% (A2E15) com a razão molar de 1:12 50°C e 1,25% de KOH, indicando uma variação média de 20,07%. Os rendimentos da glicerina A3 variou de 17,37% (A3E1) com a razão molar de 1:8 40°C e 1,0% de KOH a 25,94% (A3E7) com a razão molar de 1:8 50°C e 1,25% de KOH indicando uma variação média de 22,32%.

Na Figura 4.7 é apresentado o Gráfico de Pareto do rendimento da glicerina A1 cujas variáveis independentes são razão molar, temperatura e percentual de catalizador (KOH) e mostra a interação entre essas variáveis que influenciam na concentração de glicerina.

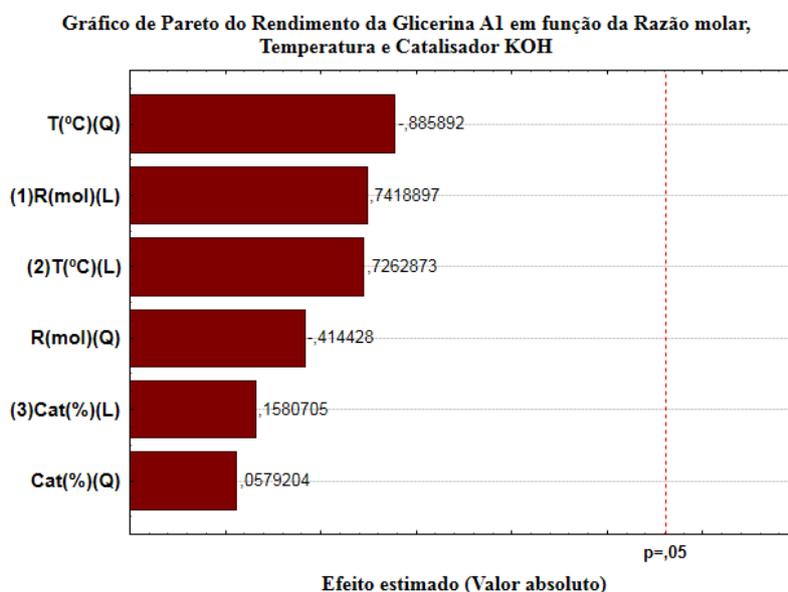


Figura 4.7 Gráfico de Pareto do rendimento da glicerina A1.

De acordo com o gráfico de Pareto (Figura 4.7) nenhuma das variáveis estudadas teve influência significativa na reação de transesterificação, considerando o intervalo de confiança de 95%, indicando que a diminuição das três variáveis independentes, variáveis negativas, contribuem para o aumento dos rendimentos da glicerina A1. Os dados não significativos desta determinação se encontram na Tabela 7.32 nos apêndices dessa tese.

Na Figura 4.8 é apresentada a relação da temperatura e da razão molar do rendimento da glicerina A1.

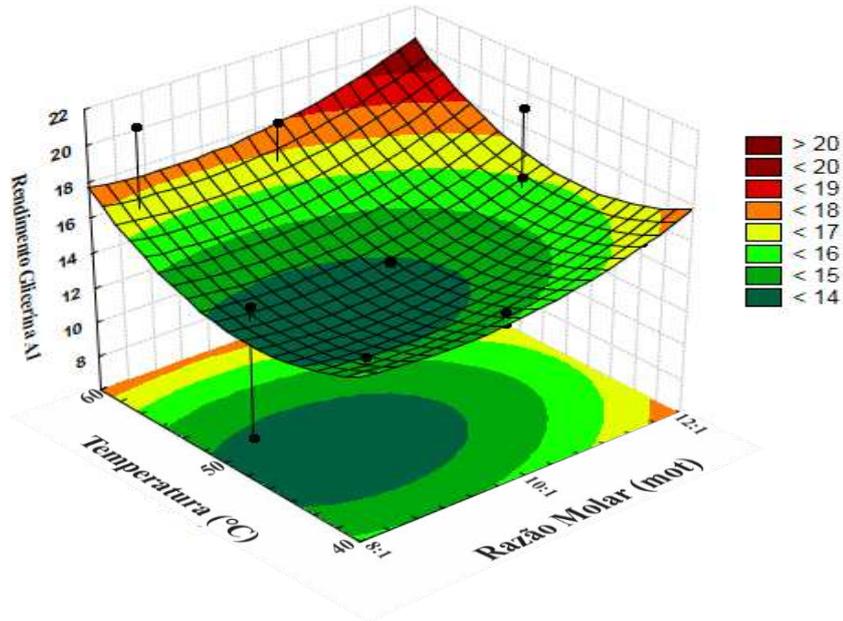


Figura 4.8 Rendimento da glicerina A1 em função da razão molar e temperatura.

Esses valores se maximizam com temperaturas e razão molar mais alta no caso próximo de 60°C e a razão molar 1:12 e, valores fora desses limites darão rendimentos menores são observados em uma situação oposta. A equação 4.1 expressa o rendimento da glicerina A1 em função das variáveis independentes.

$$z = 13,736 + 1,045x + 0,859x^2 + 1,023y + 1,836y^2 + 0,103 \quad (4.1)$$

em que:

z= rendimento biodiesel A1

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura

A Figura 4.9 é apresentada a relação entre as variáveis percentual de catalisador e razão molar como variáveis independentes e o rendimento da glicerina A1 como variável dependente.

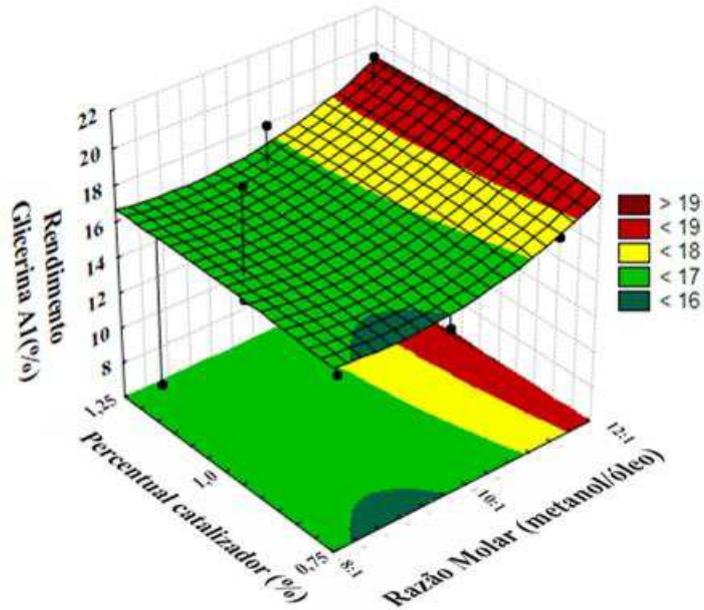


Figura 4.9 - Rendimento da glicerina A1 em função do catalisador e razão molar.

São observadas na Figura 4.9 que a razão molar exerceu mais influência do que o percentual do catalisador no rendimento da glicerina A1, só há aumento nesse rendimento, quando o percentual do catalisador se aproxima do percentual máximo, observando valores de 19% de rendimento. A equação 4.2 expressa o rendimento em função das variáveis independentes.

$$z = 13,736 + 1,045x + 0,859x^2 + 0,22y - 0,12y^2 + 2,86 \quad (4.2)$$

em que:

z = rendimento glicerina A1

x = variável independente razão molar

y = variável independente catalisador

Na Figura 4.10 é apresentada a relação entre as variáveis temperatura e catalisador KOH no rendimento da glicerina A1.

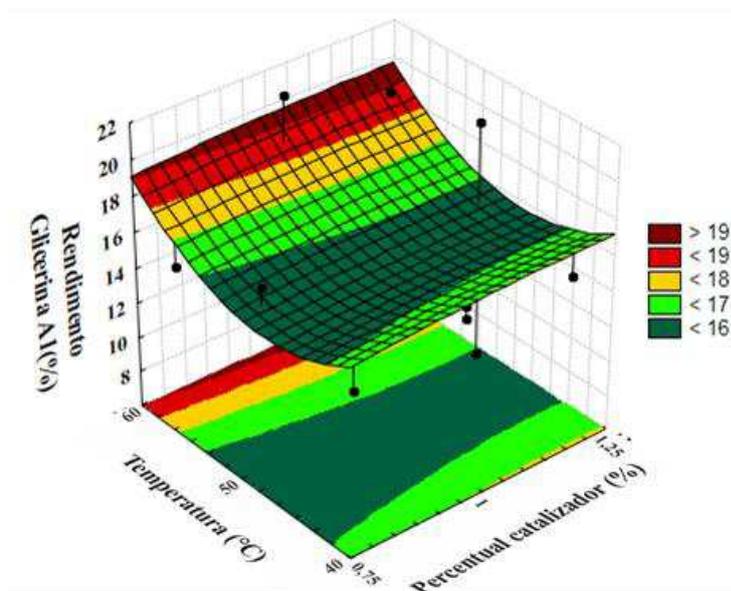


Figura 4.10 - Rendimento da glicerina A1 em função da temperatura e catalisador.

Na Figura 4.10 pode ser observado que os valores do rendimento da glicerina A1 são maximizados quando a temperatura for de 60°C e 1:12 e o percentual de catalisador variar de 0,75% a 1,25%, nessas condições o rendimento assume o valor máximo de 19,61%. A equação 4.3 expressa o rendimento em função das variáveis independentes.

$$z = 13,736 + 1,023y + 1,837y^2 + 0,22x - 0,12x^2 + 1,90 \quad (4.3)$$

em que:

z= rendimento glicerina A1

x= variável independente catalisador

y= variável independente temperatura

No Gráfico de Pareto, Figura 4.11, encontra-se os dados estatísticos significativos a 95% para produção de biodiesel A1 utilizando o planejamento 2^{3+3} pontos centrais, com as variáveis independentes razão molar, temperatura e percentual de catalisador (KOH), bem como a interação entre essas variáveis que influenciam na concentração de biodiesel.

Gráfico de Pareto da relação das variáveis Temperatura, catalisador KOH e Razão molar do Biodiesel A1

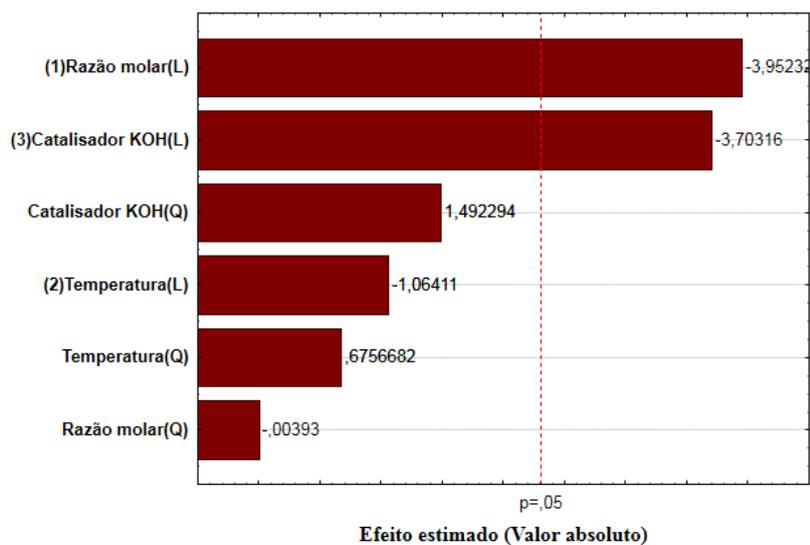


Figura 4.11- Gráfico de Pareto do rendimento biodiesel A1.

A Figura 4.11 mostra que as variáveis razão molar metanol/óleo e a variável independente percentual do catalisador (KOH) se mostraram significativas. O diagrama de Pareto apresenta graficamente os efeitos significativos ao nível de confiança utilizado.

Na Tabela 4.8 é apresentada a análise de variância (ANOVA) para determinação do rendimento de biodiesel A1.

Tabela 4.8- ANOVA do rendimento de blendas biodiesel A1.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	112,9429	1	112,9429	15,62086	0,004222
Razão molar(Q)	0,0001	1	0,0001	0,00002	0,996960
(2)Temperatura(L)	8,1871	1	8,1871	1,13234	0,318339
Temperatura(Q)	3,3008	1	3,3008	0,45653	0,518302
(3)Catalisador KOH(L)	99,1514	1	99,1514	13,71338	0,006015
Catalisador KOH(Q)	16,1014	1	16,1014	2,22694	0,173967
Error	57,8421	8	7,2303		
R ² (%)			80,51		
Total SS	296,6972	14			

São observados na Tabela 4.8, a significância da razão molar metanol/óleo linear e catalisador KOH também linear. Este modelo apresenta o R^2 igual a 80,51% .da variação obtida.

É observada na Figura 4.12 a relação entre as variáveis independentes razão molar e temperatura e a sua influencia na variável dependente rendimento do biodiesel A1.

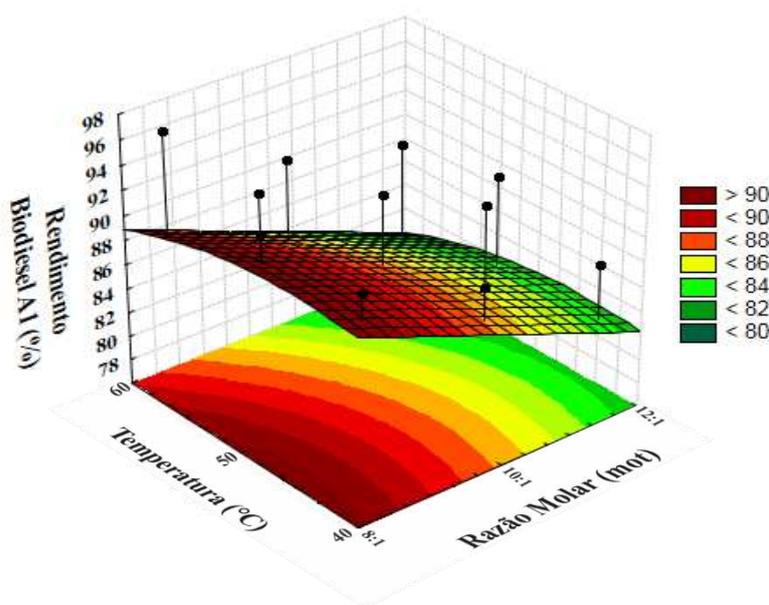


Figura 4.12- Superfície de resposta do rendimento do biodiesel A1 em função da temperatura e razão molar metanol/óleo.

Observando-se a Figura 4.12 percebe-se que a variável dependente é maximizada com a razão molar mais alta do planejamento (1:12), entretanto não se observa uma influência significativa da variável temperatura, nesse sentido há uma leve tendência a diminuição da variável dependente com a temperatura de 60°C. A equação 4.4 expressa o rendimento em função das variáveis independentes.

$$z = 92,53 - 3,757x + 0,006x^2 - 1,012y - 0,946y^2 - 5,609 \quad (4.4)$$

em que:

z= rendimento biodiesel A1

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura.

Na Figura 4.13 é apresentada a relação entre as variáveis independentes razão molar e percentual do catalisador (KOH) sobre a variável dependente rendimento das blendas de biodiesel A1.

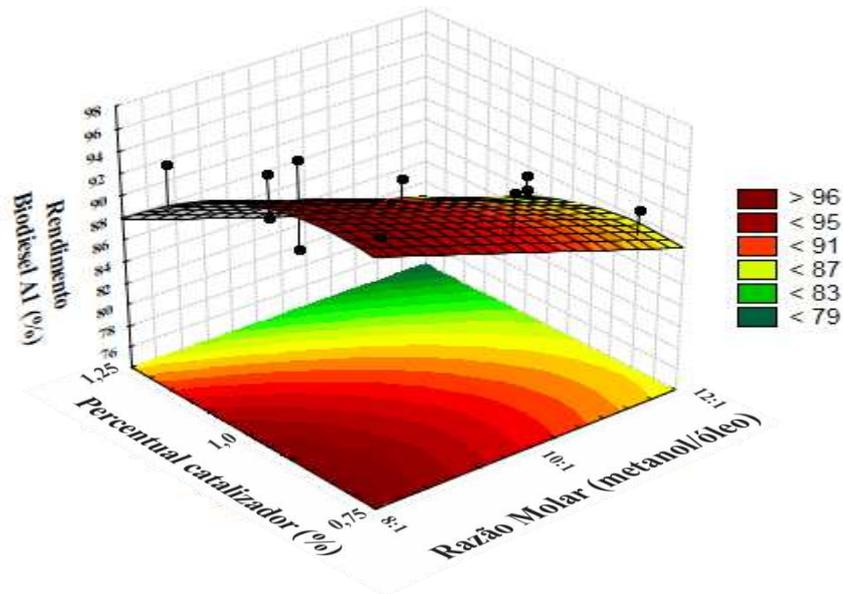


Figura 4.13 - Rendimento biodiesel A1 em função da razão molar e catalisador.

Na Figura 4.13 percebe-se o rendimento e a relação entre as variáveis independentes razão molar e percentual de catalisador sobre o rendimento das blendas de biodiesel A1. O gráfico mostra que o rendimento é maximizado quando a razão molar for (1:8) e, os menores percentuais do catalisador KOH, havendo a influência de diminuição dessa variável se for usado 1,25% do catalisador KOH.

$$z = 92,53 - 3,757x + 0,0055x^2 - 3,52y - 2,09y^2 - 1,96 \quad (4.5)$$

em que:

z= rendimento biodiesel A1

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador.

A Figura 4.14 mostra a relação entre as variáveis independentes temperatura e percentual do catalisador (KOH), sobre a variável dependente rendimento das blendas de biodiesel A1.

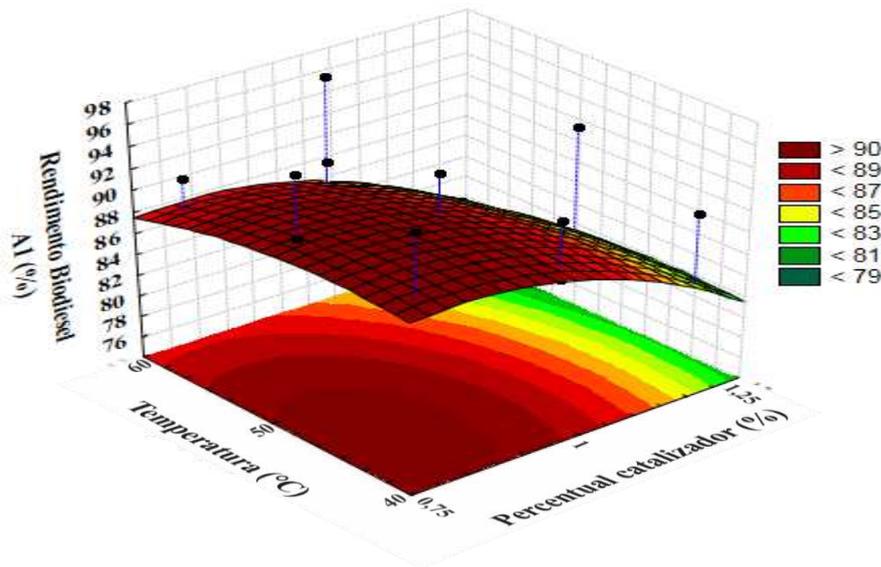


Figura 4.14- Rendimento do biodiesel A1 em função da temperatura e catalisador.

Observando-se a Figura 4.14, pode-se notar que o rendimento assume valores maiores quando percentuais do catalisador KOH são maiores, pode-se notar também que não há uma influência muito significativa da variável temperatura nessa relação, havendo uma tendência de diminuição de rendimento com valores muito acentuados dessa variável.

$$z = 92,53 - 1,01y - 0,946y^2 - 3,521x - 2,089x^2 - 3,752 \quad (4.6)$$

em que:

z= rendimento biodiesel A1

x= variável independente catalisador

y= variável independente temperatura.

O Gráfico de Pareto, Figura 4.15, apresenta os dados estatísticos significativos a 95% para produção de Glicerina A2.

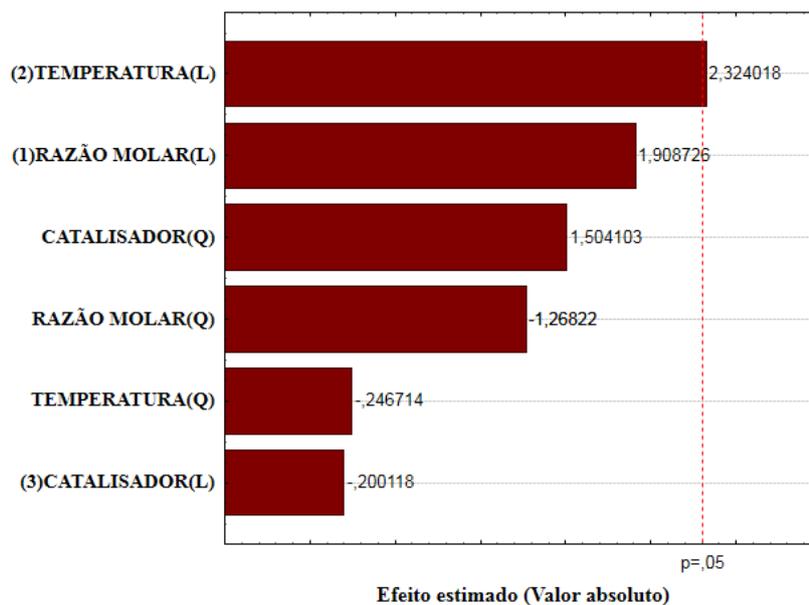


Figura 4.15 - Gráfico de Pareto para o rendimento da glicerina A2.

No Gráfico de Pareto, Figura 4.15, encontram-se os dados estatísticos significativos a 95% para produção de biodiesel A2 utilizando o planejamento 2^{3+3} pontos centrais, com as variáveis independentes razão molar, temperatura e percentual de catalizador (KOH), bem como a interação entre essas variáveis que influenciam na concentração da glicerina A2

A influência das variáveis independentes foi significativa apenas ao componente linear temperatura não sendo, portanto a razão molar e o percentual de catalizador, deste modo as variáveis que se apresentaram efeitos positivos indicam que o aumento de seus níveis influenciou positivamente no aumento do rendimento em massa e as de efeito negativo deverão ser mantidas nos níveis baixos para haver o mesmo efeito de aumento do rendimento da glicerina A2

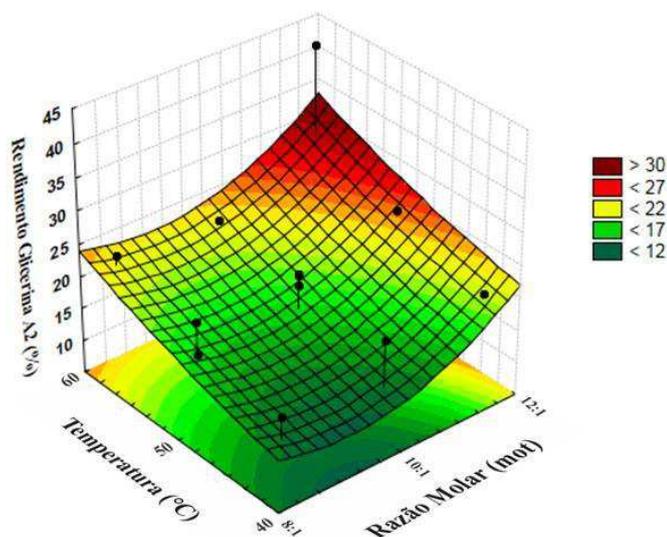
Na Tabela 4.9 é apresentada a análise de variância (ANOVA) para determinação do rendimento da glicerina A2.

Tabela 4.9- Análise de variância (ANOVA) para determinação do rendimento de glicerina A2.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	108,0873	1	108,0873	3,643236	0,092713
Razão molar(Q)	47,7173	1	47,7173	1,608379	0,240380
(2)Temperatura(L)	160,2383	1	160,2383	5,401062	0,048614
Temperatura(Q)	1,8058	1	1,8058	0,060868	0,811343
(3)Catalisador					
KOH(L)	1,1881	1	1,1881	0,040047	0,846382
Catalisador					
KOH(Q)	67,1186	1	67,1186	2,262327	0,170966
Error	237,3434	8	29,6679		
R² (%)			62,52		
Total SS	633,2187	14			

Como o modelo empírico de regressão dos dados experimentais da resposta percentual para rendimento de glicerina A2 é estatisticamente significativo, foi construída a superfície de resposta para a análise das influências das variáveis em estudo sobre a resposta que está representada nas Figuras 4.16;4.17;4.18.

A Figura 4.16 mostra a relação entre a razão molar e temperatura na formação das blendas de glicerina A2.

**Figura 4.16** Rendimento da glicerina A2 em função da razão molar e temperatura.

O rendimento da glicerina A2 como variável dependente (Figura 4.16) e a relação das outras duas variáveis (razão molar e temperatura) mostra que essa interação é maximizada quando essas variáveis assumiram a temperatura de 60°C e a razão molar 1:12 havendo uma diminuição significativa com os menores percentuais quais sejam razão molar 1:8 e temperatura de 60°C. Assumindo essas condições o rendimento foi de 30%. Para o rendimento satisfatório, o modelo linear gerado resultou na equação 4.7.

$$z = 21,462 + 3,676x + 3,595x^2 + 4,4764y + 0,699y^2 - 4,649 \quad (4.7)$$

em que:

z= rendimento glicerina A2

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura.

Na Figura 4.17 é apresentado a relação da temperatura e do catalisador KOH no rendimento da glicerina A2.

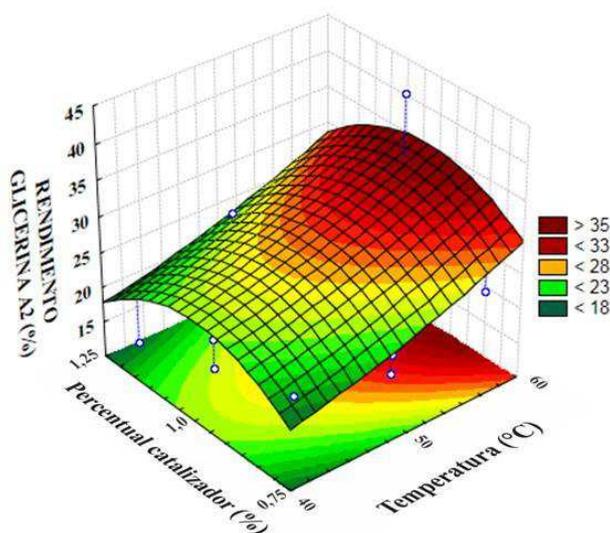


Figura 4.17- Rendimento da glicerina A2 em função da temperatura e percentual de catalisador KOH.

Na Figura 4.17 está representado o rendimento da glicerina A2 como variável dependente e as variáveis independentes temperatura (°C) e porcentual de catalisador (KOH). A maximização da variável dependente é verificada com a temperatura mais

elevada (60°C) e 1% do KOH (0,9 g), ocorrendo uma diminuição da variável resposta com os valores extremos do catalisador e as baixas temperaturas. Assumindo essas condições, o rendimento será de 35%. Para o rendimento satisfatório, o modelo linear gerado resultou na equação 4.8.

$$z = 21,462 + 4,475x + 0,699x^2 - 0,385y - 4,264y^2 + 7,271 \quad (4.8)$$

em que:

z= rendimento glicerina A2

x= variável independente temperatura

y= variável independente catalisador

Na Figura 4.18 é apresentada a relação do catalisador e razão molar sobre o rendimento da glicerina A2.

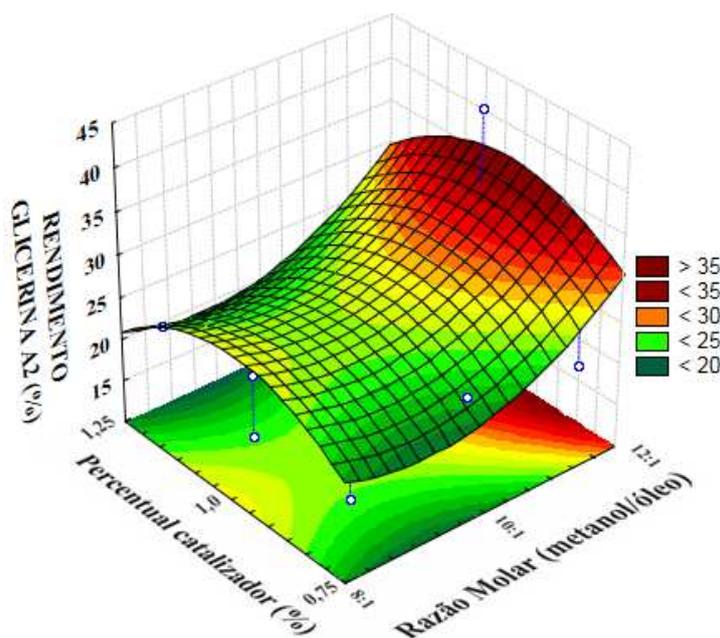


Figura 4.18- Rendimento da glicerina A2 em função da razão molar e do catalisador.

A Figura 4.18 expressa o rendimento da glicerina A2 (variável dependente) com as variáveis independentes razão molar e percentual de catalisador KOH. A maximização do rendimento foi empregado valor da razão molar maior (1:12) e o catalisador KOH em 1% correspondendo a 0,9 g de KOH, ocorrendo uma diminuição da variável resposta quando o percentual do catalisador for de 0,75% ou 1,25% e a

razão molar for ligeiramente abaixo de 1%. Assumindo essas condições, o rendimento foi de 35%.

. Para o rendimento satisfatório, o modelo linear gerado resultou na equação 4.9.

$$z = 21,462 + 3,676x + 3,595x^2 - 0,385y - 4,264y^2 + 5,175 \quad (4.9)$$

em que:

z= rendimento glicerina A2

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador

Na Figura 4.19 é apresentado o Gráfico de Pareto que mostra o rendimento da glicerina A3 como variável dependente, em função das variáveis independentes temperatura, percentual de KOH e razão molar.

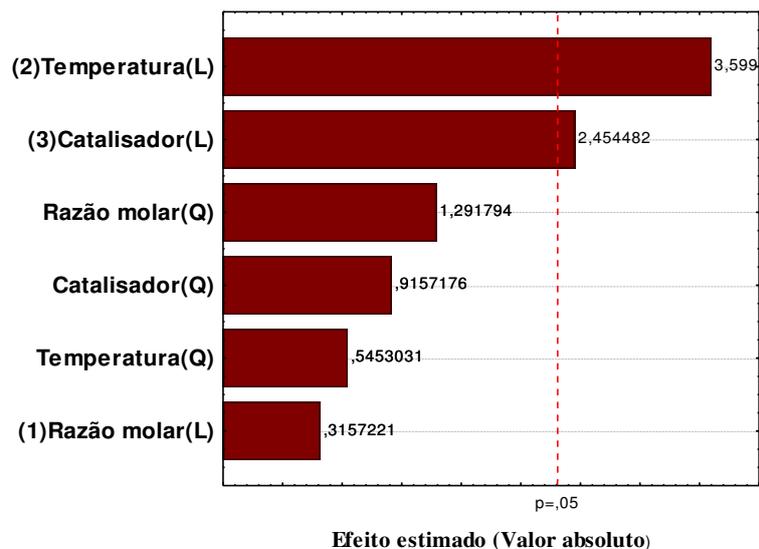


Figura 4.19 - Gráfico de Pareto para a otimização do rendimento da glicerina A3.

No Gráfico de Pareto, Figura 4.19, encontram-se os dados estatísticos significativos a 95% para produção de glicerina A3. A variável temperatura linear e o percentual de catalisador (KOH) linear foram muito significativos e apresentaram efeito positivo.

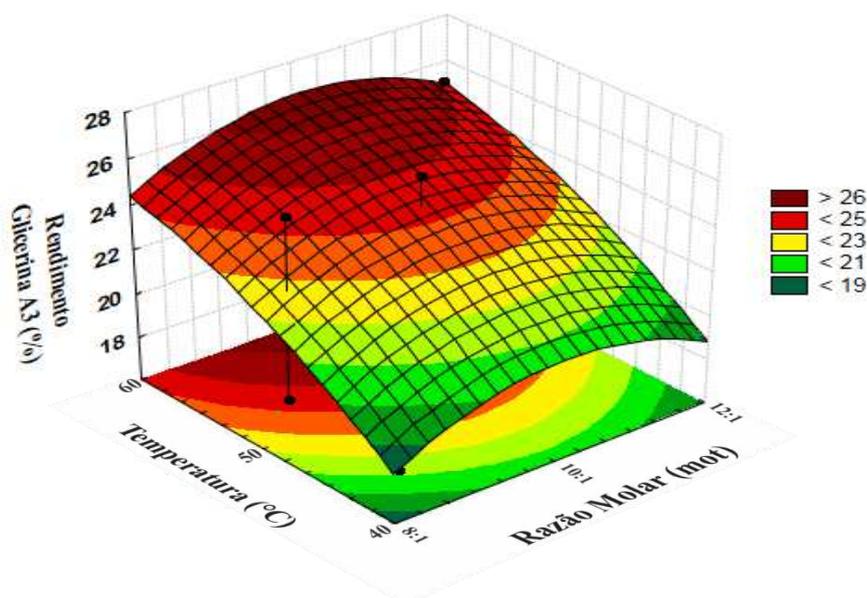
Na Tabela 4.10 são apresentados os dados da ANOVA na determinação desse rendimento.

Tabela 4.10 -Análise de variância (ANOVA) para determinação do Rendimento de Glicerina A3.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	0,3983	1	0,39826	0,09968	0,760293
Razão molar(Q)	6,6672	1	6,66715	1,66873	0,232496
(2)Temperatura(L)	51,7598	1	51,75979	12,95503	0,006989
Temperatura(Q)	1,1880	1	1,18804	0,29736	0,600414
(3)Catalisador					
KOH(L)	24,0699	1	24,06988	6,02448	0,039659
Catalisador					
KOH(Q)	3,3503	1	3,35025	0,83854	0,386585
Error	31,9628	8	3,99534		
R ² (%)			72,95		
Total SS	118,1433	14			

A análise de variância para o rendimento da glicerina A3 (Tabela 4.10) mostra, a temperatura e o catalisador como significativos ambos de forma linear, o que pode ser comprovado pelos valores de F e P, R² foi 72,95% da variação obtida. A razão molar foi a variável não significativa e que menos influenciou na produção da glicerina.

Na Figura 4.20 é apresentado o rendimento da glicerina A3 em função da temperatura e razão molar.

**Figura 4.20-** Rendimento de glicerina A3 em função da razão molar e temperatura.

Há um aumento gradual do rendimento a partir de 50°C até 60°C, a outra variável (razão molar) contribui pouco com a maximização do rendimento havendo uma tendência dessa contribuição com a razão molar 1:10. Nessas condições, o rendimento assumiu valores máximo 26,0%. Para a condição 0,75% de catalisador e 8:1 para razão molar é a condição mínima de produção de glicerina e portanto maior produção de biodiesel. equação 4.5 representa o rendimento glicerina A3 em função dessas duas variáveis. Para o rendimento satisfatório, o modelo linear gerado resultou na equação 4.10.

$$z = 23,548 + 0,223x - 1,344x^2 + 2,54y - 0,57y^2 + 0,782 \quad (4.10)$$

em que:

z= rendimento glicerina A3

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura

Na Figura 4.21 está ilustrado o rendimento das blendas de glicerina A3 em função da temperatura e catalisador KOH.

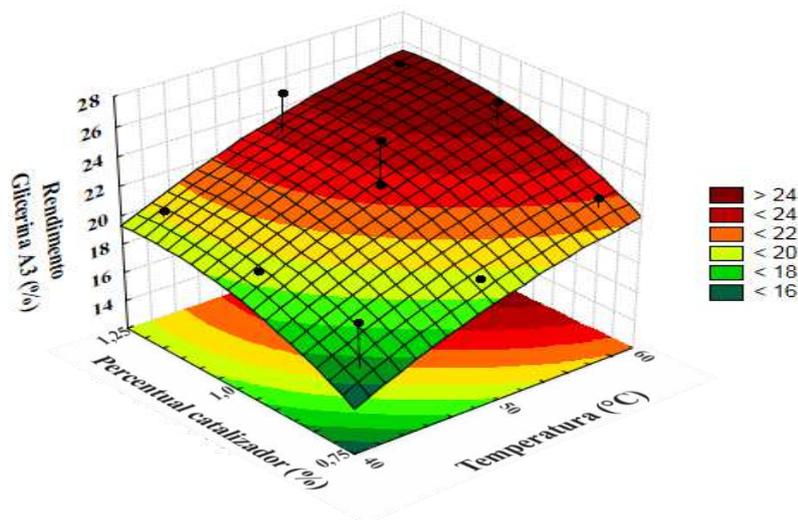


Figura 4.21 Rendimento de glicerina A3 em função da temperatura e catalisador KOH.

Na Figura 4.21 mostra o rendimento da glicerina A3 como variável dependente e as variáveis independentes temperaturas e percentual de catalisador. Há um aumento gradual do rendimento com a temperatura de 60°C e o KOH a 1,25%, nesse caso haverá a maximização do rendimento nessas condições com valores de no máximo 24,00%

A equação 4.11 representa o rendimento glicerina A3 em função dessas duas variáveis.

$$z = 23,548 - 0,224x - 1,344x^2 + 1,735y - 0,0291y^2 + 1,876 \quad (4.11)$$

em que:

z= rendimento glicerina A3

x= variável independente temperatura

y= variável independente catalisador

.A Figura 4.22 está apresentada o rendimento das blendas de biodieseis A3 e a influencia de duas variáveis sobre esse rendimento.

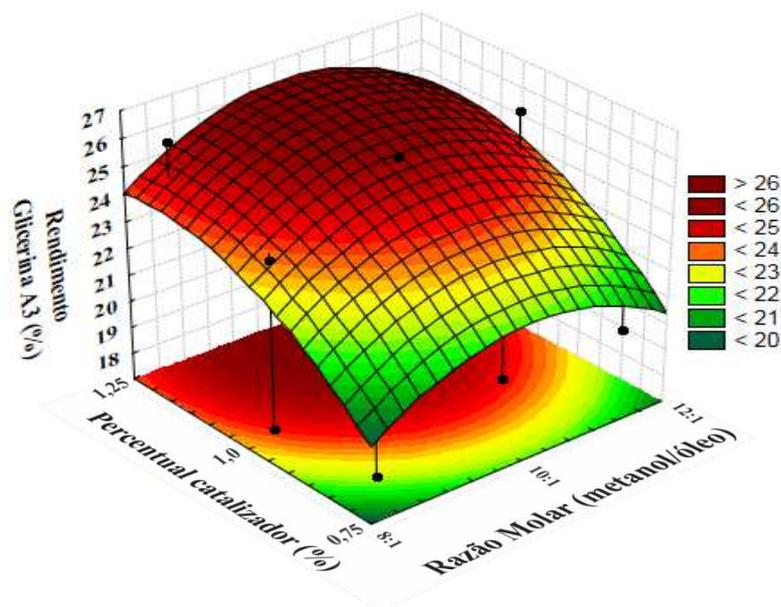


Figura 4.22-Rendimento de glicerina A3 em função da razão molar e catalisador KOH.

Na Figura 4.22 estão representados o rendimento da glicerina A3 como variável dependente e as variáveis independentes porcentagem de KOH e a razão molar. O rendimento para essa associação assume valores máximos para valores do KOH igual a 1,25% e a razão molar de 1:10. Com essas condições o rendimento assume valores de no máximo de 26%. Na Tabela 4.10 é apresentado o rendimento (η_b) do biodiesel das blendas A1, A2 e A3. equação 4.12 representa o rendimento glicerina A3 em função dessas duas variáveis.

$$z = 23,548 + 2,54x - 0,57x^2 + 1,735y - 0,953y^2 - 1,121 \quad (4.12)$$

em que:

z= rendimento glicerina A3

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador.

Na Tabela 4.11 estão representados os rendimentos (η_b) das blendas de biodiesel A1, A2, e A3 para efeito comparativo em função das três variáveis (temperatura, catalisador e razão molar metanol :óleo) .

Tabela 4.11 - Rendimento (η_b) do biodiesel das blendas A1, A2 e A3

R (mol)	T (°C)	Cat (%)	Blenda	η_b(%)	Blenda	η_b(%)	Blenda	η_b(%)
- (1:8)	-(40)	0(1,0)	A1E1	93,01	A2E1	95,09	A3E1	98,70
+(1:12)	-(40)	0(1,0)	A1E2	87,62	A2E2	91,28	A3E2	95,14
-(1:8)	+(60)	0(1,0)	A1E3	96,83	A2E3	94,97	A3E3	96,64
+1(:12)	+(60)	0(1,0)	A1E4	88,90	A2E4	88,22	A3E4	90,87
-(1:8)	0(50)	0(0,75)	A1E5	96,27	A2E5	96,55	A3E5	97,36
+(1:12)	0(50)	-(0,75)	A1E6	90,53	A2E6	92,26	A3E6	94,69
-(1:8)	0(50)	+(1,25)	A1E7	92,99	A2E7	95,71	A3E7	95,09
+(1:12)	0(50)	+(1,25)	A1E8	81,99	A2E8	93,26	A3E8	90,69
0(1:10)	-(40)	-(0,75)	A1E9	95,97	A2E9	96,90	A3E9	99,81
0(1:10)	+(60)	-(0,75)	A1E10	91,19	A2E10	93,08	A3E10	94,95
0(1:10)	-(40)	+(1,25)	A1E11	89,62	A2E11	89,33	A3E11	95,31
0(1:10)	+(60)	+(1,25)	A1E12	81,20	A2E12	91,72	A3E12	83,41
0(1:10)	0(50)	0(1,0)	A1E13	92,54	A2E13	94,39	A3E13	94,02
0(1:10)	0(50)	0(1,0)	A1E14	92,50	A2E14	94,90	A3E14	95,19
0(1:10)	0(50)	0(1,0)	A1E15	92,55	A2E15	95,86	A3E15	94,15

η_b = rendimento do biodiesel das blendas (%).

Na Tabela 4.11 verificam-se os valores decodificados e reais para as variáveis de estudo e da resposta rendimento das blendas de biodiesel A1, A2, A3 que variou em A1 de 81,2% (A1E12) com a razão molar de 1:10, 60°C e 1,25% de KOH a 96,27% (A1E5)

com razão 1:8, 50° e 0,75% KOH entre os ensaios 1 a 12, e nos pontos centrais variando entre 89,33% a 94,39%. A2 de 88,22% (A2E4) com a razão molar de 1:12, 60°C e 1,0% de KOH a 96,90% (A2E5) com razão 1:10, 40° e 0,75% KOH entre os ensaios 1 a 12, e nos pontos centrais variando entre 89,33 a 94,39%. A3 de 90,69% (A3E8) com a razão molar de 1:12 50°C e 1,25% de KOH a 99,81% (A3E9) com razão 1:10, 40° e 0,75% KOH.

Na Figura 4.23 encontra-se o Gráfico de Pareto das blendas de biodiesel A2.

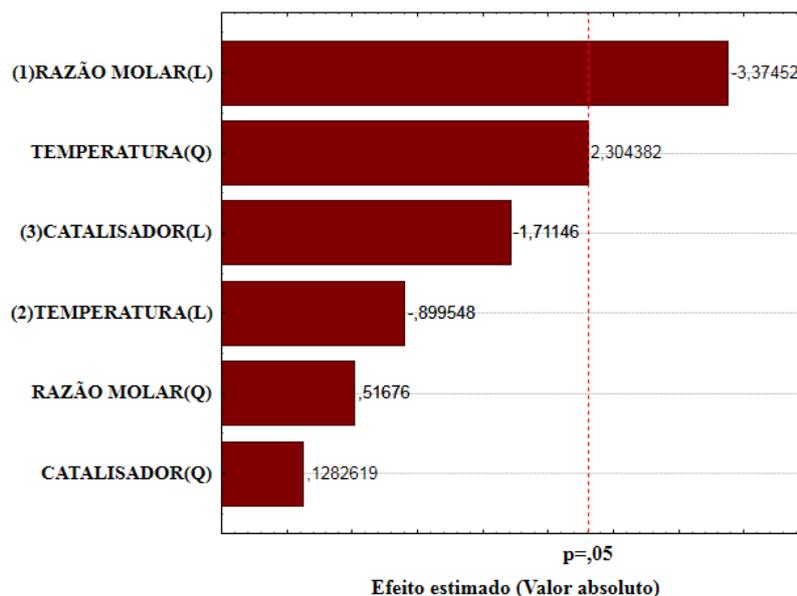


Figura 4.23 Gráfico de Pareto para rendimento de biodiesel A2.

No gráfico de Pareto, Figura 4.23, encontram-se os dados estatísticos significativos a 95% para produção de biodiesel A2, nele são observados que a razão molar foi significativa e a variável independente temperatura. A variável razão molar linear apresentou efeito negativo e, a temperatura componente quadrática apresentou efeito positivo, tendo a primeira um nível de significância maior. As outras variáveis não foram significativas.

A Tabela 4.12. Análise de variância (ANOVA) para determinação do rendimento de biodiesel A2.

Tabela 4.12 - ANOVA rendimento do biodiesel A2.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	37,36801	1	37,36801	11,38741	0,009720
Razão molar(Q)	0,87630	1	0,87630	0,26704	0,619302
(2)Temperatura(L)	2,65536	1	2,65536	0,80919	0,394631
Temperatura(Q)	17,42546	1	17,42546	5,31018	0,050127
(3)Catalisador					
KOH(L)	9,61192	1	9,61192	2,92911	0,125358
Catalisador					
KOH(Q)	0,05398	1	0,05398	0,01645	0,901107
Error	26,25217	8	3,28152		
R² (%)			71,99		
Total SS	93,71120	14			

A análise de variância para o rendimento da Biodiesel A2 é observada na Tabela 4.12 considerando apenas os parâmetros que foram significativos. Este modelo foi estaticamente significativo, pois apresenta 71,94% da variação obtida como o modelo empírico de regressão dos dados experimentais da resposta percentual para rendimento de biodiesel. Em estudo sobre a resposta que está representada na Figura 4.24, foi construído a superfície de resposta para a análise das influências das variáveis temperatura e razão molar.

Na Figura 4.24 estão representados o rendimento do biodiesel A2 como variável dependente em função da razão molar e a temperatura.

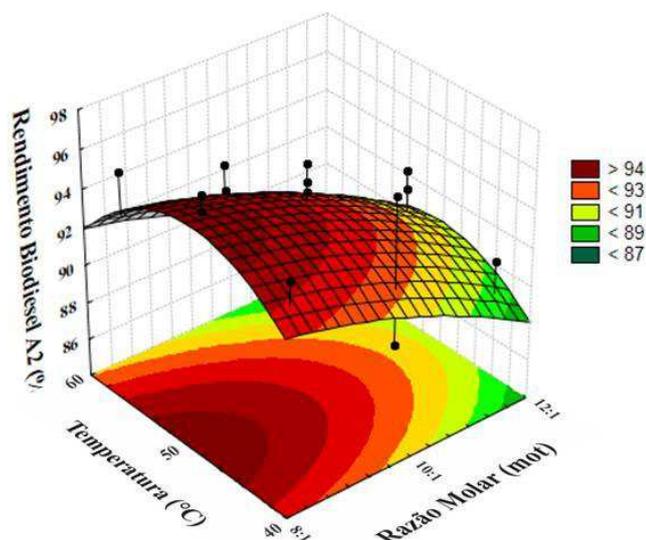


Figura 4.24 Rendimento de biodiesel A2 em função da razão molar e temperatura.

Na Figura 4.24 a maximização da variável dependente é verificada com os valores da razão molar mais elevada que no planejamento estatístico corresponde ao valor 1:12 e igual valor para a temperatura de 50°C, ocorrendo uma diminuição da variável resposta quando a temperatura é 40°C ou 60°C que no planejamento são os valores extremos do planejamento, a mesma resposta para o baixo rendimento é verificado quando a razão molar assume o menor valor 1:8. Assumindo essas condições o rendimento será de 94%.

A equação 4.13 representa o rendimento A3 em função dessas duas variáveis.

$$z = 95,050 - 2,161x - 0,487x^2 - 0,576y - 2,172y^2 - 1,22 \quad (4.13)$$

em que:

z= rendimento biodiesel A2

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura

Na Figura 4.25 está apresentado o rendimento das blendas de biodiesel A2 e a influência das variáveis catalisador e razão molar

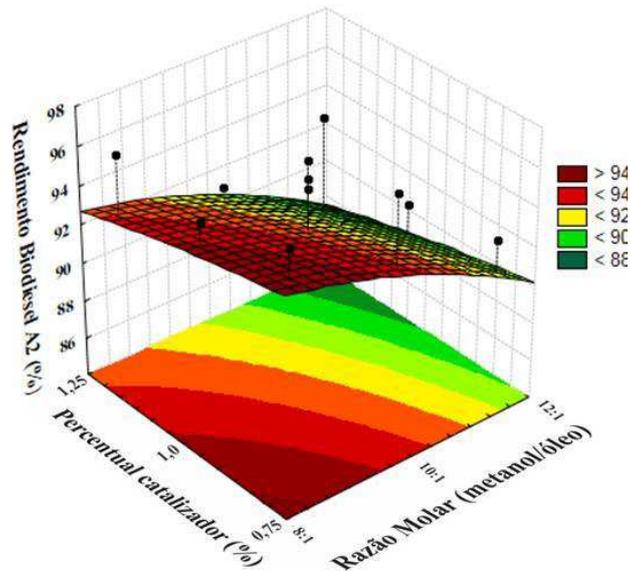


Figura 4.25 Rendimento de biodiesel A2 em função da razão molar do catalisador KOH.

Na Figura 4.25 estão representados os rendimentos do biodiesel A2. A maximização da variável dependente é verificada com os valores da Razão molar mais elevada, que no planejamento estatístico corresponde ao valor 1:12, havendo uma gradual diminuição dessa variável, quando os valores menores são verificados. Situação oposta é verificada com a variável independente porcentagem do catalisador (KOH), quando se assume valores maiores (1,25% de KOH) se observa uma gradual diminuição do rendimento. Assumindo essas condições o rendimento será de 94%. A equação 4.14 representa o rendimento biodiesel A2 em função dessas duas variáveis.

$$z = 95,050 - 2,161x - 0,487x^2 - 1,096y - 0,121y^2 - 2,75 \quad (4.14)$$

em que:

z= rendimento biodiesel A2

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador

Na Figura 4.26 é apresentada a relação do percentual de catalisador e a temperatura no rendimento da biodiesel A2.

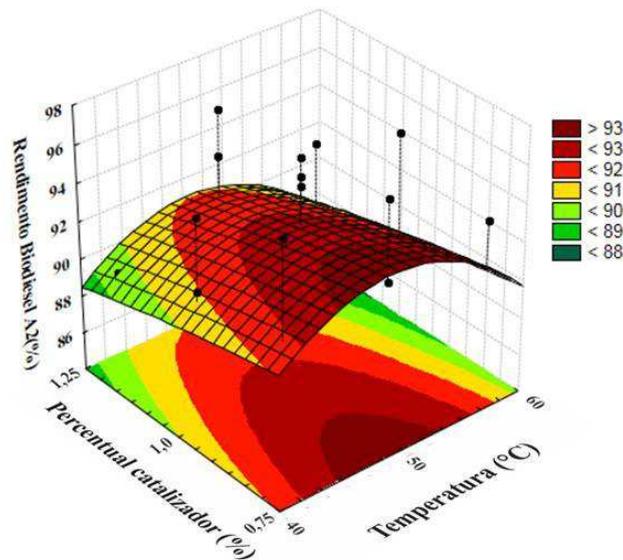


Figura 4.26 - Rendimento de biodiesel A2 em função da temperatura e o catalisador KOH.

Na Figura 4.26 estão representados o rendimento do biodiesel A2 como variável dependente e as variáveis independentes temperaturas e porcentagem de catalisador (KOH). A maximização da variável dependente é verificada com os valores da temperatura de 50°C, observando um gradual aumento dessa variável resposta, quando o percentual do catalisador KOH for de 0,75%. Com essas condições, o rendimento assume valores de 93,57%. A equação 4.15 representa o rendimento A2 em função dessas duas variáveis.

$$z = 95,050 - 0,576x - 2,172x^2 - 1,096y - 0,121y^2 - 2,649 \quad (4.15)$$

em que:

z= rendimento biodiesel A2

x= variável independente temperatura(L)

y= variável independente catalisador (L)

Na Figura 4.27 encontra-se o Gráfico de Pareto do rendimento das blendas de biodiesel A3.

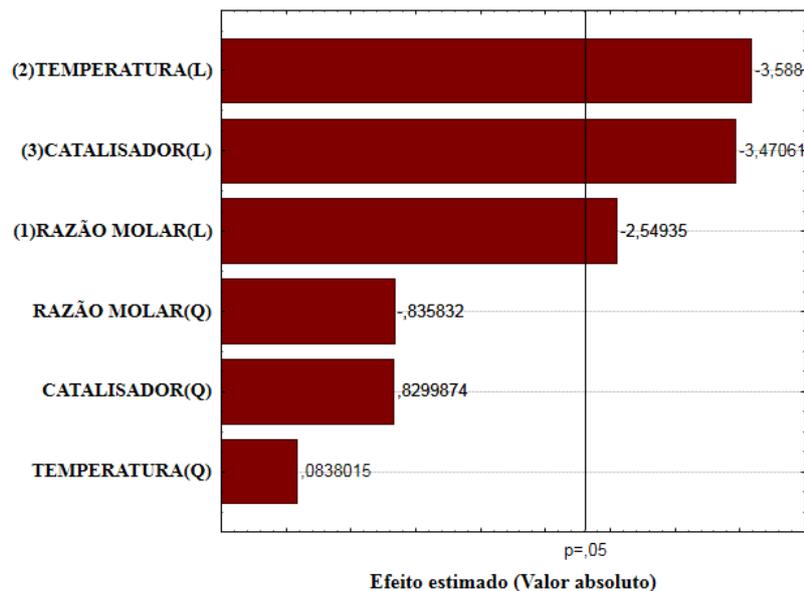


Figura 4.27 - Gráfico de Pareto para o rendimento dos biodieseis A3.

No Gráfico de Pareto, Figura 4.27, encontram-se os dados estatísticos significativos a 95% para produção de biodiesel A3. Foram significativas a temperatura o catalisador e a razão molar todos de forma linear.

Na Tabela 4.13 está representado a análise de variância (ANOVA) para determinação do rendimento de biodiesel A3.

Tabela 4.13 - ANOVA do rendimento de biodiesel A3.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	33,6036	1	33,60360	6,49921	0,034209
Razão molar(Q)	3,6121	1	3,61213	0,69862	0,427506
(2)Temperatura(L)	66,5685	1	66,56849	12,87489	0,007103
Temperatura(Q)	0,0363	1	0,03631	0,00702	0,935273
(3)Catalisador KOH(L)	62,2784	1	62,27838	12,04515	0,008435
Catalisador KOH(Q)	3,5618	1	3,56179	0,68888	0,430615
Error	41,3633	8	5,17041		
R ² (%)			80,45		
Total SS	211,6226	14			

Pode ser observado na Tabela 4.13, a análise de variância para o rendimento da biodiesel A3 considerando-se apenas os parâmetros que foram significativos. Este modelo apresenta 80,45% da variação obtida.

Na Figura 4.28 é apresentado o rendimento de biodiesel A3 em função da temperatura e da razão molar.

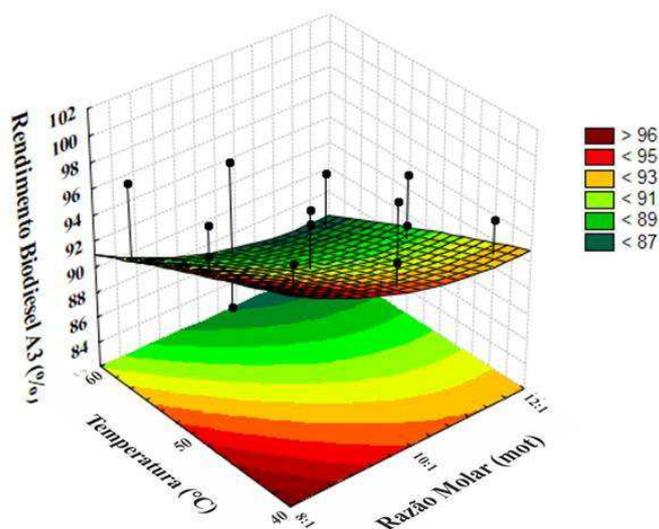


Figura 4.28 Rendimento blendas de biodiesel A3 em função da razão molar e temperatura.

Um aumento gradual do rendimento com os menores valores da temperatura (40°C) é observado na Figura 4.28. A outra variável (razão molar) contribui para a maximização do rendimento quando esta for de 1:8. Com essas condições, o rendimento assume valores de no máximo 96,00%. A equação 4.16 representa o rendimento A3 em função dessas duas variáveis.

$$z = 94,450 - 2,049x + 0,989x^2 - 2,285y - 0,0982y^2 - 3,77 \quad (4.16)$$

em que:

Z= rendimento biodiesel A3

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura

Na Figura 4.29 é apresentada a influencia do catalisador KOH e da razão molar metanol/óleo no rendimento das blendas de biodieseis A3.

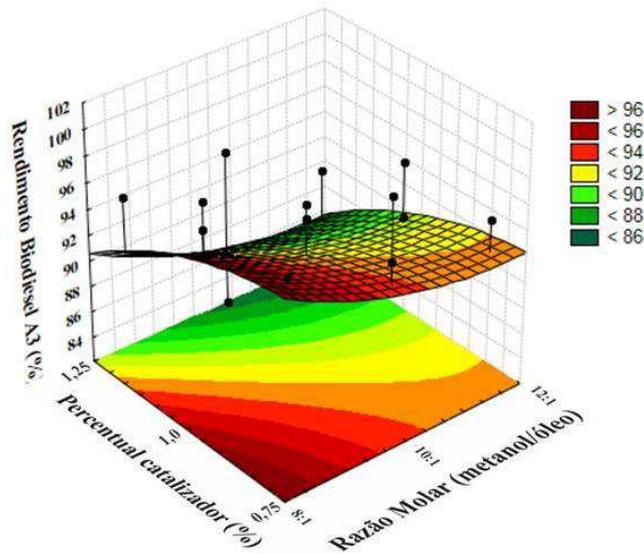


Figura 4.29 - Rendimento de biodiesel A3 em função da razão molar e catalisador.

Na Figura 4.29 está representados o rendimento do biodiesel A3 como variável dependente e as variáveis independentes Porcentagem de catalisador (KOH) e razão molar. Há um aumento gradual do rendimento com os menores valores da razão molar (1:8). A outra variável porcentagem de catalisador (KOH) contribui para a maximização do rendimento quando este assume o valor de 1:8. Com essas condições, o rendimento assume valores de no máximo 96,00%. A equação 4.17 representa o rendimento A3 em função dessas duas variáveis independentes.

$$z = 94,450 - 2,05x + 0,989x^2 - 2,79y - 0,982y^2 - 2,983 \quad (4.17)$$

em que:

z= rendimento biodiesel A3

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador.

A Figura 4.30 é apresenta através da superfície de respostas a influencia da temperatura e catalisador KOH na formação do rendimento das blendas de biodieseis A3.

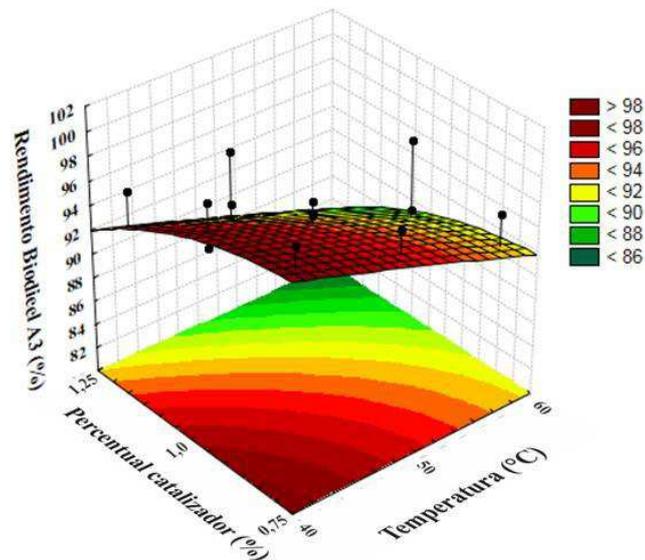


Figura 4.30 - Rendimento de biodiesel A3 em função da temperatura e catalisador KOH.

Na Figura 4.30 estão representados o rendimento do biodiesel A3 como variável dependente e as variáveis independentes percentual de catalisador (KOH) e temperatura. Há um aumento gradual do rendimento com os menores valores da temperatura (40°C). A outra variável percentual de catalisador (KOH) contribui para a maximização do rendimento quando este assume o valor de 0,75%. Com essas condições, o rendimento assume valores de no máximo 98,00%. A equação 4.18 representa o rendimento A3 em função dessas duas variáveis.

$$z = 94,45 - 2,89x - 0,099x^2 - 2,79y - 0,982y^2 - 1,06 \quad (4.18)$$

em que:

z= rendimento biodiesel A3

x= variável independente temperatura

y= variável independente catalisador.

4.5. Acidez do Biodiesel

Na Tabela 4.14 encontram-se os resultados das médias dos índices de acidez das blendas de biodiesel A1,A2, A3.

Tabela 4.14 - Índice de Acidez das Blendas de Biodiesel A1, A2, A3.

Acidez das Blendas de Biodiesel (mg KOH / g)					
A1		A2		A3	
A1E1	0,48±0,042	A2E1	0,27±0,012	A3E1	0,34±0,020
A1E2	0,56±0,055	A2E2	0,35±0,080	A3E2	0,28±0,071
A1E3	0,57±0,020	A2E3	0,22±0,038	A3E3	0,23±0,066
A1E4	0,53±0,027	A2E4	0,25±0,014	A3E4	0,24±0,003
A1E5	0,46±0,018	A2E5	0,30±0,027	A3E5	0,21±0,006
A1E6	0,39±0,045	A2E6	0,31±0,121	A3E6	0,12±0,007
A1E7	0,40±0,028	A2E7	0,40±0,092	A3E7	0,25±0,028
A1E8	0,46±0,029	A2E8	0,31±0,056	A3E8	0,21±0,034
A1E9	0,40±0,168	A2E9	0,22±0,043	A3E9	0,22±0,032
A1E10	0,42±0,056	A2E10	0,27±0,057	A3E10	0,28±0,009
A1E11	0,57±0,048	A2E11	0,27±0,078	A3E11	0,23±0,049
A1E12	0,57±0,018	A2E12	0,45±0,066	A3E12	0,33±0,060
A1E13	0,31±0,077	A2E13	0,33±0,029	A3E13	0,20±0,037
A1E14	0,31±0,028	A2E14	0,30±0,281	A3E14	0,26±0,067
A1E15	0,39±0,073	A2E15	0,40±0,017	A3E15	0,27±0,057

Observa-se pelos resultados da tabela 4.14, que o índice de acidez das blendas A1 estão de acordo com o padrão de qualidade para esse combustível conforme a Resolução nº 45 de 2014 (RANP45/14), a qual determina o valor máximo de 0,50 mg/KOH. Amostras A1E2, A1E3, A1E4, variaram de 0,53 a 0,57 mg KOH/g o mesmo valor 0,57 mg KOH/g foi observados nas amostras A1E11 e A1E12. Os valores para esse índice variou de 0,31 da blenda A1E13 e A1E14 até valores acima do padrão como 0,57 mg KOH/g das blendas A1E3 e A1E11 e A1E12.

O Índice de acidez para as blendas A2 todos os valores ficaram abaixo do limite de 0,50 mg KOH/g, observando o valor de 0,22 mg KOH/g das blendas A2E3 e A2E9 até o valor máximo de 0,45 mgKOH/g verificado na blenda A2E12. Igual comportamento é observado para todos os valores das blendas A3, o menor valor foi de 0,12 mg KOH/g das blendas A3E6 e o valor máximo de 0,34 mg KOH/g verificado na blenda A2E1. Os desvios padrão apresentaram valores baixos evidenciando uma boa condução na determinação dessa análise.

Muchave et al., (2016) obteve um índice de acidez 0,4 mg KOH/g para o biodiesel de mamona e diz que, este índice indica que as condições para a transesterificação aplicadas foram excelentes, pelo fato de ter sido obtido um valor dentro das especificações das normas de RANP 45/14, que deve ser de 0,5 mg KOH/g. A norma EN 14104 especifica um valor máximo para esse índice de 0,8 mg KOH/g.

Vieira et., al (2018) acharam o valor de 0,4 mg KOH/g para o óleo de palma (*Elaeis guineenses* Jack) em uma caracterização físico-química após a transesterificação metílica.

Na Figura 4.31 é apresentado o Gráfico de Pareto da acidez das blendas de biodiesel A1.

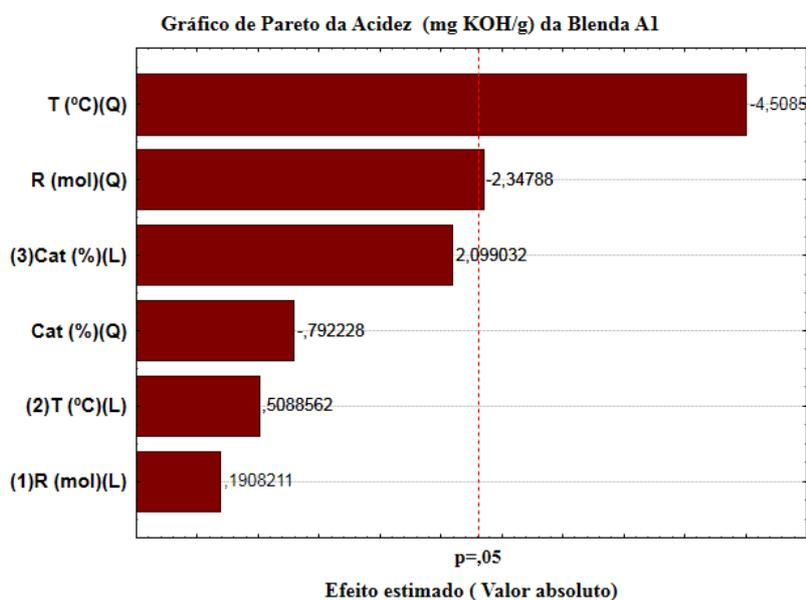


Figura 4.31 Gráfico de Pareto da acidez das blendas A1.

Na Figura 4.31 encontra-se o Gráfico de Pareto para a acidez (mg KOH/g) das blendas de biodieseis A1, o resultado do efeito significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$) das três variáveis independentes, razão molar (mol), temperatura (°C) e percentual do KOH (%). Analisando as duas variáveis temperatura e razão molar, ambas foram significativas em termos quadráticos, sendo a temperatura a que mais apresentou efeito significativo e, seguida da razão molar e, portanto indicando que deverão serem mantidos no nível mais baixo (-1) ambas para obter os melhores rendimentos.

Na Tabela 4.15 encontra-se a ANOVA da acidez das blendas de biodiesel A1.

Tabela 4.15 ANOVA acidez blendas A1.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	0,000112	1	0,000112	0,03641	0,853419
Razão molar(Q)	0,017031	1	0,017031	5,51253	0,046836
(2)Temperatura(L)	0,000800	1	0,000800	0,25893	0,624587
Temperatura(Q)	0,062801	1	0,062801	20,32657	0,001980
(3)Catalisador					
KOH(L)	0,013613	1	0,013613	4,40593	0,069041
Catalisador					
KOH(Q)	0,001939	1	0,001939	0,62763	0,451078
Error	0,000112	1	0,000112	0,03641	0,853419
R ² (%)			78,47		
Total SS	0,114773	14			

Na Figura 4.32 a acidez das blendas de biodiesel A1 é mostrada e a relação da razão molar temperatura como variável independentes.

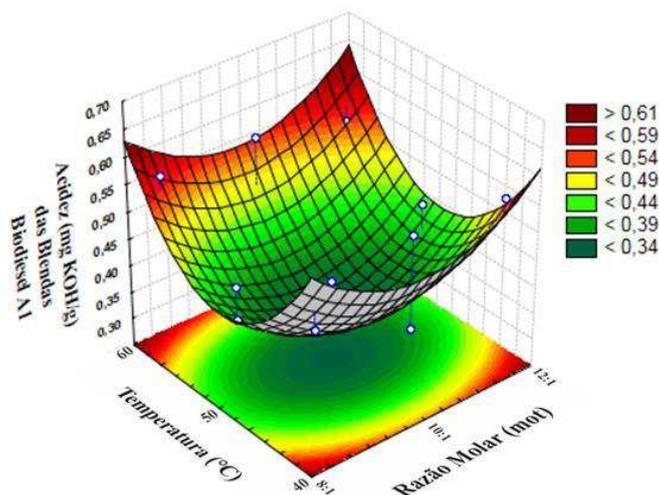


Figura 4.32- Acidez das blendas A1 em função da razão molar e temperatura.

A Figura 4.32 mostra a acidez (mg KOH/g), em função das duas variáveis temperatura e razão molar. Esses valores estarão dentro do padrão da norma RDC 45/14 quando a temperatura estiver no intervalo de 45°C a 55°C e a razão molar valores de 1:9 a 1:11.

A equação 4.19 representa o rendimento acidez biodiesel A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 0,337 + 0,004x + 0,068x^2 + 0,01y + 0,013y^2 \quad (4.19)$$

em que:

z= rendimento acidez biodiesel A1

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura.

Na Figura 4.33 mostra a acidez das blendas de biodiesel A1 em função das variáveis independentes razão molar e catalisador KOH.

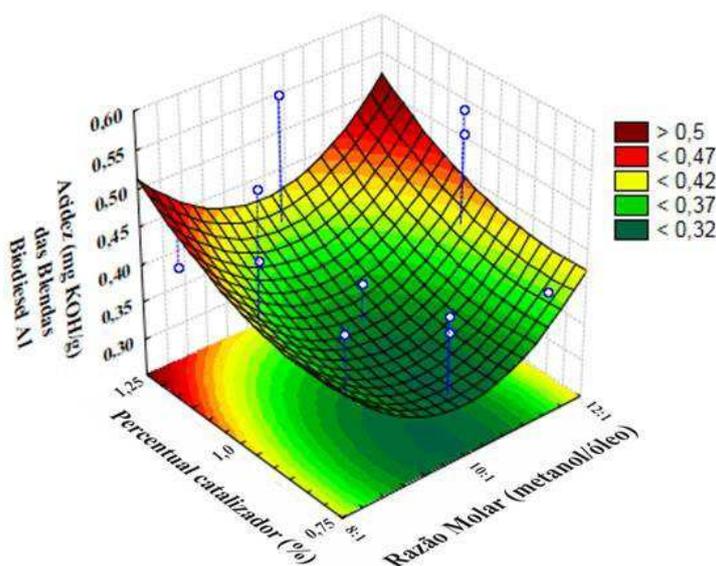


Figura 4.33 - Acidez das blendas biodiesel A1 em função da razão molar e do catalisador KOH.

A Figura 4.33 mostra a acidez (mg KOH/g), em função das duas variáveis catalisador KOH(%) e razão molar. Esses valores estarão dentro do padrão da norma RDC 45/14 no intervalo de catalisador de 0,75% a 1,0% e a razão molar no intervalo de 1:8 a 1:12. A razão molar 10:1 com 0,75% de KOH foi verificada na produção dessas blendas os menores valores de acidez.

A equação 4.20 representa o rendimento acidez biodiesel A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 0,337 + 0,004x + 0,068x^2 + 0,041y + 0,023y^2 \quad (4.20)$$

em que:

z= rendimento acidez biodiesel A1
 x= variável independente razão molar
 y= variável independente catalisador.

Na Figura 4.34 mostra a acidez das blendas de biodiesel A1 em função das variáveis independentes temperatura e catalisador KOH.

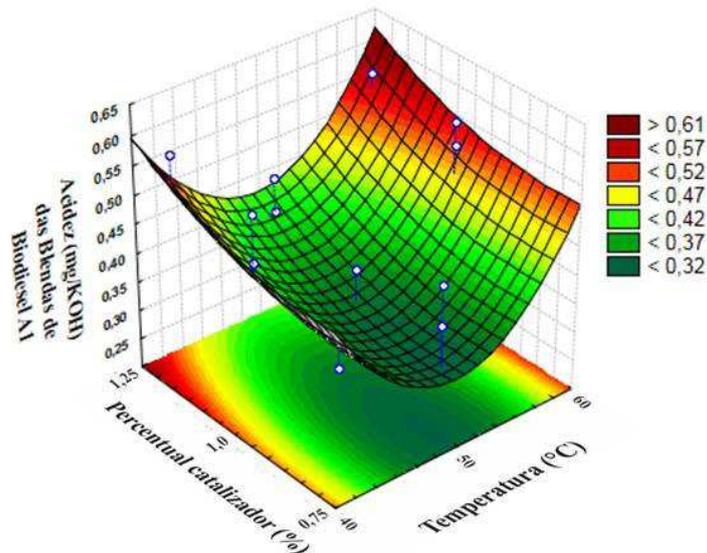


Figura 4.34 - Gráfico da acidez das blendas A1 em função da temperatura e o catalisador KOH.

A Figura 4.34 mostra a acidez (mg KOH/g), em função das duas variáveis catalisador KOH(%) e temperatura (°C). Esses valores estarão dentro do padrão da norma RDC 45 /14, quando a temperatura estiver no intervalo de 40°C a 60°C e os valores da razão molar for 0,75% a 1%. A equação 4.21 representa o rendimento acidez biodiesel A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 0,337 + 0,1x + 0,13x^2 + 0,04y + 0,023y^2 \quad (4.21)$$

em que:

z= rendimento acidez biodiesel A1
 x= variável independente temperatura
 y= variável independente catalisador.

Na Figura 4.35 é apresentado o Gráfico de Pareto da acidez das blendas de biodiesel A2.

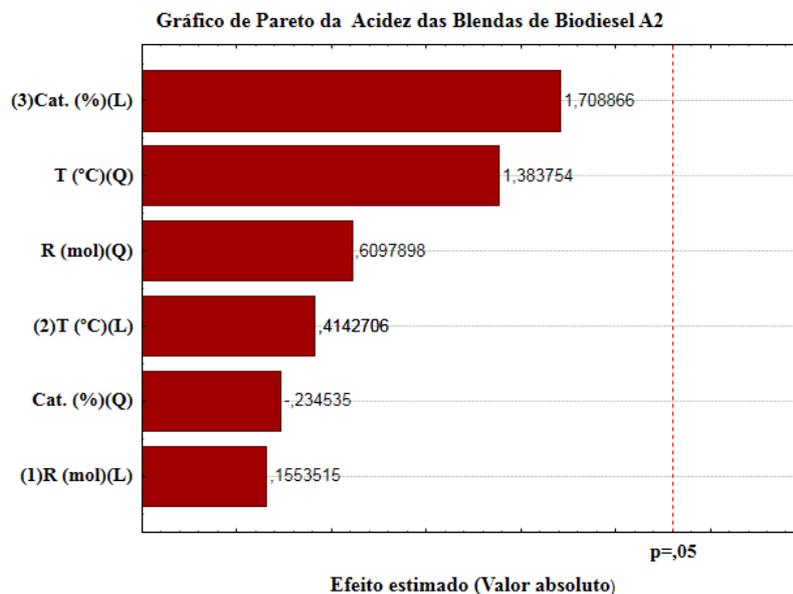


Figura 4.35 - Gráfico de Pareto da acidez das blendas de biodiesel A2.

De acordo com o Gráfico de Pareto para a acidez A2 (Figura 4.35) as três variáveis estudadas, temperatura, razão molar e percentual do catalisador (KOH), não tiveram influência significativa na reação de transesterificação, considerando o intervalo de confiança de 95%, mostra que o catalisador KOH de forma linear, foi o que mais influencia na acidez das blendas A2, seguido da temperatura e a razão molar, mesmo não sendo significativo. Os dados do resultado da ANOVA da acidez A2 encontra-se na tabela 7.34 nos apêndice dessa tese.

Na Figura 4.36 mostra a acidez das blendas de biodiesel A2 em função das variáveis independentes temperatura e razão molar.

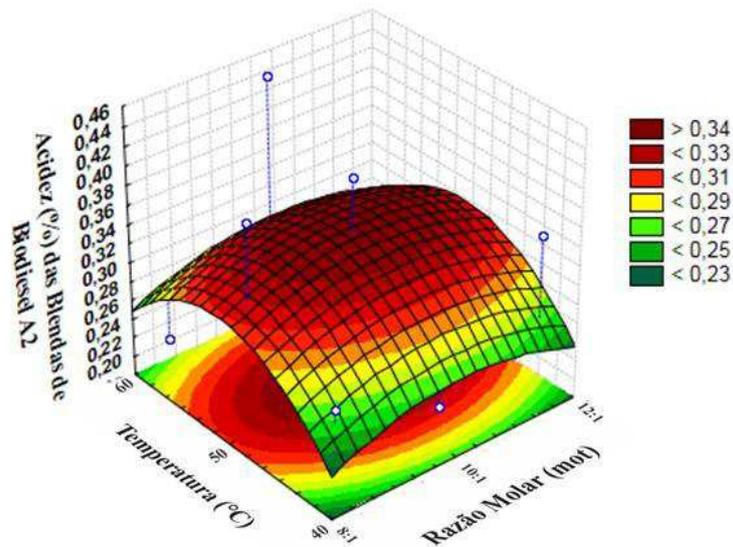


Figura 4.36 Acidez das Blendas A2 em função da razão molar e temperatura.

A Figura 4.36 indica pelos resultados a acidez (mg KOH/g), em função das duas variáveis razão molar e temperatura, essas duas variáveis influenciam a acidez em seus valores máximos quando a temperatura for de 50°C e a razão molar for de 1:10, nessa condições a acidez assume valores acima de 0,34 mg KOH/g, o que não é recomendável. O menor valor para acidez foi 0,23 mg KOH/g quando a temperatura 40°C e/ou 60°C e a razão molar for de 1:8 e/ou 1:12. A equação 4.22 representa o rendimento acidez biodiesel A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 0,343 + 0,004x - 0,022x^2 + 0,01y - 0,49y^2 \quad (4.22)$$

em que:

z= rendimento acidez biodiesel A2

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura

Na Figura 4.37 é apresentado os resultados da acidez das blendas de biodiesel A2 em função das variáveis independentes razão molar e catalisador KOH.

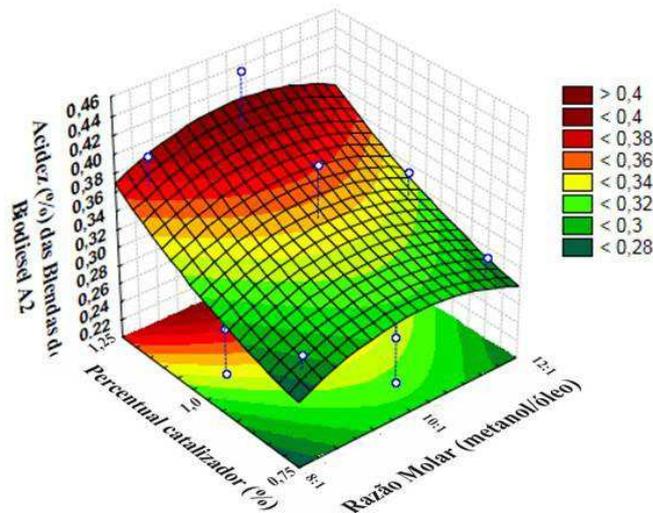


Figura 4.37- Acidez das blendas de biodiesel A2 em função da razão molar e catalisador KOH.

A Figura 4.37 exibe pelos resultados a acidez (mg KOH/g), em função das duas variáveis razão molar (mol) e catalisador KOH (%). Essas duas variáveis influenciaram a acidez em seus valores máximos quando o catalisador foi 1,25% e a razão molar foi de 1:10 a 1:12 nessa condições a acidez assumiu o valor de 0,4 mg KOH/g e o menor valor para acidez foi 0,28 mg KOH/g quando o catalisador KOH assumiu o valor 0,75% e a razão molar foi de 1:8 e/ou 1:12, nessa última condição é o ideal para transesterificação alcalina. A equação 4.23 representa o rendimento acidez biodiesel A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 0,343 + 0,004x + 0,022x^2 + 0,041y + 0,008y^2 \quad (4.23)$$

em que:

z= rendimento acidez biodiesel A2

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador.

A Figura 4.38 mostra a acidez das blendas de biodiesel em função do catalisador KOH (%) e temperatura (°C).

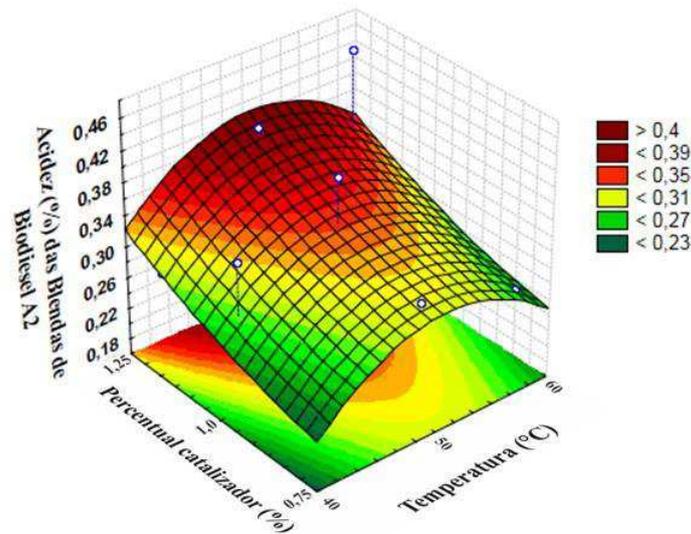


Figura 4.38 - Gráfico da acidez das blendas A2 em função da temperatura e catalisador KOH.

A Figura 4.38 mostra o catalisador KOH (%) e temperatura (°C) duas variáveis independentes, influenciam a acidez em seus valores máximos de 0,4 mg KOH/g, quando a catalisador for de 1,25% e a temperatura for de 50°C, e assume o menor valor para acidez será 0,24 mg KOH/g quando a temperatura for de 40°C e/ou 60°C e o catalisador for de 0,75%. A equação 4.24 representa o rendimento acidez biodiesel A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 0,343 + 0,01x - 0,05x^2 + 0,041y + 0,008y^2 \quad (4.24)$$

em que:

z= rendimento acidez biodiesel A2

x= variável independente temperatura

y= variável independente catalisador.

Na Figura 4.39 é apresentado o Gráfico de Pareto da acidez das blendas de biodiesel A3.

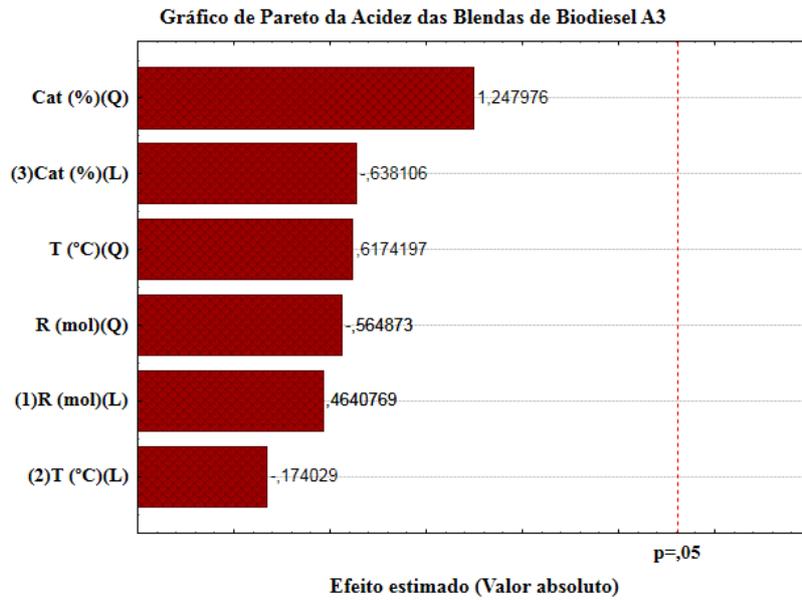


Figura 4.39 - Gráfico de Pareto da acidez das blendas de biodieseis A3.

O gráfico de Pareto para a acidez A3 (Figura 4.39) mostra influência não significativa das variáveis independentes, o catalisador KOH de forma quadrática, foi o que mais influenciou na acidez das blendas A3. A ANOVA da acidez A3 encontra-se na tabela 7.36 no apêndice dessa tese.

Na Figura 4.40 estão os resultados da acidez das blendas de biodiesel A3 em função das variáveis independentes razão molar e temperatura.

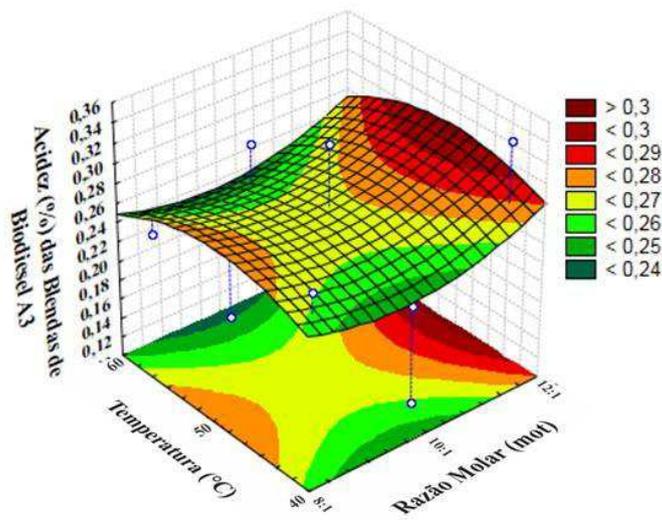


Figura 4.40 - Gráfico da acidez das blendas A3 em função da razão molar e temperatura.

Na Figura 4.40 percebe-se pelos resultados os valores da acidez (mg KOH/g), em função das duas variáveis a razão molar e temperatura, essas duas variáveis influenciaram a acidez em seus valores máximos de 0,30 mg KOH/g, quando a razão molar foi 1:12 e a temperatura for de 50°C, e assumiu o menor valor para acidez de 0,24 mg KOH/g quando a temperatura foi 60°C e a razão molar 1:10. A equação 4.25 representa o rendimento acidez biodiesel A3 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 0,267 + 0,01x + 0,018x^2 - 0,004y - 0,02y^2 \quad (4.25)$$

em que:

z= rendimento acidez biodiesel A3

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura.

Na Figura 4.41 observa-se a acidez das blendas de biodiesel A3 e a influência das variáveis independentes catalisador e razão molar.

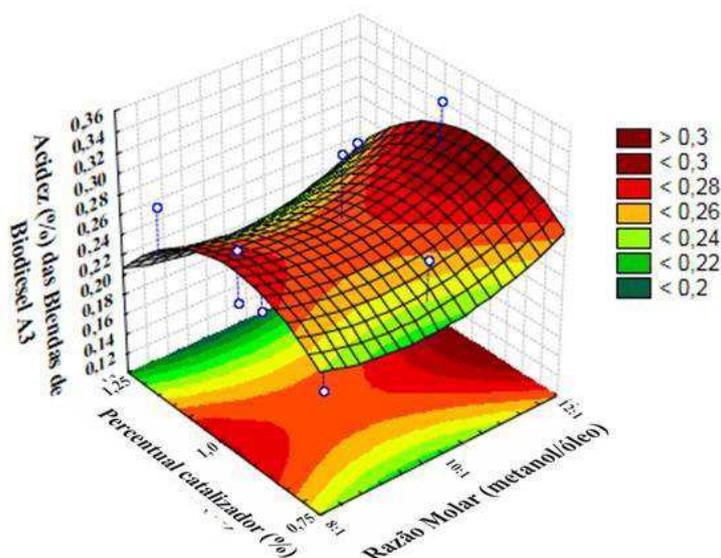


Figura 4.41- Gráfico da acidez das blendas de biodiesel A3 e a influências das variáveis independentes razão molar e catalisador KOH.

Essas duas variáveis (Figura 4.41) influenciaram a acidez em seus valores máximos de 0,3 mg KOH/g, quando a catalisador foi de 1,0% e a razão molar foi de 1:12, do mesmo modo essa acidez assume o menor valor de 0,2 mg KOH/g quando a

razão molar 1:10 e o catalisador for de 1,25%. A equação 4.26 representa o rendimento acidez biodiesel A3 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 0,267 + 0,01x + 0,018x^2 - 0,014y - 0,04y^2 \quad (4.26)$$

em que:

z= rendimento acidez biodiesel A3

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador.

Na Figura 4.42 é apresentado a influencia da temperatura e o catalisador sobre a acidez das blendas de biodieseis A3.

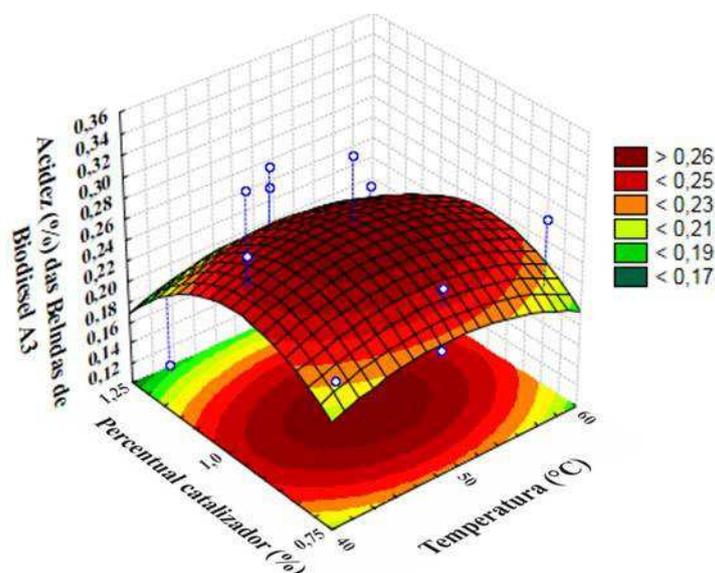


Figura 4.42 - Gráfico da acidez das blendas de biodiesel A3 em função da temperatura e catalisador KOH.

Visualizando a Figura 4.42 percebemos que a acidez (mg KOH/g) em função das duas variáveis a temperatura (°C) e catalisador KOH(%) mostra que as variáveis influenciam a acidez em seus valores máximos de 0,26 mg KOH/g, quando a catalisador for de 1,0% e a temperatura for de 50°C, do mesmo modo essa acidez assume o menor valor de 0,18 mg KOH/g quando a temperatura for de 40°C e/ou 60°C e o catalisador for de 1,25%. A equação 4.27 representa o rendimento acidez biodiesel A3 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 0,267 - 0,004x - 0,02x^2 - 0,014y - 0,04y^2 \quad (4.27)$$

em que:

z= rendimento acidez biodiesel A3

x= variável independente temperatura

y= variável independente catalisador.

4.6 - Viscosidade cinemática dos óleos e das blendas de biodiesel

Na Tabela 4.16 encontram-se os valores das viscosidades cinemáticas e tempos médios dos óleos de mamona, dendê e algodão e, na Tabela 4.17 encontram-se as viscosidades cinemáticas das blendas de biodiesel com os tempos médios de escoamento do biodiesel.

Tabela 4.16 - Viscosidade cinemática e tempos médios dos óleos de mamona, algodão e dendê.

Óleo	Tempo de escoamento(s)	Tempo médio de Escoamento(s)	Viscosidade cinemática (mm ² /s)
Mamona	12535	12547	164,49
	12617		
	12489		
Dendê	2574	2573	33,27
	2557		
	2588		
	2620		
Algodão	2615	2608	33,99
	2590		

Santos (2010) determinando a estabilidade oxidativa de óleos de algodão e dendê, achou o valor da viscosidade do algodão de 33,9 mm²/s valor similar ao encontrado no nosso trabalho que foi de 33,9 mm²/s para o algodão e para o dendê o valor de 42,4 mm²/s bem inferior ao encontrado no nosso trabalho que foi de 164,40

mm²/s, esse mesmo autor diz esses valores da viscosidade altos é provavelmente devido a composição maior de compostos polinsaturados presentes, o que torna a cadeia mais rígida.

Tabela 4.17 - Viscosidade cinemática das blendas de óleos de mamona, dendê e algodão.

Blenda	Tempo de escoamento(s)	Tempo médio de escoamento(s)	Viscosidade cinemática (mm²/s)
A1	2916	3034	39,62
	3117		
	3068		
A2	3733	3779	49,35
	3825		
	3778		
A3	3309	3194	41,71
	3075		
	3199		

Na Tabela 4.17 estão representados os valores da viscosidade cinemática (mm²/s) como também os tempos médios de leitura das blendas de biodiesel A1,A2,A3. Analisando os resultados das duas tabelas e comparando-as há um aumento compatível dos resultados das blendas haja visto que o óleo de mamona tem uma viscosidade acentuada e, o mesmo entra na composição de todas as três blendas.

Na Tabela 4.18 é apresentada a viscosidade cinemática das blendas de biodiesel A1.

Tabela 4.18 - Viscosidade cinemática e tempos medidos das blendas de biodiesel A1

Blendas de Biodiesel	Viscosidade Cinemática	Tempo médio de
B100	(mm²/s)	leitura(s)
A1E1	7,61±0,030	225,51
A1E2	7,53±0,001	223,05
A1E3	7,44 ±0,001	225,17
A1E4	7,52± 0,006	221,86
A1E5	7,41±0,003	230,15
A1E6	7,68±0,009	215,22
A1E7	7,18±0,014	221,07
A1E8	7,38±0,011	220,80
A1E9	7,37±0,013	215,50
A1E10	7,19±0,022	220,33
A1E11	7,35±0,006	216,96
A1E12	7,24±0,019	221,23
A1E13	7,38±0,017	230,66
A1E14	7,69±0,013	217,91
A1E15	7,27±0,009	225,51

Na Tabela 4.18, é observado os valores obtidos da viscosidade e tempo de retenção das blendas A1. As respostas variaram de 7,18 mm²/s² da amostra A1B7 ao valor máximo de 7,69 mm²/s² da amostra A1B14, valores acima do limite recomendado pela norma 45/14 que é de 6 mm²/s, observa-se também a diminuição significativa da viscosidade cinemática de todas as blendas B100, quando comparado com as viscosidades dos óleos que lhe deram origem, mas esta proporção não se mostra suficiente para atender aos limites da norma, provavelmente devido a viscosidade da mamona constituinte da blenda em maior grau nas amostras A1.

Melo (2019) trabalhando com óleo de mamona e blendas com óleo de soja achou para a mamona o valor de 250,30 mm²/s e a soja com o valor de 33,15 mm²/se valor é diminuído para 111,6 mm²/s na proporção da blenda 1:2 (mamona:soja), e o valor de 60,6 mm²/s quando a proporção da blenda for 2:1 (soja:mamona). O menor tempo de leitura foi observado nas blendas A1E7 (215,22s), semelhante ao tempo de retenção da

blenda A1E10 (215,50 s), havendo uma diferença pouco significativa entre os dois tempos. Sendo o primeiro submetido a uma razão molar maior (1:12) indicando, com isso mais diluídos no álcool.

Na Figura 4.43 é apresentado o gráfico da viscosidade cinemática de cada blenda de biodiesel A1.

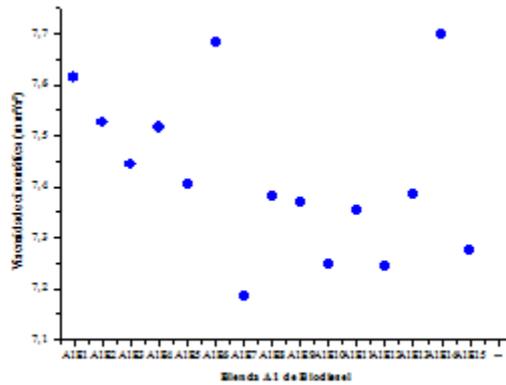


Figura 4.43 - Gráfico da viscosidade cinemática (mm²/s) das Blendas A1.

São observados na Figura 4.43 que a viscosidade das blends A1E1 a A1E3 com valores variando de 225,51 a 225,17 mm²/s, valores similares na blenda A1E8, A1E10 mm²/s e A1E12.

Na Figura 4.44 encontra-se o Gráfico de Pareto para viscosidade cinemática (mm²/s) das blends de biodiesel A1.

Na Figura 4.44 é apresentado o gráfico de Pareto da viscosidade das blends A1.

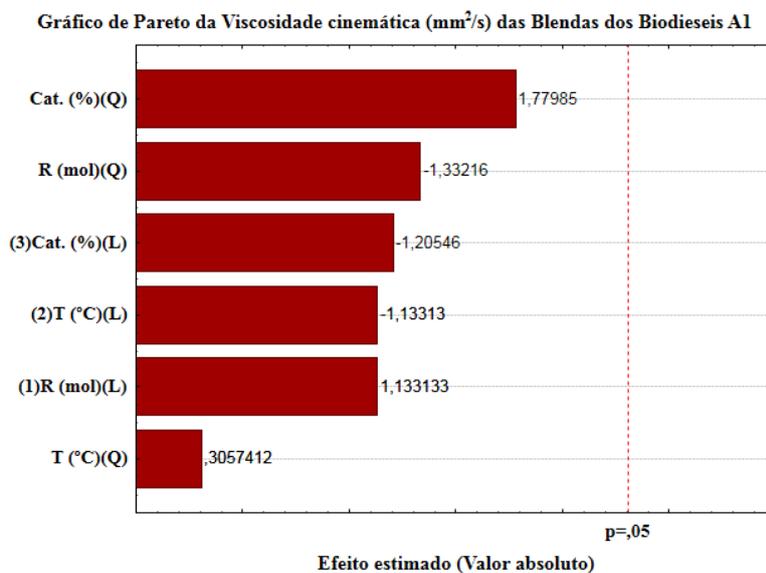


Figura 4.44 - Gráfico de Pareto para viscosidade cinemática das blends biodiesel A1.

Na Figura 4.44 nenhuma variável foi significativa sendo o catalisador KOH a variável que mais influenciou de forma quadrática, a variável dependente viscosidade. A ANOVA dessa análise não significativa encontra-se na tabela 7.41 no apêndice dessa tese.

A Figura 4.45 mostra a influência da razão molar e a temperatura na viscosidade cinemática (mm^2/s) nas blendas de biodieseis A1.

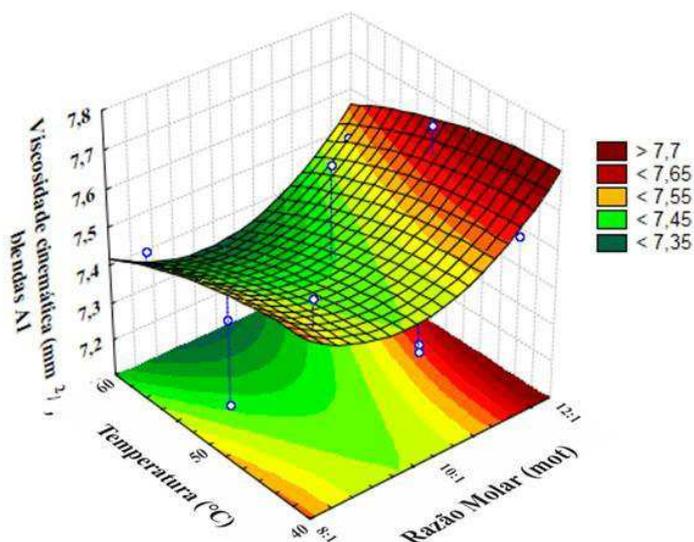


Figura 4.45- Gráfico da viscosidade cinemática das blendas A1 em função da razão molar e temperatura.

Observando-se a Figura 4.45 os maiores valores da viscosidade cinemática foram quando a razão molar assumiu o valor de 1:12 com a temperatura de 40°C. Os valores da variável dependente foi verificado com a temperatura de 60°C e razão molar de 1:10. A equação 4.28 representa o rendimento viscosidade cinemática A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 7,447 + 0,588x + 0,102x^2 - 0,059y - 0,023y^2 \quad (4.28)$$

em que:

z= rendimento viscosidade cinemática biodiesel A1

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura

A Figura 4.46 mostra a influência da razão molar (mol) e o catalisador KOH na viscosidade cinemática (mm^2/s) nas blendas de biodieseis A1.

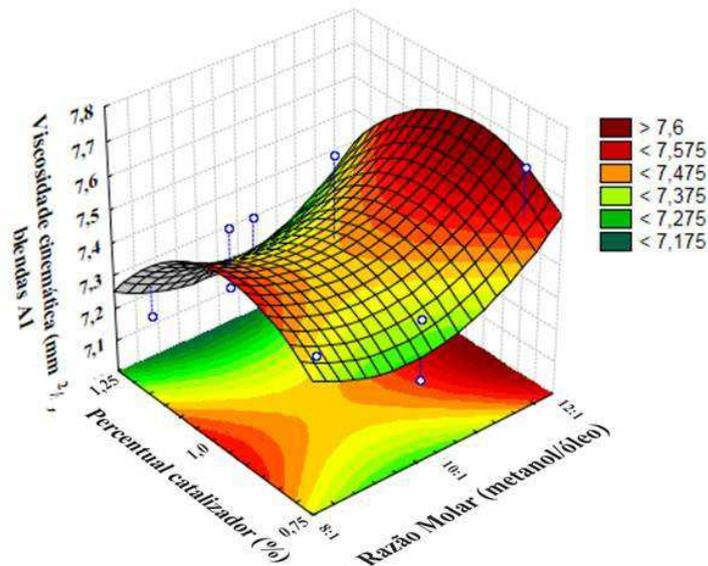


Figura 4.46 - Gráfico da viscosidade cinemática das blendas A1 em função da razão molar e o catalisador KOH.

Na Figura 4.46 são observadas que a viscosidade cinemática assume valores maiores quando o catalisador KOH for 1% e a razão molar 1:12 o mesmo ocorrendo em menor valor com a razão molar de 1:8. Os valores de viscosidade menor são observados com o catalisador assumindo o valor de 1,25%. A equação 4.29 representa o rendimento viscosidade cinemática A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 7,447 + 0,588x + 0,102x^2 - 0,063y - 0,136y^2 \quad (4.29)$$

em que:

z= rendimento viscosidade cienmática biodiesel A1

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador.

A influência da temperatura e o catalisador KOH na viscosidade cinemática (mm^2/s) nas blendas de biodieseis A1 é evidenciado visualizando a Figura 4.47.

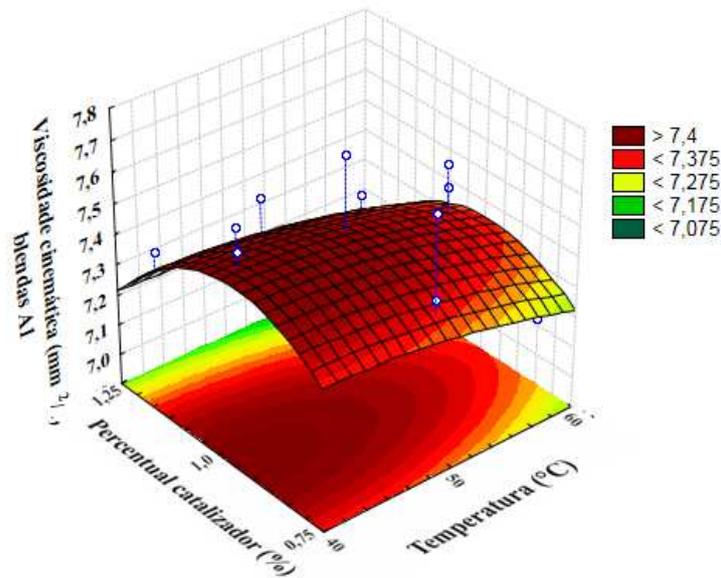


Figura 4.47 Gráfico que representa a viscosidade cinemática das blendas A1 em função do catalisador KOH e temperatura.

A viscosidade cinemática (mm^2/s) assume os maiores valores quando o catalisador foi 1% e a temperatura variou de 40°C a 50°C . A equação 4.30 representa o rendimento viscosidade cinemática A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 7,447 - 0,588x - 0,023x^2 - 0,0625y - 0,136y^2 \quad (4.30)$$

em que:

z = rendimento viscosidade cinemática biodiesel A1

x = variável independente catalisador

y = variável independente temperatura

Na Tabela 4.19 é apresentada a viscosidade cinemática (mm^2/s) das blendas B100 de biodiesel A2.

Tabela 4.19- Viscosidade cinemática e tempos medidos das blendas de biodiesel A2.

Blendas de Biodiesel	Viscosidade Cinemática	Tempo médio de
B100	(mm²/s)	leitura(s)
A2E1	5,74±0,019	172,06
A2E2	5,54±0,029	165,96
A2E3	5,42 ±0,003	162,51
A2E4	5,46± 0,007	163,58
A2E5	5,67±0,007	169,94
A2E6	5,76±0,011	172,79
A2E7	5,35±0,030	160,29
A2E8	5,31±0,005	159,19
A2E9	5,65±0,011	169,31
A2E10	5,89±0,012	176,50
A2E11	5,35±0,023	160,50
A2E12	5,31±0,019	159,04
A2E13	5,47±0,006	163,99
A2E14	5,68±0,004	170,17
A2B15	5,34±0,006	159,93

Na Tabela 4.19, são observado os valores obtidos da viscosidade e tempo de retenção das blendas A2.

As respostas variaram de 5,31 mm²/s da amostra A2E12 e A2E8 ao valor máximo de 5,89 mm²/s da amostra A2E10, nesse caso são observados todos os valores abaixo do valor limite máximo recomendado pela norma ANP 45/14 que é de 6 mm²/s, os resultados demonstram que houve uma diminuição significativa da viscosidade cinemática de todas as blendas B100, quando comparado com as viscosidades dos óleos e das blendas que lhes deram origem.

Os menores tempos de escoamento foram observados nas blendas A2E12 (159,04 s), semelhante ao tempo de retenção da blenda A2E8 (159,19s), havendo uma diferença pouco significativa entre os dois tempos. Sendo o primeiro submetido a uma razão molar maior (1:12) indicando, com isso mais diluídos no álcool.

Na Figura 4.48 é apresentado o gráfico da viscosidade cinemática das blendas de biodieseis A2.

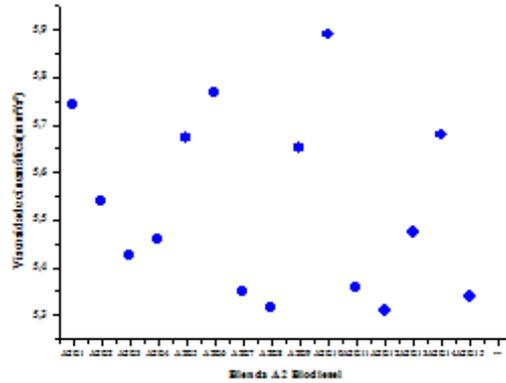


Figura 4.48 - Gráfico da Viscosidade cinemática (mm^2/s) das blendas A2.
 Figura do autor (2018).

É observada na figura 4.48 uma dispersão dos valores de viscosidade cinemática para esse tratamento.

Na Figura 4.49 encontra-se o Gráfico de Pareto para viscosidade cinemática (mm^2/s) das blendas de biodieseis A2, o resultado do efeito significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$) das três variáveis independentes, razão molar (mol), temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e porcentual do KOH (%).

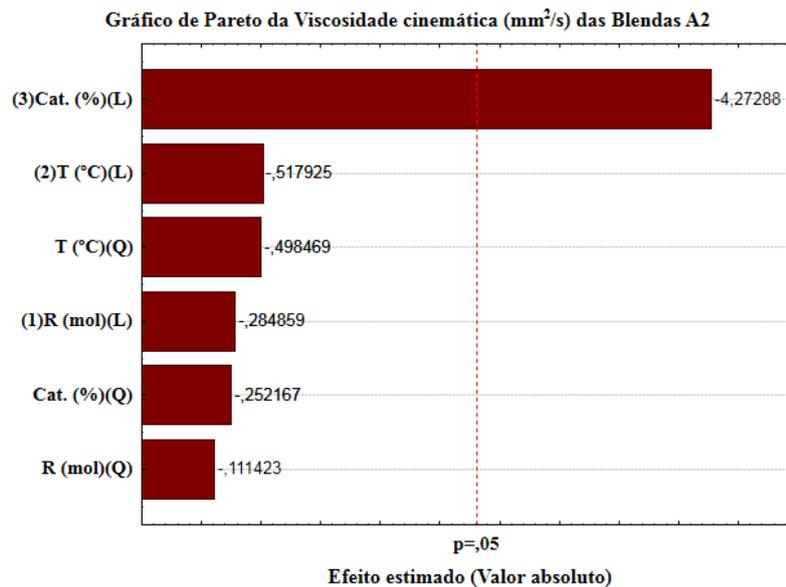


Figura 4.49 - Gráfico de Pareto para viscosidade cinemática das blendas biodiesel A2.

Na Tabela 4.20 estão os dados da ANOVA da viscosidade cinemática das blendas de biodieseis A2.

Tabela 4.20- ANOVA viscosidade cinemática das blendas A2.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	0,001512	1	0,001512	0,08114	0,782987
Razão molar(Q)	0,000231	1	0,000231	0,01241	0,914026
(2)Temperatura(L)	0,005000	1	0,005000	0,26825	0,618525
Temperatura(Q)	0,004631	1	0,004631	0,24847	0,631567
(3)Catalisador KOH(L)	0,340312	1	0,340312	18,25752	0,002714
Catalisador KOH(Q)	0,001185	1	0,001185	0,06359	0,807270
Error	0,149117	8	0,018640		
R² (%)			70,27		
Total SS	0,501493	14			

Na Figura 4.49 e Tabela 4.20, são observados que só catalisador KOH(%), foi significativo de forma linear, o não sendo as outras variáveis de forma linear e/ou quadrática significativas.

Na Figura 4.50 são apresentadas a influência da temperatura e a razão molar, variáveis independentes, sobre a viscosidade cinemática como variável dependente.

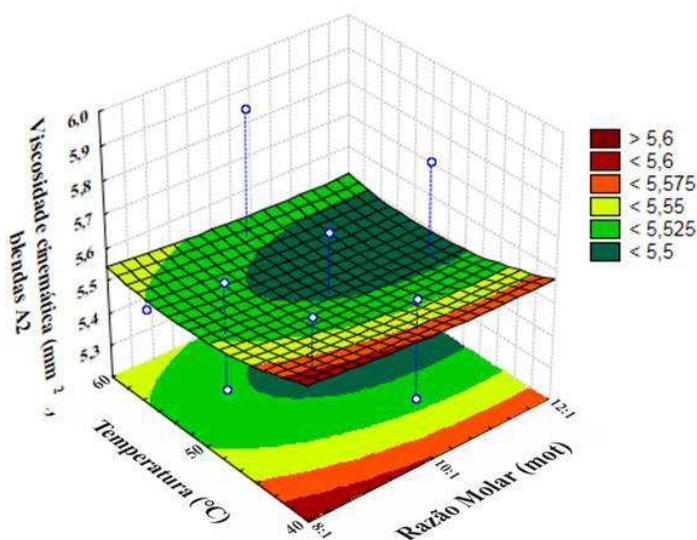


Figura 4.50 Gráfico que representa a viscosidade cinemática das blendas A2 em função da temperatura e a razão molar.

Na Figura 4.50 os valores da viscosidade cinemática são maximizados quando a temperatura é de 40°C e a razão molar assume o valores de 1:8 a 1:12. Desse mesmo modo são verificados os valores menores para essa variável dependente com a temperatura de 50°C e razão molar de 1:10 a 1:12. A equação 4.31 representa o rendimento viscosidade cinemática A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 5,5 - 0,014x + 0,008x^2 - 0,025y + 0,035y^2 \quad (4.31)$$

em que:

z= rendimento viscosidade cinemática biodiesel A2

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura

Na Figura 4.51 são apresentadas a influência do catalisador KOH e a razão molar, variáveis independentes, sobre a viscosidade cinemática como variável dependente.

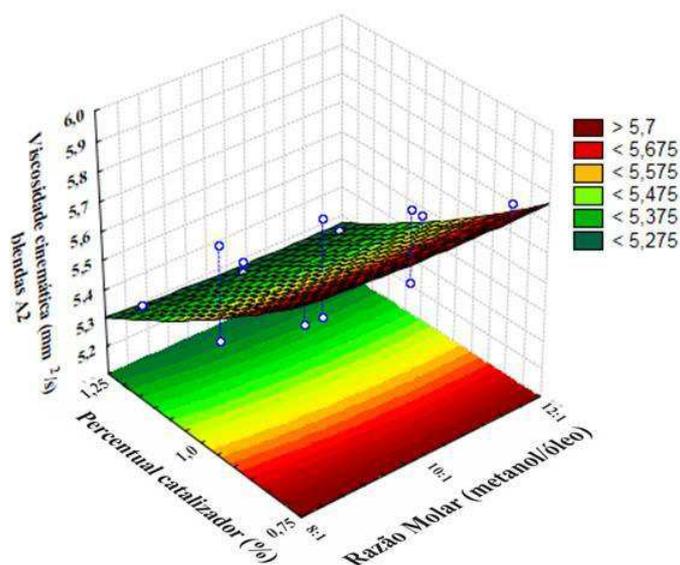


Figura 4.51 - Gráfico que representa a viscosidade cinemática das blendas A2 em função do catalisador KOH e a razão molar

Na Figura 4.51 os maiores valores da viscosidade cinemática $5,7 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$, é verificada quando na produção das blendas, o catalisador KOH foi 0,75% e a razão molar assumiu os valores de 1:8 a 1:12. A menor viscosidade cinemática $5,3 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ foi verificado com 1,25% do catalisador KOH e a razão molar de 1:8 a 1:12. E os menores valores, (menor que $5,575 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$), foi verificado quando o catalisador variou

de 1 % a 1,25% e a razão molar foi de 0,75% a 1,25%. A equação 4.32 representa o rendimento viscosidade cinemática A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 5,497 - 0,14x + 0,08x^2 - 0,206y + +0,18y^2 \quad (4.32)$$

em que:

z= rendimento viscosidade cinemática biodiesel A2

x= variável independente catalisador

y= variável independente temperatura

Na Figura 4.52 são apresentadas a influência do catalisador KOH e a temperatura, variáveis independentes, sobre a viscosidade cinemática como variável dependente.

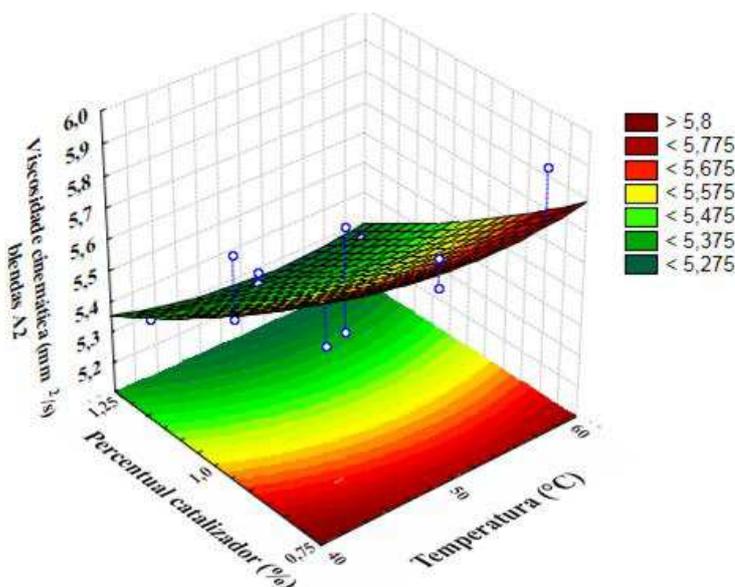


Figura 4.52 - Gráfico que representa a viscosidade cinemática das blendas A2 em função da temperatura e catalisador KOH.

Na Figura 4.52 os valores de acidez mínima foi verificado quando o catalisador KOH foi 1,25% e a faixa de temperatura verificada foi de 40°C a 60°C, nessas condições os valores da acidez foi menor que 5,27%.

A equação 4.33 representa o rendimento viscosidade cinemática A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 5,497 + 0,025x + 0,035x^2 - 0,206y + 0,018y^2 \quad (4.33)$$

em que:

z= rendimento viscosidade cinamática biodiesel A2

x= variável independente temperatura

y= variável independente catalisador

Na Tabela 4.21 é apresentada a viscosidade cinemática (mm²/s) das blendas B100 de biodiesel A3.

Tabela 4.21 - Viscosidade cinemática e tempos medidos das blendas de biodiesel A3.

Blendas de Biodiesel	Viscosidade Cinemática	Tempo médio de
B100	(mm²/s)	leitura(s)
A3E1	5,61±0,057	167,01
A3E2	5,68±0,012	170,21
A3E3	5,68 ±0,001	170,11
A3E4	5,58± 0,021	167,15
A3E5	5,35±0,008	160,31
A3E6	5,55±0,017	166,30
A3E7	5,46±0,020	163,64
A3E8	5,51±0,007	164,95
A3E9	5,69±0,018	170,57
A3E10	5,57±0,012	166,79
A3E11	5,68±0,027	170,37
A3E12	5,46±0,012	163,64
A3E13	5,58±0,002	167,22
A3E14	5,48±0,009	164,41
A3E15	5,62±0,005	168,45

Na Tabela 4.21, pode ser observado os valores obtidos da viscosidade e tempo de retenção das blendas A3, de acordo com a normas ANP 45/14.

As respostas variaram de 5,35 mm²/s da amostra A3E5, ao valor máximo de 5,69 mm²/s da amostra A3E9, são observados todos os valores abaixo do valor limite recomendado pela norma RANP 45/14 que é de 6 mm²/s, esses resultados demonstram

que houve uma diminuição significativa da viscosidade cinemática de todas as blendas B100, quando comparado com as viscosidades dos óleos e das blendas que lhe deram origem.

A Figura 4.53 apresenta a viscosidade cinemática mm^2/s das blendas A3 de biodiesel.

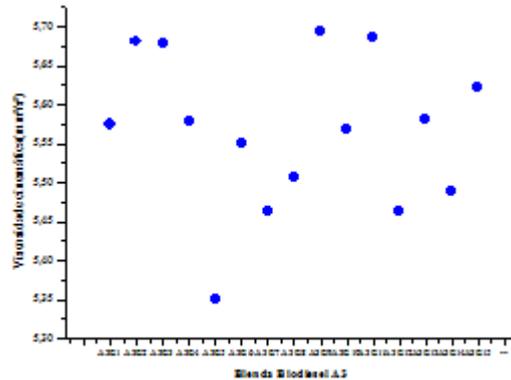


Figura 4.53 Viscosidade cinemática (mm^2/s) das blendas A3.

Na Figura 4.53 são observadas que na viscosidade desse tratamento A3 também houve uma dispersão de resultados como observados nos resultados das blendas A2.

Na Figura 4.54 encontra-se o Gráfico de Pareto para viscosidade cinemática (mm^2/s) das blendas de biodieseis A3, o resultado do efeito significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$) das três variáveis independentes, razão molar (mol), temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e percentual do KOH (%).

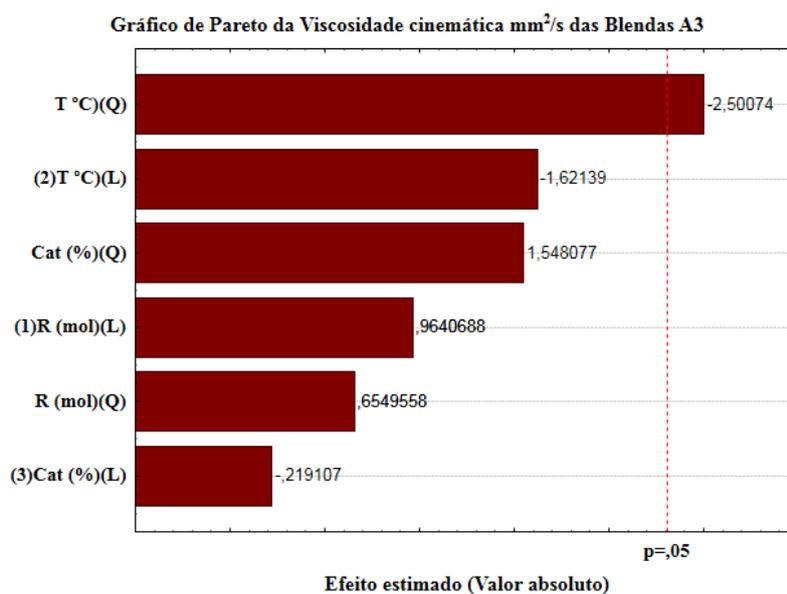


Figura 4.54 Gráfico de Pareto para viscosidade cinemática das blendas biodiesel A3.

Na Figura 4.54 é observado que dentre as três variáveis independentes, a variável Temperatura, foi significativa de forma quadrática sendo a variável que mais influenciou nessa relação, seguida da temperatura de forma linear.

Na Tabela 4.22 é apresentado os dados da ANOVA da viscosidade cinemática das blendas de biodieseis A3.

Tabela 4.22 - ANOVA viscosidade cinemática A3.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	0,006050	1	0,006050	0,929429	0,363244
Razão molar(Q)	0,002792	1	0,002792	0,428967	0,530873
(2)Temperatura(L)	0,017112	1	0,017112	2,628901	0,143592
Temperatura(Q)	0,040708	1	0,040708	6,253702	0,036899
(3)Catalisador					
KOH(L)	0,000313	1	0,000313	0,048008	0,832054
Catalisador					
KOH(Q)	0,015600	1	0,015600	2,396543	0,160194
Error	0,052075	8	0,006509		
R² (%)			62,68		
Total SS	0,139533	14			

Na Tabela 4.22 encontra-se a análise de variância (ANOVA) foi utilizada para comprovar a significância estatística mostrada na Tabela 4.35, nela foi observado que valor da temperatura foi significativo, também observado no gráfico de Pareto na Figura 4.53.

Na Figura 4.55 são apresentados a influência da temperatura e da razão molar, variáveis independentes, sobre a viscosidade cinemática como variável dependente das blendas de biodiesel A3.

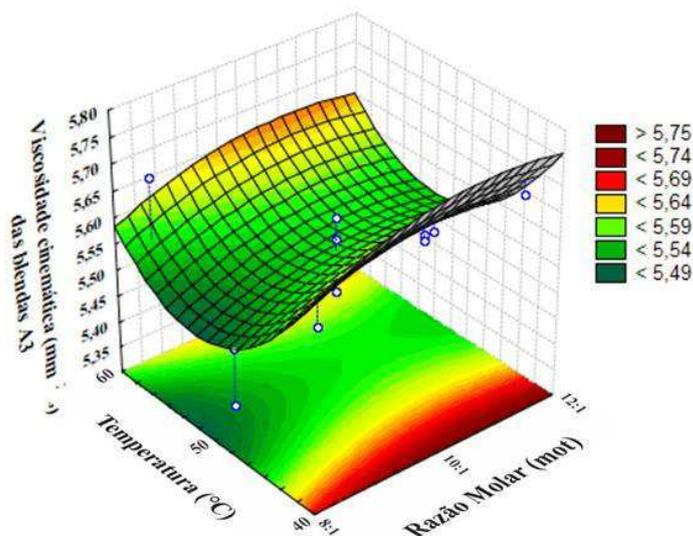


Figura 4.55 - Gráfico que representa a viscosidade cinemática das blendas A3 em função da temperatura e a razão molar.

Na Figura 4.55 são observados que viscosidade cinemática das blendas A3 assumiu valores de 5,75 mm²/s quando a temperatura for de 40°C e a razão molar os valores de 1:8 a 1:12, da mesma forma esse mesma variável dependente assumiu menores valores de viscosidade, quando a temperatura foi de 50°C e a razão molar foi 1:8. A equação 4.34 representa o rendimento viscosidade cinemática A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 5,56 + 0,03x - 0,028x^2 - 0,047y + 0,105y^2 \quad (4.34)$$

em que:

z= rendimento viscosidade cinemática biodiesel A3

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura

Na Figura 4.56 são apresentados a influência do catalisador KOH e da razão molar, variáveis independentes, sobre a viscosidade cinemática como variável dependente das blendas de biodieseis A3.

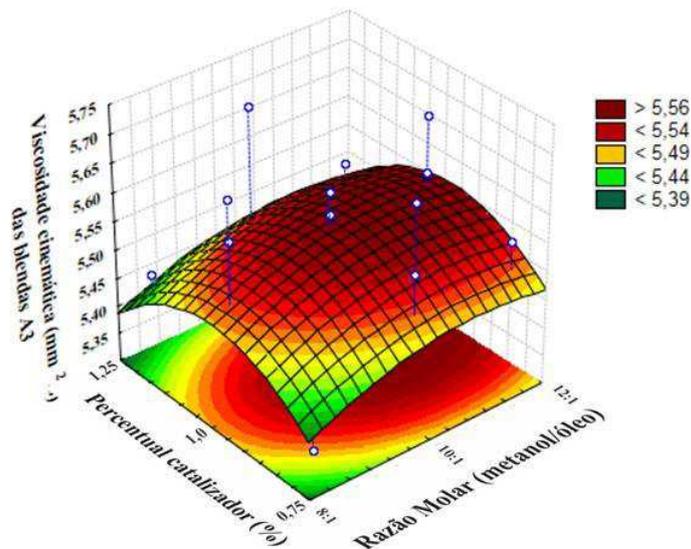


Figura 4.56 - Gráfico que representa a viscosidade cinemática das blendas A3 em função do catalisador KOH e a razão molar.

Na Figura 4.56 é observado que a viscosidade cinemática das blendas A3 assumiu valores de 5,56 mm²/s quando o catalisador KOH foi de 1% e a razão molar assumiu valores de 1:10, da mesma forma esse mesma variável dependente assumiu menores valores de viscosidade, quando o catalisador assumiu valores de 0,75% e/ou 1,25% sendo a razão molar 1:8 o que é preferível para atender a norma RANP 45/14. A equação 4.35 representa o rendimento viscosidade cinemática A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 5,56 + 0,028x - 0,027x^2 - 0,006y - 0,07y^2 \quad (4.35)$$

em que:

z= rendimento viscosidade cinemática biodiesel A3

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador KOH.

Na Figura 4.57 são apresentadas a influência do catalisador KOH e da temperatura, variáveis independentes, sobre a viscosidade cinemática como variável dependente das blendas de Biodiesel A3.

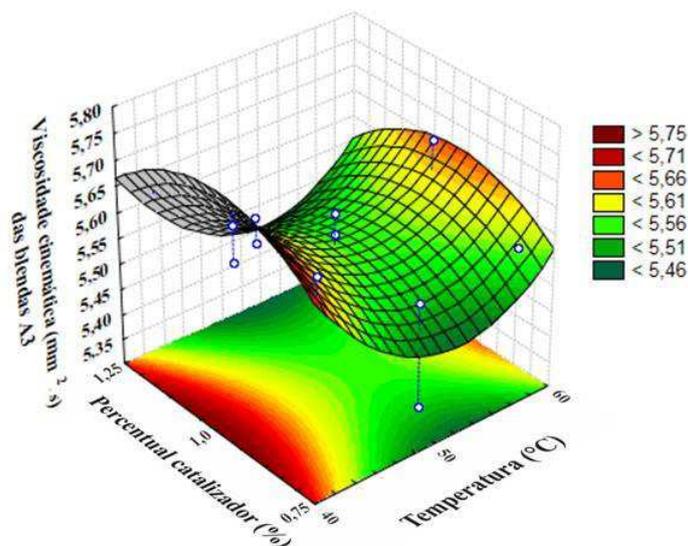


Figura 4.57 - Gráfico que representa a viscosidade cinemática das blendas A3 em função da temperatura e o catalisador KOH.

Na Figura 4.57 a viscosidade cinemática das blendas A3 assume valores de 5,5 mm²/s portanto o menor valor, quando a temperatura for de 50°C e o catalisador KOH assumir valores de 0,75% e 1,25%, da mesma forma esse mesma variável dependente assume maiores valores de viscosidade 5,75%, quando o temperatura for 40 °C e o KOH assumir o valor de 1,0%. A equação 4.36 representa o rendimento viscosidade cinemática A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 5,56 - 0,046x + 0,105x^2 - 0,006y - 0,065y^2 \quad (4.36)$$

em que:

z= rendimento viscosidade cinemática biodiesel A3

x= variável independente temperatura

y= variável independente catalisador.

4.7. Massa específica das Blendas de Biodiesel

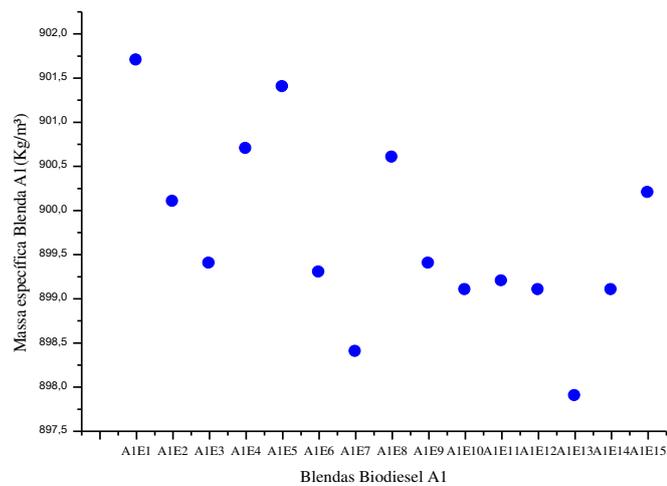
Na Tabela 4.23, encontram-se os resultados obtidos para a massa específica (kg/m³) do Tratamento A1 das blendas de biodiesel. A norma técnica ASTM D 4052-16 preconiza que os valores limites para essa análise é 850 – 900 kg/m³.

Tabela 4.23 Massa específica (kg /m³) da blenda A1.

Blenda	Massa específica (kg/ m ³)
A1E1	901,7
A1E2	900,1
A1E3	899,4
A1E4	900,7
A1E5	901,4
A1E6	899,3
A1E7	898,4
A1E8	900,6
A1E9	899,4
A1E10	899,1
A1E11	899,2
A1E12	899,1
A1E13	897,9
A1E14	899,1
A1E15	900,2

O Método ASTM D 4052-16 (850 – 900 kg/m³) foi o método seguido para analisar a massa específica das blendas A1. São observados que valores variaram de 900,7 kg/m³ a 901,4 kg/m³ acima do padrão.

Na Figura 4.58 é apresentado os valores da massa específica das blendas de biodiesel A1.



A **Figura 4.58** - Massa específica (kg/m³) das blendas de biodiesel A1.

O gráfico da Figura 4.58 mostra uma ligeira concentração dos valores da massa específica das blendas A1E9 a A1E12 cujos valores variaram de 899 kg/m³.

Nas Figuras 4.59 encontra-se o Gráfico de Pareto para a Massa Específica (kg/m³) das blendas de biodieseis A1, o resultado do efeito significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$) das três variáveis independentes, razão molar (mol), temperatura (°C) e percentual do KOH (%). essas variáveis não foram significativas, em termos lineares ou quadráticos mas, a razão molar foi a variável que apresentou o maior efeito sobre a massa específica ((kg/m³).

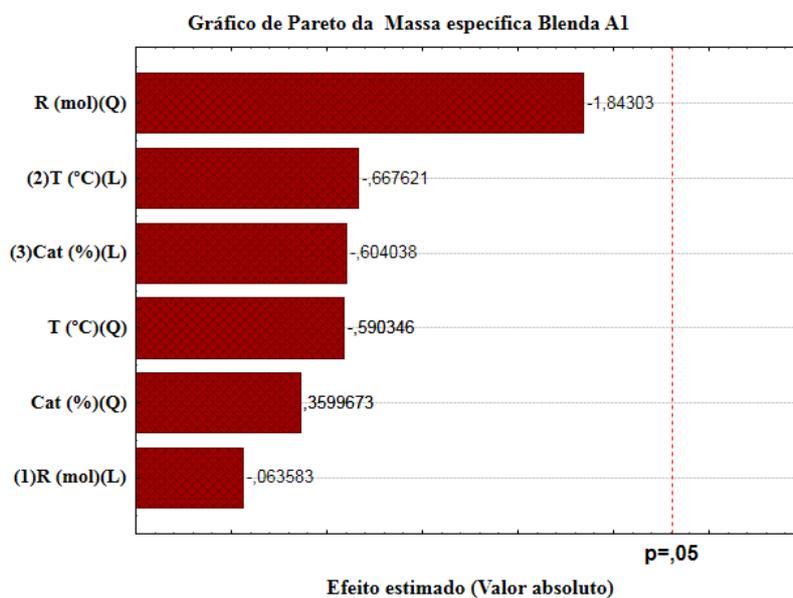


Figura 4.59 - Gráfico de Pareto da massa específica blendas de biodieseis A1.

A Figura 4.59 representa o Gráfico de Pareto da massa específica da blendas A1 e mostra a não significância das três variáveis independentes, temperatura, razão molar metanol : óleo e o percentual do KOH, os dados da ANOVA dessa análise encontra-se na Tabela 7.36 no apêndice dessa tese. Na Figura 4.60 está apresentado o gráfico da massa específica A1 em função da razão molar e temperatura.

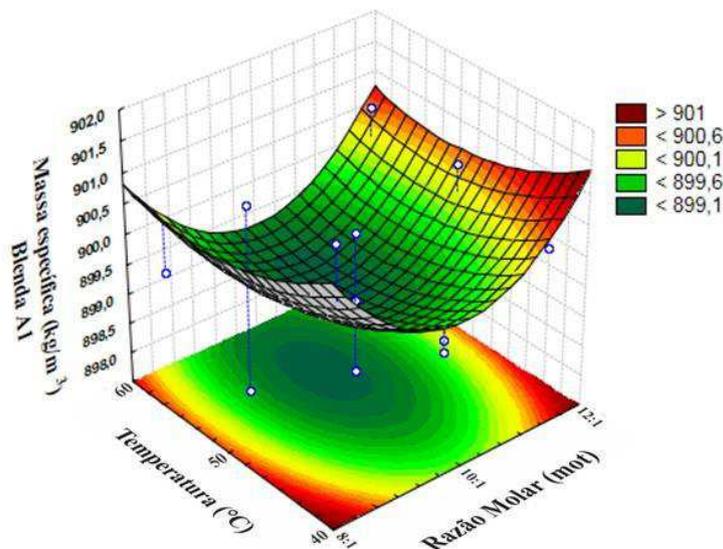


Figura 4.60 - Massa específica das blendas A1 em função da razão molar e temperatura.

A Figura 4.60 mostrou a massa específica (kg/m^3), em função das duas variáveis temperatura e razão molar. Esses valores são maximizados quando a temperatura for 40°C ou 60°C e a razão molar valores de 1:8 e/ou 1:12 de forma associada. E assume valores menores com a razão molar de 1:10 e a temperatura de 50°C . A equação 4.37 representa o rendimento da massa específicas A1 em função das duas

$$z = 889,067 - 0,025x + 1,067x^2 - 0,263y + 0,342y^2 \quad (4.37)$$

em que:

z= rendimento massa específica A1

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura

Na Figura 4.61 estão representadas as variáveis independentes catalisador KOH (%) e razão molar (mol) sobre a variável dependente massa específica (kg/m^3) das blendas de biodiesel A1.

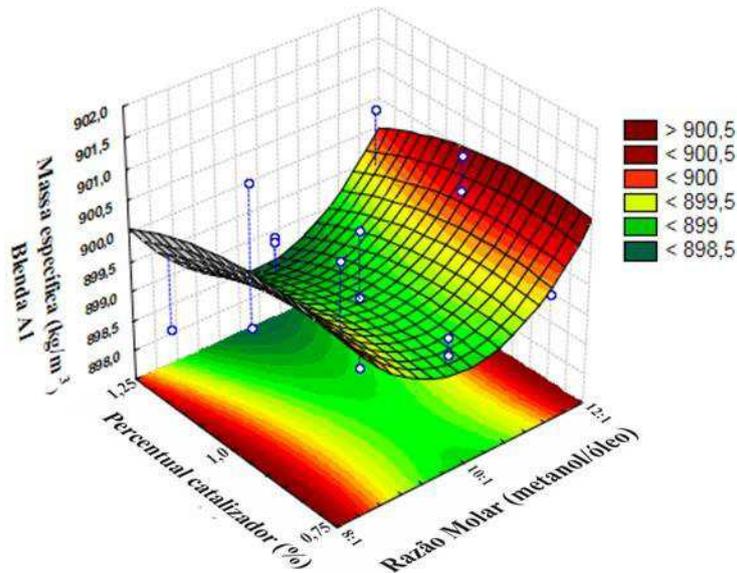


Figura 4.61 - Gráfico da massa específica das blendas A1 em função da razão molar e catalisador KOH.

A Figura 4.61 mostra a massa específica (kg/m^3), em função das duas variáveis independentes, catalisador KOH e razão molar. A variável dependente assume os valores maiores no intervalo 0,75% a 1,255 do catalisador e na razão molar de 8:1 e 12:1. Nessa condições e, os menores valores para massa específica desse tratamento é verificado razão molar assume for de 10:1 e 1,25% do catalisador. A equação 4.38 representa o rendimento da massa específicas A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 889,067 - 0,025x + 1,067x^2 - 0,237y - 0,208y^2 \quad (4.38)$$

em que:

z= rendimento massa específica A1

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador KOH

Na Figura 4.62 estão representadas a massa específica das blendas A1, em função do catalisador KOH e temperatura.

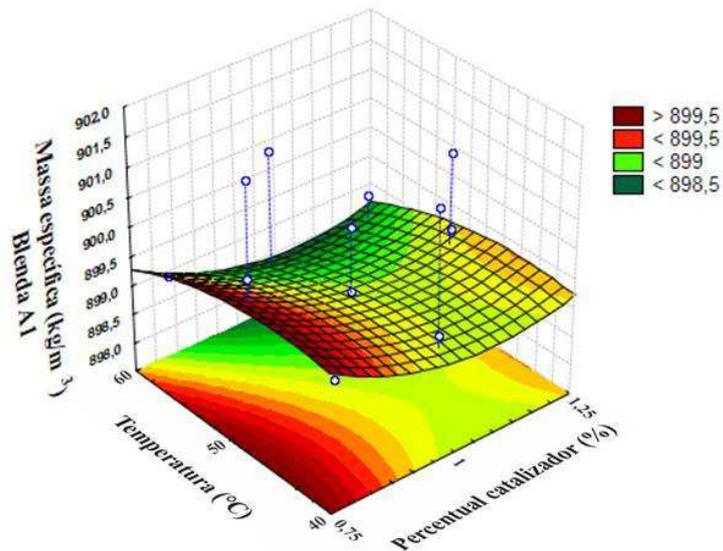


Figura 4.62 - Gráfico da massa específica das Blendas A1 em função do catalisador KOH e temperatura.

São observados na Figura 4.62, que a massa específica das blendas de biodiesel A1 como variável dependente, assumem maiores valores no intervalo de 40°C a 50°C e o KOH foi de 0,75%. Para atender a norma ASTM D4052-16, esses valores foram de 1% de catalisador e 60°C. A equação 4.39 representa o rendimento da massa específicas A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 889,067 - 0,263x + 0,34x^2 - 0,237y - 0,208y^2 \quad (4.39)$$

em que:

z= rendimento massa específica A1

x= variável independente catalisador KOH

y= variável independente temperatura

Na Tabela 4.24 é apresentado os valores da massa específica das blendas de biodiesel A2.

Tabela 4.24 - Massa específica das blendas A2.

Ensaio	Resultado (kg/m³)
A2E1	889,6
A2E2	889,8
A2E3	889,1
A2E4	889,3
A2E5	890,2
A2E6	889,2
A2E7	889,8
A2E8	892,7
A2E9	889,5
A2E10	889,2
A2E11	894,0
A2E12	890,3
A2E13	889,6
A2E14	889,5
A2E15	888,7

Na Tabela 4.24 estão representados os resultados obtidos para a massa específica (kg/m³) das blendas de biodiesel A2, as blendas A2E1 e A2E8 se apresentam acima do padrão da RANP 45/14, todas as outras atendem a norma ASTM D 4052-16.

Na Figura 4.63 é apresentada a massa específica das blendas de biodiesel A2.

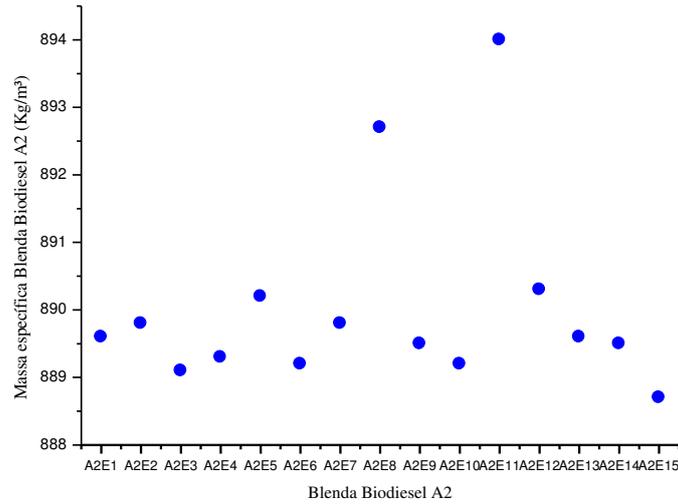


Figura 4.63- Massa específica (kg/m³) das blendas de biodiesel A2.

Fonte: Do autor (2018)

São observadas na Figura 4.63 uma predominância em praticamente todas as blendas de valores da massa específica de 889 a 890 Kg/m³.

Na Figura 4.64 encontra-se o Gráfico de Pareto para a massa específica (kg/m³) das blendas de biodieseis A2, o resultado do efeito significativo a 95% de confiança (p<0,05) das três variáveis independentes, Razão molar (mol), temperatura (°C) e Porcentual do KOH (%),

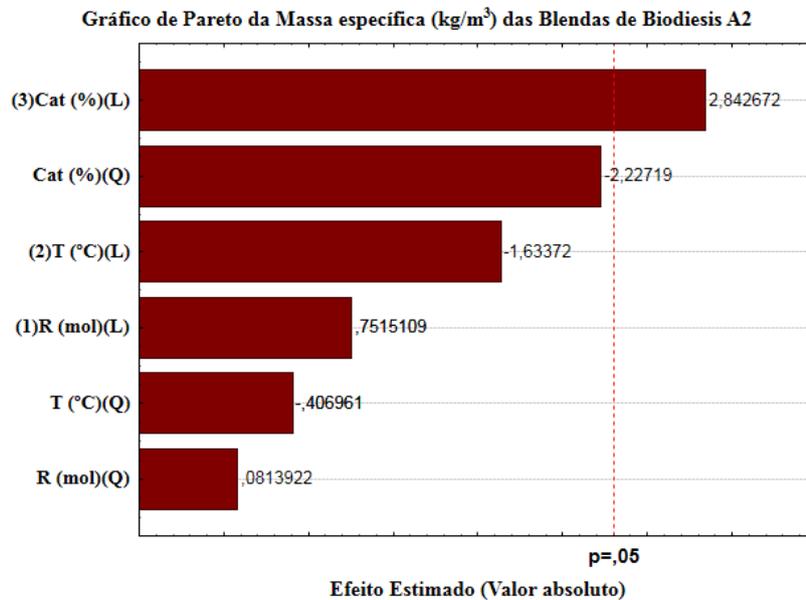


Figura 4.64 - Gráfico de Pareto para a massa específica (kg/m³) das blendas de biodieseis A2.

Na Figura 4.64 o Gráfico de Pareto para a massa específica (kg/m^3) das blendas de biodieseis A2, é observado que foi significativa de forma linear a interação do catalisador KOH, não sendo as outras duas significativas. O gráfico mostra o efeito positivo dessa variável, sendo os outros não significativos.

Na Tabela 4.25 encontra-se a ANOVA da Massa específica das blendas de biodiesel A2.

Tabela 4.25- ANOVA massa específica blendas biodieseis A2

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	0,66125	1	0,661250	0,564769	0,473871
Razão molar(Q)	0,00776	1	0,007756	0,006625	0,937130
(2)Temperatura(L)	3,12500	1	3,125000	2,669039	0,140959
Temperatura(Q)	0,19391	1	0,193910	0,165617	0,694707
(3)Catalisador					
KOH(L)	9,46125	1	9,461250	8,080783	0,021723
Catalisador					
KOH(Q)	5,80776	1	5,807756	4,960361	0,056545
Error	9,36667	8	1,170833		
R ² (%)			67,22		
Total SS	28,57333	14			

Na Figura 4.65 estão representados as variáveis independentes temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e razão molar (mol) sobre a variável dependente massa específica (kg/m^3) das blendas de biodiesel. São observados com a menor valor da temperatura e a razão molar acima de 10:1 os valores pra a massa específica ficarão acima do valor do padrão. Valores da razão molar 8:1 e faixa de temperatura d 50°C a 60°C a variável dependente assume o valor de 890 kg/m^3 .

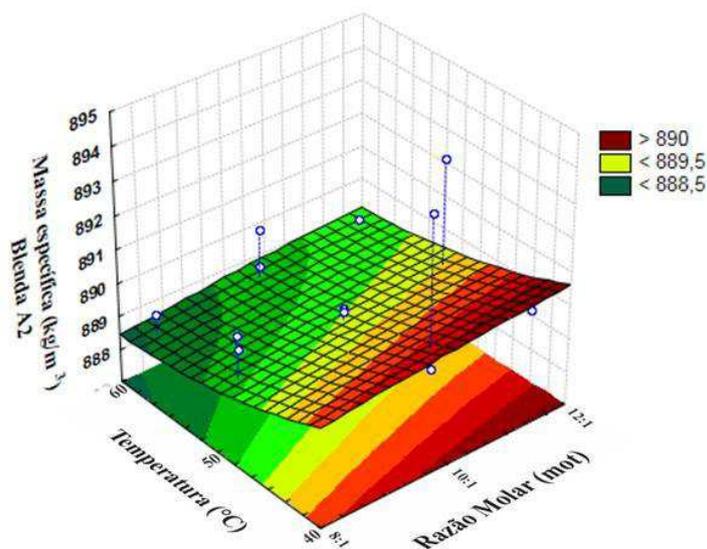


Figura 4.65 - Gráfico da massa específica das blendas A2 em função da razão molar e temperatura.

São observados na Figura 4.65 que os valores da massa específica para tender a norma RANP 45/14 a temperatura deverá ser acima de 40°C e a razão molar 8:1 a 12:1, assumindo essas condições os valores foram menores que 889,5 kg.m⁻³. A equação 4.40 representa o rendimento da massa específicas A2 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 889,267 - 0,288x + 0,458x^2 - 0,625y + 0,229y^2 \quad (4.40)$$

em que:

z= rendimento massa específica A2

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura

Na Figura 4.66 estão representados as variáveis independentes catalisador (KOH) e razão molar (mol) sobre a variável dependente massa específica (kg/m³) das blendas de biodieseis A2.

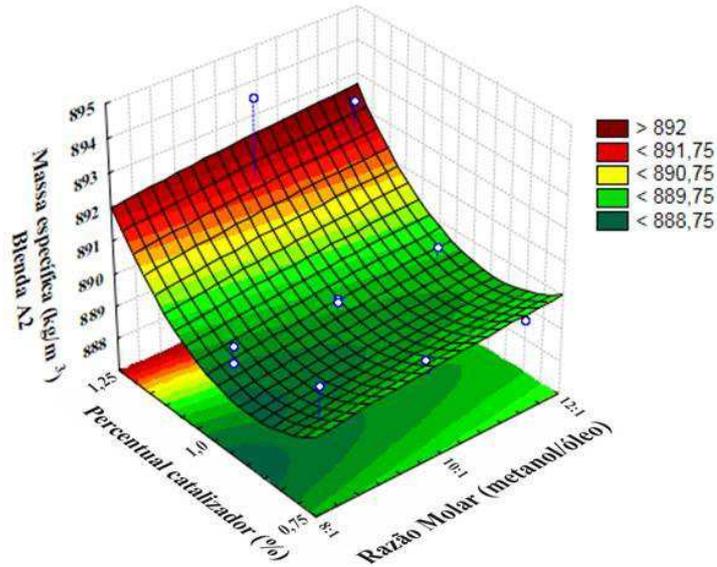


Figura 4.66 - Gráfico da massa específica das blendas A2 em função da razão molar e catalisador KOH.

Na Figura 4.66 os valores da massa específica assume valores maiores quando o catalisador KOH for 1,25% e a razão molar for de 1:8 a 1:12. Os menores valores são observados quando a razão molar estiver no intervalo de 0,75% a 1% e a razão molar de 8:1 a 10:1. A equação 4.41 representa o rendimento da massa específicas A2 em função das duas

$$z = 889,267 + 0,288x - 0,446x^2 + 1,09y + 1,225y^2 \quad (4.41)$$

em que:

z= rendimento massa específica A2

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador

Na Figura 4.67 estão representados as variáveis independentes catalisador (KOH) e temperatura (°C) sobre a variável dependente massa específica (kg/m³) das blendas de biodieseis A2.

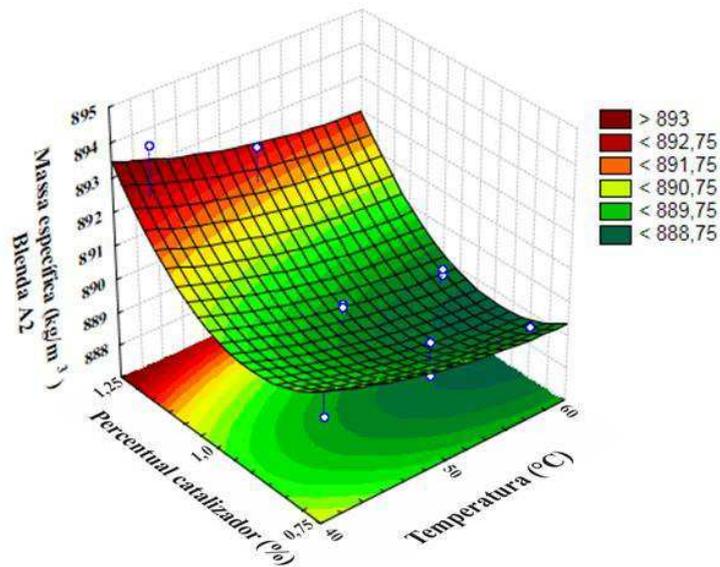


Figura 4.67 - Gráfico da massa específica das Blendas A2 em função do catalisador KOH e temperatura.

Na Figura 4.67 a massa específica das blendas de biodiesel A2, assume valores maiores quando o catalisador KOH for 1,25% e a temperatura estiver no intervalo de 40°C a 60°C. Os menores valores são observados quando o KOH assumiu valores entre 1% e 0,75% e a temperatura estiver entre, 50° e 60°C. A equação 4.42 representa o rendimento da massa específicas A2 em função das duas

$$z = 889,267 - 0,625x + 0,229x^2 + 1,09y + 1,225y^2 \quad (4.42)$$

em que:

z= rendimento massa específica A2

x= variável independente temperatura

y= variável independente catalisador.

Na Tabela 4.28 é apresentada a massa específica das blendas A3.

Na Tabela 4.26 são apresentados os valores da massa específica das blendas de biodieseis A3.

Tabela 4.26 - Massa específica das blendas A3.

Ensaio	Resultado (kg/m³)
A3E1	886,9
A3E2	890,9
A3E3	886,6
A2E4	886,2
A2E5	889,7
A3E6	886,5
A3E7	886,7
A3E8	885,7
A3E9	887,2
A3E10	886,4
A3E11	886,7
A3E12	885,7
A3E13	893,3
A3E14	887,8
A3E15	892,0

Na Tabela 4.26, são observados que todas as blendas de biodieseis A3 encontram-se dentro do padrão para a massa específica (m³/kg) das blendas de biodieseis A3 método ASTM D 4052-16.

Na Figura 4.68 estão apresentados os valores da massa específica (kg/m³) das blendas de biodieseis A3.

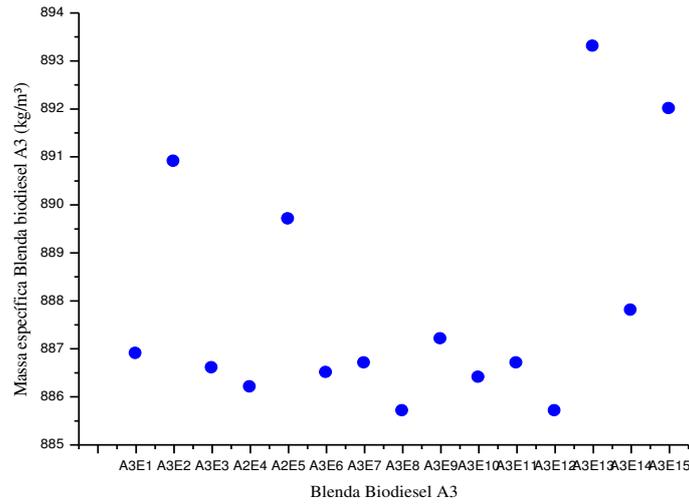


Figura 4.68- Massa específica (kg/m^3) das blendas dos biodiesel A3.

Fonte: Do autor (2018)

Na Figura 4.68 está configurada a relação da massa específica (m^3/kg) das blendas de biodiesel A3. Observa-se que houve uma maior concentração dos resultados dos valores das blendas entre 885 e 888 (kg/m^3).

A Figura 4.69 mostra o Gráfico de Pareto e a relação das variáveis independentes razão molar, temperatura e percentagem do catalisador KOH nas blendas de biodiesel A3.

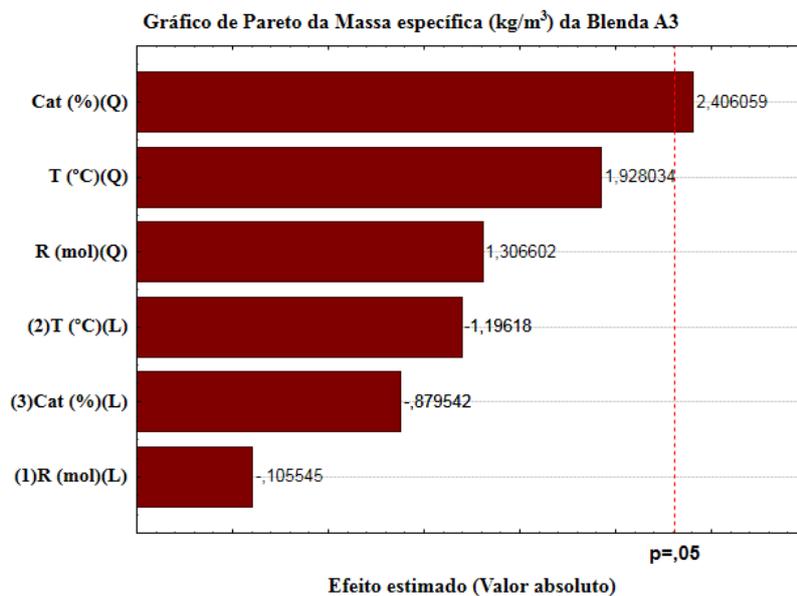


Figura 4.69 - Gráfico de Pareto da massa específica das blendas de biodieseis A3.

O Gráfico de Pareto (Figura 4.69) para a massa específica (kg/m^3), é observado que a única variável que foi significativa de forma quadrática foi o catalisador KOH(%), não sendo as outras de forma linear e/ou quadrática significativas.

Na Tabela 4.27 é apresentada a ANOVA das blendas de biodieseis A3 e o resultado da influência das três variáveis independentes sobre a variável dependente massa específica das blendas A3.

Tabela 4.27 - ANOVA da massa específica das blendas A3.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	0,04500	1	0,04500	0,011140	0,918542
Razão molar(Q)	6,89641	1	6,89641	1,707208	0,227657
(2)Temperatura(L)	5,78000	1	5,78000	1,430841	0,265874
Temperatura(Q)	15,01641	1	15,01641	3,717317	0,089993
(3)Catalisador KOH(L)	3,12500	1	3,12500	0,773595	0,404752
Catalisador KOH(Q)	23,38564	1	23,38564	5,789122	0,042770
Error	32,31667	8	4,03958		
R ² (%)			60,13		
Total SS	81,05733	14			

Na Figura 4.70 estão representadas as variáveis independentes razão molar (mol) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) sobre a variável dependente massa específica (kg/m^3) das blendas de biodieseis A3.

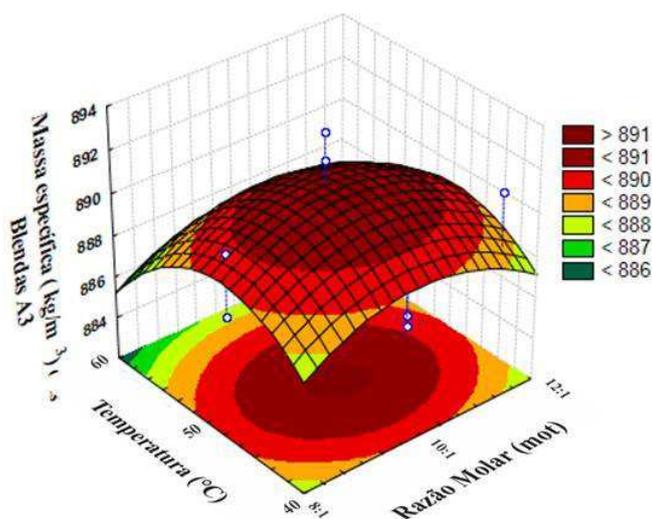


Figura 4.70 - Gráfico da massa específica das blendas A3 em função da razão molar e temperatura.

Na Figura 4.70 são observados que a massa específica das blendas de biodieseis A3 como variável dependente em função das outras duas variáveis independentes, assumem valores maiores quando a temperatura for de 50°C e a razão molar assumir valores de 1:10. Os menores valores são observados quando a razão molar for 1:8 e a temperatura 60°C. A equação 4.43 representa o rendimento da massa específicas A3 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 881,033 - 0,075x - 1,367x^2 - 0,850y - 2,017y^2 \quad (4.43)$$

em que:

z= rendimento massa específica A3

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura

Na Figura 4.71 estão representados as variáveis independentes razão molar (mol) e catalisador (KOH) sobre a variável dependente massa específica (kg/m³) das blendas de biodieseis A3.

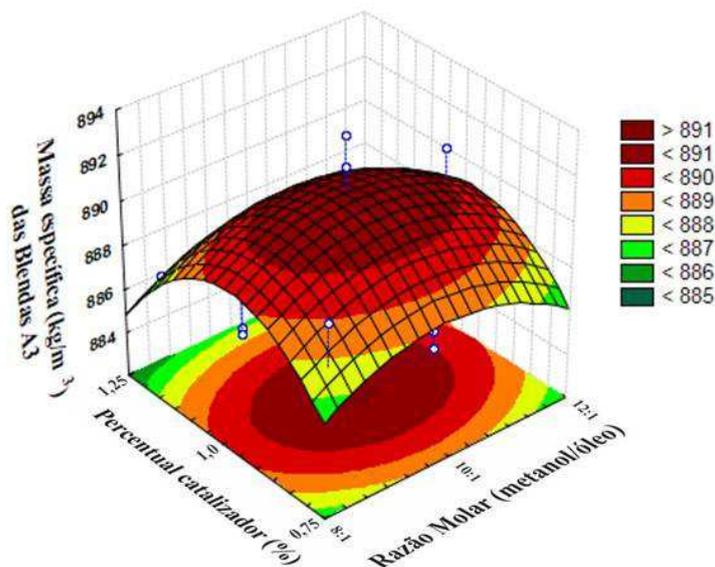


Figura 4.71 - Gráfico da massa específica das blendas A3 em função da razão molar e catalisador KOH.

Na Figura 4.71 é observada a massa específica das blendas de biodiesel A3 como variável dependente em função das outras duas variáveis independentes. Essa assume valores maiores quando a a razão molar for 1:10 e o catalisador for de 1%. Os

menores valores são observados quando o catalisador (KOH) assumir os valores de 0,75% ou 1,25% e a razão molar for 8:1 ou 12:1. A equação 4.44 representa o rendimento da massa específicas A3 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 881,033 - 0,075x - 1,367x^2 - 0,625y - 2,517y^2 \quad (4.44)$$

em que:

z= rendimento massa específica A3

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador

Na Figura 4.72 são apresentados a relação do percentual de catalisador e temperatura no rendimento da massa específica das blendas de biodieseis A3.

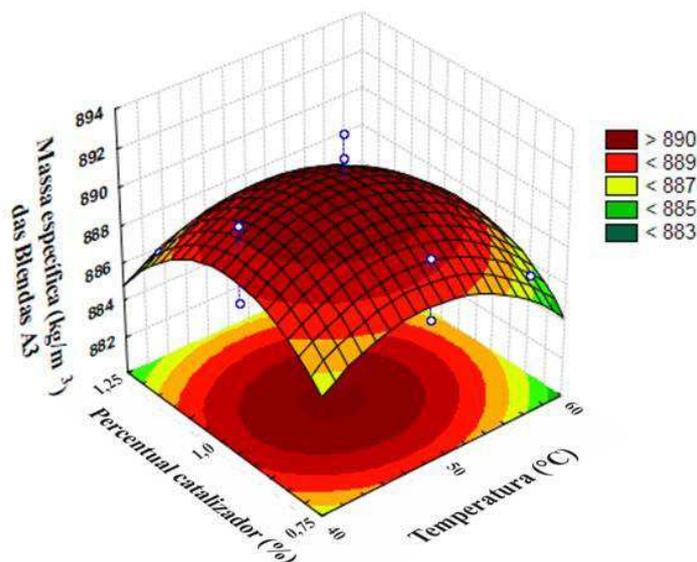


Figura 4.72- Gráfico da massa específica das blendas A3 em função do catalisador KOH e temperatura.

Na Figura 4.72 são observados que a massa específica das blendas de biodieseis A3 como variável dependente em função das outras duas variáveis independentes. Essa assume valores maiores quando a temperatura for de 50°C e o catalisador for 1%. Os menores valores são observados quando o catalisador for 0,75% e 1,25% e a temperatura 60°C. A equação 4.45 representa o rendimento da massa específicas A3 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 881,033 - 0,855x - 2,02x^2 - 0,63y - 2,52y^2 \quad (4.45)$$

em que:

z= rendimento massa específica A3

x= variável independente temperatura

y= variável independente catalisador

4.8. Gráficos expressam a relação entre massa específica de cada blenda e as viscosidades cinemáticas correspondentes.

Na Figura 4.73 mostra o gráfico da relação entre viscosidade cinemática (mm^2/s) e massa específica (kg/m^3) das blends de Biodiesel A1.

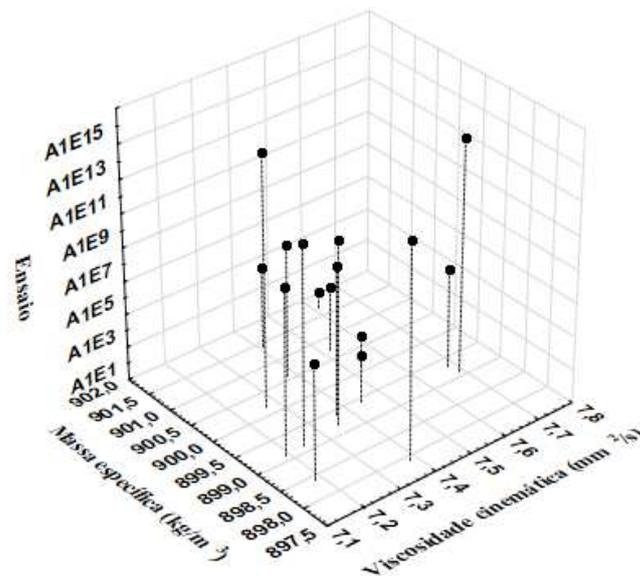


Figura 4.73 - Relação entre viscosidade cinemática e massa específica das blends A1.

Analisando a Figura 4.73 percebe-se que a relação entre a viscosidade cinemática das blends A1 e a massa específica A1, há uma concentração de valores no intervalo de $7,2 \text{ mm}^2/\text{s}$ a $7,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ e de massa específica de $899 \text{ kg}/\text{m}^3$ a $905 \text{ kg}/\text{m}^3$.

Figura 4.74 mostra a relação entre a viscosidade cinemática (mm^2/s) e a massa específica (kg/m^3) das blends B100 de biodiesel A2.

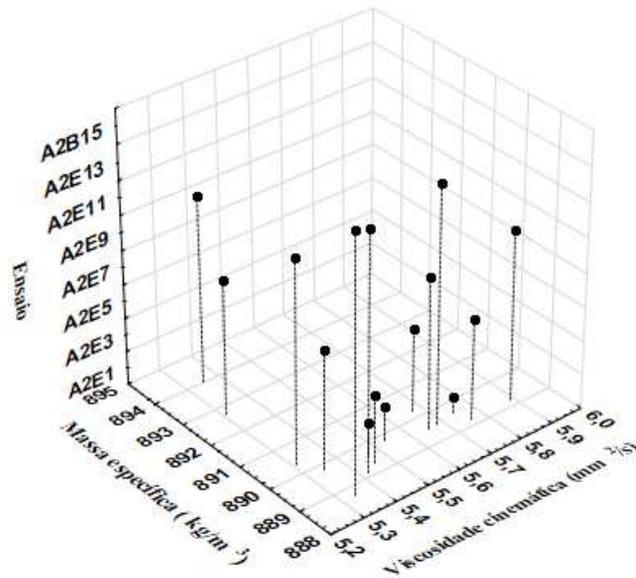


Figura 4.74 - Relação entre viscosidade cinemática e massa específica das blendas A2.

Analisando a Figura 4.74 que mostra a relação entre a viscosidade cinemática das blendas A2 e a massa específica A2, não se observa uma concentração de valores havendo uma variação das relações com uma ligeira concentração entre as leituras 5,4 mm²/s a 5,5 mm²/s e de massa específica de 889 kg/m³ a 890 kg/m³.

A Figura 4.75 Mostra a relação entre a viscosidade cinemática (mm²/s) e a massa específica (kg/m³) da blenda de biodiesel A3.

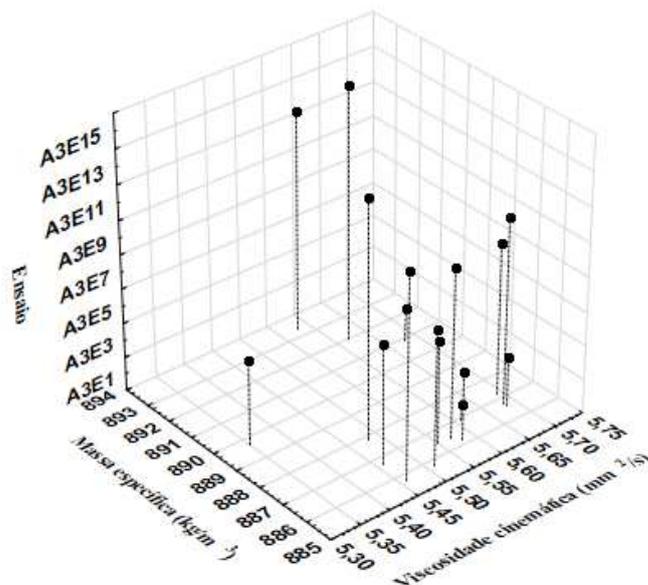


Figura 4.75 Mostra a relação entre a viscosidade cinemática (mm²/s) e a massa específica (kg/m³) das blendas de biodieseis A3.

Analisando a Figura 4.75 que mostra a relação entre a viscosidade cinemática das blendas A3 e a massa específica A3, se observa uma ligeira concentração de valores da massa específica entre os valores 886 kg/m^3 a 889 kg/m^3 e leituras da viscosidade $5,45 \text{ mm}^2/\text{s}$ a $5,7 \text{ mm}^2/\text{s}$.

4.9 Teor de éster.

Na Tabela 4.28 é mostrado o teor de éster da blendas de biodiesel calculado conforme a equação 3.9. Foi determinado com os resultados dos picos das áreas dos ésteres ácido mirístico (C 14:0), ácidos palmítico (C 16:0), ácido pantoico (C16:1), ácido esteárico (C 18:0), ácido oleico (C 18:1), ácido linoleico (C 18:2), ácido araquidônico (C 20:4), ácido ricinoleico (C 18:1 OH), ácido metil-heptadecanoato (C 17:0), ácido linolênico (C 18:3).

Tabela 4.28 Teor de éster das blendas de biodiesel A1.

Blenda de Biodiesel A1	Teor de Éster (%)
A1E1	76,6
A1E2	93,3
A1E3	92,1
A1E4	94,5
A1E5	92,1
A1E6	93,4
A1E7	85,7
A1E8	98,9
A1E9	96,3
A1E10	73,4
A1E11	76,5
A1E12	96,9
A1E13	90,7
A1E14	72,9
A1E15	95,5

A conversão das blendas A1 do teor de éster oscilou de 72,9% na blenda A1E14 a 98,9% na blenda A1E8, cinco blendas tiveram os seus resultados abaixo de 90% de conversão e todos os outros tiveram seus valores acima de 90%, portanto um bom resultado considerando todo o processo, só dois valores atendeu a resolução da ANP nº 45/14, a qual exige um teor de ésteres igual ou superior a 96,5% para a produção de biodiesel mas, os encontrados nessa pesquisa foram valores muito próximo do padrão.

Na Figura 4.76 está apresentado o Gráfico de Pareto, e os dados estatísticos significativos a 95% para produção o teor de éster das blendas de biodiesel A1, utilizando o planejamento 2^{3+3} pontos centrais, com as variáveis independentes razão molar, temperatura e percentual de catalizador (KOH).

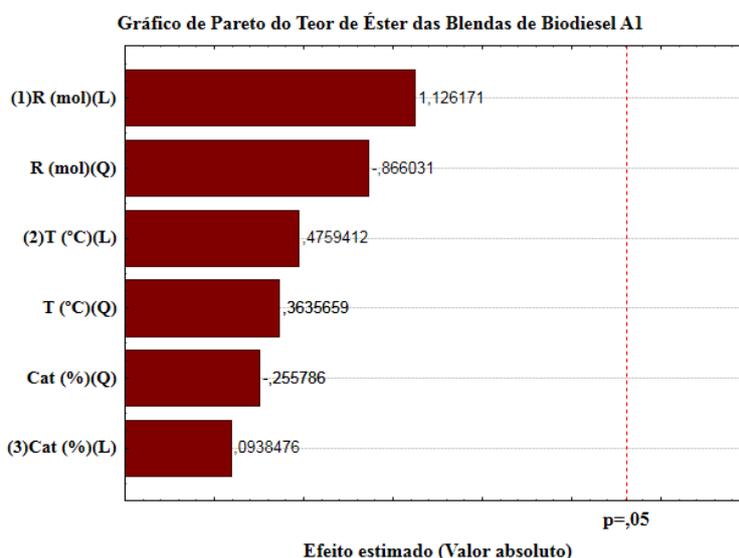


Figura 4.76 - Gráfico de Pareto do teor de éster das blendas de biodiesel A1

São observados no gráfico de Pareto que nenhuma das variáveis independentes foram significativas sendo a razão molar a que mais influenciou e deverá ser mantida no nível mais alto (+1) para que a variável dependente, teor de éster, tenha um maior percentual.

A ANOVA dessa determinação não significativa, encontra-se no apêndice desse trabalho.

Na Figura 4.77 é apresentada a influência da temperatura e a razão molar na formação do teor de éster das blendas de biodiesel A1.

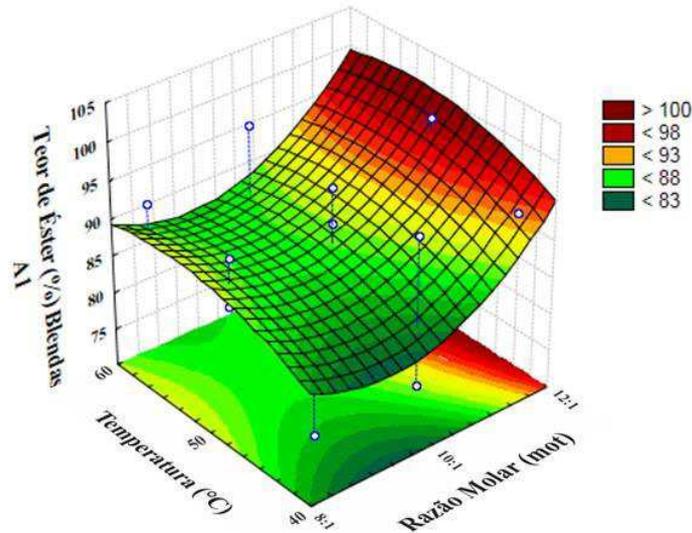


Figura 4.77 Teor de éster das blendas de biodiesel A1 em função da temperatura de catalisador KOH.

São observadas na Figura 4.77 que os valores máximos de teor de éster da blendas de biodiesel A1, foram verificados quando a razão molar foi de 12:1 e a temperatura assumiram o valor de 40°C a 60°C. A equação 4.46 representa o rendimento do teor de éster das blendas A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 86,367 + 4,2x + 4,754x^2 + 1,775y - 1,997y^2 + 1,754 \quad (4.46)$$

em que:

z= rendimento teor de éster das blendas A1

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura

É apresentada na Figura 4.78 a influencia da variável razão molar e o catalisador KOH na formação do teor de éster das blendas de biodieseis A1.

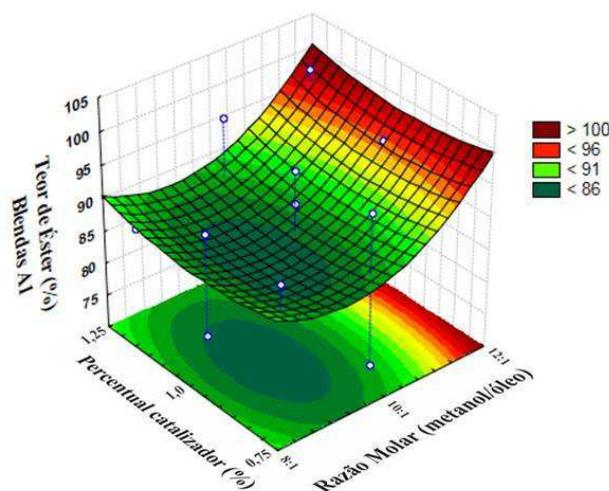


Figura 4.78-Teor de éster das blendas de biodiesel A1 em função da razão molar de catalisador KOH.

Na Figura 4.78 é observado que os valores máximos de teor de éster da blendas de biodiesel A1, são verificado quando a razão molar foi de 12:1 e o catalisador KOH foi de 0,75% a 1,25%. A equação 4.47 representa o rendimento do teor de éster das blendas A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 86,367 + 4,2x + 4,754x^2 + 35y + 1,404y^2 - 0,221 \quad (4.47)$$

em que:

z= rendimento teor de éster das blendas A1

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador

Na Figura 4.79 é apresentada a influência da temperatura (°C) e o catalisador KOH na formação do teor de éster das blendas de biodieseis A1.

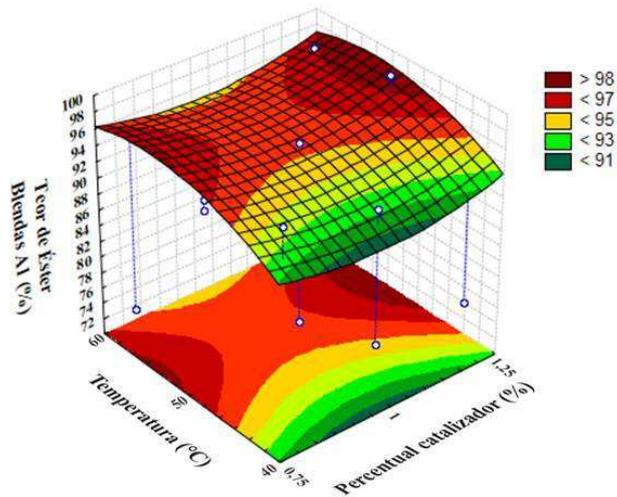


Figura 4.79. Temperatura e razão molar no teor de éster das blendas A1.

Na Figura 4.79 o teor de éster é maximizado quando a temperatura for de 50°C e o catalisador assumir os valores de 0,75% ou 1,25%. A equação 4.48 representa o rendimento do teor de éster das blendas A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 86,367 + 1,775y - 1,996 y^2 + 0,35x + 1,404x^2 + 8,95 \quad (4.48)$$

em que:

z= rendimento teor de éster das blendas A1

x= variável independente catalisador

y= variável independente temperatura.

Na Tabela 4.29 são apresentados os resultados para o teor de éster das blendas de biodiesel A2.

Tabela 4.29 - Teor de Éster das Blendas de Biodiesel A2.

Blenda de Biodiesel A2	Teor de Éster(%)
A2E1	98,9
A2E2	96,0
A2E3	94,2
A2E4	99,1
A2E5	97,5
A2E6	98,5
A2E7	87,7
A2E8	96,3
A2E9	91,3
A2E10	76,7
A2E11	97,9
A2E12	75,1
A2E13	87,3
A2E14	80,5
A2E15	92,7

A Tabela 4.29 mostra a conversão das blendas de biodiesel A2. A variação oscilou de 75,1% na blenda A2E12 a 98,9% na blenda A2E1, com conversão satisfatória de acordo com a resolução da ANP n° 45/14, a qual exige um teor de ésteres igual ou superior a 96,5% para a produção de biodiesel.

Na Figura 4.80 é apresentado o gráfico de Pareto e a influência das três variáveis percentagem de catalisador KOH, temperatura e razão molar sobre o teor de éster das blendas de biodieseis A2.

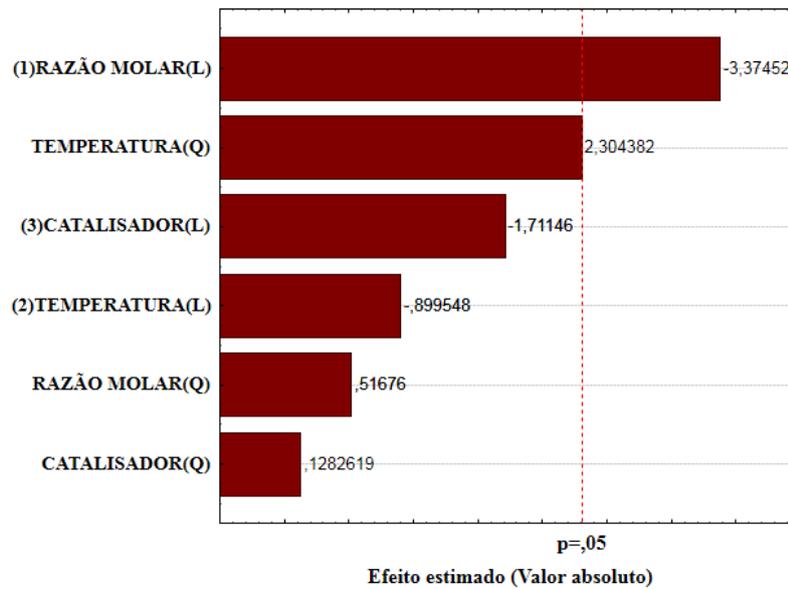


Figura 4.80 Gráfico de Pareto do teor de éster das blendas de biodiesel A2.

O Gráfico de Pareto mostra que a variável independente razão molar metanol:óleo, foi significativa a 95% devendo ser mantida no nível (-1) de 1:8 para que os valores máximos do teor de éster sejam atingidos, sendo a temperatura (quadrática) mesmo não sendo significativa mas, influenciou de forma positiva o teor de éster A2.

Tabela 4.30 - ANOVA do Teor de éster das blendas de biodiesel A2

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	16,8200	1	16,8200	0,414341	0,537786
Razão molar(Q)	368,0010	1	368,0010	9,065274	0,016792
(2)Temperatura(L)	190,1250	1	190,1250	4,683507	0,062386
Temperatura(Q)	0,2010	1	0,2010	0,004952	0,945626
(3)Catalisador KOH(L)	6,1250	1	6,1250	0,150882	0,707827
Catalisador KOH(Q)	12,1856	1	12,1856	0,300179	0,598720
Error	324,7567	8	40,5946		
R ² (%)			65,12		
Total SS	931,0973	14			

São observadas na Tabela 4.30 as componentes da ANOVA das blendas de biodiesel A2 o coeficiente de determinação R^2 foi de 65,12% e o valor de p 0,016.

É apresentada na Figura 4.81 a influência das duas variáveis independentes razão molar e temperatura na formação do teor de éster das blendas de biodiesel A2.

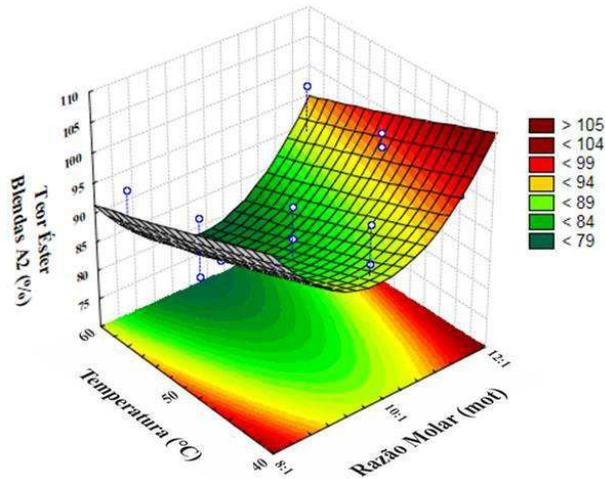


Figura 4.81- Teor de éster das blendas de biodiesel A2 em função da temperatura e da razão molar.

O valor máximo para o teor de éster das blendas A2 foi verificado com a razão molar de 8:1 e 12:1 com a temperatura de 40°C, com essas condições, o teor ficará próximo de 99%. A equação 4.49 representa o rendimento do teor de éster das blendas A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 86,833 + 1,45x + 9,983x^2 - 4,875y + 0,233y^2 - 2,692 \quad (4.49)$$

em que:

z= rendimento teor de éster das blendas A2

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura.

Na Figura 4.82 é mostrada a influência das duas variáveis independentes razão molar e percentual de catalisador na formação do teor de éster das blendas de biodieséis A2.

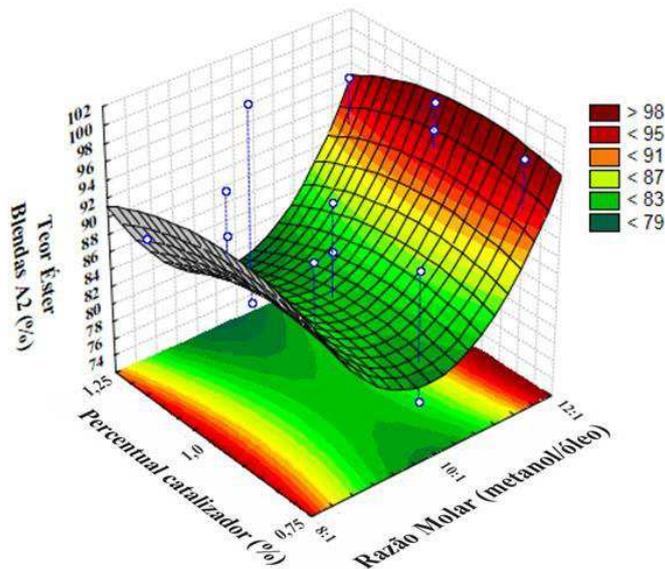


Figura 4.82 - Teor de éster das blendas de biodiesel A2 em função da razão molar de catalisador KOH.

Na Figura 4.82 mostra o teor de éster como variável dependente assume os maiores valores com a Razão molar 1:8 e/ou 1:12 e o catalisador assumindo os valores de 0,75% a 1,25%, nessas condições de produção o teor de éster alcança o percentual de 98%. A equação 4.50 representa o rendimento do teor de éster das blendas A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 86,833 + 1,45x + 9,983x^2 - 0,875y - 1,82y^2 - 4,64 \quad (4.50)$$

em que:

z= rendimento teor de éster das blendas A2

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador.

É apresentada na Figura 4.83 o teor de éster A2 e a influencia das variáveis independentes catalisador KOH e temperatura.

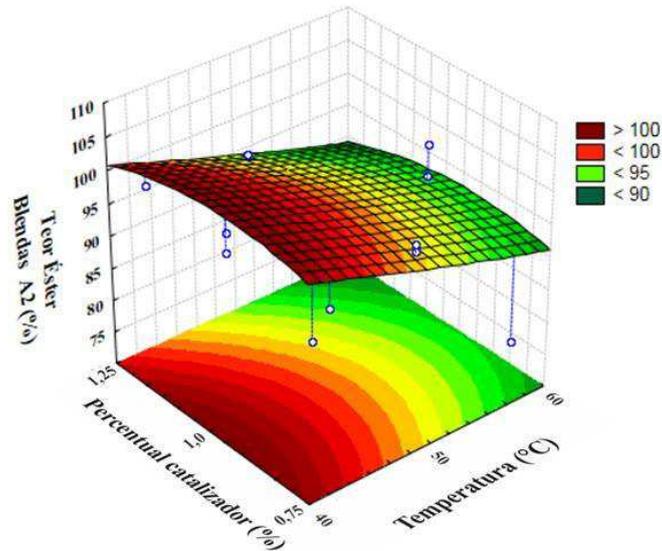


Figura 4.83- Teor de éster das blendas de biodiesel A2 em função da temperatura de catalisador KOH.

É observado na figura 4.83 que o teor de éster da blenda A2 assume valores máximos quando o KOH for de 1% e a temperatura for de 40°C. A equação 4.51 representa o rendimento do teor de éster das blendas A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 86,833 - 4,88x + 0,233x^2 - 0,875y - 1,82y^2 + 11,43 \quad (4.51)$$

em que:

z= rendimento teor de éster das blendas A2

x= variável independente temperatura

y= variável independente catalisador.

Na Tabela 4.31 é mostrado o teor de éster das blendas de biodieseis A3.

Tabela 4.31 - Teor de éster das blendas de biodiesel A3.

Blenda de Biodiesel A3	Teor de Éster (%)
A3E1	77,6
A3E2	95,1
A3E3	85,0
A3E4	96,0
A3E5	75,2
A3E6	93,3
A3E7	92,1
A3E8	90,0
A3E9	89,6
A3E10	97,6
A3E11	99,0
A3E12	95,8
A3E13	76,0
A3E14	74,6
A3E15	77,6

Na Tabela 4.31 estão os resultados do teor de éster das conversões das blendas A3. A conversão oscilou de 74,6% na blenda A3E14 a 99,0% na blenda A3E11, teor de éster com conversão satisfatória conforme a resolução da ANP 45/14 a qual exige um teor de ésteres igual ou superior a 96,5% para a produção satisfatória de biodiesel.

Na Figura 4.84 é apresentada o gráfico de Pareto e a influência das três variáveis percentagem de catalisador KOH, temperatura e razão molar sobre o teor de éster das blendas de biodieseis A3, observa-se que todas as variáveis independentes foram significativas de forma linear.

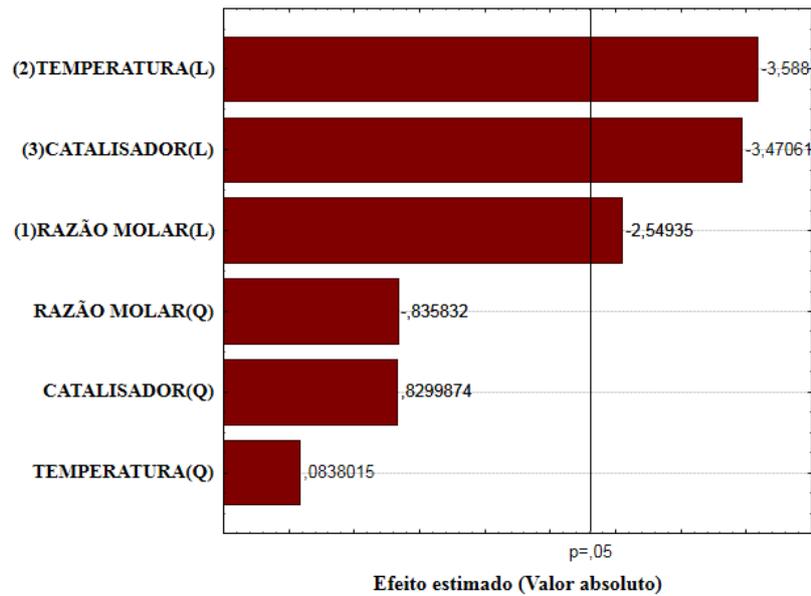


Figura 4.84 - Gráfico de Pareto do teor de éster das blendas de biodiesel A3.

A Tabela 4.32 apresenta a ANOVA do teor de éster das blendas de biodiesel A3, observando-se a significância pelos valores correspondentes de F e P das três variáveis independentes.

Tabela 4.32 ANOVA teor de éster biodiesel A3.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	247,531	1	247,5312	11,38064	0,009735
Razão molar(Q)	18,762	1	18,7616	0,86259	0,380184
(2)Temperatura(L)	21,451	1	21,4513	0,98625	0,349744
Temperatura(Q)	376,963	1	376,9631	17,33147	0,003152
(3)Catalisador KOH(L)	56,180	1	56,1800	2,58296	0,146686
Catalisador KOH(Q)	321,354	1	321,3539	14,77475	0,004921
Error	174,002	8	21,7502		
R ² (%)			84,88		
Total SS	1150,573	14			

Na Figura 4.85 estão representadas a relação da temperatura e razão molar sobre o teor de éster das blendas de biodieseis A3

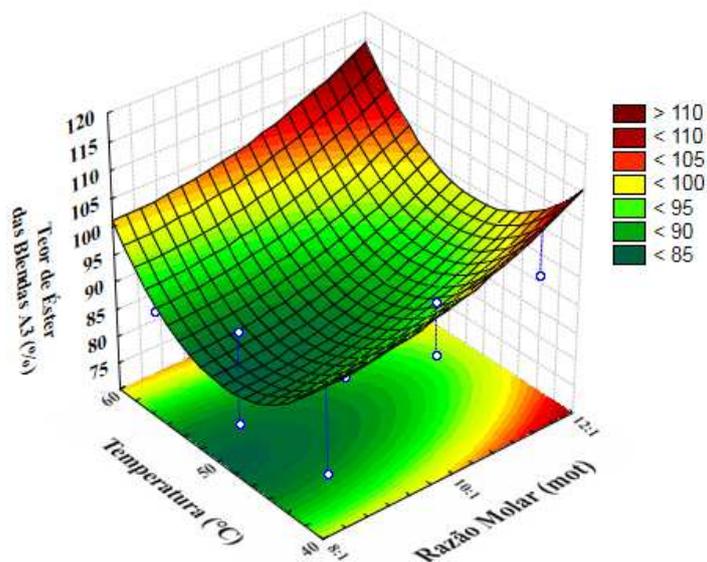


Figura 4.85 - Teor de éster das blendas de biodiesel A3 em função da razão molar e temperatura.

Observando a Figura 4.85 os valores do teor de éster das blendas de biodiesel A3 assumem valores máximo em toda a faixa de temperatura experimental (40°C a 60°C) e a razão molar for de 12:1. A equação 4.52 representa o rendimento do teor de éster das blendas A3 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 76,067 + 5,563x + 2,254x^2 + 1,64y + 10,104y^2 + 11,98 \quad (4.52)$$

em que:

z= rendimento teor de éster das blendas A3

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura.

Na Figura 4.86 estão representadas a relação do catalisador e razão molar sobre o teor de éster das blendas de biodieseis A3.

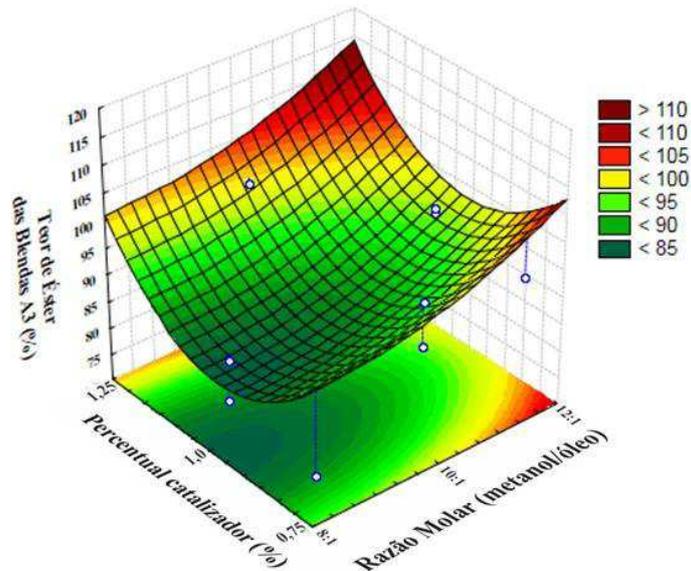


Figura 4.86 - Teor de éster das blendas de biodieseis A3 em função do catalisador e temperatura.

Na Figura 4.86 observam-se que o teor de éster das blendas de biodiesel A3 assume valores máximo quando a razão molar foi de 10:1 ou 12:1 e o catalisador assumiu valores de 0,75% ou 1,25%. A equação 4.53 representa o rendimento do teor de éster das blendas A3 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 76,067 + 5,563x + 2,254x^2 + 2,65y + 9,329y^2 + 11,742 \quad (4.53)$$

em que:

z= rendimento teor de éster das blendas A3

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador.

Na Figura 4.87 é apresentada a relação da temperatura e do catalisador na formação do teor de éster das blendas de biodieseis A3.

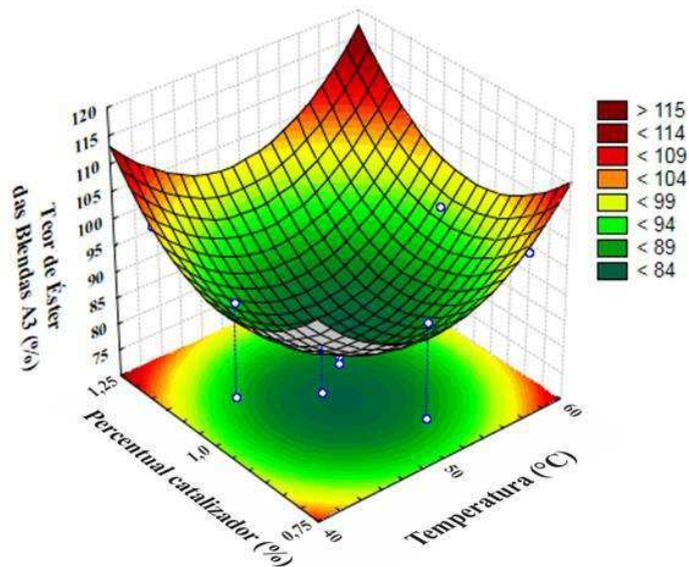


Figura 4.87- Teor de éster das blendas de biodiesel A3 em função da temperatura de catalisador KOH.

Na Figura 4.87 são observados que o teor de éster desse tratamento é maximizado quando as temperaturas forem de 40°C e 60°C e o catalisador o percentual de KOH for de 0,75% e 1,25%. A equação 4.54 representa o rendimento do teor de éster das blendas A3 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 76,067 + 1,638x + 10,104x^2 + 2,65y + 9,329y^2 + 7,82 \quad (4.54)$$

em que:

z= rendimento teor de éster das blendas A3

x= variável independente temperatura

y= variável independente catalisador.

4.10. – Tempo de retenção do ácido graxo.

A Tabela 4.33 expressa os tempos de retenção de cada ácido graxo no cromatógrafo gasoso das blendas de biodiesel A1 na determinação do teor de éster.

Tabela 4.33 - Tempo de retenção de cada ácido graxo no cromatógrafo gasoso das blendas de biodiesel A1.

Blenda	Tempo de retenção (min)							
	C14:0	C16:1	C17:0	C18:0	C18:1	C18:2	C20:0	C18:1OH
A1E1	3,26	5,99	8,19	11,35	12,43	14,78	18,4	42,14
A1E2	3,27	5,97	8,2	11,38	12,44	14,77	18,52	42,02
A1E3	3,22	5,91	8,11	11,22	12,29	14,62	18,32	42,00
A1E4	3,28	5,99	8,21	11,34	12,45	14,77	18,47	42,07
A1E5	3,26	5,97	8,19	11,35	12,43	14,74	18,42	42,01
A1E6	3,3	6,01	8,23	11,42	12,45	14,8	18,54	42,05
A1E7	3,27	5,99	8,22	11,37	12,46	14,77	18,46	42,01
A1E8	3,26	5,96	8,16	11,3	12,37	14,71	18,38	42,07
A1E9	3,27	5,94	8,15	11,29	12,36	14,67	18,42	42,06
A1E10	3,25	5,94	8,14	11,28	12,35	14,64	18,35	41,98
A1E11	3,25	5,94	8,14	11,27	12,33	14,63	18,33	41,95
A1E12	3,25	5,93	8,12	11,20	12,31	14,64	18,30	41,89
A1E13	3,23	5,89	8,07	11,17	12,22	14,52	18,19	41,76
A1E14	3,23	5,89	8,09	11,20	12,23	14,53	18,23	41,78
A1E15	3,24	5,89	8,07	11,17	12,20	14,46	18,13	41,52

Na Tabela 4.33 são observados um maior tempo (minutos medidos) de retenção conforme aumenta o número de carbono da cadeia de cada éster, essa tendência se repete em todas as blendas. O ácido ricinoleico C18:1OH tem o maior tempo de retenção devido à presença da hidroxila (OH) presente no 12º carbono da sua cadeia e que devido à composição da serpentina do cromatógrafo há uma maior retenção da saída desse ácido e, que devido a essa blenda ter em sua composição 50% em massa do óleo de mamona há um tempo maior quando comparado com as outras blendas A2 e A3. Esse maior tempo de retenção é devido à reação entre as ligações fortes de pontes de hidrogênio, entre os OH do ácido ricinoleico e do material da coluna do cromatógrafo que tem em sua composição também o OH, o estabelecimento dessas ligações proporciona um maior tempo de saída do ácido ricinoleico da coluna do cromatógrafo.

Na tabela 4.34 são apresentados os valores dos tempos de retenção de cada ácido graxo no cromatógrafo gasoso na determinação do teor de éster das blendas de biodiesel A2.

Tabela 4.34 - Tempos de retenção de cada ácido graxo no cromatógrafo gasoso das blendas de biodiesel A2.

Blenda	Tempo de retenção (min)							
	C14:0	C16:1	C17:0	C18:0	C18:1	C18:2	C20:0	C18:1OH
A2E1	3,22	5,92	8,07	11,19	12,33	14,70	18,15	41,61
A2E2	3,24	5,95	8,12	11,23	12,37	14,74	18,19	42,58
A2E3	3,22	5,94	8,13	11,28	12,29	14,82	18,29	41,66
A2E4	3,23	5,94	8,13	11,27	12,42	14,81	18,28	41,65
A2E5	3,22	5,91	8,08	11,17	12,32	14,68	18,12	41,55
A2E6	3,25	5,95	8,14	11,24	12,37	14,72	18,22	41,62
A2E7	3,20	5,87	8,05	11,14	12,23	14,56	18,14	41,47
A2E8	3,22	5,90	8,07	11,18	12,27	14,61	18,14	42,50
A2E9	3,25	5,95	8,14	11,28	12,38	14,74	18,26	41,55
A2E10	3,24	5,96	8,15	11,29	12,37	14,61	18,34	41,56
A2E11	3,20	5,83	7,99	11,46	12,54	14,37	17,96	40,73
A2E12	3,24	6,48	8,08	11,16	12,21	14,52	18,13	41,14
A2E13	3,26	5,95	8,16	11,30	12,38	14,75	18,37	41,81
A2E14	3,27	5,99	8,21	11,36	12,46	14,83	18,37	41,87
A2E15	3,25	5,96	8,16	11,31	12,39	14,73	18,44	41,82

Observa-se na Tabela 4.34, que a blenda A2 possui um maior tempo de retenção (segundos medidos) conforme aumenta o número de carbono da cadeia cada éster e, que essa tendência se repete em todas as blendas. O ácido ricinoleico C18:1OH tem o maior tempo de retenção devido a presença da oxidrila (OH) presente no 12º carbono e que devido a composição da serpentina do cromatógrafo há uma maior retenção da saída desse ácido e, que devido a essa blenda ter em sua composição 50% em massa do óleo de mamona há um tempo maior quando comparado com as outras blendas A2 e A3.

É observada pouca variação nos valores dos tempos de retenção de cada ácido graxo, havendo uma similaridade de valores anotados. Os gráficos que mostram os tempos de retenção de cada ácido graxo deste trabalho correspondem as Figuras 7.1 a 7.24 e estão nos anexos deste trabalho.

Na Tabela 4.35 são apresentados os valores dos tempos de retenção de cada ácido graxo no cromatógrafo gasoso na determinação do teor de éster das blendas de biodiesel A3.

Tabela 4.35 - Tempos de retenção de cada ácido graxo no cromatógrafo gasoso das blendas de biodiesel A3.

Blenda	Tempo de retenção (min)							
	C14:0	C16:1	C17:0	C18:0	C18:1	C18:2	C20:0	C18:1OH
A3E1	3,23	5,94	8,14	11,26	12,47	14,71	18,21	41,70
A3E2	3,20	5,94	8,06	11,17	12,37	14,59	18,08	42,61
A3E3	3,21	5,89	8,03	11,16	12,33	14,53	17,94	41,56
A3E4	3,21	5,93	8,09	11,19	12,37	14,59	18,09	41,58
A3E5	3,24	5,98	8,13	11,23	12,40	14,62	18,14	41,52
A3E6	3,16	5,88	7,96	11,05	12,24	14,45	17,90	41,25
A3E7	3,18	5,86	7,88	11,20	12,60	14,80	17,95	41,72
A3E8	2,28	6,27	8,47	11,24	12,73	14,98	18,55	41,40
A3E9	3,23	6,51	8,14	11,46	12,44	14,68	18,24	41,65
A3E10	3,20	5,91	8,07	11,14	12,34	14,57	18,17	41,52
A3E11	3,23	5,94	8,12	10,67	12,34	14,61	18,27	41,51
A3E12	3,23	5,94	8,12	11,132	12,36	14,62	18,24	41,54
A3E13	3,23	5,95	8,11	10,90	12,34	14,59	18,21	41,45
A3E14	3,23	5,94	8,14	11,26	12,47	14,71	18,21	41,70
A3E15	3,20	5,94	8,06	11,17	12,37	14,59	18,08	41,90

Na Tabela 4.35 são apresentados os valores dos tempos de retenção de cada ácido graxo no cromatógrafo gasoso na determinação do teor de éster das blendas de biodiesel. São observados um maior tempo (minutos medidos) de retenção conforme cadeia do éster aumenta, essa tendência se repete em todas as blendas. O ácido ricinoleico C18:1OH tem o maior tempo de retenção devido a presença da oxidrila (OH) presente no 12º carbono e que devido a composição da serpentina do cromatógrafo há uma maior retenção da saída desse ácido, (Martini et al.,2018) trabalhando com óleo de mamona em um cromatógrafo gasoso, o tempo de retenção foi de 58,4 minutos valor bem superior a média dos tempo de retenção dos três tratamentos A1, A2 e A3.

São observadas pouca variação nos valores dos tempos de retenção de cada ácido graxo, havendo uma similaridade de valores anotados. Os gráficos que mostram

os tempos de retenção de cada ácido graxo, estão nos apêndices (figuras 7.1 a 7.8) deste trabalho.

4.11 Teor de água das blendas de biodiesel

Na Tabela 4.36 estão representados os resultados do teor de água (mg/kg) das blendas de biodiesel A1,A2 e A3.

Tabela 4.36 Teor de água das blendas de biodiesel A1, A2, A3

Blenda	Teor de água(mg/kg)	Blenda	Teor de água(mg/kg)	Blenda	Teor de água(mg/kg)
A1E1	2363,70	A2E1	1550,93	A3E1	1525,60
A1E2	2121,40	A2E2	1502,33	A3E2	1347,87
A1E3	1197,60	A2E3	1492,14	A3E3	1130,09
A1E4	2308,70	A2E4	1612,20	A3E4	1146,94
A1E5	2262,90	A2E5	1520,77	A3E5	1519,39
A1E6	1405,90	A2E6	1469,94	A3E6	1222,64
A1E7	1729,10	A2E7	1470,19	A3E7	1149,85
A1E8	1778,70	A2E8	1367,30	A3E8	1199,95
A1E9	1371,80	A2E9	1466,51	A3E9	1023,80
A1E10	1434,10	A2E10	1449,06	A3E10	1036,40
A1E11	1213,00	A2E11	1332,31	A3E11	1093,84
A1E12	1207,60	A2E12	1888,30	A3E12	1114,32
A1E13	602,60	A2E13	1507,02	A3E13	1158,10
A1E14	1618,60	A2E14	1564,05	A3E14	894,48
A1E15	1503,66	A2E15	1635,60	A3E15	1581,64

Os valores de todas as blendas (Tabela 4.36) ficaram acima do limite da norma 45/14 que determina um valor máximo de 200 mg/kg de material. O valor mínimo foi verificado na blenda A1E3 de valor 602,60 mg/kg e o maior valor foi verificado na blenda A1E1 de valor 2363,70 mg/kg. Todos os resultados não atenderam a norma 45/14.

A Figura 4.88 apresenta o Gráfico de Pareto dos efeitos das três variáveis independentes razão molar (mol), temperatura (°C) e catalisador(%) KOH sobre a variável dependente teor de água das blendas de biodieseis A1.

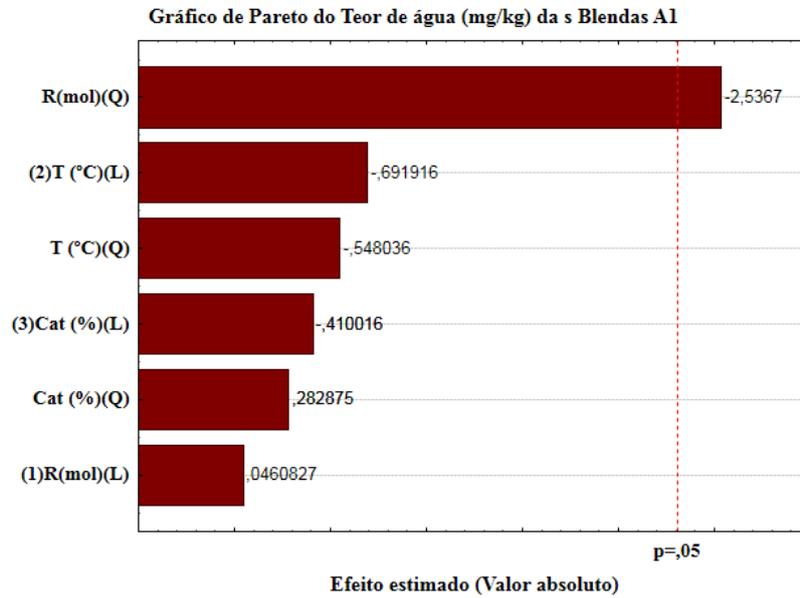


Figura 4.88 - Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre a teor de água das Blendas de Biodieseis A1.

Na Figura 4.88 a variável razão molar metanol/óleo quadrática se mostrou significativo no grau estatístico adotado de 95% de confiança para a análise do teor de água das blendas de biodieseis A1.

Na Tabela 4.37 estão representados os valores da ANOVA do teor de água das blendas A1.

Tabela 4.37 - Análise de variância (ANOVA) teor de água blendas A1

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	471	1	471	0,002124	0,964374
Razão molar(Q)	1427932	1	1427932	6,434830	0,034890
(2)Temperatura(L)	106237	1	106237	0,478748	0,508570
Temperatura(Q)	66648	1	66648	0,300344	0,598621
(3)Catalisador					
KOH(L)	37305	1	37305	0,168113	0,692554
Catalisador					
KOH(Q)	17757	1	17757	0,080018	0,784454
Error	1775254	8	221907		
R ² (%)			48,27		
Total SS	3431818	14			

Na análise dos dados da Tabela 4.37 mostra os dados da ANOVA significativos para o teor de água das blendas de biodiesel A1,A2, A3, diante disso percebe-se que a única variável significativa modelo quadrático foi a razão molar.

A Figura 4.89 é apresenta o gráfico que expressa o efeito da razão molar e da temperatura (°C) sobre o teor de água das blendas de biodiesel A1.

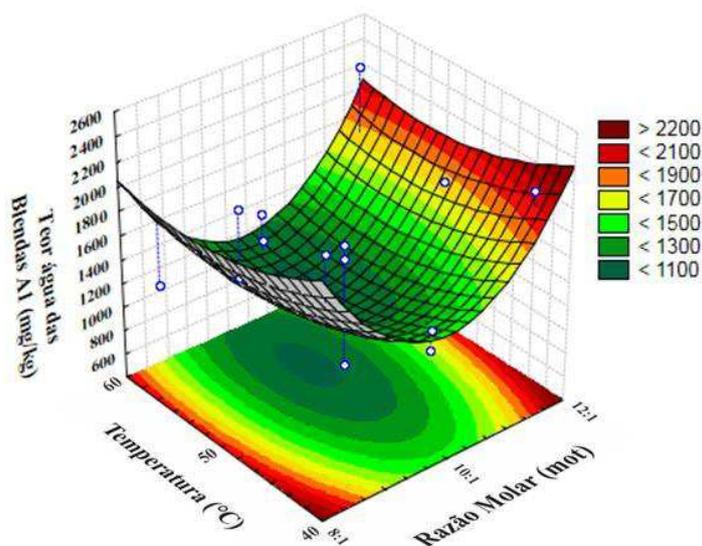


Figura 4.89 Gráfico da relação entre a razão molar e temperatura sobre a teor de água das blendas A1.

Na Figura 4.89 os menores valores do teor de água das blendas de biodieséis A1, que é desejável, é verificado quando é a razão molar for de 10:1 e a temperatura assumir o valor entre 40°C e 60°C. A equação 4.55 representa o rendimento do teor de água das blendas A1 em função das duas variáveis independentes. A equação 4.55 representa o teor de água em função das duas variáveis independentes.

$$z = 1241,62 + 7,675x + 621,878x^2 - 115,238y + 134,353y^2 - 137,635 \quad (4.55)$$

em que:

z= rendimento teor de água das blendas A1

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura.

A Figura 4.90 é apresentado o gráfico que expressa o efeito da razão molar e catalisador KOH sobre o teor de água das blendas de biodiesel A1.

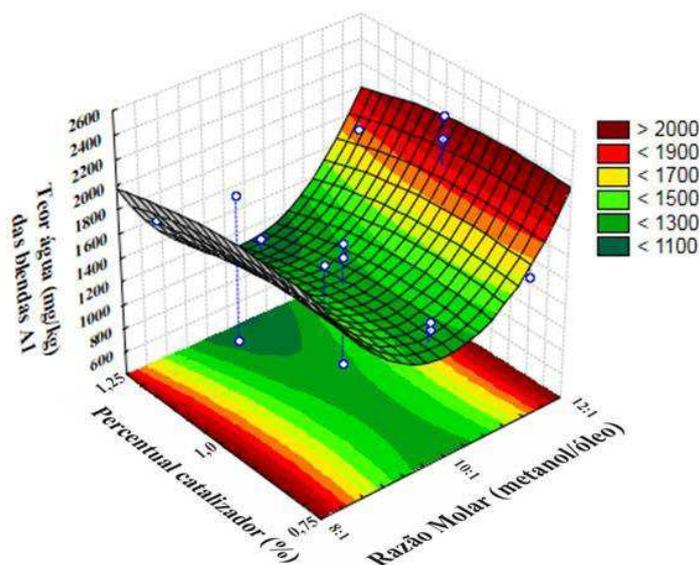


Figura 4.90 - Gráfico da relação entre a razão molar e o catalisador KOH sobre a teor de água das blendas A1.

Na Figura 4.90 os menores valores para o teor de água das blendas de biodiesel é verificado quando a razão molar for 10:1 e o percentual de catalisador variar de 0,75% a 1,25%. A equação 4.56 representa o rendimento do teor de água das blendas A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 1241,62 + 7,675x + 621,878x^2 - 68,29y + 134,353y^2 + 19,115 \quad (4.56)$$

em que:

z= rendimento teor de água das blendas A1

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador KOH.

A Figura 4.91 é apresentado o gráfico que expressa o efeito da temperatura e catalisador KOH (5) sobre o teor de água das blendas de biodiesel A1.

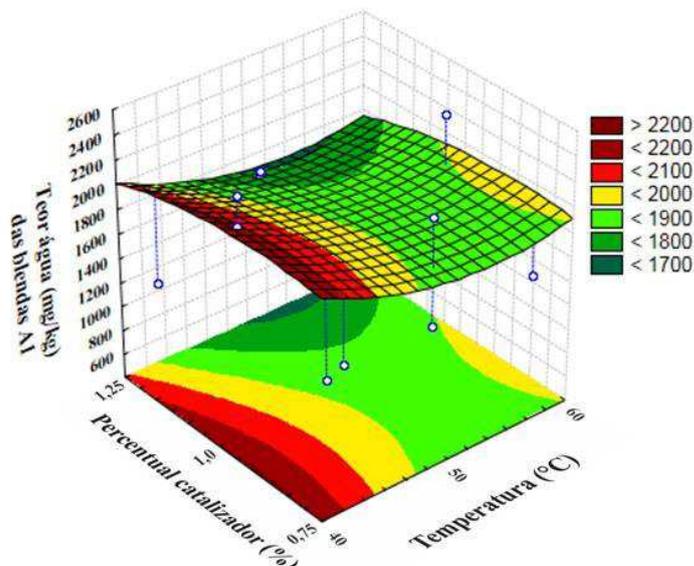


Figura 4.91 - Gráfico da relação entre o catalisador KOH e a temperatura sobre a teor de água das blendas A1.

A Figura 4.91 apresenta a superfície resposta teor de água das blendas de biodiesel A1 em função das variáveis catalisador KOH e a temperatura. Verifica-se que o teor de água assume valores menores quando o catalisador for 1,25% e a temperatura 50°C. A equação 4.57 representa o rendimento do teor de água das blendas A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 1241,62 - 115,24x + 134,358x^2 - 68,23y - 69,346y^2 + 629,55 \quad (4.57)$$

em que:

z= rendimento teor de água das blendas A1

x= variável independente temperatura

y= variável independente catalisador KOH.

Na Figura 4.92 mostra o Gráfico de Pareto para o teor de água das blendas de biodieseis A2, o resultado do efeito significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$) das três variáveis independentes, razão molar (mol), temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e percentual do KOH (%).

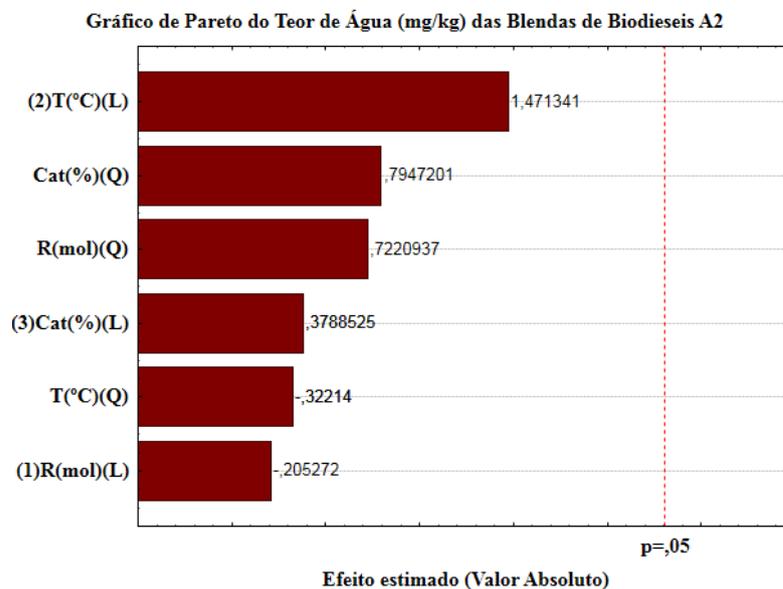


Figura 4.92 - Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre a teor de água das blendas de Biodieseis A2.

O gráfico de Pareto na Figura 4.92 mostra que não foram significativas a influencia das três variáveis independentes temperatura ($^{\circ}\text{C}$), a razão molar metanol : óleo e o catalisador KOH, e os resultados dessa interação estão na Tabela 7.44 no apêndice dessa tese.

A Figura 4.93 é apresentado o gráfico que expressa o efeito do razão molar e da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) sobre o teor de água das blendas de biodiesel A2.

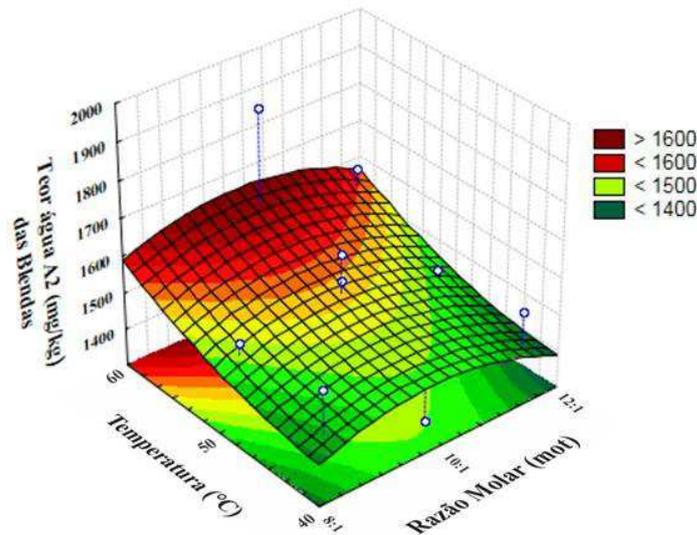


Figura 4.93 - Gráfico da relação entre a razão molar e a temperatura sobre a teor de água das blendas A2.

Na Figura 4.93 é observado que o teor de água das blendas de biodiesel A2, como variável dependente assumiu valores menores quando a temperatura for de 40°C e a razão molar de 1:12 e 1:8, são observados ainda que essa variável dependente tem os seus valores aumentados, o que não é recomendável, com a temperatura de 60°C e os valores de 1:8 e 1:12 da razão molar. A equação 4.58 representa o rendimento do teor de água das blendas A2 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 1568,89 - 10,283x - 53,243x^2 + 73,703y + 23,753y^2 - 39,62 \quad (4.58)$$

em que:

z= rendimento teor de água das blendas A2

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura.

A Figura 4.94 é apresentado o gráfico que expressa o efeito do razão molar (mol) e da catalisador KOH (%) sobre o teor de água das blendas de biodiesel A2.

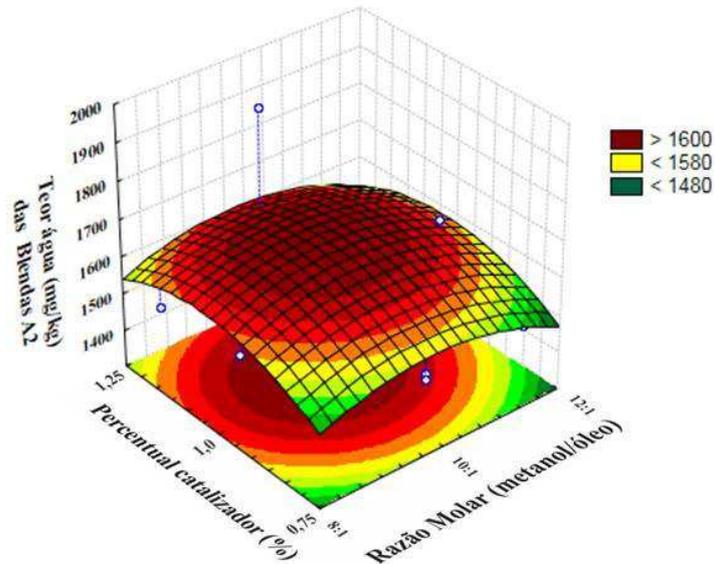


Figura 4.94 Gráfico da relação entre a razão molar e o catalisador KOH sobre a teor de água das blendas A2.

São observados que o teor de água das blendas de biodieseis A2, como variável dependente e as variáveis independentes razão molar e temperatura, assume menores valores com a temperatura de 40°C e o catalisador 0,75% e 1,25%. Assumindo valores maiores com a razão molar 1:12 e 1% de catalisador KOH. A equação 4.59 representa o rendimento do teor de água das blendas A2 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 1568,89 - 10,28x - 53,243x^2 + 18,98y - 58,6y^2 + 97,5 \quad (4.59)$$

em que:

z= rendimento teor de água das blendas A2

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador.

A Figura 4.95 apresenta o gráfico que expressa o efeito do catalisador KOH (%) e da temperatura (°C) sobre o teor de água das blendas de biodiesel A2.

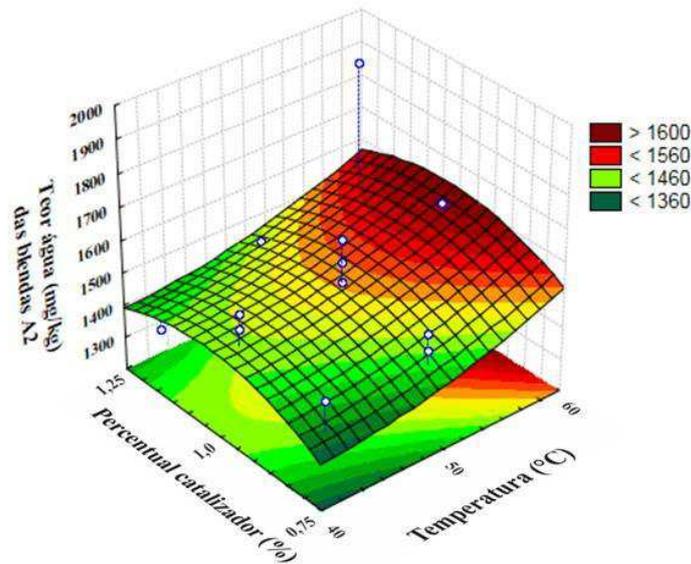


Figura 4.95 - Gráfico da relação entre o catalisador KOH e a temperatura sobre a teor de água das blendas A2.

São observados que o teor de água das blendas de biodiesel A2, como variável dependente e as variáveis independentes temperaturas e catalisador KOH assumem valores menores com a razão molar de 1:8 e 1:12 e a temperatura de 40°C. A equação 4.60 representa o rendimento do teor de água das blendas A2 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 1568,89 + 73,70x + 23,75x^2 + 18,98y - 58,6y^2 \quad \text{Eq. 4.60}$$

em que:

z= rendimento teor de água das blendas A2

x= variável independente temperatura

y= variável independente catalisador.

Na Figura 4.96 encontra-se o Gráfico de Pareto dos efeitos das três variáveis independentes razão molar (mol), temperatura (°C) e catalisador(%) KOH sobre a variável dependente teor de água das blendas de biodiesel A3.

Efeito do Catalisador (KOH) e Razão molar (mol) e Temperatura sobre o Teor de água (mg/kg) das Blendas de Biodieseis A3

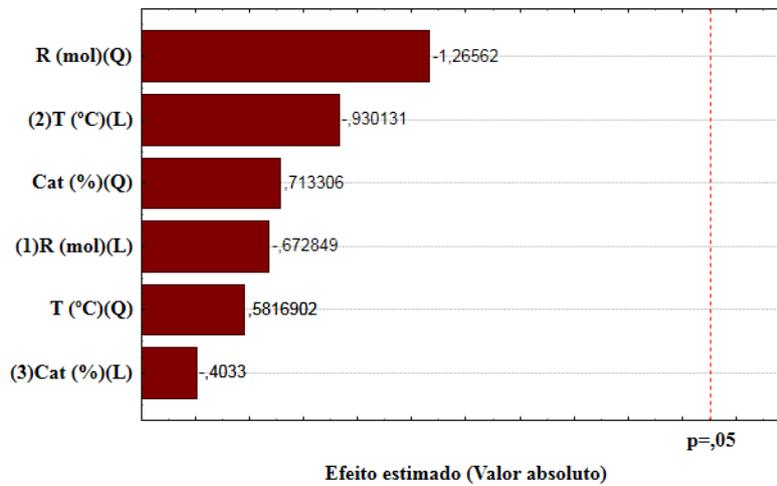


Figura 4.96 - Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre a teor de água das blendas de biodieseis A3.

Na Figura 4.96 o Gráfico de Pareto para o teor de água das blendas de Biodieseis A3, mostra que não houve variável ou interação que apresentasse significância estatística a 95% de confiança.

No apêndice dessa tese, estão os dados da não significância das interações das variáveis independentes (temperatura (°C), a razão molar metanol : óleo e o catalisador KOH) sobre a variável dependente teor de água das blendas A3. (Tabela 7.43) e que ficou demonstrado na Figura 4.122.

A Figura 4.97 é apresentado o gráfico que expressa o efeito do razão molar e da temperatura (°C) sobre o teor de água das blendas dos biodieseis A3.

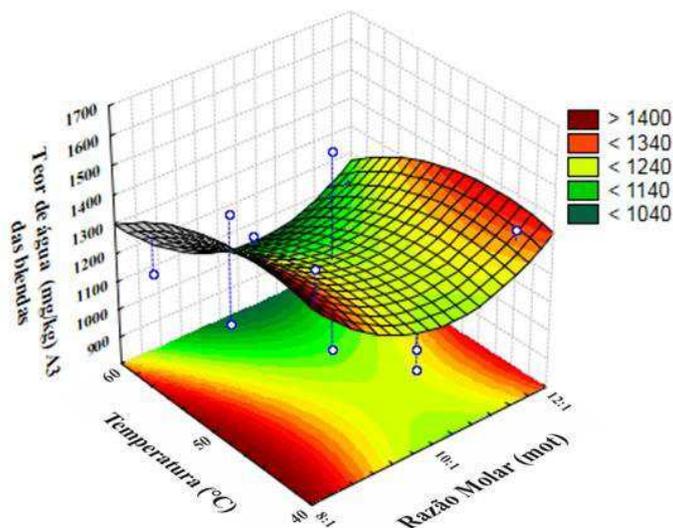


Figura 4.97 - Gráfico da relação entre a razão molar e a temperatura sobre a teor de água das blendas A3.

São observados na Figura 4.97 que o teor de água das blendas de biodiesel A3, assume valores menores quando a razão molar for 1:10 e a temperatura de 60°C, efeito contrário é verificado quando a razão molar for 8:1 e 12:1 em toda a faixa de temperatura experimental, 40°C a 60°C. A equação 4.61 representa o rendimento do teor de água das blendas A3 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 1211,407 - 50,941x + 141,043x^2 - 70,42y - 64,825y^2 \quad (4.61)$$

em que:

z= rendimento teor de água das blendas A3

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura

Na Figura 4.98 é apresentado o gráfico que expressa o efeito do catalisador KOH (%) e da razão molar (metanol:óleo) sobre o teor de água das blendas de biodiesel A3.

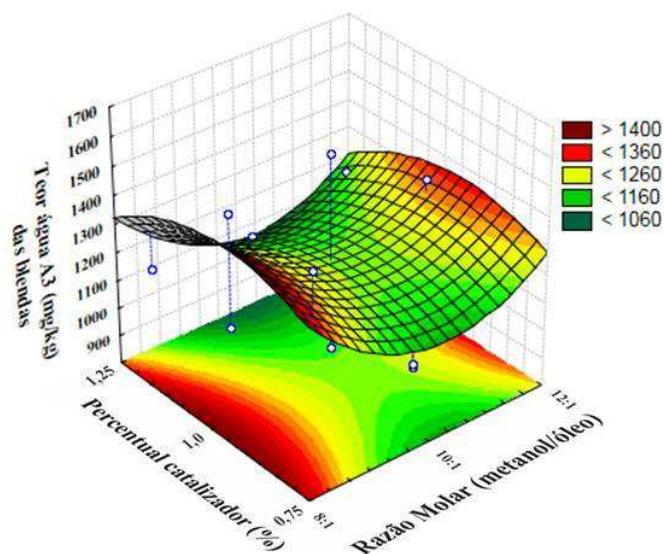


Figura 4.98 - Gráfico da relação entre o catalisador KOH e a temperatura sobre a teor de água das blendas A3.

São observados na Figura 4.98 que o teor de água das blendas de biodiesel A3, como variável dependente e as variáveis independentes razão molar e catalisador KOH, quando a razão molar for de 1% e o percentual de KOH for 0,75% e 1,25%, os valores serão menores, efeito contrário é verificado quando o catalisador for 0,75% e 1,25% e a razão molar 8:1 e 21:1. A equação 4.62 representa o rendimento do teor de água das blendas A3 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 1211,407 - 50,941x + 141,043x^2 - 30,533y - 79,49y^2 \quad (4.62)$$

em que:

z= rendimento teor de água das blendas A3

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador

Na Figura 4.99 é apresentado o gráfico que expressa o efeito do catalisador KOH e da temperatura sobre o teor de água das blendas de biodiesel A3.

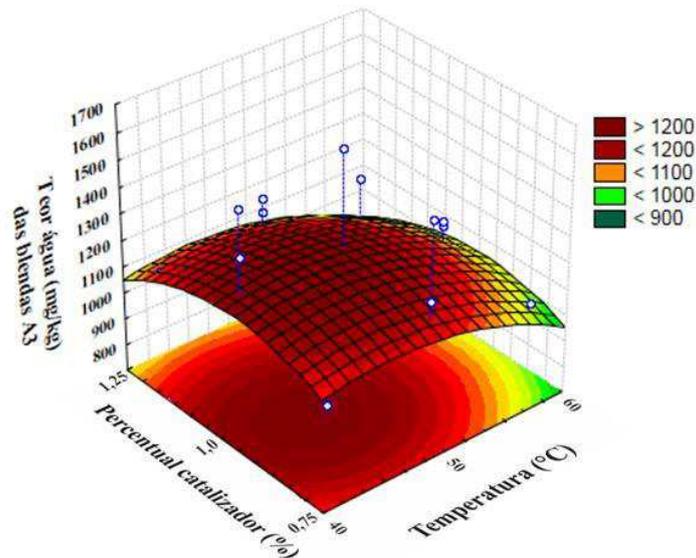


Figura 4.99 - Gráfico da relação entre a razão molar e o catalisador KOH sobre a teor de água das blendas A3.

A Figura 4.99, mostra que o rendimento do teor de água das blendas de biodiesel foi menor quando catalisador assumiu valores de 0,75% e 1,25% com a temperatura 60°C. Efeito contrário é observado quando o catalisador valor de 1% e a temperatura se manter no intervalo de 40° C a 50°C. A equação 4.63 representa o rendimento do teor de água das blendas A3 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 1211,407 - 70,42x - 64,825x^2 - 30,533y - 79,5y^2 \quad (4.63)$$

em que:

z= rendimento teor de água das blendas A3

x= variável independente temperatura

y= variável independente catalisador

4.12 Estabilidade Oxidativa dos Óleos de Mamona, Algodão e Dendê, das Blendas dos Óleos e Blendas de Biodiesel A1, A2, A3.

A Tabela 4.38, apresenta os valores obtidos da estabilidade oxidativa (h) dos óleos de mamona, dendê e algodão e as blendas dos óleos A1, A2 e A3.

Tabela 4.38 Estabilidade oxidativa dos óleos e blendas A1, A2, A3.

Estabilidade Oxidativa(h)	Óleos			Blendas de Óleos		
	Mamona	Algodão	Dendê	A1	A2	A3
	21,87	0,54	23,71	7,98	3,35	5,26

Os valores da estabilidade oxidativa dos óleos de mamona e dendê atendem a RANP 45/14 que é mínimo de 12 h e a do óleo de algodão com o valor de 0,54 h não atende a resolução 45/14. O valor da estabilidade oxidativa do dendê 21,87 h foi muito próxima da encontrada por Guimarães et al., (2018) que foi de 21,4 h .

A Tabela 4.39, apresenta os valores obtidos da estabilidade oxidativa das blendas de biodiesel A1, A2 e A3.

Tabela 4.39 Estabilidade oxidativa das blendas de biodiesel A1, A2, A3.

Blenda	Estabilidade (h)	Blenda	Estabilidade (h)	Blenda	Estabilidade (h)
A1E1	3,21	A2E1	3,55	A3E1	3,63
A1E2	4,27	A2E2	2,13	A3E2	3,52
A1E3	5,46	A2E3	2,32	A3E3	4,78
A1E4	3,21	A2E4	2,10	A3E4	2,71
A1E5	4,87	A2E5	3,02	A3E5	2,86
A1E6	3,86	A2E6	2,18	A3E6	5,28
A1E7	4,46	A2E7	3,24	A3E7	5,19
A1E8	4,34	A2E8	2,04	A3E8	2,47
A1E9	6,03	A2E9	3,75	A3E9	6,66
A1E10	4,37	A2E10	1,91	A3E10	4,01
A1E11	5,21	A2E11	1,81	A3E11	4,83
A1E12	4,97	A2E12	1,06	A3E12	3,89
A1E13	7,72	A2E13	1,67	A3E13	5,98
A1E14	8,63	A2E14	2,23	A3E14	4,84
A1E15	8,15	A2E15	1,15	A3E15	4,94

São observados na Tabela 4.39 que os biodiesel das blendas apresentaram a estabilidade oxidativa menor que os óleos que lhe deram origem, Zheng et al., (2006) dizem que essa constatação é positiva e ocorre devido a significativa diminuição pelo fato da cadeia dos ésteres serem menores do que a dos triglicerídeos.

Os valores da estabilidade oxidativa observados na Tabela 4.42, em sua maioria são menores que o padrão especificado pela RANP 45/14 que é de 12 h. As blendas A1 variaram de 3,21 h (A1E4) a 8,63 h (A1E14) e a repetibilidade no ponto central foram observados os maiores valores. Nas blendas A2 são observados valores também menores que variaram de 0,15 h a 3,55 h, portanto muito baixos devido a composição dessa blenda ser 50% do óleo de algodão muito susceptível a oxidação atmosférica. As blendas A3 apresentaram valores de 0,86 h (A3E5) a 6,66 h (A3E9) e, no ponto central os valores variaram de 4,84 h a 5,98 h .

A estabilidade oxidativa do óleo de algodão apresenta-se com os menores valores, diferente dos outros dois óleos que influenciaram na estabilidade das blendas de óleos com reflexos na diminuição nas blendas de biodiesel, isso devido a ter em sua constituição uma cadeia poli-insaturada maior que os outros óleos constituintes, o que predispõe a maior degradação pela reação com o oxigênio atmosférico.

Na Figura 4.100 encontra-se o Gráfico de Pareto para a estabilidade oxidativa das blendas de biodieseis A1.

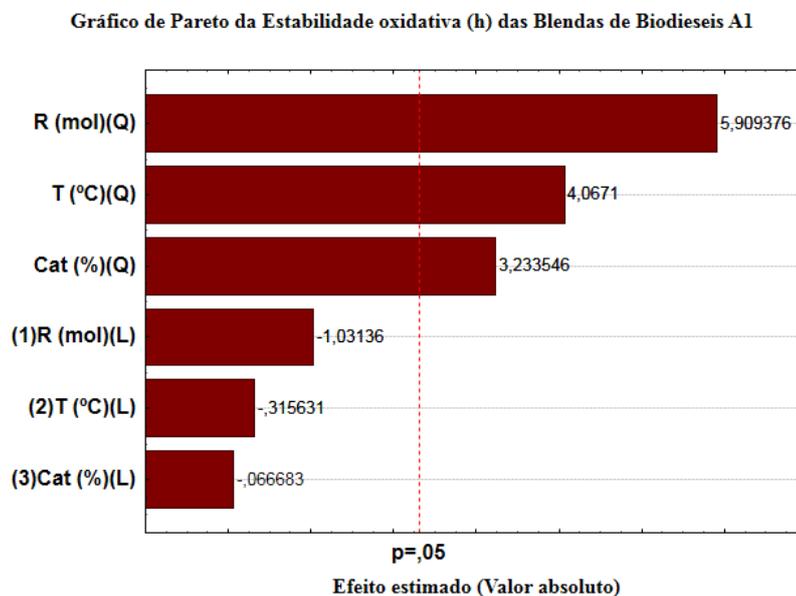


Figura 4.100 - Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre a estabilidade oxidativa das blendas de biodieseis A1.

Os dados da Figura 4.100 mostra que foram significativas a influencia das três variáveis independentes temperatura (°C), a razão molar metanol : óleo e o catalisador KOH, e os resultados dessa interação no grau estatístico adotado de 95% de confiança

para a estabilidade oxidativa das blendas de biodieseis A1. Das três variáveis a que mais contribuiu para essa interação foi a razão molar metanol : óleo, seguido da temperatura e do percentual de catalisador . São observados que todos são influenciados de forma quadrática.

Na Tabela 4.40. Análise de variância (ANOVA) na determinação da estabilidade oxidativa das blendas de biodieseis A1.

Tabela 4.40 - Análise de variância (ANOVA) da estabilidade oxidativa A1.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	0,67280	1	0,67280	1,06370	0,332543
Razão molar(Q)	22,08776	1	22,08776	34,92072	0,000358
(2)Temperatura(L)	0,06301	1	0,06301	0,09962	0,760360
Temperatura(Q)	10,46256	1	10,46256	16,54130	0,003598
(3)Catalisador					
KOH(L)	0,00281	1	0,00281	0,00445	0,948471
Catalisador					
KOH(Q)	6,61343	1	6,61343	10,45582	0,011993
Error	5,06009	8	0,63251		
R² (%)			78,00		
Total SS	40,25449	14			

Na análise dos dados da Tabela 4.40 que mostra os dados da ANOVA significativos para a estabilidade oxidativa das blendas de biodiesel A1, todas as variáveis apresentaram o modelo quadrático.

A Figura 4.101 apresenta a interação da temperatura (°C) e a razão molar (mol) na estabilidade oxidativa das blendas de biodiesel A1.

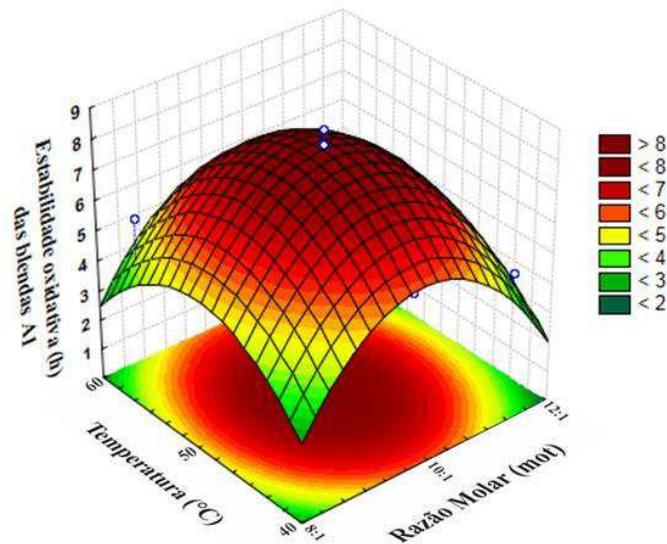


Figura 4.101 Gráfico da relação entre a temperatura e razão molar das blendas A1 da estabilidade oxidativa .

É observado na figura 4.101 que o aumento da estabilidade oxidativa das blendas é proporcionada quando a razão molar for 10:1 e a temperatura for de 50°C. A equação 4.64 representa o rendimento da estabilidade oxidativas das blendas A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 8,167 - 0,29x - 2,45x^2 - 0,089y - 1,68y^2 \quad (4.64)$$

em que:

z= rendimento estabilidade oxidativa das blendas A1

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura

Na Figura 4.102 é apresentado o gráfico que expressa o efeito do catalisador KOH (%) e da razão molar (mol) sobre a estabilidade oxidativa das blendas de biodiesel A1.

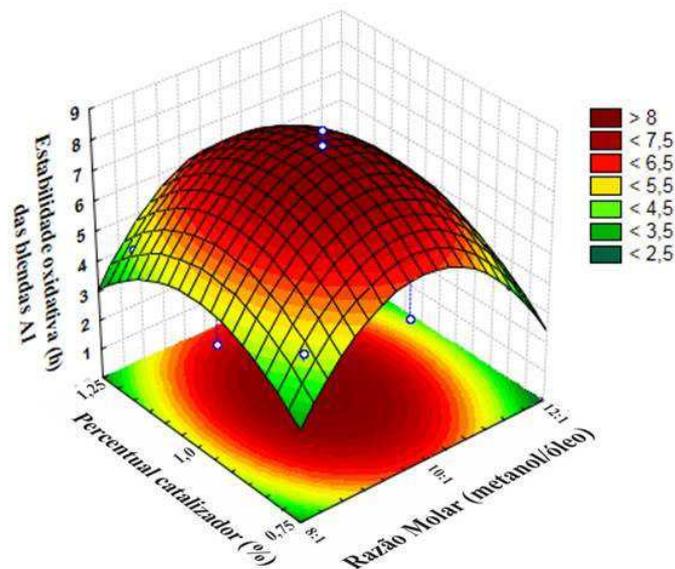


Figura 4.102 Gráfico da relação entre o catalisador e razão molar das blendas A1 da estabilidade oxidativa .

Observando a Figura 4.102 que os maiores valores da estabilidade oxidativa dessas blendas são observadas quando o catalisador for de 1% e a razão molar for de 10:1. A equação 4.65 representa o rendimento da estabilidade oxidativa das blendas A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 8,167 - 0,29x - 2,45x^2 - 0,02y - 1,34y^2 \quad (4.65)$$

em que:

z= rendimento estabilidade oxidativa das blendas A1

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador KOH

A Figura 4.103 é apresentado o gráfico que expressa o efeito do catalisador KOH (%) e temperatura sobre a estabilidade oxidativa das blendas de biodiesel A1

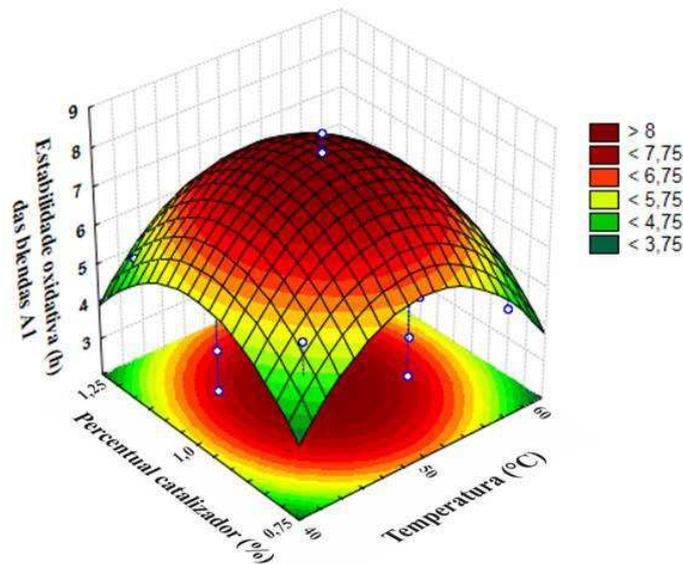


Figura 4.103 - Relação entre a temperatura e catalisador KOH da estabilidade oxidativa das blendas A1.

Na Figura 4.103 são observados que os maiores valores da estabilidade oxidativa das blendas de biodiesel A1 é verificado quando o percentual do catalisador KOH foi de 1% e a temperatura assumir o valor de 50C. A equação 4.66 representa o rendimento da estabilidade oxidativa das blendas A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 8,167 - 0,09x - 1,683x^2 - 0,02y - 1,34y^2 \quad (4.66)$$

em que:

z= rendimento estabilidade oxidativa das blendas A1

x= variável independente temperatura

y= variável independente catalisador KOH

Na Figuras 4.104 encontra-se o Gráfico de Pareto para a estabilidade oxidativa das blendas de biodieseis A2, o resultado do efeito significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$) das três variáveis independentes, razão molar (mol), temperatura (°C) e percentual do KOH (%). A temperatura de forma linear e a razão molar também de forma linear foram as duas variáveis significativas que apresentaram o maior efeito sobre a estabilidade oxidativa A1.

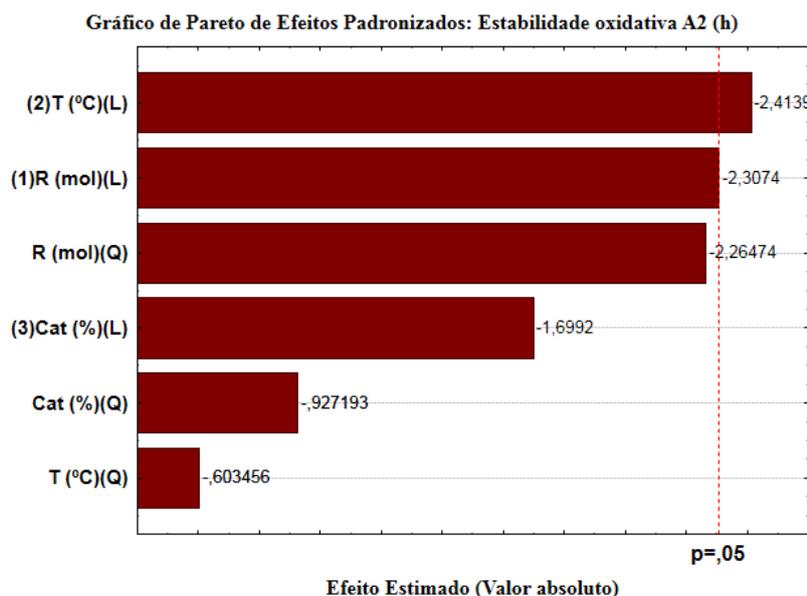


Figura 4.104 Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre a Estabilidade oxidativa das Blendas de Biodieseis A2.

Na Tabela 4.41 é apresentada a análise de variância dos dados da estabilidade oxidativa das blendas de biodieseis A2.

Tabela 4.41 - Análise de variância (ANOVA) da estabilidade oxidativa A2.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	1,692800	1	1,692800	5,324073	0,049892
Razão molar(Q)	1,630785	1	1,630785	5,129028	0,053327
(2)Temperatura(L)	1,852812	1	1,852812	5,827332	0,042245
Temperatura(Q)	0,115785	1	0,115785	0,364159	0,562920
(3)Catalisador					
KOH(L)	0,918013	1	0,918013	2,887267	0,127708
Catalisador					
KOH(Q)	0,273339	1	0,273339	0,859686	0,380948
Error	2,543617	8	0,317952		
R ² (%)			71,31		
Total SS	8,864693	14			

Na análise dos dados da Tabela 4.41 e Figura 4.103, mostra os dados da ANOVA significativos para a estabilidade oxidativa das blendas de biodiesel A1, todas

as variáveis apresentaram o modelo quadrático, o emprego do modelo linear resultou na Equação 4.67.

Na Figura 4.105 é apresentado o gráfico que expressa a temperatura (°C) e da razão molar (mol) sobre a estabilidade oxidativa das blendas de biodiesel A2.

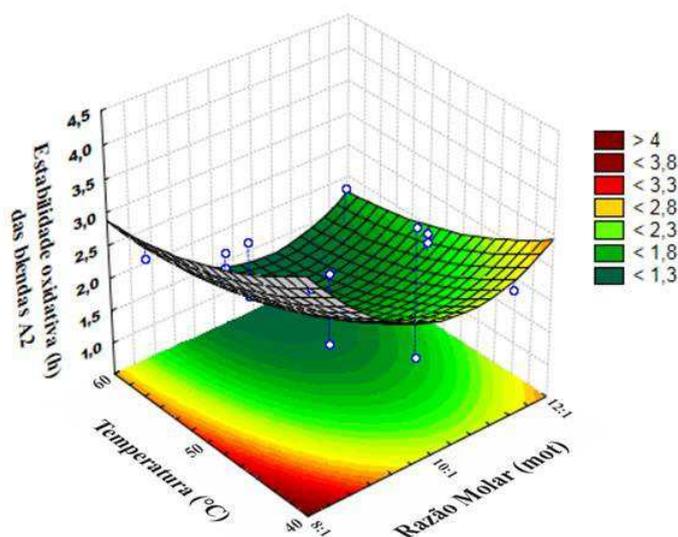


Figura 4.105 Gráfico da relação entre a temperatura e razão molar das blendas A2 da estabilidade oxidativa.

Observando os dados da Figura 4.105 a estabilidade oxidativa das blendas dos biodiesel A2 são maximizados (maior que 4 h) quando a temperatura foi 40°C e a razão molar fo de 8:1. A equação 4.67 representa o rendimento da estabilidade oxidativa das blendas A2 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 1,683 - 0,46x + 0,67x^2 - 0,481y + 0,18y^2 \quad (4.67)$$

em que:

z= rendimento estabilidade oxidativa das blendas A2

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura.

A Figura 4.106 é apresentado o gráfico que expressa o efeito do catalisador KOH (%) e razão molar sobre a estabilidade oxidativa das blendas de biodieseis A2.

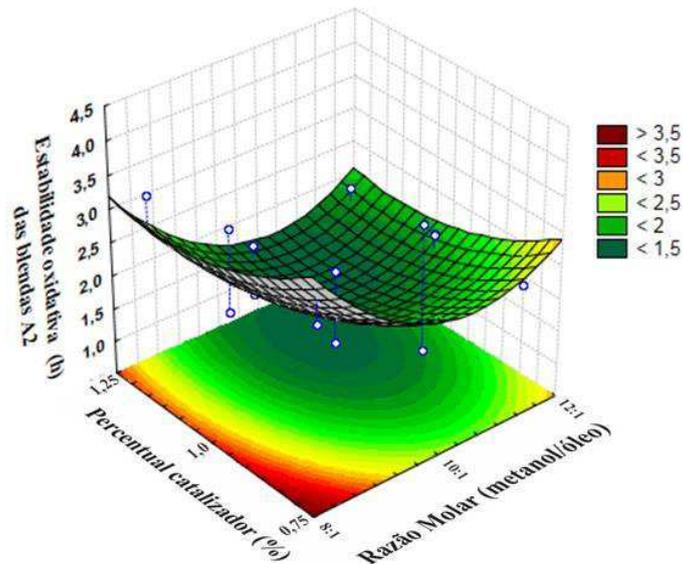


Figura 4.106 Gráfico da relação entre o catalisador KOH e razão molar sobre a estabilidade oxidativa das blendas A2.

Observando a Figura 4.106 verificou-se que os valores da estabilidade oxidativa das blendas A2 foram maximizados (maior que 3,5 h) quando a razão molar foi 8:1 e o percentual do catalisador foi 0,75%. A equação 4.68 representa o rendimento da estabilidade oxidativa das blendas A2 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 1,683 - 0,46x + 0,656x^2 - 0,04y + 0,272y^2 \quad (4.68)$$

em que:

z= rendimento estabilidade oxidativa das blendas A2

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador.

Na Figura 4.107 é apresentado o gráfico que expressa o efeito do catalisador KOH (%) e Temperatura sobre a estabilidade oxidativa das blendas de biodiesel A2.

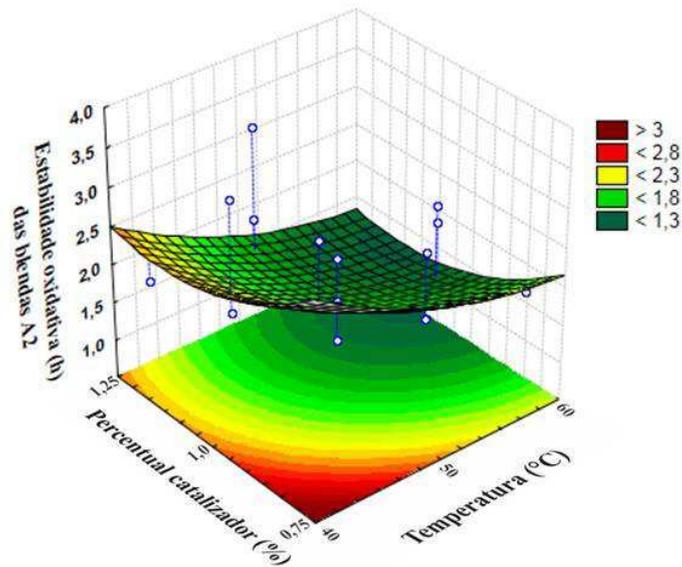


Figura 4.107-Gráfico da relação entre o catalisador KOH e temperatura sobre a estabilidade oxidativa das blendas A2.

Observa-se na Figura 4.107, que a estabilidade oxidativa assumiu o maior valor com ao temperatura de 40°C e o catalisador for de 0,75%. A equação 4.69 representa o rendimento da estabilidade oxidativa das blendas A2 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 1,683 - 0,48x + 0,18x^2 - 0,34y + 0,271y^2 \quad (4.69)$$

em que:

z= rendimento estabilidade oxidativa das blendas A2

x= variável independente temperatura

y= variável independente catalisador.

A Figura 4.108 apresenta o Gráfico de Pareto que expressa a estabilidade oxidativa das blendas A3de biodiesel.

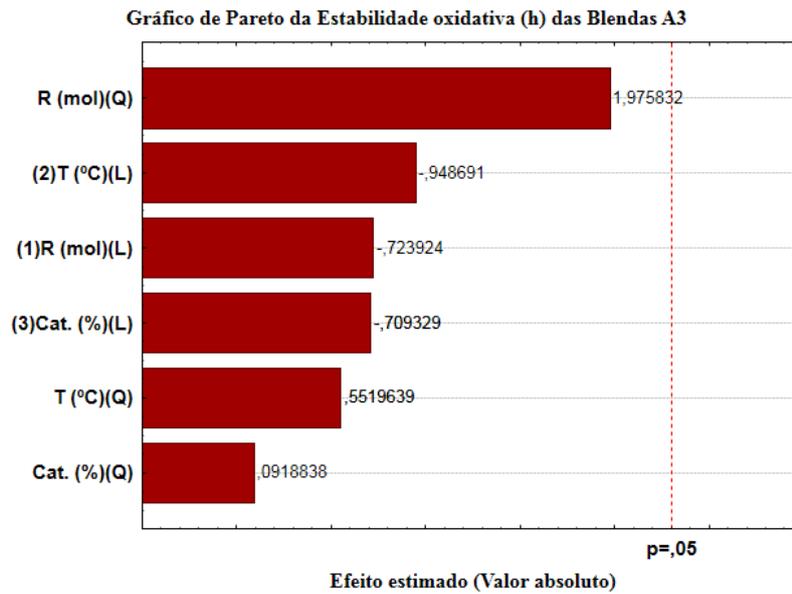


Figura 4.108 - Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre a Estabilidade oxidativa das blendas de biodiesel A3.

O Gráfico da Figura 4.108 mostra que não foi significativa a influencia das três variáveis independentes temperatura (°C), a razão molar metanol : óleo e o catalisador KOH, e os resultados dessa interação estão na Tabela 7.43 no apêndice dessa tese.

A Figura 4.109 apresenta o gráfico que expressa o efeito da temperatura (°C) e a razão molar sobre a estabilidade oxidativa das blendas de biodiesel A3

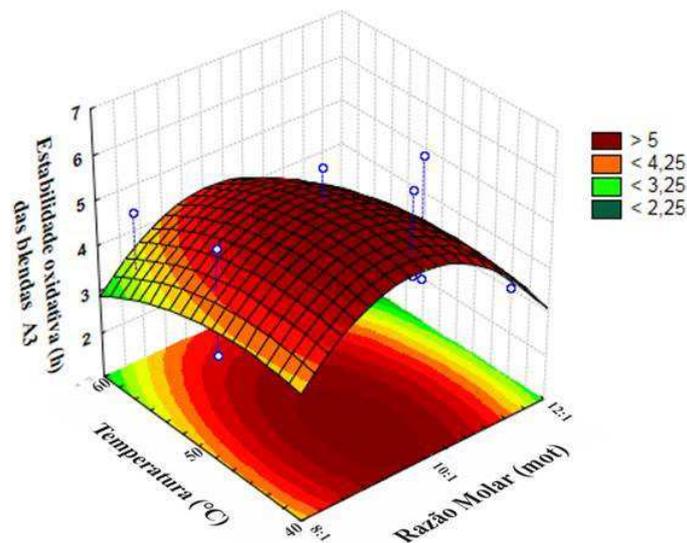


Figura 4.109 - Gráfico da relação entre a razão molar e temperatura sobre a estabilidade oxidativa das blendas A3.

A Figura 4.109 mostra que a estabilidade das blendas de biodieseis serão maiores quando a temperatura for de 40°C e a razão molar for 10:1. A equação 4.70 representa o rendimento da estabilidade oxidativa das blendas A3 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 5,253 - 0,31x - 1,24x^2 - 0,41y - 0,48y^2 \quad (4.70)$$

em que:

z= rendimento estabilidade oxidativa das blendas A3

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura.

A Figura 4.110 é apresentado o gráfico que expressa o efeito do catalisador KOH (%) e a razão molar sobre a estabilidade oxidativa das Blendas de biodiesel A3.

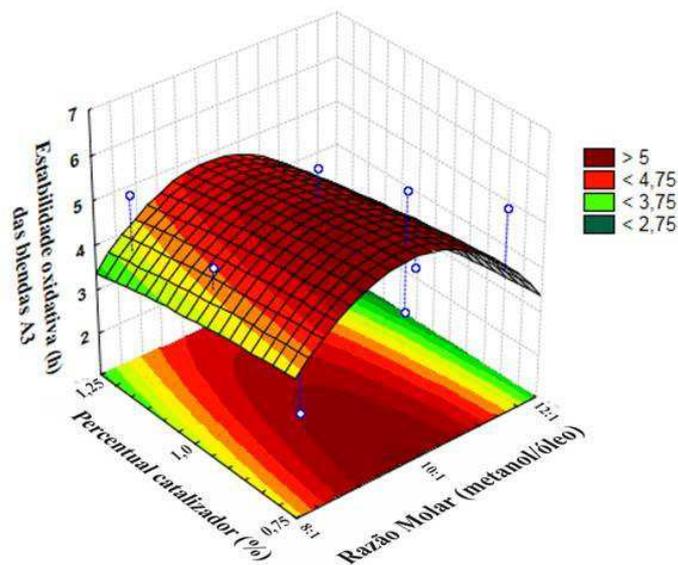


Figura 4.110- Gráfico da relação entre o catalisador KOH e razão molar sobre a estabilidade oxidativa das blendas A3.

A Figura 4.110 mostra que o valor da estabilidade oxidativa das blendas de biodiesel foram maiores quando a razão molar foi 10:1 e o percentual de catalisador foi 0,75%. A equação 4.71 representa o rendimento da estabilidade oxidativa das blendas A3 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 5,253 - 0,31x - 1,25x^2 - 0,304y - 0,06y^2 \quad (4.71)$$

em que:

z= rendimento estabilidade oxidativa das blendas A3
 x= variável independente razão molar
 y= variável independente catalisador.

A Figura 4.111 é apresentado o gráfico que expressa o efeito do catalisador KOH (%) e da temperatura (°C) sobre a estabilidade oxidativa das blendas de biodiesel A3.

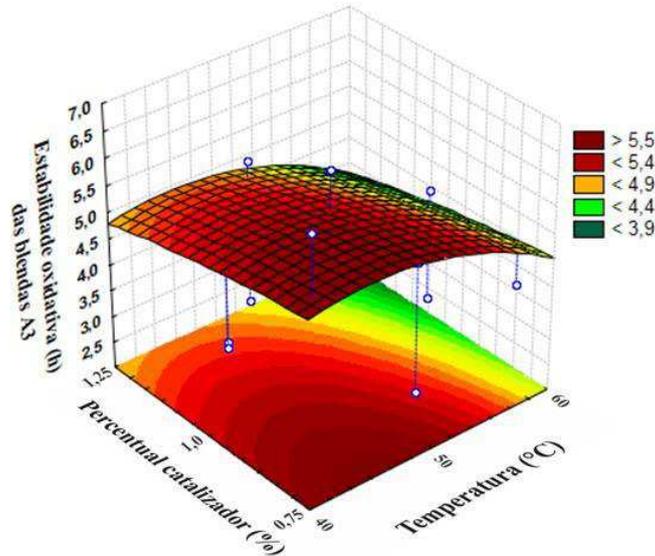


Figura 4.111 - Gráfico da relação entre o catalisador KOH e temperatura sobre a estabilidade oxidativa das blendas A3.

Observando a Figura 4.111 percebe-se o valor da estabilidade oxidativa foi maior quando o catalisador KOH foi de 0,75% e a temperatura estiva no intervalo de 40°C a 50°C, nessas condições a estabilidade assume valor acima de 5,5 h. A equação 4.70 representa o rendimento da estabilidade oxidativa das blendas A3 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 5,253 - 0,406 - 0,348x^2 - 0,304y - 0,058y^2 \quad (4.72)$$

em que:

z= rendimento estabilidade oxidativa das blendas A3
 x= variável independente temperatura
 y= variável independente catalisador.

4.13 Teor de enxofre

Na Tabela 4.42, encontram-se os resultados obtidos para a análise Teor de Enxofre (mg/kg) do Tratamento A1 Método ASTM D 5453. O valor máximo deverá ser de 10 (mg/kg) de acordo com a RANP 45/14.

Tabela 4.42 -Teor de enxofre das blendas A1.

Ensaio	Teor de enxofre (mg/kg)
A1E1	0,6
A1E2	2,8
A1E3	1,3
A1E4	2,3
A1E5	1,7
A1E6	0,9
A1E7	1,7
A1E8	1,1
A1E9	1,1
A1E10	0,9
A1E11	2,4
A1E12	2,7
A1E13	1,5
A1E14	1,7
A1E15	0,8

Na Tabela 4.42 os resultados para o teor de enxofre das blendas de biodiesel A1, são observados que todos os valores atendem a resolução RANP 45/14, cujos os resultados deverão ser menores que 10 mg/kg . São observados ainda que o menor valor foi verificado na blendas A1E1 de 0,6 mg/kg e o maior valor foi verificado na blenda A1E2 de 2,8 mg/kg.

A Figura. 4.112 está representa gráfico dos valores do teor de enxofre das blendas de biodieseis A1.

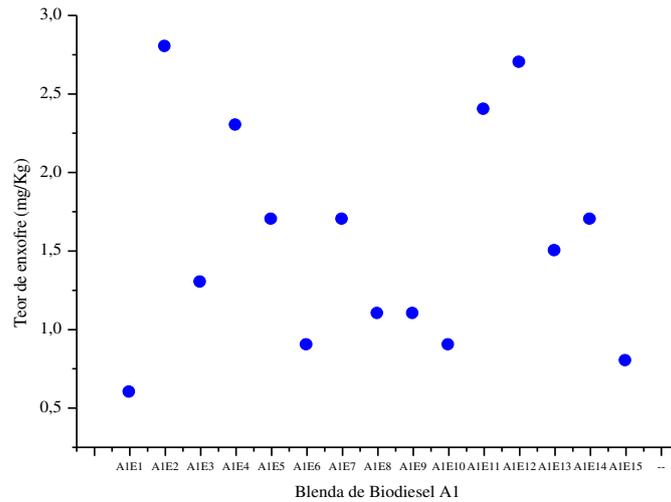


Figura 4.112 Teor de enxofre total (mg/kg) dos biodiesel A1.

Fonte: Do autor (2018)

São observadas na Figura 4.112 que houve uma dispersão dos valores massa específica A1 e os valores variaram de 0,6 mg/kg (A1E1) até o valor de 2,7 (A1E2).

Na Figura 4.113 encontra-se o Gráfico de Pareto para o teor de enxofre (mg/kg) das blendas de biodieseis A1, o resultado do efeito significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$) das três variáveis independentes, razão molar (mol), temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e percentual do KOH (%).

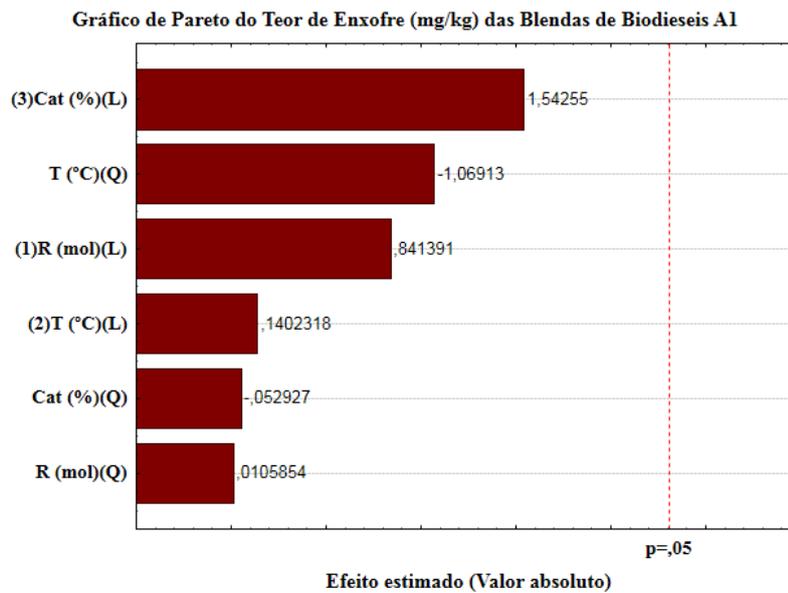


Figura 4.113 Gráfico de Pareto do teor de enxofre das blendas A1.

O Gráfico de Pareto, Figura 4.113, mostra que não houve influência positivamente e significativas das variáveis independentes sobre o teor de enxofre do tratamento A1. Os dados da ANOVA dessa análise encontra-se na Figura 7.37 no apêndice dessa tese.

Na Figura 4.114 é apresentada a relação da temperatura e razão molar sobre o teor de enxofre das blendas de biodieseis A1.

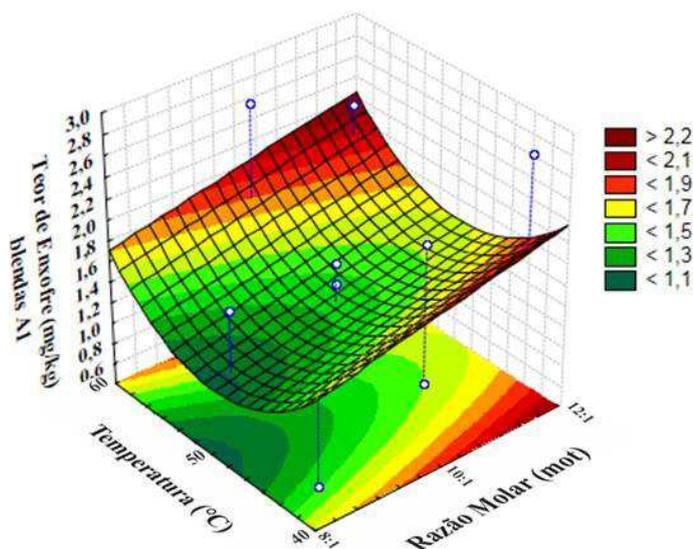


Figura 4.114 Teor de enxofre das blendas A1 em função da razão molar e temperatura.

Na Figura 4.114 são observados que o teor de enxofre das blendas de biodiesel A3 como variável dependente em função das outras duas variáveis independentes. Esse por sua vez assume valores maiores quando a temperatura foi de 50°C e razão molar assume valores acima de 1:10, adotando o valor maior quando for 1:12. Os menores valores, que são os ideais nessa análise, são observados quando o razão molar for 1:8 com a temperatura de 50 °C. A equação 4.72 representa o rendimento do teor de enxofre das blendas A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 1,333 + 0,225x - 0,042x^2 + 0,375y + 0,421y^2 \quad (4.72)$$

em que:

z= rendimento teor de enxofre das blendas A1

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura.

Na Figura 4.115 são apresentadas a relação do catalisador KOH e razão molar sobre o teor de enxofre das blendas de biodieséis A1.

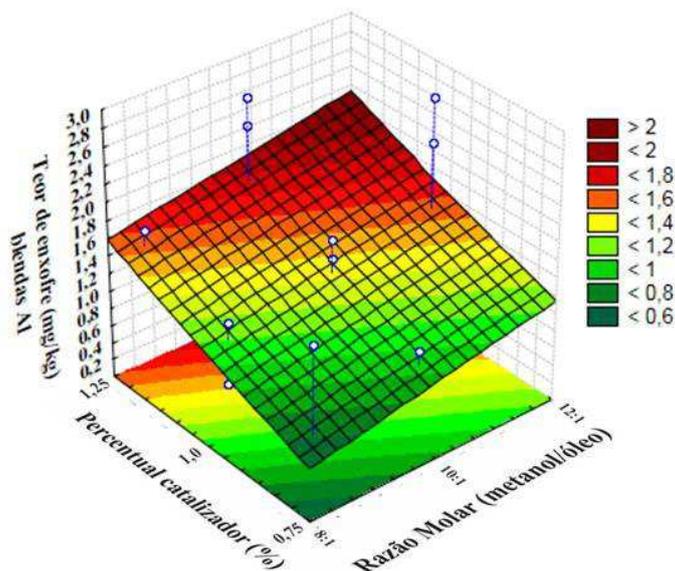


Figura 4.115 - Teor de enxofre das blendas A1 em função da razão molar e catalisador KOH.

São observadas na Figura 4.115 que o Teor de enxofre das blendas de biodieséis A1 como variável dependente em função das outras duas variáveis independentes, assumem valores maiores quando a razão molar for de 1:12 e o catalisador KOH assumir o valor de 1,25%. Efeito contrário é verificado com os menores valores. A equação 4.73 representa o rendimento do teor de enxofre das blendas A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 1,333 + 0,225x + 0,004x^2 + 0,4125y + 0,021y^2 \quad (4.73)$$

em que:

z= rendimento teor de enxofre das blendas A1

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador.

Na Figura 4.116 são apresentadas a relação do catalisador KOH e temperatura sobre o teor de enxofre das blendas de biodieséis A1.

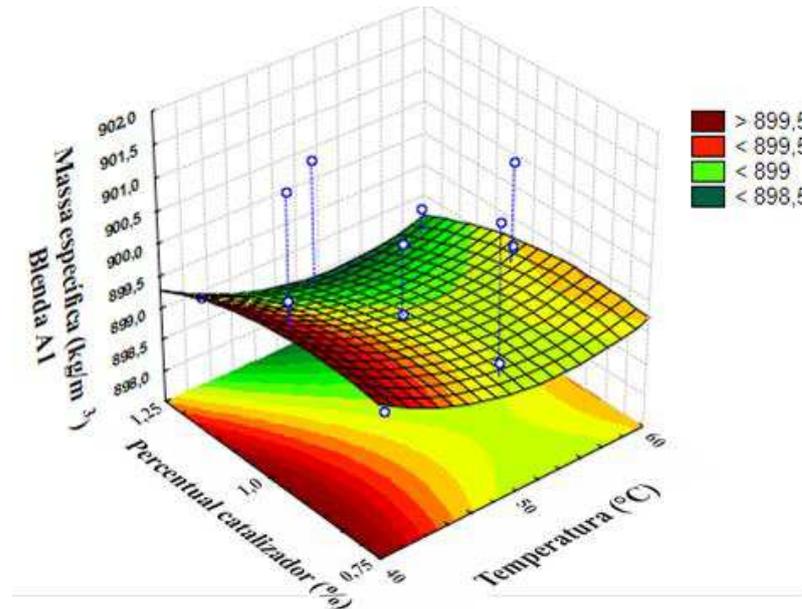


Figura 4.116 - Teor de enxofre das blendas A1 em função do catalisador KOH e temperatura.

É observado na Figura 4.116 que a massa específica assume valores maiores com a temperatura de 40°C quando o catalisador KOH assumir o valor de 0,75% a 1,25%. Efeito contrário é verificado os menores valores da variável dependente. A equação 4.74 representa o rendimento do teor de enxofre das blendas A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 1,333 + 0,038x + 0,421x^2 + 0,413y + 0,021y^2 \quad (4.74)$$

em que:

z= rendimento teor de enxofre das blendas A1

x= variável independente catalisador

y= variável independente temperatura.

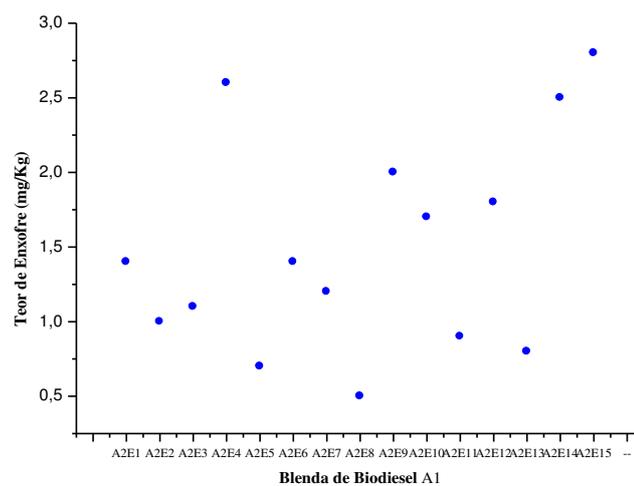
Na Tabela 4.43, encontram-se os resultados obtidos para o teor de enxofre (mg/kg) do tratamento A2 Método ASTM D 5453.

Tabela 4.43 - Teor de enxofre das blendas A2.

Ensaio	Teor de enxofre (mg/kg)
A2E1	1,4
A2E2	1,0
A2E3	1,1
A2E4	2,6
A2E5	0,7
A2E6	1,4
A2E7	1,2
A2E8	0,5
A2E9	2,0
A2E10	1,7
A2E11	0,9
A2E12	1,8
A2E13	0,8
A2E14	2,5
A2E15	2,8

Na Tabela 4.43 encontra-se o teor de enxofre desse tratamento A2,este variou de 0,5 mg/kg (A2E8) menor valor, ao maior valor 2,8 mg/kg (A2E15).

Na Figura. 4.117 estão representados os valores do teor de enxofre das blendas de biodiesel A2.

**Figura 4.117** - Teor de Enxofre total das blendas de biodiesel A2.

Fonte: Do autor (2018).

São observadas na Figura 4.117, que os resultados teor de enxofre desse tratamento não ocorreu concentração em torno de um valor havendo uma dispersão de resultados.

Na Figura 4.118 encontra-se o Gráfico de Pareto para o teor de enxofre (mg/kg) das blendas de biodieseis A2, o resultado do efeito significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$) das três variáveis independentes, razão molar (mol), temperatura (°C) e percentual do KOH (%). As variáveis independentes não foram significativas.

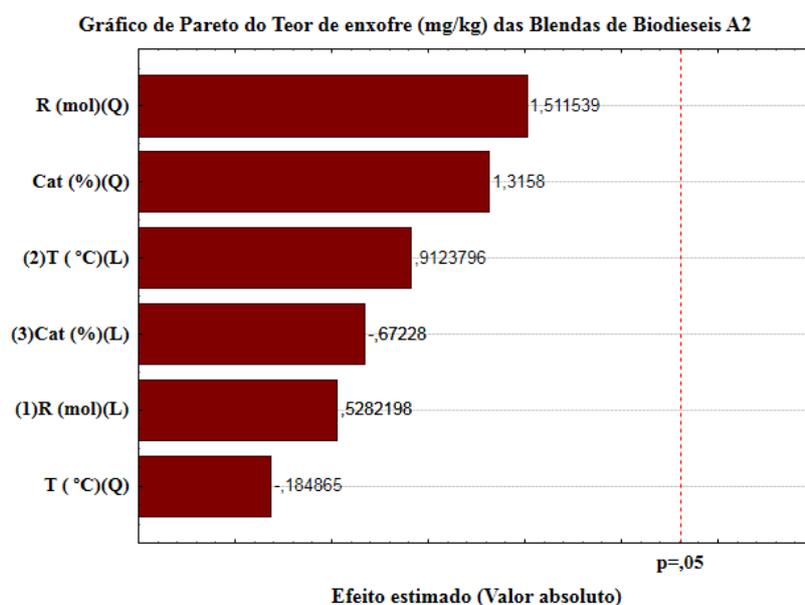


Figura 4.118 - Gráfico de Pareto do teor de enxofre das blendas biodiesel A2.

Na Figura 4.118 encontra-se o Gráfico de Pareto para o teor de enxofre (mg/kg) das blendas de biodieseis A2, o resultado do efeito significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$) das três variáveis independentes, razão molar (mol), temperatura (°C) e percentual do KOH (%). As variáveis independentes não foram significativas, sendo a razão molar quadrática a variável que mais influenciou nessa relação. Os dados da ANOVA dessa análise encontram-se na Figura 7.38 no apêndice dessa tese.

Na Figura 4.119 são apresentadas a relação da razão molar e temperatura sobre o teor de enxofre das blendas de biodieseis A2.

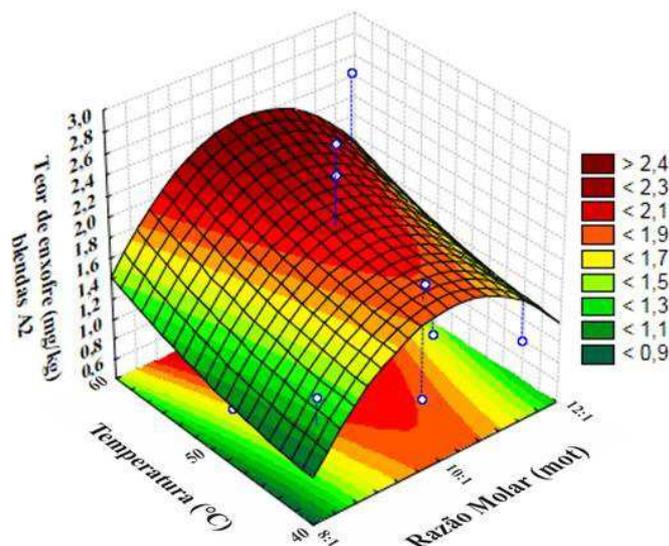


Figura 4.119 - Teor de enxofre das Blendas A2 em função da razão molar e temperatura.

Na Figura 4.119 é observado o teor de enxofre das blendas de biodiesel A2 como variável dependente em função das outras duas variáveis independentes. Essa assume valores maiores quando a temperatura for de 60°C e razão molar assume valores de 1:10. Os menores valores são observados quando o razão molar for 1:8 e 1:12 com a temperatura de 40 °C. A equação 4.75 representa o rendimento do teor de enxofre das blendas A2 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 2,033 + 0,138x - 0,579x^2 + 0,237y + 0,708y^2 \quad (4.75)$$

em que:

z= rendimento teor de enxofre das blendas A2

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura.

Na Figura 4.120 é apresentada a relação da razão molar o catalisador KOH sobre o teor de enxofre das blendas de biodieseis A2.

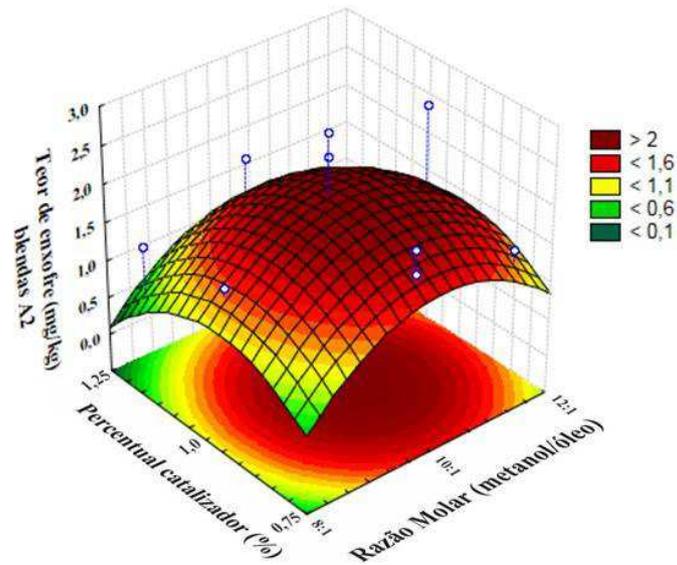


Figura 4.120-Teor de enxofre das blendas A2 em função do catalisador KOH e razão molar.

Na Figura 4.120 é observado que o teor de enxofre das blendas de biodieséis A2 como variável dependente em função das outras duas variáveis independentes. Essa variável dependente assume valores maiores quando o KOH for 1% e razão molar assumiu o valor de 1:10. Os menores valores são observados quando o razão molar for 1:8 com o KOH 1,25% e 0,75%. A equação 4.75 representa o rendimento do teor de enxofre das blendas A2 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 2,033 + 0,138x - 0,579x^2 - 0,175y - 0,504y^2 \quad (4.76)$$

em que:

z= rendimento teor de enxofre das blendas A2

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador KOH.

Na Figura 4.121 são apresentadas a relação da temperatura e o catalisador KOH sobre o teor de enxofre das blendas de biodieséis A2.

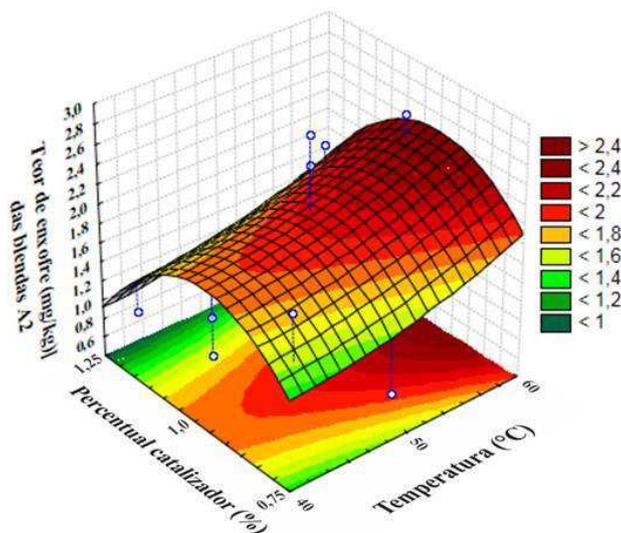


Figura 4.121 Teor de enxofre das blendas A2 em função do catalisador KOH e temperatura.

Na Figura 4.121 é observado que o teor de enxofre das blendas de biodiesel A2 como variável dependente em função das outras duas variáveis independentes. Essa assume valores maiores quando o KOH foi 1% e a temperatura foi de 60°C. Os menores valores são observados quando o KOH foi de 1,25% com a Temperatura de 40°C. A equação 4.76 representa o rendimento do teor de enxofre das blendas A2 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 2,033 + 0,24x + 0,71x^2 - 0,175y - 0,504y^2 \quad (4.77)$$

em que:

z= rendimento teor de enxofre das blendas A2

x= variável independente temperatura.

y= variável independente catalisador KOH.

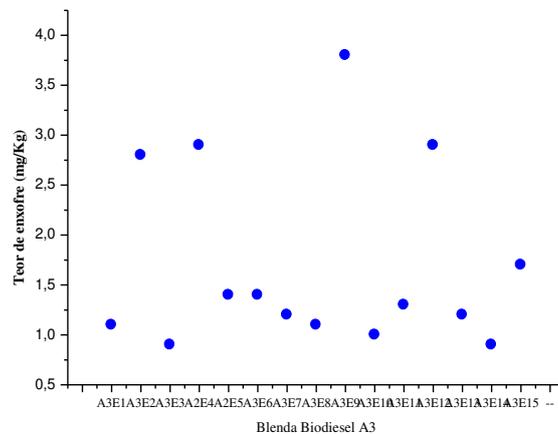
Na Tabela 4.44, encontram-se os resultados obtidos para a teor de enxofre (mg/kg) do tratamento A3 método ASTM D 5453.

Tabela 4.44 - Teor de enxofre blenda A3.

Ensaio	Teor de enxofre (mg/kg)
A3E1	1,1
A3E2	2,8
A3E3	0,9
A2E4	2,9
A2E5	1,4
A3E6	1,4
A3E7	1,2
A3E8	1,1
A3E9	3,8
A3E10	1,0
A3E11	1,3
A3E12	2,9
A3E13	1,2
A3E14	0,9
A3E15	1,7

A Tabela 4.44 mostra que o teor de enxofre desse tratamento A3 variou de 0,9 mg/kg (A3E3 e A3E14) menor valor, ao maior valor 3,8 mg/kg (A3E9).

A Figura. 4.122 estão representados os valores do Teor de Enxofre das blendas de biodieseis A3.

**Figura 4.122** Teor de Enxofre total (mg/Kg) do Tratamento A1

Fonte: Do autor (2018)

Observa-se na Figura 4.122 uma concentração de resultados entre 1,1 a 1,4 mg/kg, havendo valores diferentes dessa concentração como o encontrado na blenda A3E9 (3,8 mg/kg).

Na Figura 4.123 encontra-se o Gráfico de Pareto para o teor de enxofre (mg/kg) das blendas de biodieseis A3, o resultado do efeito significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$) das três variáveis independentes, razão molar (mol), temperatura (°C) e percentual do KOH (%). As variáveis independentes não foram significativas.

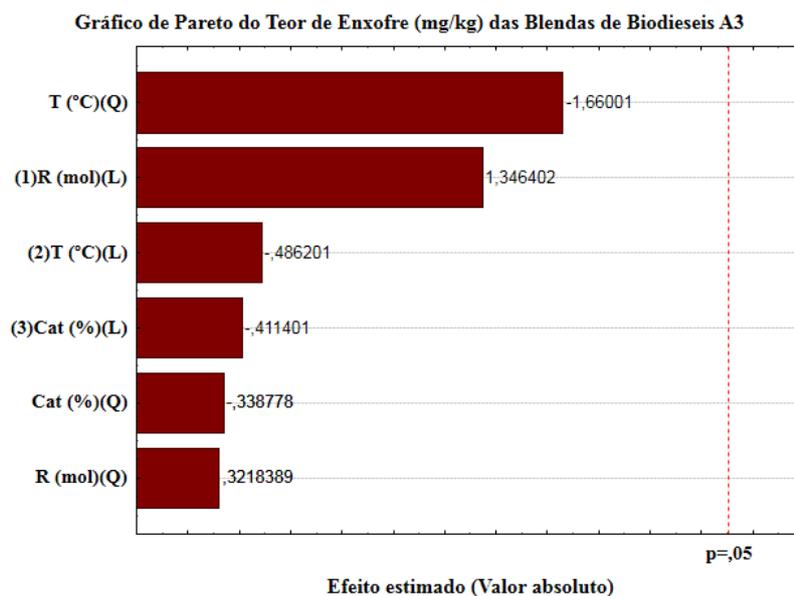


Figura 4.123 - Gráfico de Pareto do teor de enxofre das blendas biodiesel A3.

Na Figura 4.123 é observado que o teor de enxofre das blendas de biodieseis A3 como variável dependente em função das outras três variáveis independentes a temperatura, razão molar e catalisador, não foram significativos e, portanto os dados da ANOVA dessa análise encontra-se na Tabela 7.39 do apêndice dessa tese.

Na Figura 4.124 é apresentado o teor de enxofre das blendas A3 e a relação das duas variáveis independentes.

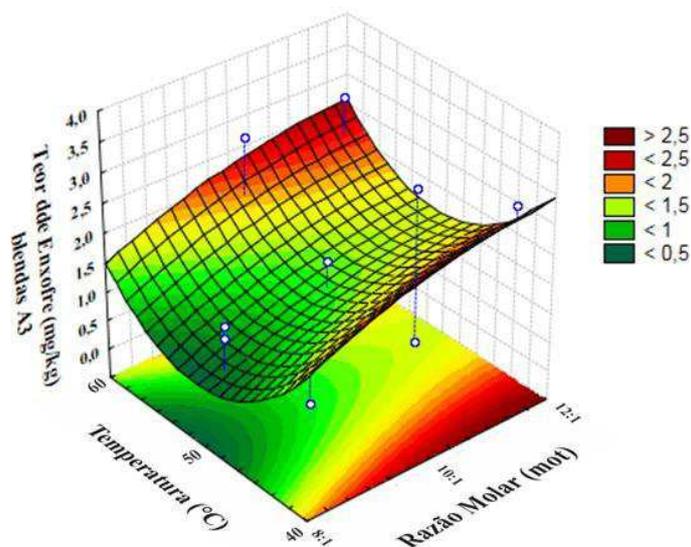


Figura 4.124 - Teor de enxofre das blendas A3 em função da razão molar e temperatura.

A Figura 4.124 mostra a relação da temperatura (°C) e da razão molar (mol) no teor de enxofre das blendas de Biodiesel A3. A variável temperatura assume valores menores quando essa é de 50°C e a razão molar for 1:8. Os valores dessa variável dependente é maximizado quando a temperatura foi 40 °C e/ou 60 °C e a razão molar assumiu os valores crescentes a partir de 1:8. A equação 4.77 representa o rendimento do teor de enxofre das blendas A3 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 1,267 + 0,45x - 0,158x^2 - 0,162y + 0,817y^2 \quad (4.78)$$

em que:

z= rendimento teor de enxofre das blendas A3

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura.

A Figura 4.125 mostra a relação entre o catalisador KOH e a razão molar das blendas de biodieseis A3.

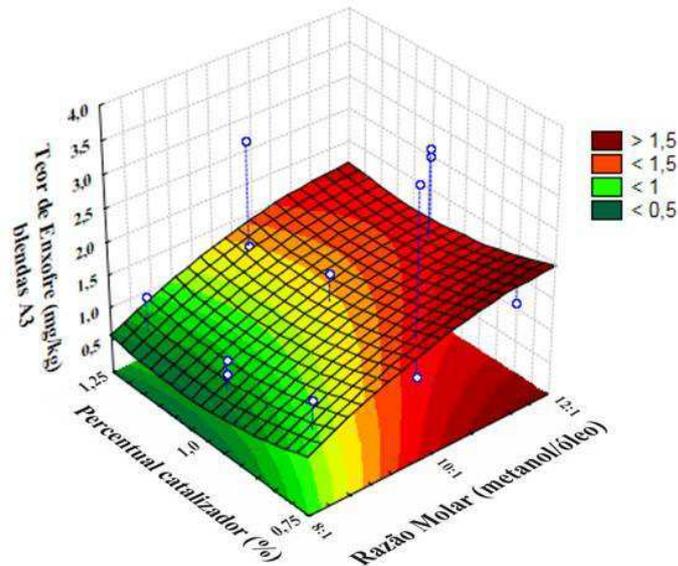


Figura 4.125 Teor de enxofre das blendas A3 em função do catalisador KOH e razão molar.

A Figura 4.125 mostra que a variável dependente teor de enxofre, será menor quando o catalisador KOH foi 1% e a razão molar foi 1:8. E assume valores maiores quando o KOH variar de 1% a 1,25%, e a razão molar foi de 1:12. A equação 4.77 representa o rendimento do teor de enxofre das blendas A2 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 1,267 + 0,45x - 0,158x^2 - 0,138y + 0,167y^2 \quad (4.79)$$

em que:

z= rendimento teor de enxofre das blendas A3

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador.

A Figura 4.126 mostra a relação do catalisador KOH e a temperatura (°C) sobre o teor de enxofre das blendas de biodieseis A3

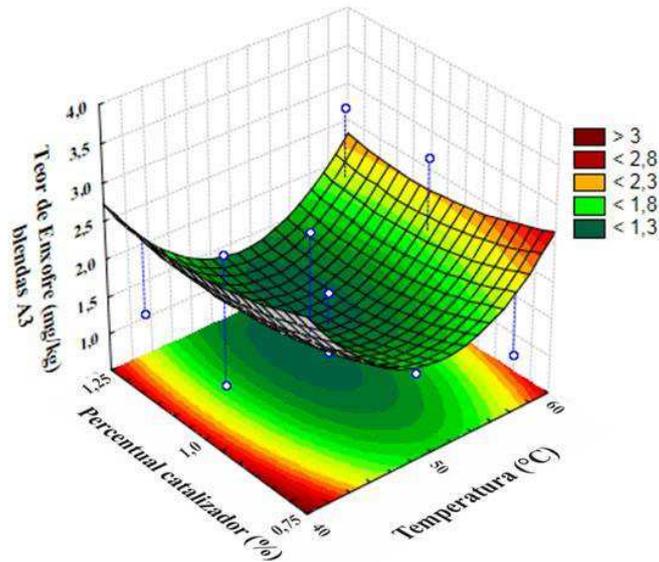


Figura 4.126 - Gráfico que representa o teor de enxofre das blendas A3 em função do catalisador KOH e temperatura.

Na Figura 4.126 é observado que as amostras apresentam um menor teor de enxofre quando a temperatura for de 50 °C e o catalisador KOH variar de 1% a 1,25%, e os maiores valores são verificados nas temperaturas de 40 °C ou 60 °C e o KOH variar de 1 % a 1,25%. A equação 4.77 representa o rendimento do teor de enxofre das blendas A2 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 1,267 - 0,163x + 0,817x^2 - 0,138y + 0,167y^2 \quad (4.80)$$

em que:

z= rendimento teor de enxofre das blendas A3

x= variável independente temperatura

y= variável independente catalisador.

4.14 Números de Cetanos

A Tabela 4.45 apresentam os resultados do número de cetanos das blendas A1, A2, A3.

Tabela 4.45 - Número de cetanos das blendas B100 do biodiesel A1, A2 e A3

Blenda	NC	Blenda	NC	Blenda	NC
A1E1	50,0	A2E1	53,7	A3E1	53,7
A1E2	52,7	A2E2	52,9	A3E2	55,6
A1E3	51,3	A2E3	53,6	A3E3	57,7
A1E4	51,3	A2E4	52,9	A3E4	56,3
A1E5	51,4	A2E5	52,3	A3E5	57,8
A1E6	52,3	A2E6	51,3	A3E6	59,1
A1E7	52,9	A2E7	54,5	A3E7	53,4
A1E8	51,3	A2E8	51,4	A3E8	47,6
A1E9	53,0	A2E9	54,0	A3E9	54,9
A1E10	54,4	A2E10	53,1	A3E10	56,1
A1E11	53,3	A2E11	55,1	A3E11	56,0
A1E12	52,3	A2E12	55,5	A3E12	56,7
A1E13	54,2	A2E13	53,4	A3E13	56,9
A1E14	51,7	A2E14	54,3	A3E14	56,4
A1E15	52,1	A2E15	53,6	A3E15	55,0

Nas blendas de biodiesel A1 os resultados variam de 50,0 (A1E1) a 54,4 (A1E10) e visualizando os outros resultados todos foram valores acima de 50.

Para as blendas A2 os resultados observados foram de 51,3 (A2E10) o menor valor ao maior valor observado 55,5 (A2E12). Quanto as blendas A3 o valor de 57,8 (A3E5) foi o maior valor e 47,6 (A3E8) foi o menor valor e o único valor dentre as 45 blendas menor que 50. KNOTHE et al., (2006) diz que o número de cetanos dos biodiesel é geralmente mais elevado que o do diesel convencional ficando próximo de 50 e, ainda que esse índice seja menor com o aumento do grau de insaturações e maior com o aumento da cadeia carbônica. Analisando a Tabela 6.2 da composição dos ácidos graxos observa-se que houve um aumento do numero de cetanos com o aumento das insaturações analisando o conjunto dos óleos e blendas que deram origem aos biodiesel.

Pullen e Saeed (2014) em trabalho de determinação de número de cetanos de biodiesel de diferentes óleos, afirma que o aumento deste índice é influenciado pelo aumento do comprimento da cadeia de ácidos graxos, e diminui a medida que se aumenta a insaturação (quando há pelo menos uma ligação dupla ou tripla entre carbonos. Na Tabela 4.48 é observado a comprovação dessa afirmação quando se compara as três blendas A1 (82,27% de insaturação), A2 (75,27% de insaturação) e A3 (67,6% de insaturação), há uma ligeira tendência de elevação nesse índice com o aumento da insaturação.

Na Figura 4.127 encontra-se o Gráfico de Pareto para o número de cetanos das blendas de Biodiesel A1, o resultado do efeito significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$) das três variáveis independentes, razão molar (mol), temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e percentual do KOH (%), não foram significativos, em termos lineares ou quadráticos mas, são observados que a razão molar a variável que apresentou o maior efeito sobre o número de cetanos, seguindo-se a variável catalisador KOH, ambos de forma quadrática, a Temperatura foi a variável que menos influenciou os resultados.

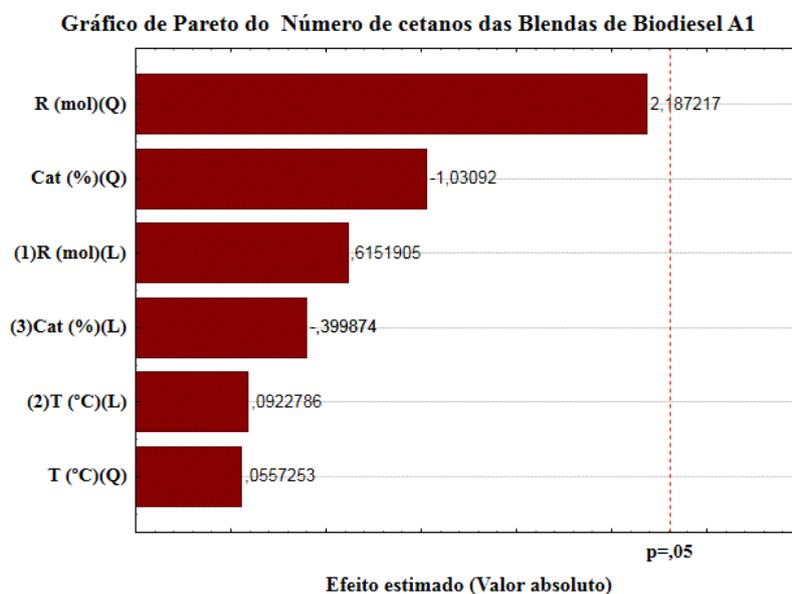


Figura 4.127 - Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o número de cetanos das Blendas de Biodiesel A1.

O gráfico da Figura 4.127 mostra que não foram significativas a influência das três variáveis independentes temperatura ($^{\circ}\text{C}$), a razão molar metanol : óleo e o

catalisador KOH, sobre a variável dependente número de cetanos das blendas de biodiesel A1, os resultados dessa interação estão na Tabela 7.46 no apêndice dessa tese.

Na Figura 4.128 estão representados o número de cetanos das Blendas de Biodiesel A1, como variável dependente e as variáveis independentes Temperaturas e Razão molar.

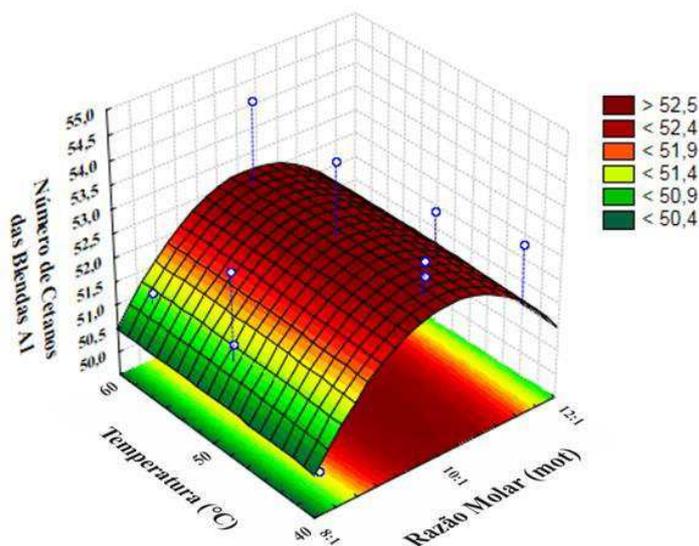


Figura 4.128 - Gráfico da relação entre a razão molar e a temperatura sobre o numero de cetanos das blendas de biodiesel A1.

Na Figura 4.128 está representado o número de cetanos das blendas de biodiesel A1, como variável dependente e as variáveis independentes catalisador KOH e razão molar. A equação 4.78 representa o rendimento do número de cetanos das blendas A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 52,677 + 0,25x - 1,31x^2 + 0,38y - 0,033y^2 \quad (4.81)$$

em que:

z= rendimento do número de cetanos das blendas A1

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura.

Na Figura 4.129 é apresentada a superfície de resposta da interação o catalisador e razão molar na formação do numero de cetanos das blendas de biodieseis A1.

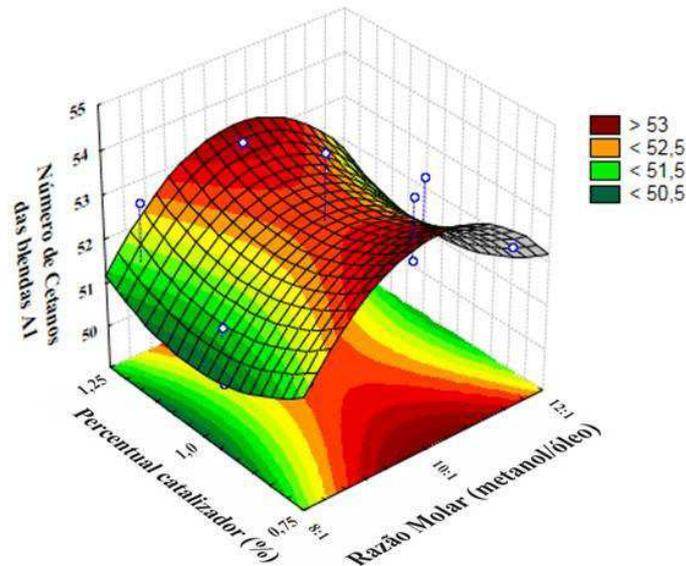


Figura 4.129 - Gráfico da relação entre a razão molar e o catalisador KOH sobre o número de cetanos das blendas de biodiesel A1.

Contribuem para a maximização do número de cetanos das blendas de biodiesel A1 quando a razão molar assume o valor de 1:10 e a variável temperatura como variável independente contribuem no intervalo de 40 °C a 60°C. A equação 4.79 representa o rendimento do número de cetanos das blendas A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 52,677 + 0,25x - 1,31x^2 - 0,163y + 0,617y^2 \quad (4.82)$$

em que:

z= rendimento do número de cetanos das blendas A1

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador.

Na Figura 4.130 estão representados o número de cetanos das blendas de biodiesel A1, como variável dependente e as variáveis independentes catalisador KOH e temperatura.

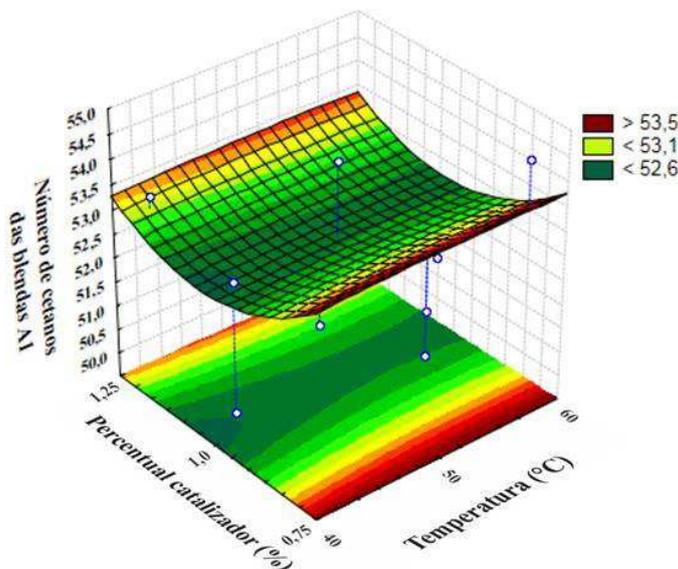


Figura 4.130 - Gráfico da relação entre a temperatura e o catalisador KOH sobre o número de cetanos das blendas de biodiesel A1

Contribuem para a maximização do número de cetanos das blendas de biodiesel A1 quando a temperatura variar de 40°C a 60°C e o percentual de catalisador for 0,75%. A equação 4.80 representa o rendimento do número de cetanos das blendas A1 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 52,677 + 0,037x - 0,033x^2 - 0,162y + 0,617y^2 \quad (4.83)$$

em que:

z= rendimento do número de cetanos das blendas A1

x= variável independente temperatura

y= variável independente catalisador.

Na Figuras 4.131 encontra-se o Gráfico de Pareto para o número de cetanos das blendas de biodieseis A2, o resultado do efeito significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$) das três variáveis independentes, razão molar (mol), temperatura (°C) e percentual do KOH (%), foram significativos a razão molar quadrática, a interação do catalisador de forma linear e, a razão molar linear e a temperatura quadrática. A razão molar quadrática foi a que mais influenciou positivamente seguido do catalisador modelo linear.

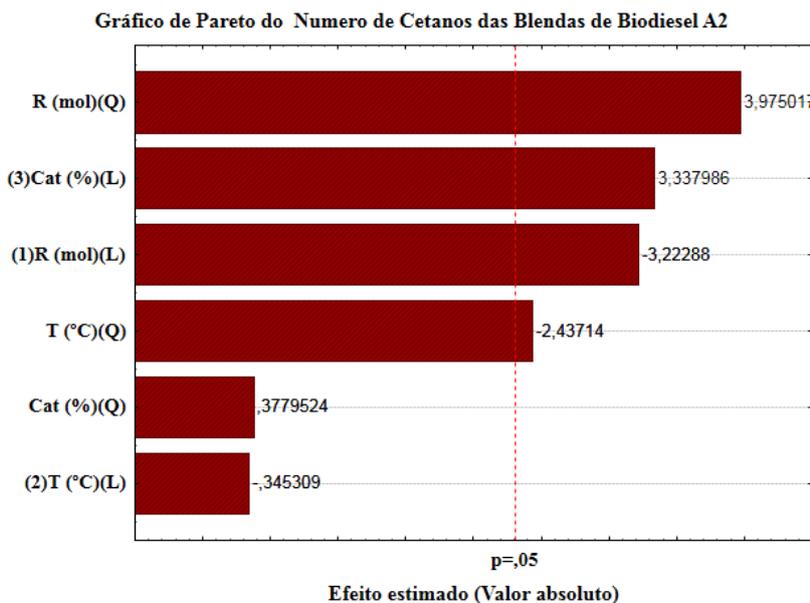


Figura 4.131 - Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o número de cetanos das blendas de biodiesel A2.

Na Tabela 4.46 é apresentado a ANOVA da análise Número de cetanos das blendas de biodiesel A1, A2, A3.

Tabela 4.46 - ANOVA para o número de cetanos das blendas A2.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	3,92000	1	3,920000	10,38697	0,012186
Razão molar(Q)	5,96314	1	5,963141	15,80076	0,004090
(2)Temperatura(L)	0,04500	1	0,045000	0,11924	0,738766
Temperatura(Q)	2,24160	1	2,241603	5,93966	0,040746
(3)Catalisador					
KOH(L)	4,20500	1	4,205000	11,14215	0,010262
Catalisador					
KOH(Q)	0,05391	1	0,053910	0,14285	0,715297
Error	3,01917	8	0,377396		
R ² (%)			84,93		
Total SS	20,03600	14			

Na análise dos dados da Tabela 4.46 mostra os dados da ANOVA significativos para número de cetanos das blendas de biodiesel A1,A2, A3, as variáveis temperatura

modelo quadrático e linear, assim como o catalisador KOH modelo linear e quadrático e o catalisador KOH linear, foram significativos.

Figura 4.132 mostra a relação da temperatura e razão molar como variáveis independentes e o número de cetanos das blendas de biodiesel A2 como variável dependente.

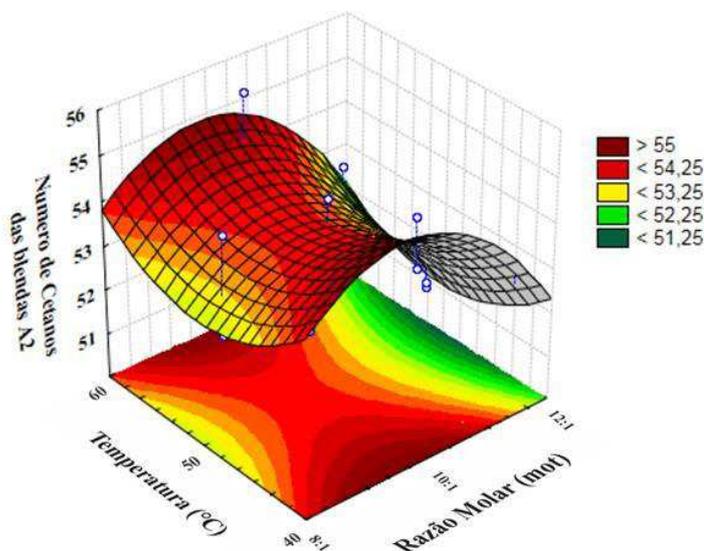


Figura 4.132 - Gráfico da relação entre a temperatura e o razão molar sobre o número de cetanos das blendas de biodiesel A2.

A Figura 4.132 mostra que o número de cetanos assume valores maiores quando a razão molar 10:1 com a temperatura 40°C ou 60°C. A equação 4.84 representa o rendimento do número de cetanos das blendas A2 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 53,767 - 0,7x - 1,271x^2 - 0,075y + 0,779y^2 \quad (4.84)$$

em que:

z= rendimento do número de cetanos das blendas A2

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura.

A Figura 4.133 estão representados a relação da razão molar e catalisador KOH como variáveis independentes e o número de cetanos das blendas de biodieseis A2 como variável dependente.

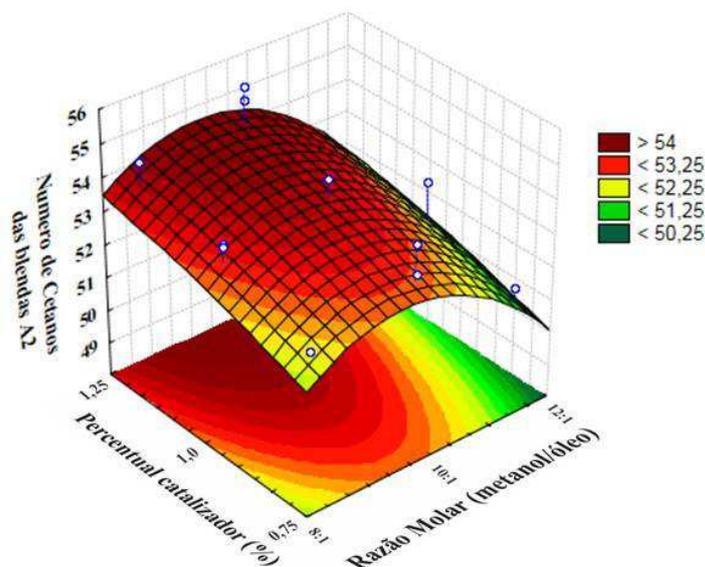


Figura 4.133 Gráfico da relação entre a razão molar e o catalisador KOH sobre o número de cetanos das blendas de biodieseis A2

A Figura 4.133 mostra que o número de cetanos assume valores maiores quando a razão molar for próxima de 10:1 com percentual de KOH 1,25%. A equação 4.85 representa o rendimento do número de cetanos das blendas A2 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 53,767 - 0,7x - 1,271x^2 - 0,075y - 0,121y^2 \quad (4.85)$$

em que:

z= rendimento do número de cetanos das blendas A2

x= variável independente razão molar

y= variável independente catalisador.

Na Figura 4.134 estão representados a relação da temperatura e catalisador KOH como variáveis independentes e o número de cetanos das blendas de biodieseis A2 como variável dependente.

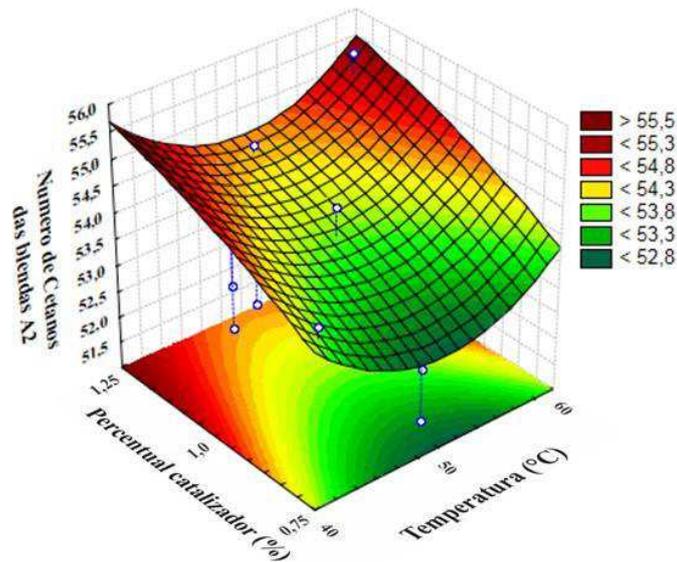


Figura 4.134 - Gráfico da relação entre a temperatura e o catalisador KOH sobre o número de cetanos das blendas de biodiesel A2.

A Figura 4.134 mostra que o número de cetanos da blenda de biodiesel A2 assumiu valores maiores quando o catalisador KOH foi 1,25% com a temperatura 40°C ou 60°C. A equação 4.86 representa o rendimento do número de cetanos das blendas A2 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 53,767 - 0,75x + 1,781x^2 + 0,73y - 0,1212y^2 \quad (4.86)$$

em que:

z= rendimento do número de cetanos das blendas A2

x= variável independente temperatura

y= variável independente catalisador KOH.

A Figura 4.135 mostra o Gráfico de Pareto da relação das três variáveis do número de cetanos das blendas de biodiesel A3.

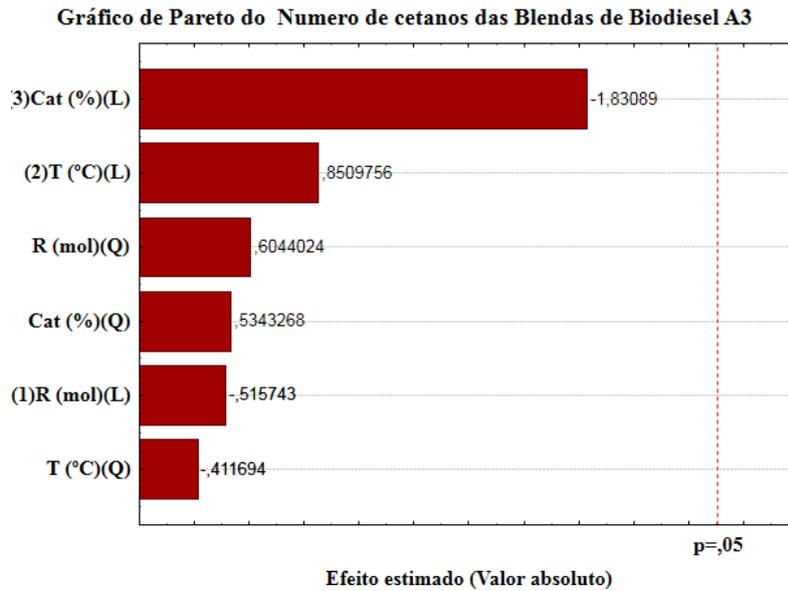


Figura 4.135 Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis independentes das blendas de biodiesel A3.

A Figura 4.135 mostra o Gráfico de Pareto para o número de cetanos das blendas de biodieseis A3, o resultado do efeito significativo a 95% de confiança. Nenhuma das três variáveis foi significativa na determinação deste índice.

A Figura 4.136 representada a relação da temperatura e razão molar como variáveis independentes e o número de cetanos das blendas de biodieseis A3 como variável dependente.

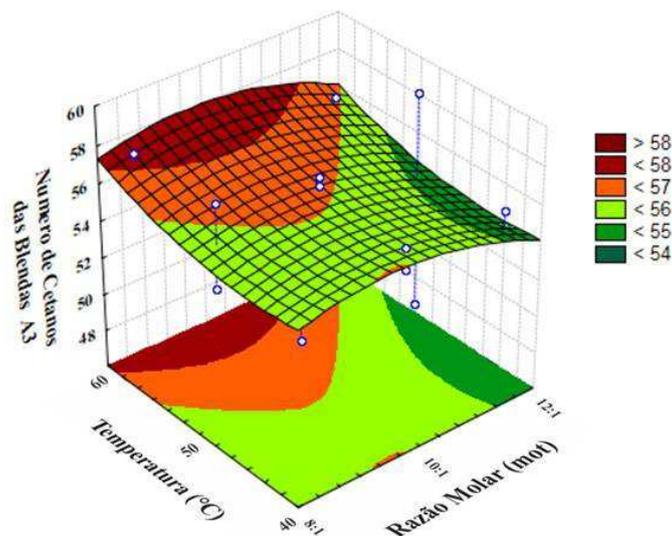


Figura 4.136 - Gráfico da relação entre a temperatura e a razão molar sobre o numero de cetanos das blendas de biodiesel A3.

A Figura 4.136 mostra que os maiores valores para o número de cetanos foi conseguido quando a temperatura foi 60°C e a razão molar estiver no intervalo 8:1 a 10:1. A equação 4.87 representa o rendimento do número de cetanos das blendas A3 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 56,1 - 0,5x - 0,863x^2 + 0,825y + 0,59y^2 \quad (4.87)$$

em que:

z= rendimento do número de cetanos das blendas A3

x= variável independente razão molar

y= variável independente temperatura.

Está apresentado na Figura 4.137 a relação entre a razão molar e o catalisador KOH sobre o numero de cetanos das blendas de biodieses A3.

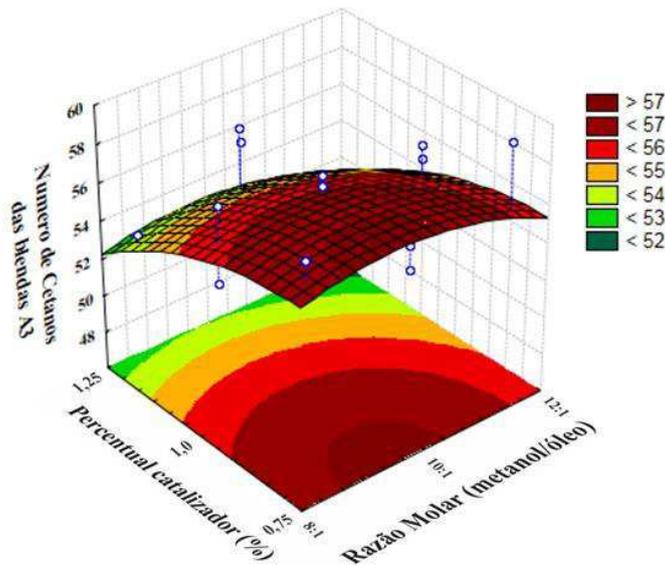


Figura 4.137- Gráfico da razão molar e catalisador sobre o numero de cetanos das blendas de biodiesel A3.

Observando a Figura 4.137 os maiores valores para o numero de cetanos na interação entre essas duas variáveis, razão molar e catalisador KOH, é conseguida quando a razão molar assumiu o valor 10:1 e 0,75% como catalisador. A equação 4.88 representa o rendimento do número de cetanos das blendas A3 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 56,1 - 0,5x - 0,86x^2 - 1,775y - 0,763y^2 \quad (4.88)$$

em que:

z = rendimento do número de cetanos das blendas A3

x = variável independente razão molar

y = variável independente catalisador.

É apresentada na Figura 4.138 a relação da temperatura e catalisador KOH sobre o numero de cetanos das blendas de biodieseis A3.

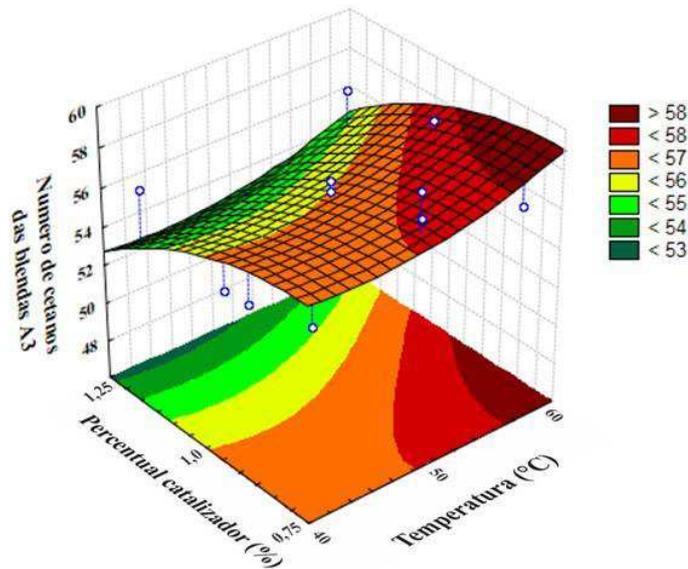


Figura 4.138 -Gráfico da temperatura e catalisador KOH sobre o numero de cetanos das blendas de biodiesel A3.

A Figura 4.138 mostra que o numero de cetanos das blendas de biodieseis assume os maiores valores quando a temperatura for 60°C e o catalisador KOH for de 0,75%, nessas condições, o valor desse índice foi acima de 58. A equação 4.89 representa o rendimento do número de cetanos das blendas A3 em função das duas variáveis independentes.

$$z = 56,1 + 0,825x + 0,588x^2 - 1,775y - 0,763y^2 \quad (4.89)$$

em que:

z = rendimento do número de cetanos das blendas A3

x = variável independente temperatura

y = variável independente catalisador.

4. CONCLUSÕES

A caracterização físico-química dos óleos usados neste trabalho está de acordo com os padrões ou em um limite aceitável, estando acima dos padrões da ANVISA para acidez e saponificação, no processo de transesterificação alcalina ocorreu síntese completa evidenciado pelos rendimentos em glicerina e biodiesel.

Por meio da cromatografia gasosa dos óleos e blendas obteve-se a composição dos ácidos presentes em maior e em menor quantidade. Nas blendas A1 (50% de mamona, 25% de algodão e 25% de dendê) constatou-se a predominância dos ácidos monoinsaturados, evidenciando o ácido ricinoleico (C18:1OH) presente em maior quantidade no óleo de mamona. Nas blendas A2 (50% de algodão, 25% de mamona e 25% de dendê) a predominância dos mono e poli-insaturados é evidenciado pelo ácido linoleico (C18:2) seguido do oleico (C 18:1) com essa composição se mostra a pouca estabilidade oxidativa da blenda A2 com a predominância do ácido oleico (C 18:1) seguido de linoleico (C 18:2).

Foi obtido biodiesel em blendas de óleos transesterificados pela rota metálica. O planejamento usado foi o Box Behnken 2^{3+3} satisfatório para análise da influência das variáveis independentes (temperatura, percentual de catalisador e razão molar metanol/óleo) evidenciado pela síntese completa da reação do rendimento de biodiesel e da glicerina. Os maiores rendimentos de biodiesel foi verificado na blenda A3E9 cujo valor 99,81% (razão molar 1:10; 40°C e 0,75% de KOH), como o maior valor da glicerina foi verificado na blenda A3E7 25,94% (razão molar de 1:8; 50°C e 1,25% de KOH).

A superfície da resposta mostra que a melhor condição para as blendas A1 para a acidez com valores menores que 0,49% foi 50°C, razão molar metanol:óleo igual a 10:1 e 0,75% de KOH. Para as blendas A2 a faixa de temperatura de 50°C 10:1 de razão molar e 0,75% de catalisador. Para as blendas A3 a melhor condição foi razão 10:1, 0,75% ou 1,25% de catalisador e a faixa de temperatura de 40°C a 60°C. Para viscosidade cinemática das blendas A1, quando a razão molar foi 1:10, 1,25% de catalisador e 60°C, essas atendem ao limite de aceitação pela RANP 45/14 (3 a 6 mm²/s), para as blendas A2 os valores foram 1:12 razão molar, 0,75% de catalisador e 50°C e, para as blendas A3 a razão molar 1:8, 50°C e 0,75% de KOH.

É possível afirmar através da medida da viscosidade dos óleos vegetais que deram origem as blendas comprovado pelo produto final da transesterificação que o processo foi efetivo.

Os valores dos resultados para massa específica das blendas A1 para atender a norma foram razão molar 1:10 1,25% de KOH e a uma temperatura de 50°C, para as blendas A2 1:8 de razão molar, 1% de catalisador e a uma temperatura de 60° e para as blendas A3 a razão molar foi 1:8, a 1,25% de catalisador a uma temperatura de 60°C.

Para o teor de éster das blendas A1, foram observados que com a razão molar de 1:12, 1,25% de catalisador a uma temperatura de 60°C os valores para essa análise foram acima de 98%. Para as blendas A2 os valores de rendimento máximo foram 1% catalisador e razão molar 1:12 e 40°C.

Para o teor de água das blendas A1 os resultados que proporcionaram valores de acordo com o padrão (até 200 mg/kg) foi 1,25% de catalisador , a razão molar 1:10 a 50°C de temperatura, para as blendas A2 esses valores foram 40°C , 0,75% de catalisador e uma razão molar de 1:8. Para as blendas A3 os valores encontrados foram 0,75% de catalisador, uma razão molar de 1:10 e a temperatura de 60°C.

Para os resultados da estabilidade oxidativa das blendas A1 para que atendam ao padrão de 12h (RANP 45/14) são 50°C 1:10 de razão molar e 1% de catalisador. para as blendas A2 os valores foram 1:8 de razão molar, 0,75% de catalisador e 40°C. e, Para as blendas de biodiesel A3 os valores encontrados foram 40°C, 1:10 de razão molar e 0,75% de catalisador KOH.

O trabalho evidenciou que o teor de enxofre da blenda A1 assumiu valores satisfatório menores que 1% quando a razão molar foi 1:8 a temperatura foi de 50°C e a variação do catalisador foi de 0,75% a 15. Para as blendas A2 a razão molar foi 1:8, a temperatura 40°C e 1,25% de catalisador. Para as blendas A3 a razão molar 1:8, a temperatura 50°C e o catalisador variar de 1% a 2%.

Os resultados do teor do numero de cetanos das blendas A1 deste trabalho, levaram a resultados acima de 50, quando a razão molar 1:10, o percentual de catalisador de 0,75% e a temperatura 40°C a 60°C . Para as blendas A2 1:10 para a razão molar, 1,25% de catalisador e a temperatura sendo de 40°C ou 60°C preferindo-se a menor temperatura pela eficiência energética. Para as blendas dos biodiesel A3 os resultados que levam ao melhor rendimento foi a temperatura a 60°C, razão molar de 10:1 e 0,75% de catalisador.

5.1. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.

- Determinar as viscosidades cinemáticas das blendas B100, A1, A2, A3 nas temperaturas de 40°C e 100°C para verificar como se comportam os biodiesel nessas faixas de temperaturas.
- Determinar o tempo de conversão das blendas A1,A2,A3 nas temperaturas de 0°C, 5°C, 10°C, 20°C, 30°C.
- Fazer a secagem das blendas aumentando o tempo e pressão de sucção do rotovapor e comparando com a secagem a 105°C em estufa pelo tempo de 24 h .
- Calcular o teor de água e a estabilidade oxidativa pós secagem na estufa.
- Calcular o ponto de fulgor, o teor de monoglicerídeos, diglicerídeos e, o teor de álcool das blendas.
- Estudar alternativas para a destinação do subproduto da transesterificação que é glicerina bruta produzida, caracterizando-a físico-quimicamente e, como se comportam as propriedades físicas das blendas com a adição desse subproduto em percentuais no biodiesel.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE. **Biodiesel: Oportunidades e desafios no longo prazo.** Disponível em: <www.abiove.org.br> Acesso em: <31/08/2018>.

ABRAPALMA. Disponível em: <www.abrapalma.org> Acesso em:< 07 jul.2018>.

ABBSZAADEH, A.; GHOBADIAN,B.; OMIDKHAH,M.R.; NAJAFI,G. Currente biodiesel production Technologies: A Comparative review., **Energy Convers Manag**, v.42, n.63, p.138-148, 2012.

ANP. Resolução ANP nº 45, de 25.8. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em:< www.legislacao.anp.gov.br>. Acesso em: <05 de dez de 2019>.

AIRES, G. C. M; CORRÊA, N. C. F; FRANÇA, L. F de; SOUSA, H. S; SILVA, D. A da. **Produção de etanol a partir do extrato do tronco de palma.** In: Congresso brasileiro de Química, 56, Belém, PA. 2016.

ALBUQUERQUE, M.F.G. **Tratamento do Glicerol Bruto Proveniente da Produção de Biodiesel Visando a Geração de Metano.** 2014. 98 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. MG. 2014.

ALVAREZ, M. H; VALDÉS, H. R.; ACOSTA, G. B.; MARTINS, L.D.; ANTUNES, C.O. As microondas como alternativas químicas. **Diálos & Ciências**, ano 2, nº 7. 2008.

ALLEN, C.A.W; WATTS, K.C; ALCKMAN,R.G;PEGG,M.J. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid composition. **Fuel**, v.78, p. 1319-1329, 1999.

ALMEIDA, J. K.P.; NUNES,G.P.;TEIXEIRA,C.C.M.; RODRIGUES,D. P; MELLO,J.R. **Caracterizações físico-químicas de óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel com metodologias alternativas simples.** In: Encontro Nacional de Engenharia de Produção Inovação Tecnológica e Propriedade Intelectual:

Desafios da Engenharia de Produção na Consolidação do Brasil no Cenário Econômico, 31, 2011, Belo Horizonte-MG.

ALMEIDA, D. T.; NUNES, I. L.; CONDE, P. L.; ROSA, R. P. S.; ROGÉRIO, W. F.; MACHADO, E. R. A. A quality assessment of crude palm oil marketed in Bahia, Brazil. **Grasas y Aceites Internacional Journal of Fats and Oils**, vol.64, n.4, p.387-394, jul/set.2013.

ANTHONISEN, D. G.; SCHIRMER, A.; SILVA, E. F.; CASAGRANDE JR., J. G. **Marcadores RAPD e teor de óleo na caracterização de cultivares de mamona**. Embrapa Clima Temperado, Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 41. Pelotas: 2006. 24 p.

ANAND, K.; RANJAN, A.; MEHTA, P. Estimating the viscosity of vegetable oil and biodiesel fuels. **Energy & Fuels**, 24, 664-672. 2010

ANGELO, C.; AZEVEDO, T. R.; **Emissões de GEE no Brasil e suas implicações para políticas públicas e a contribuição brasileira para o Acordo de Paris**. SEEG. 2018.

ANJANI, K. Castor genetic resources: A primary gene pool for exploitation. **Industrial Crops and Products**. 35:1-14. 2012.

ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F.; IKHUO MOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: state of the art. **Biomass and Bioenergy**, v, 61, p 276 -297, 2014.

ARAÚJO, K. M.; OLIVEIRA, A. K. C.; COSTA, G. B.; QUEIROGA, R. N. G.; PANNIR SELVAM, P. V. Estudo comparativo técnico e econômico de diferentes óleos vegetais brasileiros para produção de biocombustível. **Anais. 4º Encontro Energia Meio Rural**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Departamento de Engenharia Química-Centro de Tecnológica. Grupo de Pesquisa em Engenharia de Custos e Processos. Natal RN. 2002.

ASHRAFUL, A.; MASJUKI, H.; KALAM, M.; RIZWANUL FATTAH, I.; IMTENAN, S.; SHAHIR, S.; MOBARAK, H. Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: a review. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 80, p. 202-228, 2014. Disponível em: <www.dx.doi.org.> Acesso em:<10 jan de 2017>.

BRASIL. Resolução RDC ANVISA nº 270, de 22 de Setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 de setembro de 2005. Disponível em: <www.portal.anvisa.gov.br/legislacao>. Acesso em: <19 de ago. de 2018>.

BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P; AMORIM, M. L. C.M. **Opções para a Produção de Biodiesel no Semiárido Brasileiro em Regime de Sequeiro: Por Que Algodão e Mamona**. Documentos Embrapa Algodão, Campina Grande. 2009.

BENTES, E. S.; HOMMA, O.A.; **Importação e exportação de óleo e palmiste de dendezeiro no Brasil (2010–2015)**. Boletim de pesquisa e desenvolvimento / Embrapa Amazônia Oriental. Embrapa Amazônia Oriental, 2016. 34 p.

BEN-Balanco Energético Nacional 2017: Ano base 2016 / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: EPE, 2017. 292 p.

BRESSAN, R. T. **Análises Físico-Químicas e Otimização da Prensagem de Crambe em Extrusora Mecânica sob variações de Temperatura e Umidade relativa dos grãos**. 2018. 91p. Dissertação (Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel. 2018.

BIODIESELBR. **Algodão**. Curitiba, 2006. Disponível em:<www.biodieselbr.com/plantas/algodao/algodao>. Acesso em:< 21 jul. 2018>.

BIODIESELBR. **Especificações do biodiesel**. Disponível em: <www.biodieselbr.com/biodiesel/especificacoes/biodiesel>. Acesso em:< 18 de agosto de 2019>.

BIODIESELBR. (2017). **Produção mundial de óleos vegetais deve bater recorde em 2016**. Disponível em: <www.biodieselBr.com.br>. Acesso em:< 18 Jul. 2018>.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J.; Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. **Fuel**. 2007, 86, 2596.

CAMARGO. R.P.; CARRIM,A.J.I.; FILHO, N.R.A. **Avaliação da adequabilidade físico-química de óleos e gorduras de fritura residuais para a produção de biodiesel**. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel,6; Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 9. Natal – Rio Grande do Norte, 2016.

CHAVES, A. T C. A. **Otimização do processo de produção de biodiesel etílico do óleo de girassol (*hellianthus annus L.*) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR)**. 2008. 90 p Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa PB, 2008.

CARIOCA, J.O.B., PANNIR SELVAM, P.V. Energy from Biomass. **Impact of Sciences on Society**, 148. p. 305, 1988.

CARVALHO, A. **Caracterização físico-química do biodiesel de algodão**. 2018. 50 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2018.

CASTRO, H.F.; **Processos Químicos Industriais II – Óleos e gorduras**-apostila 5- Universidade de Lorena-USP. 2014.

CAVALCANTE, R. M. **Predição da Densidade de Biodiesel Proveniente de Diferentes Matérias-Primas**. 2010. 80 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2010.

CAVALCANTI, L.A. P. **Reologia e Melhoramento das propriedades de Escoamento a Frio de Biodiesel de diversas origens e suas Misturas BX**. Tese (doutorado em

Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Faculdade de Engenharia Química, Recife PE, 208 p. 2013.

CECCHI, H. M. **Fundamentos Teóricos e Práticos em Análises de Alimentos**. 2ª Ed. rev. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2003.

Conferência das Partes (COP-21). Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/cop21>>. Acesso em: 13/08/2018.

CONAB. **Observatório agrícola, acompanhamento da safra brasileira de grãos**. V. 5 - SAFRA 2017/18- N. 9. Jun. 2018. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras>>. Acesso em: <10 janeiro 2019>.

COSTA, T. L. **Características Físicas e Físico - químicas dos óleos de duas cultivares de mamona**. 2006. 113 f. Dissertação (Mestrado de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas). Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Recursos Naturais, Campina Grande, PB. 2006.

COSTA, A. G. F.; SOARES, D. J.; ALBUQUERQUE, F. A. DE; ANDRADE, F. P. DE; FERREIRA, G. B.; FREITAS, J. G.; ZONTA, J. H.; SEVERINO, L. S.; MILANI, M.; SILVA, O. R. R. F.; GONDIM, T. M. DE S.; SOFIATTI, V.; CARTAXO, W. V. **Cultivo da Mamoneira (*Ricinus communis* L.)**. Campina Grande, PB, Circular Técnica 136- Embrapa Algodão, 2014.24 p.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L.; ZAGONEL, G.; RAMOS, L.P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, p. 531-537, 2000.

COSTA, T.L. **Características Físicas e Físico - químicas dos óleos de duas cultivares de mamona**. 2006. 113 f. Dissertação (Área de Armazenamento e Processamento de

Produtos Agrícolas). Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Recursos Naturais, Campina Grande, PB. 2006.

CUNHA, A.; FEDDERN, V.; DE PRÁ, M. C.; HIGARASHI, M. M.; DE ABREU, P. G.; Coldebella, A.; Biofuels Production and Processing Technology. **Fuel**. 105, 228. 2013.

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; NADALETI, W. C.; DE ROSSI, E.; FEIDEN, A.; DE CAMARGO, M. P.; CREMONEZ, F. E.; KLAJN, F. F. Biodiesel production in Brazil: current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Golden, v. 42, p. 415-428, 2015.

CORLEY, R. H. V; TINKER, P. B. H. **The oil palm**. Blackwell Science Ltd. 4^a ed. Oxford. 2003.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – Conab - **Indicadores da Agropecuária. Diretoria de Política Agrícola e Informações**. Superintendência de Informações do Agronegócio Ano XXVI, N°6 Junho 2017 ISSN: 2317-7535 Indicadores Agropecuários. Brasília, Ano XXVI, n. 6, p. 01-116. 2017.

DANTAS, H. J. **Estudo termoanalítico cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (*Gossypium hirsutum L.*)**. 2006. 86 p. Dissertação (Mestrado em Química) UFPB, João Pessoa, 2006.

DEMIBRAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in energy and combustion science**, v. 30, p. 220-229, 2005.

DE FILIPPIS, P.; GIAVARINI, C.; SCARELLA, M.; SORRENTINO, M. Transesterification processes for vegetable oils - a simple control method of methyl-ester content. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 72, n. 11, p. 1399-1404, 1995. ISSN 0003-021X

DIAS, T. P. V. B. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido e cinética de reação na produção de ésteres etílicos**. 2016. 171 p. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas, SP. 2016.

EDITORIAL BRASIL 2014. Disponível em: <[http:// www.brasil.gov.br](http://www.brasil.gov.br)> Acesso em: 30/08/2018.

ELICKER, C.; FLORES, C. P.; SANTOS, M. A. Z.; COLEPICCOLO, P. N.; PEREIRA, C. M. Estudo da Utilização da Biomassa de Cianobactérias como Matéria-Prima para a Síntese de Biodiesel Através da Reação de Esterificação *In Situ*. **Revista Virtual de Química**, 2015. Disponível em: <www.rvq.s bq.org.br>. Acesso em:< 18 Agosto. 2018>.

EPE-Empresa de Pesquisas Energéticas. **Análise de conjuntura dos Biocombustíveis**. Edição nº 9 junho de 2018. Disponível em: <www.epe.gov.br>. Acesso em: <24 de outubro de 2018>.

ESCORSIM, M.A.; CORDEIRO, C.S.; RAMOS, L. P. VARGASS, J. V, C;. **Óleo de microalgas *Acutodesmus obliquus* como matéria-prima para produção de biodiesel**. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 6. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Natal, 9– Rio Grande do Norte, 2016.

Estado de Minas. (2019). **Brasil será maior produtor de biodiesel do mundo. 2019**. Disponível em: www.em.com.br. Acesso em: < 23 janeiro. 2019 > .

FARIA, G. M. P.; OLIVEIRA, M. D. S.; CARVALHO, L. P.; CRUZ, C. D. Gains from selection for oil content in cotton. **Industrial Crops and Products**, Oxford, v. 51, p. 370-375, 2013. Disponível em: <www. dx.doi.org>. Acesso em:< 19 de setembro de 2019 > .

FERRARI, A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel from soybean: characterization and consumption in energy generator. **Química Nova**, v. 28, p. 19-23, 2005.

FERNANDES, D.M. **Utilização de derivados de Moringa olerifera Lam para produção de biodiesel e obtenção de aditivos antioxidantes.** Tese (Doutorado Química). Programa de pós- graduação em Química. Universidade Federal de Uberlândia Uberlândia MG, p.146, 2015.

FERREIRA, C. V. **Otimização do processo de produção de biodiesel a partir de óleos de mamona e algodão.** 93 f. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química.) UFPE- Universidade Federal de Pernambuco, 2007.

FELIZARDO, PEDRO; CORREIA, M. JOANA NEIVA; RAPOSO, IDALIANA, MENDES, JOÃO F.; BERKEMEIER, RUI; BORDADO, JOÃO MOURA. Production of Biodiesel from waste frying .**Waste Management**, 26, p. 487-494, 2006.

FERREIRA, M.C. **Avaliação do uso do etanol para a extração sólido-líquido de óleo de soja e para a produção de biodiesel etílico pela análise do equilíbrio líquido-líquido.** Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas, SP, 157f. 2016

FREITAS, D.A. F.; GONÇALVES, C.S.; SILVA, P.J. ; TERAMOTO, E.D;. **Avaliação da acidez de óleos de mamona submetidos a diferentes tipos de secagem.** In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 6. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 9. Natal – Rio Grande do Norte, 2016.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; OLIVEIRA, M. B.; BATISTA, F. R. M.; BATISTA, E. A.C.; COUTINHO, J. A. P., MEIRELLES. A. J. A. Liquid-liquid equilibria for ternary systems containing ethyl esters, ethanol and glycerol at 323.15 and 353.15 K. **Fuel**, v. 94, p. 386-394, 2012.

GARCEZ, K.F.; HOMMA, A. K. O.: Cenário atual do Mercado de sementes de Palma de Óleo no Brasil. Revista **Observatorio de la Economía Latinoamericana**, Ecuador, 2017.

GERPEN, J.V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, 86: 1097-1107. 2007.

GIRARDI, J.S. **Produção de Biodiesel por Processo não Catalítico com Etanol Supercrítico a partir do Óleo de Tungue (Vernicia fordii) Bruto e in situ**. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Centro Tecnológico. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 197f. 2015.

GONÇALVES, A; SOARES, J; BRASIL, A; NUNES, D. L. **Determinação do Índice de Acidez de óleos e gorduras residuais para produção de biodiesel**. Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 3. Brasília-DF, 2010.

GUIMARÃES, C.C; SANTOS, V.M.L.; CORTEZ, J.W; SANTOS, D.P.G. Redução da emissão de material particulado em função da inserção de misturas do biodiesel de soja e mamona ao diesel. **Revista Engenharia Sanitária Ambiental**, v.23, n.2, p.355-362, 2018.

HARTMAN, L.; LAGO, B. C. A. **Rapid preparation of fatty acids methyl esters from lipids**. **Laboratory Practice**, vol. 22. Londres, p. 475-477, (1973).

HERNÁNDEZ, P. N. L, **Síntese de biopolímeros a partir de óleo de mamona para aplicações médicas**. Tese (doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP, 105 p. 2015.

ICAC INTERNATIONAL COTTON ADVISORY COMMITTEE. **Extract from the Cotton: Review of the World Situation**, Volume 71, Number 6, 11 p, July-August 2018.

INTERNATIONAL-COTTON-ADVISORY-COMMITTEE-ICAC. Disponível em: <<http://www.icac.org>. Acesso em 10/08/2018.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas, métodos químicos e físicos para análises de alimentos**. São Paulo. 3º. ed. São Paulo. Instituto Adolfo Lutz .v.1, 1985. 533p.

- JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 667-678, fev. 2010.
- KHAN, N. U.; MARWAT, K. B.; HASSAN, G.; FARHATULLAH, S. B.; MAKHDOOM, K.; AHMAD, W.; KHAN, H. U. Genetic variation and heritability for cotton seed, fiber and oil traits in *Gossypium hirsutum* L. **Pakistan Journal Botany**, Karachi, v. 42, p. 615-625, 2010.
- KNOTHE, G.; **Fuel Process. Technol**, 86, 1059. 2005
- KNOTHE, G; GERPEN, V.J; KRAHL, J.;RAMOS, P.L. **Manual de Biodiesel**. São Paulo, Edgard Blücher, 2007.
- KNOTHE, G. “Designer” biodiesel: optimizing fatty ester composition to improve fuel properties. **Energy & Fuels**, Washington, v. 22, n. 2, p. 1358-1364, 2008.
- KUMAR, R.S.; SURESHKUMAR, K.;VELRAJ, R. Optimization of biodiesel production from Manilkara zapota L.,seed oil using Taduchi method. **Fuel**, v. 140,p. 90-96, 2015.
- KUMAR, P. S.; DONGA,K.R.; SAHOO,P.K. Experimental comparative study between performance and emissions of Jatropha biodiesel and diesel under varying injections pressures. **International Journal of Engineering Sciences & Emerging Technologies**. Department of Mechanical Engineering, University of Petroleum and Energy Studies, Dehradun, India, August 2012. ISSN: 2231 – 6604 Volume 3, Issue 1, pp: 98-112 ©IJESET. 2012.
- LEGISLAÇÃO ANVISA. Disponível em: <[http:// www.portal.anvisa.gov.br](http://www.portal.anvisa.gov.br)>.Acesso em: 23/08/2018
- LHAMAS, D. E.L. **Estudo do Processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e do óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa* L.)para produção de biocombustível**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia-PRODORNA/ITEC). Universidade Federal do Pará. Belém, 218 f. 2013.

LÔBO, I.P; COSTA, S, L. F; CRUZ, R,S; Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**. vol.32 n° 6, São Paulo. 2009.

LORA, E.S.; VENTURINI, O.J. **Biocombustíveis**: vol. 1 e 2. Interciência. Rio de Janeiro, 2012.

LOPES, A. M. **Alterações morfofisiológicas e bioquímicas em sementes de mamona (*Ricinus communis* L.) submetidas à radiação gama Cobalto⁶⁰**, 58 p. Dissertação (Mestrado em fisiologia Vegetal). Instituto de Biologia Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, RS, 2012.

MACHADO, M. DOS S.; SANTOS, M; SILVA, F.J.F DA S. H; VIEIRA. J.S.V. **Estudo do potencial oleoquímico do óleo de coco baiano (*Cocos nucifera*)**. Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel,6. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 9. Natal – Rio Grande do Norte. 2016.

MADALENA, L.C.de S; OLIVEIRA, A.F; SANTOS, R.F; ROSSETO, R.E.; CHANG,P; FRIGO, E.P. **Uma revisão do uso do óleo de rícino proveniente da Mamona (*Ricinus communis* L.), em diversos setores industriais e combustíveis**. Seminário de Engenharia de Energia na Agricultura, 2. Acta Iguazu, v. 6, n. 4, p. 01-12, 2017.

MAGALHÃES, S. P. de. **Estudo de modelos cinéticos para a reação de transesterificação enzimática de óleos vegetais**. 134 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. 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, p. 245-249, 2003.

MARTINI, W. S; Porto, B. L. S.; OLIVEIRA, M. A. L; SANT'ANA, A. C. Comparative Study of the Lipid Profiles of Oils from Kernels of Peanut, Babassu,

Coconut, Castor and Grape by GC-FID and Raman Spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. J. Braz. Chem. Soc. vol.29 no.2 São Paulo Feb. 2018.

MELO, L.N. de. **Produção de Biodiesel a partir de mistura de óleos e óleos interestificados estudo cinético da reação de transesterificação**. 98f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Alagoas. UFAL. Maceió, AL. 2019.

MELLO, L. D.; PINHEIRO, M. F. Aspectos de azeites de oliva e de folhas de oliveira. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 23, n. 4 , p. 537-548, out./dez. 2012.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N; Technical aspects of biodiesel production by transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 2006, 10, 248.

MIGUEZ, J. D .G.; LIMA, M. A. DE; CABRAL, O. M. R.; **Mudanças climáticas globais e a agropecuária Brasileira**. Jaguariúna, SP. Embrapa Meio Ambiente, 2001. 397 p. Disponível em <www.ubrario.com.br.aceso> Acesso em: 17de ago. de 2018.

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

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**. São Paulo: Varela, 1998. 150p.

MOURA, J. I. L.; CIVIDANES, F. J.; VALLE, R. R .Polinização do dendzeiro por besouros no Sul da Bahia. **Pesquisa Agropecuária Brasileira.**, Brasília, v.43, n.3, p.289-294. 2008.

MOTTA, F. G. Algodão. **Perspectiva para a Agropecuária**, Brasília, v. 2, p. 11-24, 2014. Disponível em: <
http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_09_10_18_03_00_perspectivas_2014-15.pdf> Acesso em: <21 de jul. de 2018>.

MORAES, P.F.; LAAT, D.M.; SANTOS, M. E.; ALMEIDA, H.P.; COLOMBO, C. A.; KIIHL, TAMMY. Expressão gênica diferencial em genótipos de mamona (*Ricinus communis* L.) submetidos a déficit hídrico induzido por PEG. **Bragantia**, Campinas, v.74, n. 1, p.25-32, 2015.

MUCHAVE, G.J; FURTADO, N; ARANDA, D.A.A. **Produção de álcoois graxos a partir da hidrogenação de biodiesel de Mamona.** In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 6. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 9. Natal – Rio Grande do Norte, 2016.

NAZARENO, J.C, VIEIRA, G.E, OLIVEIRA, G.G.Aproveitamento do Dendê para Produção de Biodiesel na Região Amazônica Brasileira. **Bionergia em Revista: diálogos**, ano 5, n.2,p.08-17 jul/dez. 2015.

NETO B. B., SCARMINIO I.S., BRUNS R. E. **Como Fazer Experimentos**, 2º edição, Campinas, SP, Editora Unicamp, p. 80-402, 2003.

NETO, N.S; MEDEIROS, J.R; MARTINS, J.S; SANTOS, J.C.O. **Caracterização química e físico-química do óleo de côco extra virgem (*Cocos nucifera* L.)** Congresso Norte Nordeste de Química, 5. Natal, RN. 2013.

NOUREDDINI,H.; HARKEY, D.; MEDIKONDURU,V. A. Continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty acids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 75(12):1 775-1 783. 1998.

ÓLEOS vegetais. **Aboissa**, 2020. Disponível em: <www.aboissa.com.br> Acesso em:<17 de Janeiro de 2020>.

OLIVEIRA, I. C. DE; WENDT, E.V.; CARRIM, A.J.I; FILHO, N.R.,A. **Caracterização do óleo de filé de peixe (*Clupea harengus*) como matéria-prima para produção de biodiesel.** In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 6. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel,9. Natal – Rio Grande do Norte. 2016.

OLIVEIRA, P. M. **Produção de Biodiesel de blendas dos óleos de mamona e arroz em escala piloto**. Rio Grande, 2012. f112. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande. 2012.

OLIVEIRA, D. S.; FONSECA, X. D. S.; FARIAS, P.N.; BEZERRA, V. S.; PINTO, C. H. C.; SOUZA, L. D.; SANTOS, A. G. D.; MATIAS, L. G. O. **Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de *Moringa Oleifera* Lam.** HOLOS. 1, 49. 2012.

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: a vital industrial raw material. **Bioresource Technology**, 97, 1086-1091. Disponível em: <www.dx.doi.org>. Acesso em: <10 de outubro de 2017>.

PARTICIPACAO DE RENOVÁVEIS. Disponível em: <<http://www.canalbioenergia.com.br>>. Acesso em:<12 de outubro de 2019>.

PERES, S.; LUCENA, A. D. L. S. **Caracterização e determinação do poder calorífico e do número de cetano de vários tipos de biodiesel através de cromatografia**. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel.2 007, Brasília. Anais Brasília, DF: ABPTI, 2007.

PIGHINELLI, A.L. M.T. **Estudo da extração mecânica e da transesterificação etílica de óleos vegetais**. Tese (Doutorado em Engenharia agrícola). UNICAMP- Universidade Estadual de Campinas, FEA-Campinas-SP. 222p. 2010.

PUTTINI, F. A. **Caracterização química e agro-química de genótipos de mamona (*Ricinus communis* L.)** 92f. 2014. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical). IAC. Campinas SP. 2014.

PULLEN, J.; SAEED, K. Factors affecting biodiesel engine performance and exhaust emissions. Fuel e Part II : Experimental study. **Energy**, v. 72, Aug., p. 17-34, 2014.

QUEIROZ, M.S. **Petrobras Conferencia Exposição bienal iniciativa de Ar Limpo nas cidades da América Latina.** A Experiência Brasileira em biocombustíveis. São Paulo. 2006.

QUESSADA, T.P.; GUEDES, C.L.B.; BORSATO, D.; GAZZONI, B.F.; GALÃO, O.F. **Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e catalisador ácido.** Enciclopédia Biosfera, Centro científico Conhecer, v.6, p.10, 2010.

QUIRINO, R. L.; TAVARES, A. P.; PERES, A. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z.; J. AM. Studying the influence of alumina catalysts doped with tin and zinc oxides in the soybean oil pyrolysis reaction. *Oil Chem Soc.* 86. 167. 2009

RAMALHO FILHO, A.; MOTTA, P. E. F. DA; NAIME, U.J.; BACA, J. F. M. **AVALIAÇÃO DA APTIDÃO DAS TERRAS.** In: **Zoneamento Agroecológico do Dendezeiro para as Áreas Desmatadas da Amazônia Legal.** Rio de Janeiro: Embrapa - CNPS, 2010. 44p. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/28936/1/Livro-Dende-16x23cm-22fev.pdf>>. Acesso em: <26 de junho de 2018>.

RAMALHO FILHO, A. **Zoneamento agroecológico, produção e manejo da cultura de palma de óleo na Amazônia.** EMBRAPA Solos, Rio de Janeiro-RJ, 2010.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. **Tecnologias de Produção de Biodiesel** Revista Virtual de Química. 2011, 3 (5), 385-405. Data de publicação na Web: 22 de outubro de 2011.

REBELO, F. K.; LOPES, M. L. B. **O comportamento do mercado do óleo de palma no Brasil e na Amazônia.** Belém: BAZA. 27p. 1998. (Banco da Amazônia. Estudos Setoriais, 11). Disponível em: www.bancoamazonia.com.br/download/estsetorial11.pdf. Acesso em: <07 de mar. de 2017>.

REBELLO, F.K. **Da lenha ao óleo de Palma: a transformação da agricultura no Nordeste Paraense**. Tese (Doutorado em Ciências Agrárias) - Universidade Federal Rural da Amazônia, Embrapa Amazônia Oriental, Belém, PA. 321p. 2012

REIS, D. L. S. **Influência da matéria-prima nas propriedades elétricas de biodiesel e misturas diesel e biodiesel**. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal da Grande Dourados. Dourados-MS : UFGD, 2014.

RESENDE, L .M. A.; MOURA, P. A. M. **Aspectos econômicos da cultura do algodoeiro**. Informe Agropecuário , v.15, n.166, p. 5-12, 1990.

RIBEIRO, M. R; CALERA, G. C; FLUMIGNAN, D. L. **Determinação quantificação do teor de ésteres em biodiesel provenientes de matérias primas de baixa qualidade por cromatografia gasosa**. IFSP, v.6. , p.29-38, 2017.

RIBEIRO, V. C. N.; JUNIOR, R. A. G. **Avaliação do crescimento foliar de híbridos interespecíficos de dendezeiro (Elais guineensis x Elais oleifera), em Mojú no estado do Pará**. In: Seminário de Iniciação científica Embrapa, 14., 2010, Belém, PA. Anais. Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2010. 1 CD-ROM. PIBIC. 2010.

RODRIGUES, T. O.; PIRES, A. C.; LUZ, S.; FRATE, C. A. GHG balance of crude palm oil for biodiesel production in the northern region of Brazil. **Renewable Energy**, Volume 62, p. 516-521. 2014

ROGÉRIO, J. B; DUARTE, I. D; BACK, G. R; SANTOS, M. C. S; ANTONIASSI, R; FARIA-MACHADO, A.F.; BIZZO, H. R; JUNQUEIRA, N. T. V; ANTONINI, J. C. **Produtividade de genótipos de palma cultivados no cerrado**. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel,5. Salvador-BA. Anais, p.245-246. 2012.

ROCHA, J.D., PÉREZ, J.M.M.,CORTEZ,L.A.B. **Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa** - Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Alcool”.UNIFEI, Itajubá. MG, Julho 2004.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F; **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 1ª ed. Campinas, SP: p326, 2005.

RODRIGUES, A. L.; BALBINOT, N. M. S.; MAHLMANN, C. M.; SCHNEIDER, R. C. S. **Uso de co-produtos da extração de óleo de girassol na obtenção de compósitos**.In: Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental,6. Porto Alegre / RS, 2008.

ROSILLO-CALLE, FRANK; PELKANS, LUC; WALTER, ARNALDO. **A global overview of vegetable oils, with reference to biodiesel**.2009.Disponível em: <<http://www.bioenergytrade.org/downloads/vegetableoilstudyfinaljune18.pdf> > . Acesso em: <23 de Dez. de 2013>.

RUSCHEL, CARLA FELIPPI CHIELLA ; CHUN TE HUANGA, SAMIOS DIMITRIOS; FERRÃO, MARCO FLÔRES ; YAMAMOTO, CARLOS ITSUO ; PLOCHARSKI, RUBIA CARLA BARATO. Determinação do Número de Cetano de Blendas de Biodiesel/Diesel Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Médio e Regressão Multivariada. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**.1984-6428 Vol 6 Nº. 1 January-March 2014.

SAMBANTHAMURTHI, R.; SUNDRAM, K.; TAN, Y. A. Chemistry and biochemistry of palm oil. **Progress in Lipid Research**, v.39, n.6, p.507-558. 2000.

SANTOS, R. F.; KOURI, J. **Panorama mundial do agronegócio da mamona**. Congresso Brasileiro de Mamona, 2. Aracaju, SE. 2006.

SANTOS, E.O. **Aproveitamento do Glicerol gerado na síntese de biodiesel para a produção de biomassa de leveduras**.2009. 80 p. Dissertação (mestrado em Engenharia e Ciências dos Alimentos). Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Escola de Química e Alimentos, 2009.

SANTOS, A.G.D. **Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa dos Biodieseis de Algodão, Girassol, Dendê e Sebo Bovino.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 183 f. 2010.

SANTOS, L.K.; FLUMIGNA, D.L.; OLIVEIRA, J.E. **Hidroesterificação para a produção de biodiesel utilizando óleo residual.** In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 6.Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel,9. Natal – Rio Grande do Norte, 2016.

SANTOS, M. A. S. DOS; D'ÁVILA, J. L.; COSTA, R. M. Q. DA; COSTA, D. H. M.; REBELO, F.K.; LOLPES, M.L.B. **O comportamento do mercado do óleo de palma no Brasil e na Amazônia. Belém: BAZA.** 27p. 1998. (Banco da Amazônia. Estudos Setoriais,11). Disponível em: <<http://www.bancoamazonia.com.br/download/estsetorial11.pdf>>. Acesso em: <07 mar. de 2019.

SAVY,F; RAIJ, B; CANTARELLA,H; QUAGGIO, J.A;F URLANI,B. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo.** Campinas:. IAC. (Boletim 100). 201 p.2007.

SCHULLER, A. R. P.**Processo de transesterificação metálica de óleos vegetais e gorduras animais e caracterização quantitativa de biodieseis.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, Faculdade de Engenharia Química. Recife, PE, 117 f. 2010.

SEGUNDO, M.M.M. **Valoração da energia gerada por pequenas centrais hidrelétricas no setor elétrico brasileiro.** 112p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2018.

SHIMAMOTO, G. G. **Métodos para simplificar a caracterização e para determinar parâmetros de qualidade de óleo vegetal, de biodiesel e de blenda diesel-biodiesel.** Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas, SP, 102 p. 2017.

SILVA, J. S. O. **Produtividade de óleo de palma na cultura do dendê na Amazônia Oriental: influência do clima e do material genético.** 65f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia), Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG. 2006.

SILVA, T. A. R. **Biodiesel de Óleo residual: Produção através da Transesterificação por Metanólise e Etanolise Básica, Caracterização físico-química e otimização das Condições Reacionais.** Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 151f. 2011.

SILVA, R. F. **Otimização da síntese de misturas de biodiesel mamona e amendoim com o uso do ultrasson.** 83f. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) Universidade Estadual da Paraíba UEPB. 2016.

SOUZA, D. DA. S.; ARAUJO, B.L.O.; MOREIRA, M. S.; BRASILEIRA, D. F. **Beneficiamento de grãos de girassol e qualidade de óleo.** Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 6. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel,9. Natal, RN. 2016.

SUAREZ, P.A; CRUZ, R.S; MENEGUETTI, S.M.P. **Biodiesel no Brasil: Impulso Tecnológico: Tecnologia de Produção de Biodiesel**, vol. 1 pg. 69-74. 2016.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGUETTI, S. M. P. L. **Parâmetros físico-químicos para os Processos de Produção de biodiesel**, Brasília, DF. CNPq. 2015, 216 P.

SUAREZ, P., Rotas Tecnológicas para produção de biodiesel, **Revista Biodiesel BR**, 1, 20.2010.

SOUZA.D.S.; PUPIN,P.C.; SANTOS,M.R.; FRAGA,A.C. **Potencial da gordura de palma como matéria prima para a produção de biodiesel..** Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 6. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 9. Natal – RN, 2016.

SOUZA, D.T; LAVIOLA, B.G; CAPDEVILE, E.G.; SANTOS, G.S; ESGUIAGOLA,, M.M.O; JÚNIOR, M.T.S. **Cenários sobre Contribuição do Biodiesel para Ampliar a**

Participação de Biocombustíveis na Matriz Energética Brasileira em 2030.

Embrapa Agroenergia. Brasília, DF 2017.

TESFA, B.; MISHRA, R.; GU, F.; POWLES, N.; Prediction models for density and viscosity of biodiesel and their effects on fuel supply system in CI engines. **Renewable Energy**. v. 35. 2752-2760. 2010

TOLMASQUIM, M. T. **O compromisso do Brasil no combate às mudanças climáticas: produção e uso de energia**. Rio de Janeiro: EPE, 2016. Disponível em: <www.epe.gov.br>. Acesso em: <02 nov. de 2016>.

TUPINAMBÁ, M. J.; **Pesquisa aposta na palma de óleo nativa da América para melhorar o dendê. Embrapa Amazônia Ocidental**. Disponível em: <http://www.embrapa.br>. Acesso em: 28/03/2019.

VIEIRA, J. S. C; SOUZA, T.L.; ROSASB, L.S.; LIMA, C.A.L.; RONCOMID, C.J.A. Esterificação e a Transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. **Química Nova**, Vol. 41, n 1, 10-16. 2018.

VIEIRA, A. C. F. A polidez climática através das Conferências das Partes: ensaio político. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade** 5(9): 75-87. Universidade Federal da Paraíba. Centro de Ciências Aplicadas e Educação. Departamento de Ciências Sociais Aplicadas. *Campus IV Litoral Norte*. Estrada Engenho Novo, S/Nº. Mamanguape-PB, Brasil. 2018.

VICENTE, G; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v.92, p.297-305.2004.

VONGHIA, E; BOOCOOCK, D.G.B; KONAR, S.K; LEUNG, A. Pathways for the deoxygenation of triglycerides to aliphatic hydrocarbons over activated alumina. **Energy & Fuels**, v.9, p 1090-1096, 1995.

WEISS, E. A. **Oil Seed Crops**. 364p. London: Blackwell Science, 2000.

ZHENG, S; KATES, M; DEBÉ, M. A; MCLEAN, D. I. M. D. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. **Biomass and Bioenergy** Vol. 30, Issue 3, Pages 267-272. 2006.

ZIMMER, Y. Competitiveness of rapeseed, soybeans and palm oil. **Journal of Oilseed Brassica**, v. 1, n. 2, p. 84- 90. 2010.

ZUNINGA, A.D.G.; GIRALDO, A.D.; PAULA, M.M; COIMBRA, J.S. DOS REIS.MARTINS, E.C.A.M.;SILVA, D.X.DA; TELIS-ROMERO,J. Revisão: Propriedades Fisico-Químicas do Biodiesel. **Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, Curitiba, v. 21, p. 55-72, jan./dez. 2011.

7. APÊNDICE

Nas Figuras 7.1 a Figura 7.8 encontram-se os tempos de retenções (minutos) dos ácidos graxos das blendas de biodiesel A1 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

Na Figura 7.1 encontra-se o tempo de retenção (minutos) do C14:0 das blendas de biodiesel A1 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

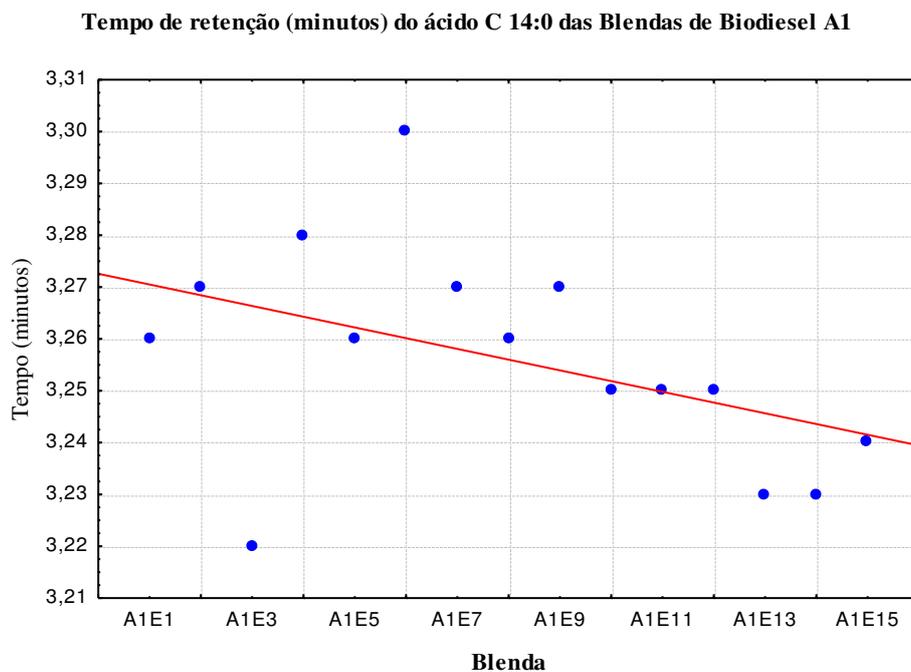


Figura 7.1 Tempo retenção C 14:0 biodiesel A1.

Na Figura 7.2 encontra-se o tempo de retenção (minutos) do C16:1 das blendas de biodiesel A1 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

Tempo de retenção (minutos) do ácido C 16:1 das Blendas de Biodiesel A1

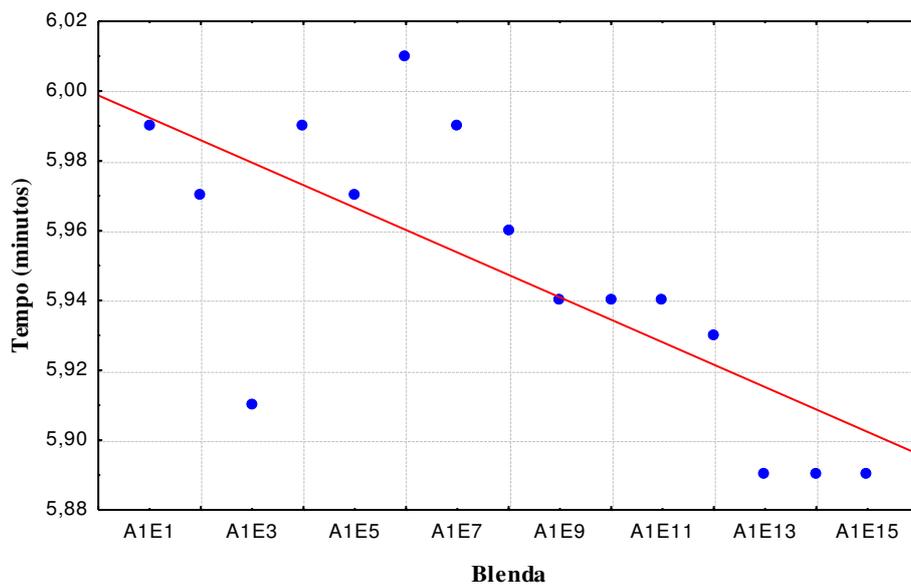


Figura 7.2 Tempo retenção C 16:1 biodiesel A1.

São observados na Figura 7.3 o tempo de retenção (minutos) do C17:0 das blendas de biodiesel A1 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

Tempo de retenção (minutos) do ácido C 17:0 das Blendas de Biodiesel A1

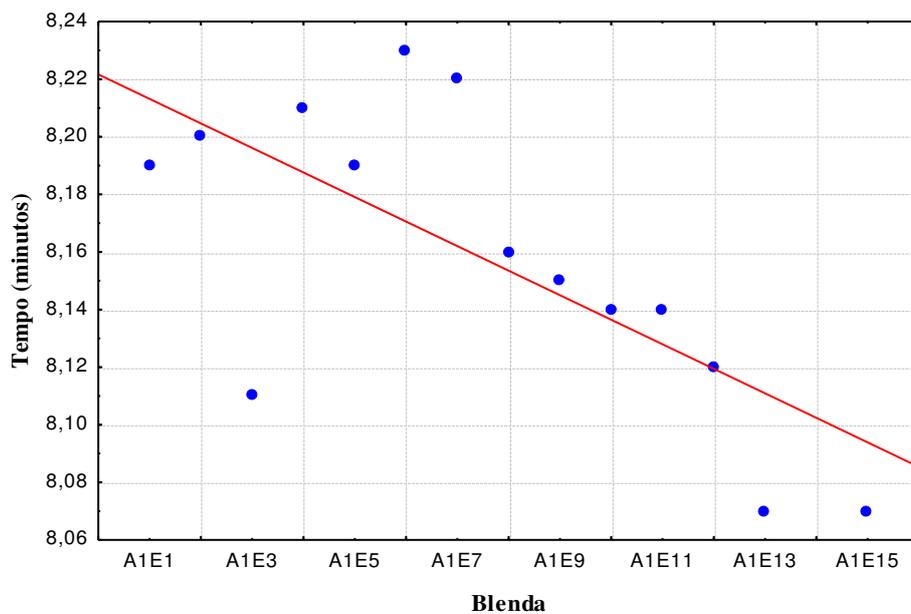


Figura 7.3 Tempo retenção C 17:0 biodiesel A1.

Na Figura 7.4 mostra o tempo de retenção (minutos) do C18:0 das blendas de Biodiesel A1 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

Tempo de retenção (minutos) do ácido Ricinoleico C 18:0 das Blendas de Biodiesel A1

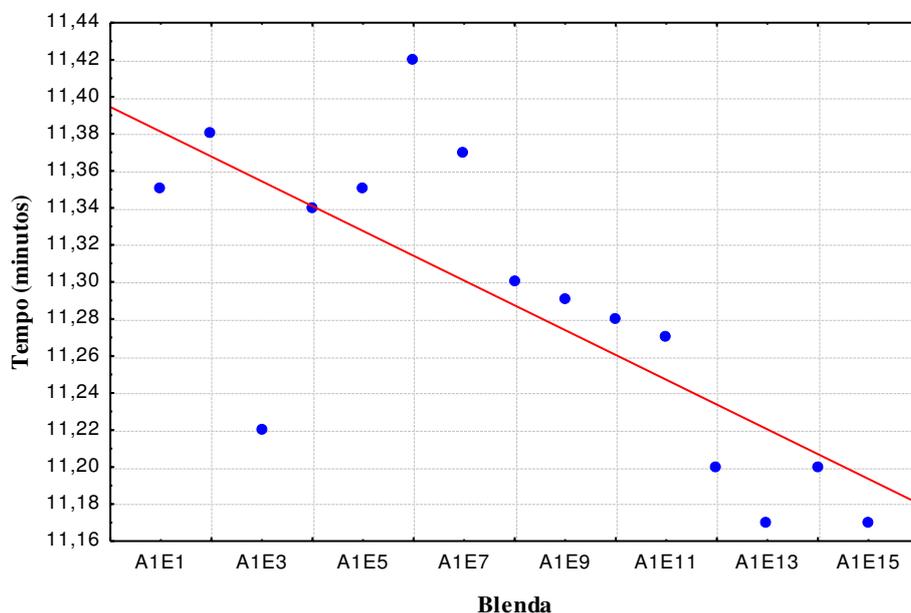


Figura 7.4 Tempo retenção C 18:0 biodiesel A1.

Na Figura 7.5 mostra o tempo de retenção (minutos) do C18:1 das blendas de biodiesel A1 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

Tempo de retenção (minutos) do ácido C 18:1 das Blendas de Biodiesel A1

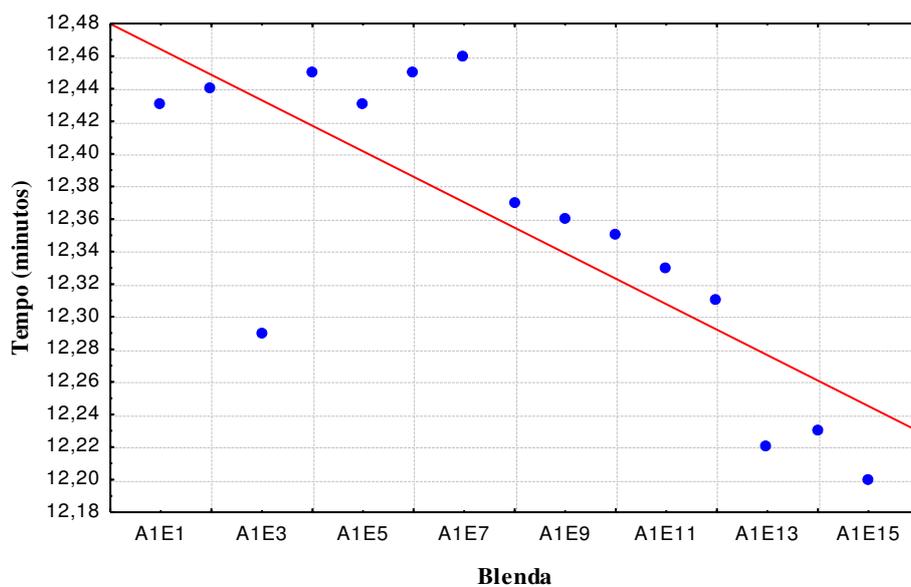


Figura 7.5 Tempo retenção C 18:1 biodiesel A1.

Na Figura 7.6 mostra o tempo de retenção (minutos) do C18:2 das blendas de biodiesel A1 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

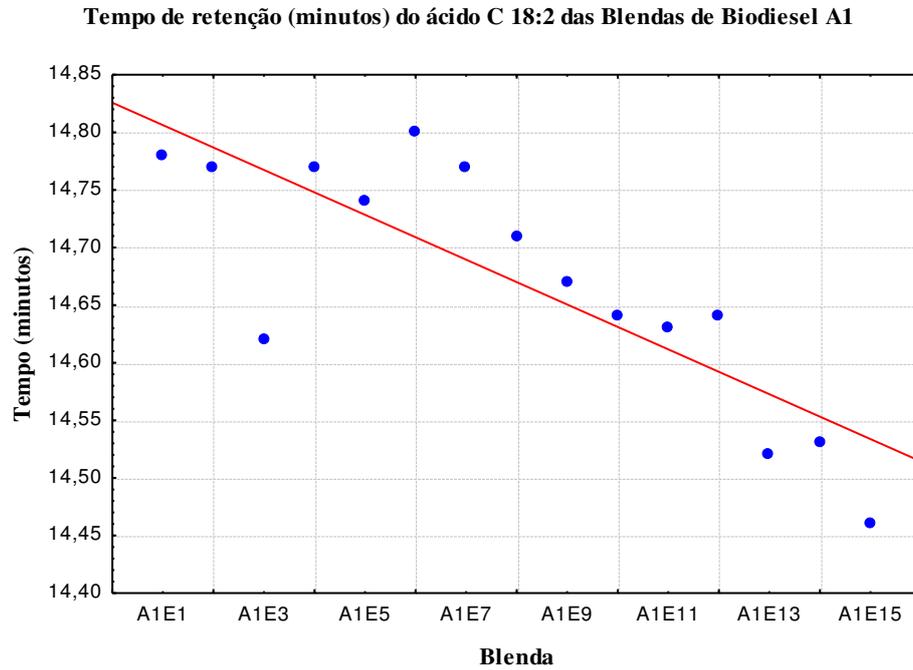


Figura 7.6 Tempo retenção C 18:2 biodiesel A1.

Na Figura 7.7 mostra o tempo de retenção (minutos) do C 20:0 das blendas de biodiesel A1 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

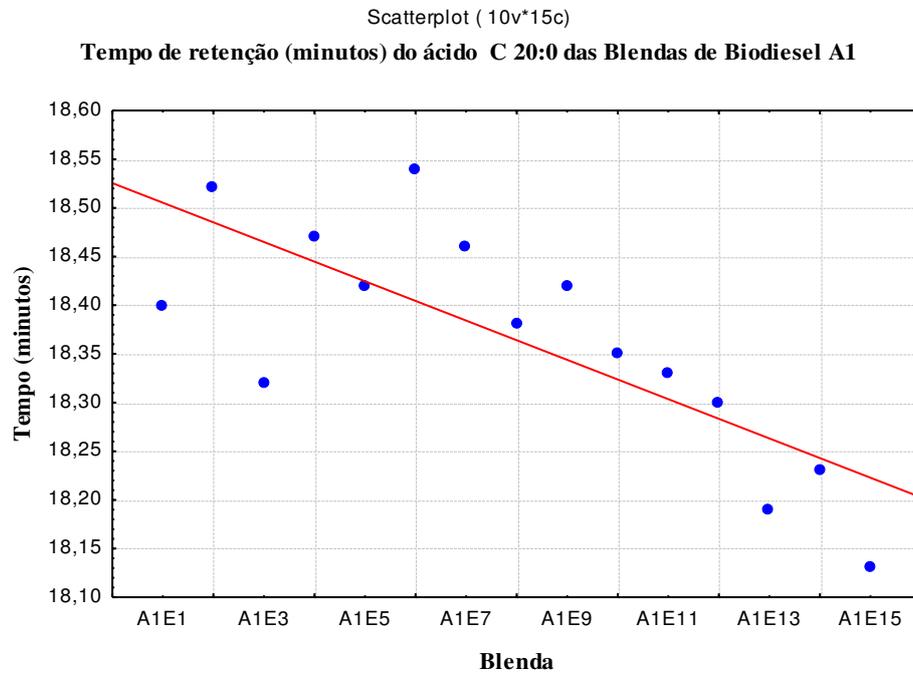


Figura 7.7 Tempo retenção C 12:0 biodiesel A1.

A Figura 7.8 mostra o tempo de retenção (minutos) do C18:1 OH das blendas de biodiesel A1 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

Tempo de retenção (minutos) do ácido Ricinoleico C 18:1(OH) das Blendas de Biodiesel A1

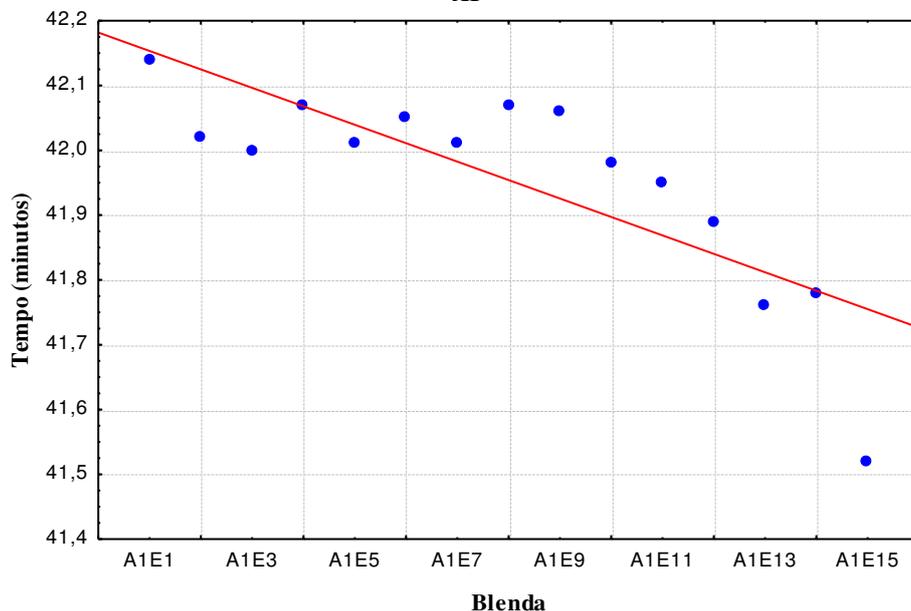


Figura 7.8 Tempo retenção C 18:1(OH) biodiesel A1.

Da Figura 7.9 a Figura 7.16 mostra o tempo de retenção (minutos) dos Ácidos Graxos das blendas de biodiesel A2 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

Tempo de Retenção(minutos) do Ácido C14:0 no cromatógrafo gasoso das Blendas de Biodiesel A2

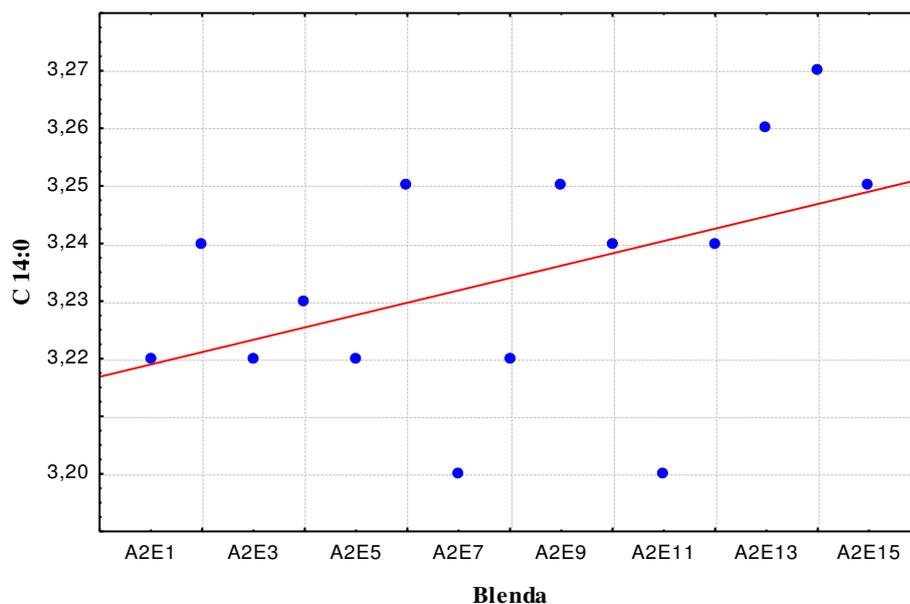


Figura 7.9 Tempo retenção C 14:0 biodiesel A2.

Na Figura 7.10 mostra o tempo de retenção (minutos) do C16:1 das blendas de biodiesel A2 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

Tempo de Retenção(minutos) do Ácido C16:1 no cromatógrafo gasoso das Blendas de Biodiesel A2

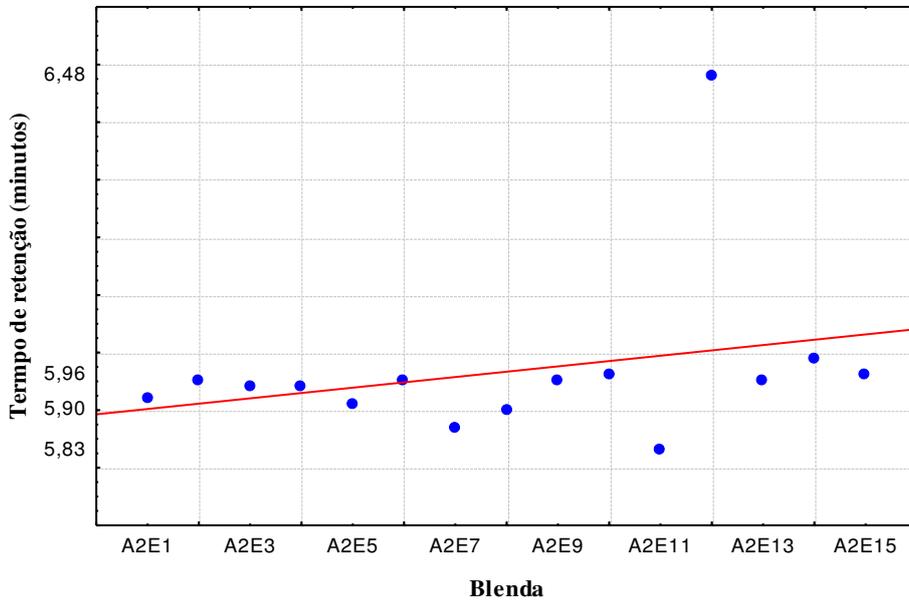


Figura 7.10 Tempo retenção C 16:1 biodiesel A2.

Na Figura 7.11 mostra o tempo de retenção (minutos) do C17:0 das blendas de biodiesel A2 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

Tempo de Retenção(minutos) do Ácido C17:0 no cromatógrafo gasoso das Blendas de Biodiesel A2

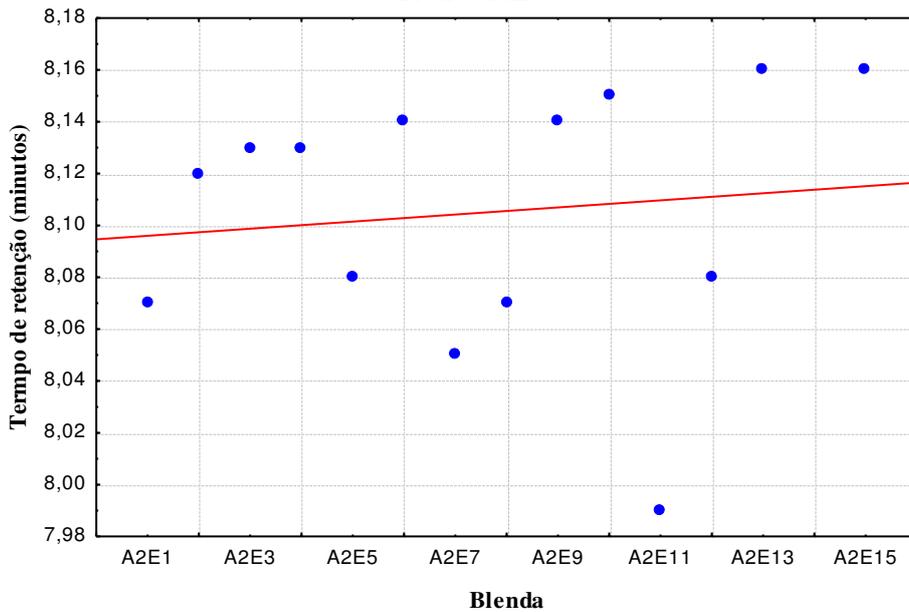


Figura 7.11 Tempo retenção C 17:0 biodiesel A2.

Na Figura 7.12 mostra o tempo de retenção (minutos) do C18:0 das blendas de biodiesel A2 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

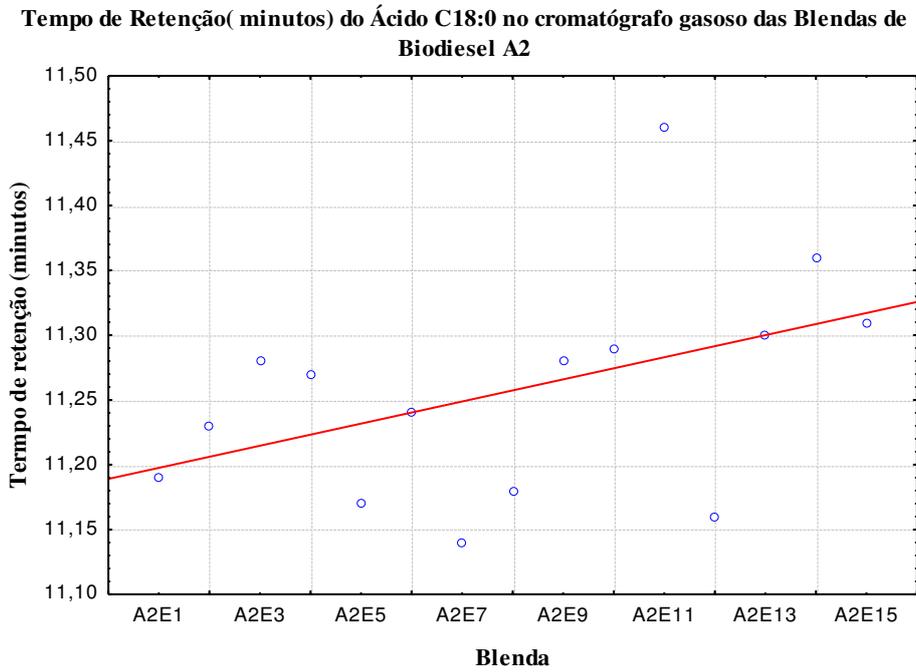


Figura 7.12 Tempo retenção C 18:0 biodiesel A2

Na Figura 7.13 mostra o tempo de retenção (minutos) do C18:1 das blendas de biodiesel A2 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

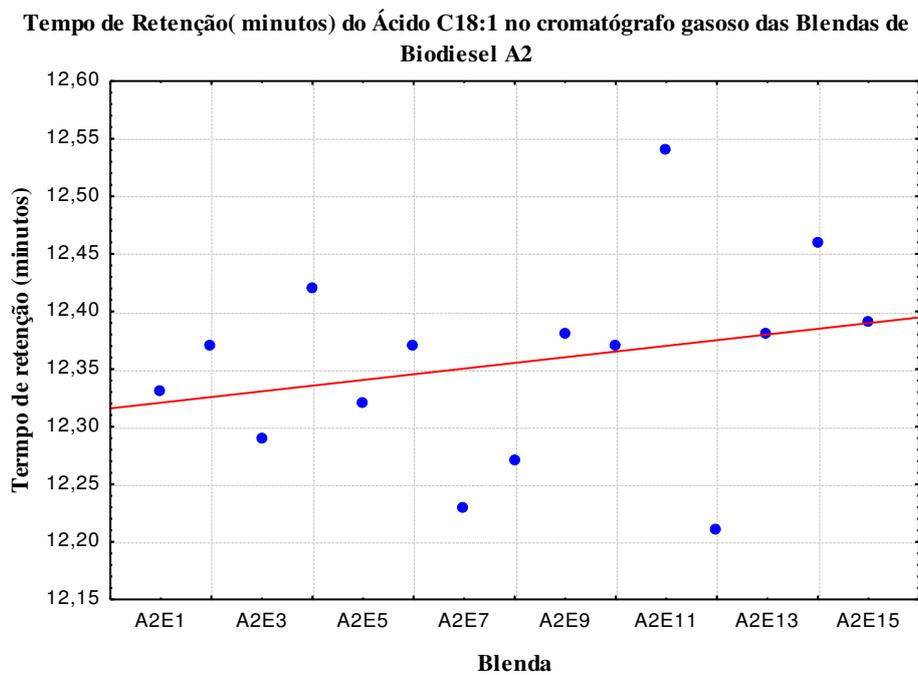


Figura 7.13 Tempo retenção C 18:1 biodiesel A2

Na Figura 7.14 mostra o tempo de retenção (minutos) do C18:2 das blendas de biodiesel A2 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

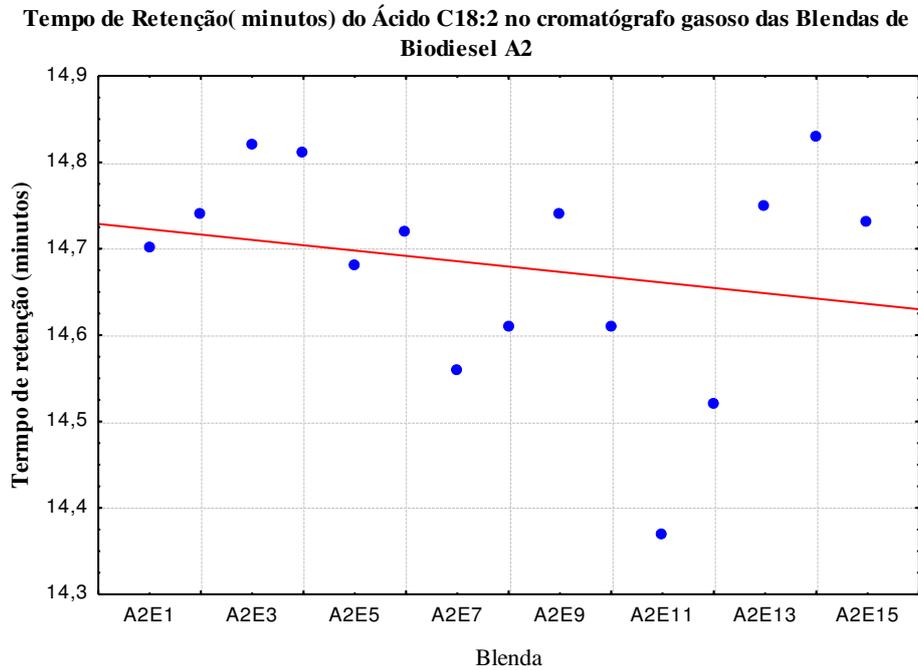


Figura 7.14 Tempo retenção C 18:2 biodiesel A2

Na Figura 7.15 mostra o tempo de retenção (minutos) do C 20:0 das blendas de biodiesel A2 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

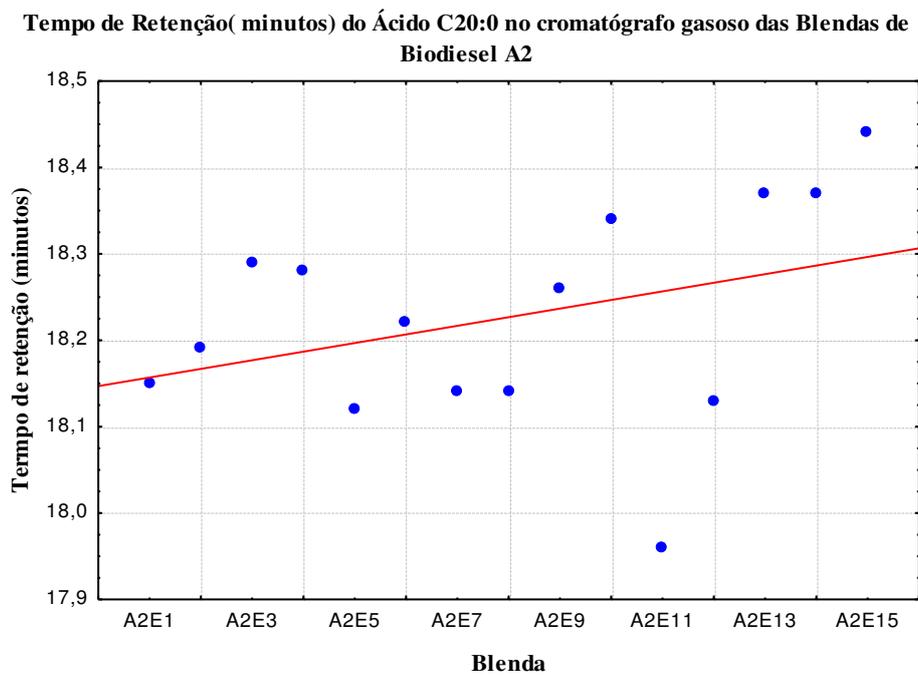


Figura 7.15 Tempo retenção C 20:0 biodiesel A2

Na Figura 7.16 mostra o tempo de retenção (minutos) do C18:1 OH das blendas de biodiesel A2 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

Tempo de Retenção(minutos) do Ácido C18:1OH no cromatógrafo gasoso das Blendas de Biodiesel A2

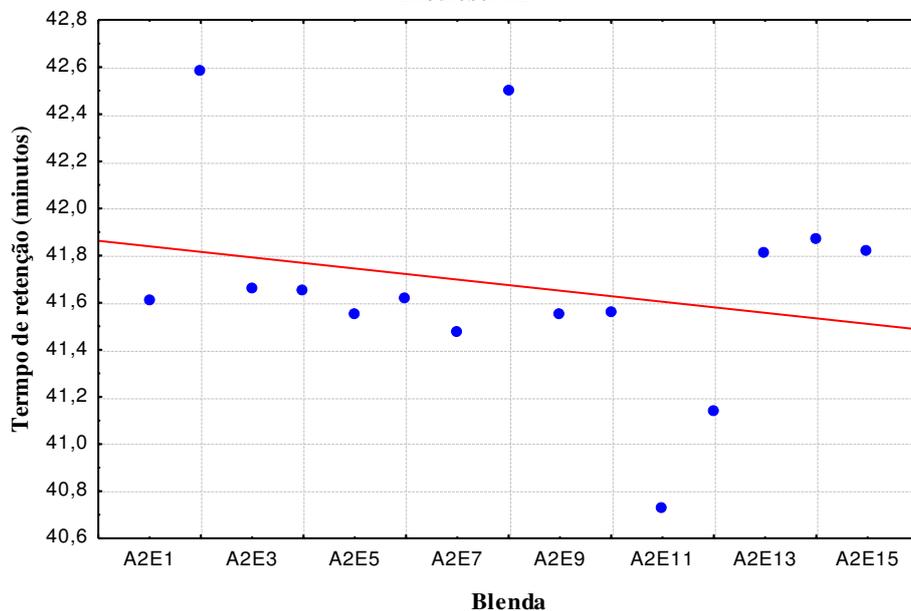


Figura 7.16 Tempo retenção C 18:1 OH biodiesel A2

Da Figura 7.17 a Figura 7.24 mostra o tempo de retenção (minutos) dos ácidos graxos das blendas de biodiesel A3 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

A Figura 7.17 mostra o tempo de retenção (minutos) do C14:0 das blendas de biodiesel A3 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

Tempo de Retenção (minutos) do Ácido C 14:0 no Cromatógrafo gasoso das Blendas de Biodiesel A3

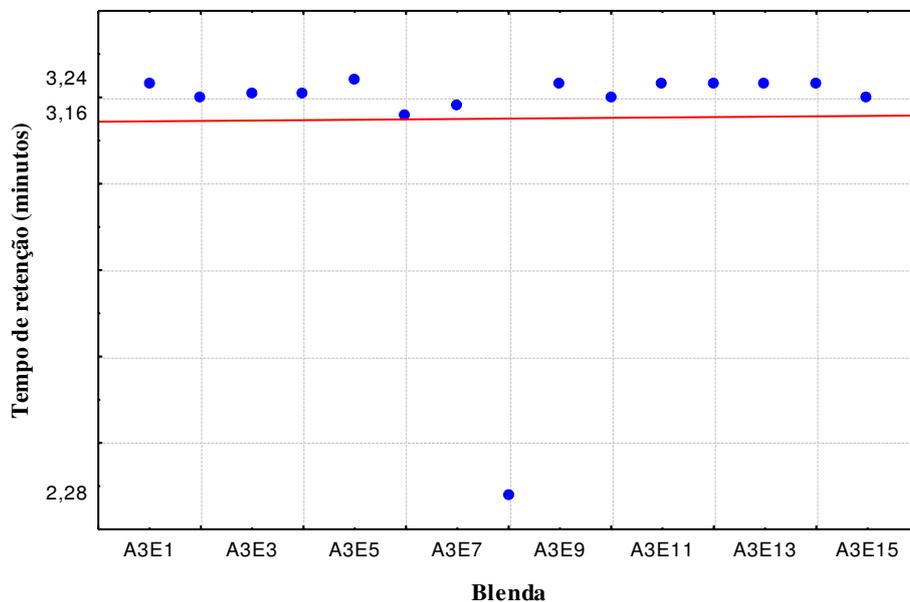


Figura 7.17 Tempo retenção C 14:0 biodiesel A3.

Na Figura 7.18 mostra o tempo de retenção (minutos) do C16:1 das blendas de biodiesel A3 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

Tempo de Retenção (minutos) do Ácido C 16:1 no Cromatógrafo gasoso das Blendas de Biodiesel A3

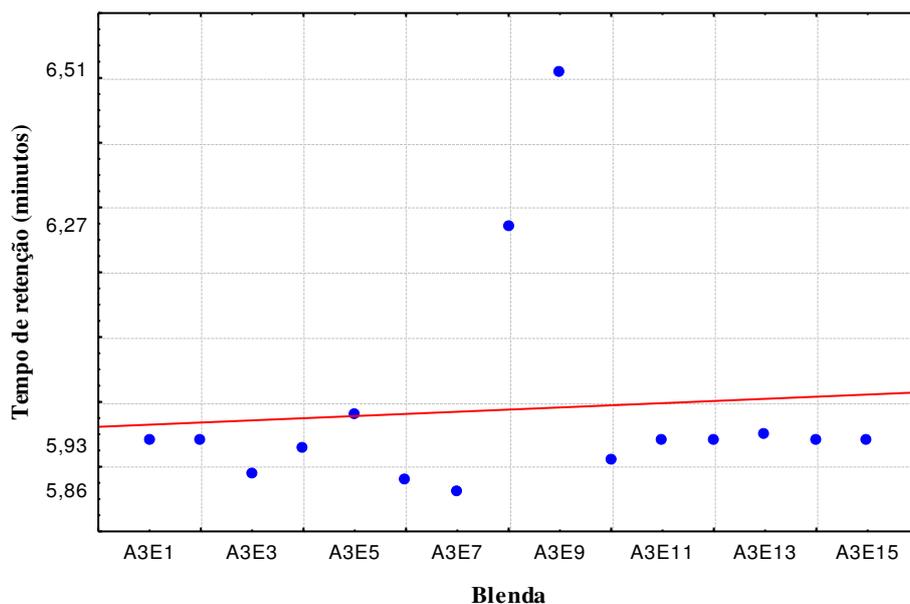


Figura 7.18 Tempo retenção C 16:0 biodiesel A3.

Na Figura 7.19 mostra o tempo de retenção (minutos) do C17:0 das blendas de biodiesel A1 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

Tempo de Retenção (minutos) do Ácido C 17:0 no Cromatógrafo gasoso das Blendas de Biodiesel A3

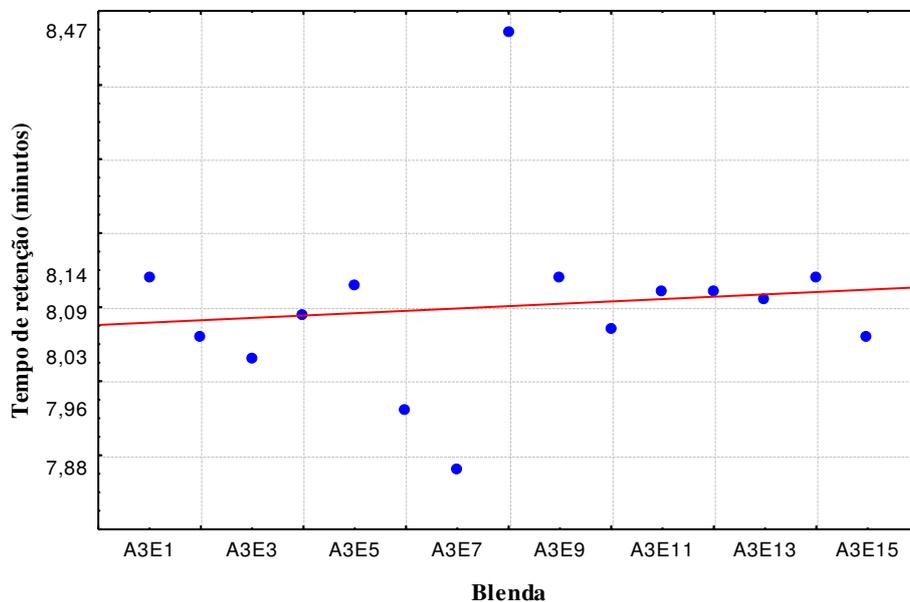


Figura 7.19 Tempo retenção C 17:0 biodiesel A3.

Na Figura 7.20 mostra o tempo de retenção (minutos) do C18:0 das blendas de biodiesel A3 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

Tempo de Retenção (minutos) do Ácido C 18:0 no Cromatógrafo gasoso das Blendas de Biodiesel A3

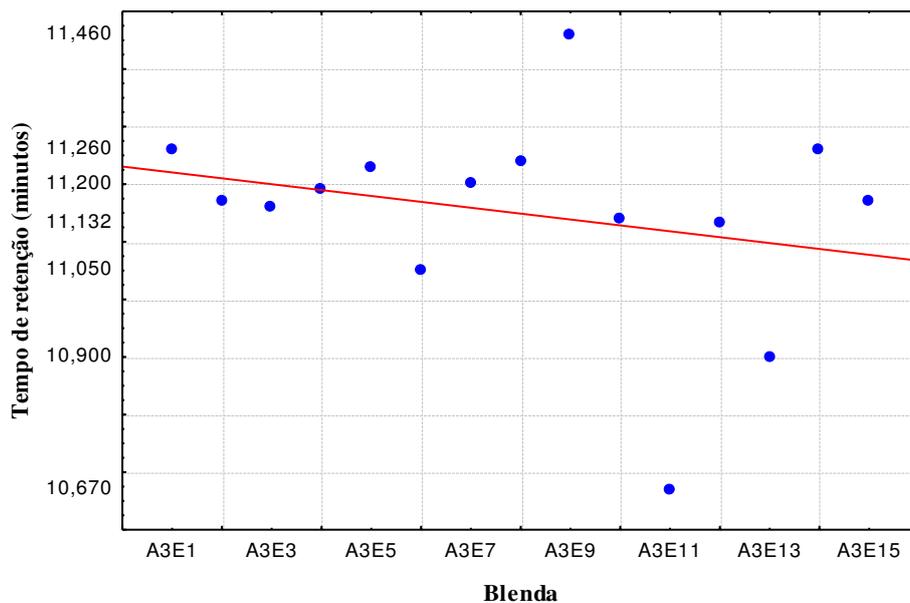


Figura 7.20 Tempo retenção C 18:0 biodiesel A3.

Na Figura 7.21 mostra o tempo de retenção (minutos) do C18:1 das blendas de biodiesel A3 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

Tempo de Retenção (minutos) do Ácido C 18:1 no Cromatógrafo gasoso das Blendas de Biodiesel A3

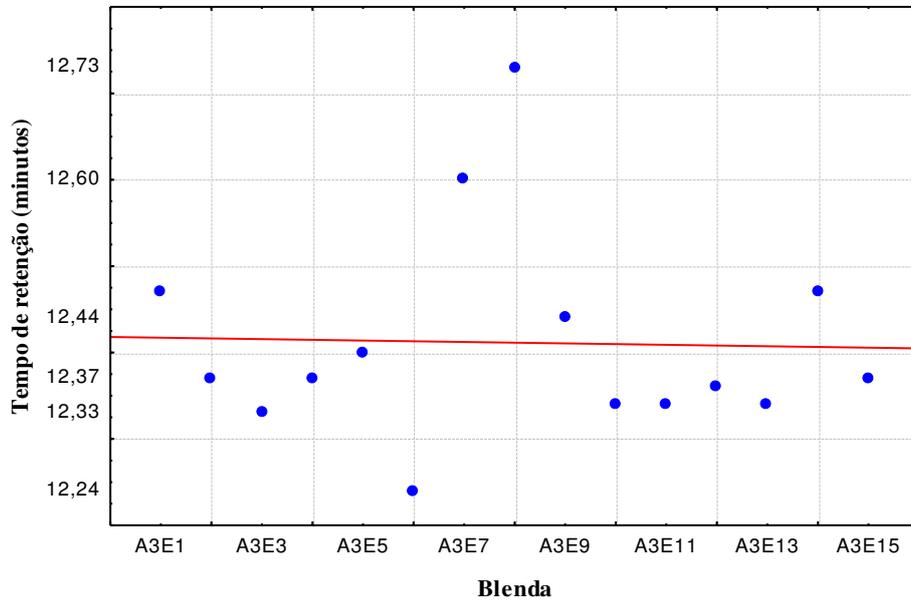


Figura 7.21 Tempo retenção C 18:1 biodiesel A3.

Na Figura 7.22 mostra o tempo de retenção (minutos) do C18:2 das blendas de biodiesel A3 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

Tempo de Retenção (minutos) do Ácido C 18:2 no Cromatógrafo gasoso das Blendas de Biodiesel A3

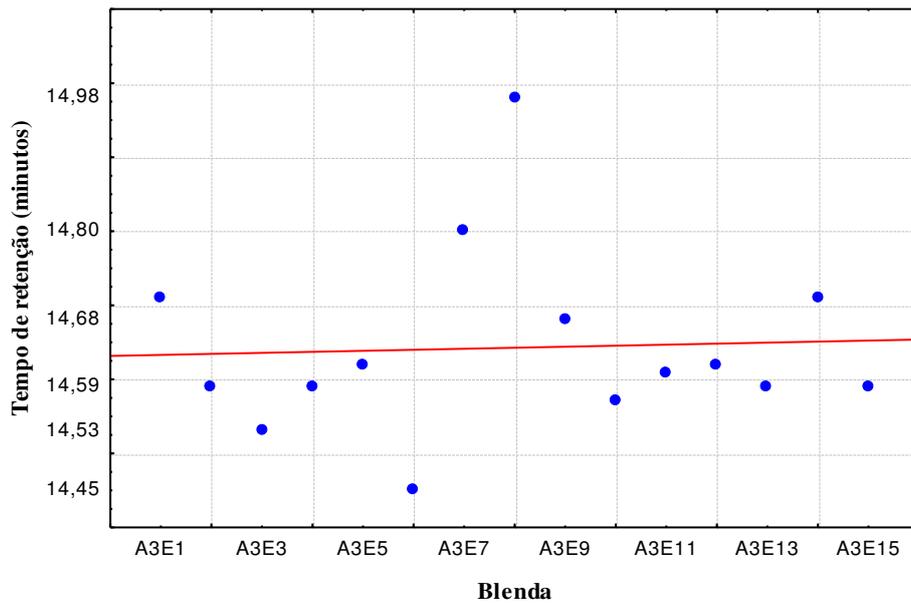


Figura 7.22 Tempo retenção C 18:2 biodiesel A3.

Na Figura 7.23 mostra o tempo de retenção (minutos) do C 20:0 das blendas de biodiesel A3 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

Tempo de Retenção (minutos) do Ácido C 20:0 no Cromatógrafo gasoso das Blendas de Biodiesel A3

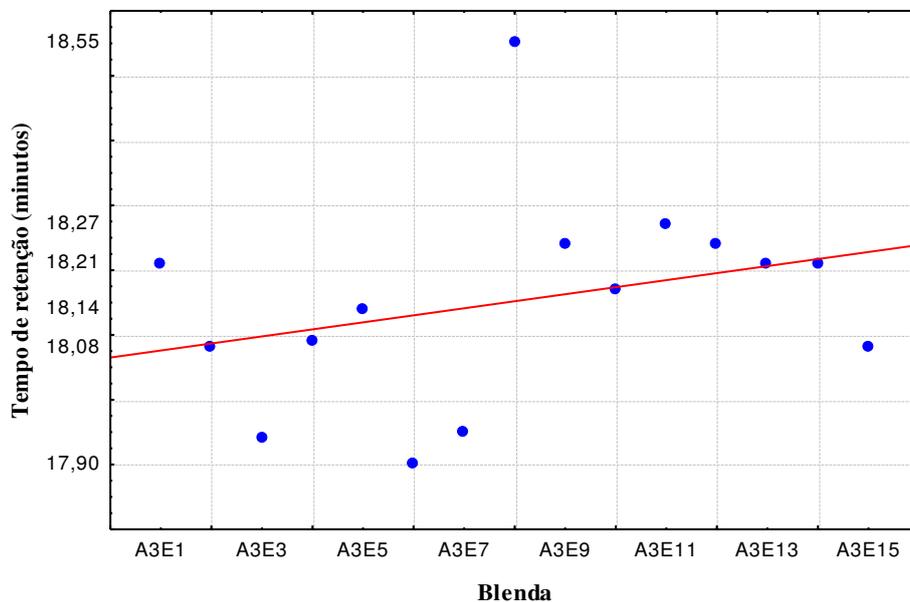


Figura 7.23 Tempo retenção C 20:0 biodiesel A3.

Na Figura 7.24 mostra o tempo de retenção (minutos) do C18:1 OH das blendas de biodiesel A3 no cromatógrafo gasoso durante a determinação do teor de éster.

Tempo de Retenção (minutos) do Ácido C 18:1 OH no Cromatógrafo gasoso das Blendas de Biodiesel A3

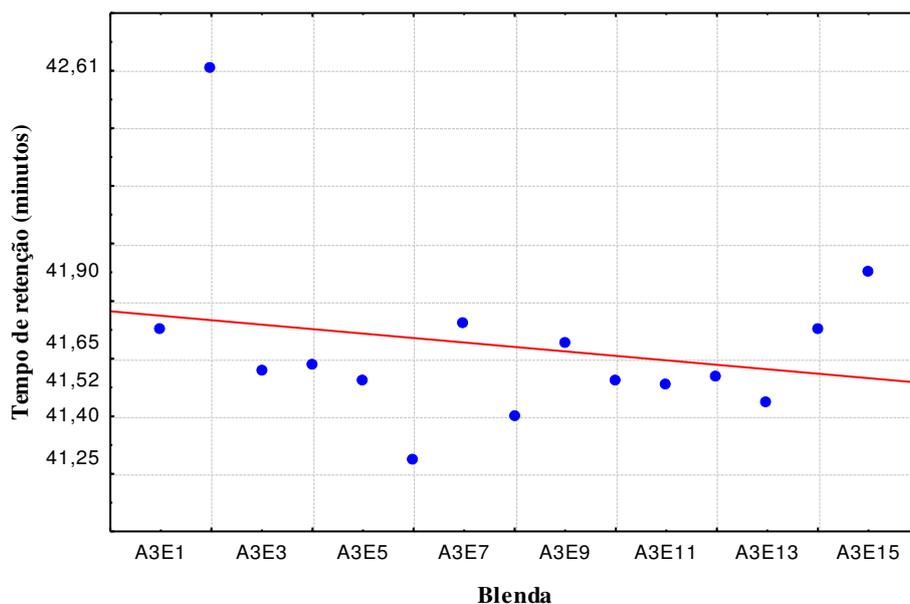


Figura 7.24 Tempo retenção C 18:1OH biodiesel A3.

Da Tabela 7.1 a Tabela 7.6 estão os dados cromatográficos dos ácidos graxos desta tese.

Na Tabela 7.1 são apresentados os resultados da composição cromatográfica dos ácidos graxos do óleo de mamona.

Tabela 7.1 - Ácidos graxos presentes no óleo de mamona.

Ácidos graxos		Concentração (%)	Massa molar (g/mol)
Ácido Ricinoleico	C 18 : 1 OH	86,89	298,46
Ácido Linoleico	C 18 : 2	5,33	280,44
Ácido Oleico	C 18 : 1	4,25	282,46
Ácido Esteárico	C 18 : 0	1,13	284,48
Ácido Behenico	C 22 : 0	0,43	340,58
Ácido Linolênico	C 18 : 3	0,53	278,43
Ácido Palmítico	C 16 : 0	1,44	256,42

Na Tabela 7.2 são apresentados os resultados da composição cromatográfica dos ácidos graxos do óleo da blenda A1.

Tabela 7.2 - Ácidos graxos presentes na blenda A1.

Ácidos graxos		Concentração (%)	Massa molar(g/mol)
Ácido Ricinoleico	C 18 : 1 OH	41,06	298,46
Ácido Linoleico	C 18 : 2	1,49	280,44
Ácido Oleico	C 18 : 1	18,06	282,46
Ácido Esteárico	C 18 : 0	2,59	284,48
Ácido Palmitoleico	C 16 : 1	0,21	254,41
Ácido Palmítico	C 16 : 0	14,41	256,42
Ácido Mirístico	C 14 : 0	0,3	228,37
Ácido Behenico	C 22 : 0	0,31	340,58
Ácido Láurico	C 12 : 0	0,11	200,32
Ácido Linolênico	C 18 : 3	1,49	278,43

Na Tabela 7.3 são apresentados os resultados da composição cromatográfica dos ácidos graxos do óleo de algodão.

Tabela 7.3 - Ácidos graxos presentes no óleo de algodão.

Ácidos graxos		Concentração (%)	Massa molar (g/mol)
Ácido Palmitoleico	C 16 : 1	0,16	254,41
Ácido Palmítico	C 16 : 0	14,77	256,40
Ácido Linoleico	C 18 : 2	53,95	280,44
Ácido Esteárico	C 18 : 0	3,48	284,48
Ácido Mirístico	C 14 : 0	0,26	228,37
Ácido Araquidônico	C 20 : 0	0,44	304,47
Ácido Oleico	C 18 : 1	22,96	282,46
Ácido Linolênico	C 18 : 3	3,98	278,43

Na Tabela 7.4 são apresentados os resultados da composição cromatográfica dos ácidos graxos do óleo da Blenda A2.

Tabela 7.4 - Ácidos graxos presentes na blenda A2.

Ácidos graxos		Concentração (%)	Massa molar (g/mol)
Ácido Ricinoleico	C 18 : 1 OH	12,28	298,46
Ácido Linoleico	C 18 : 2	32,24	280,44
Ácido Oleico	C 18 : 1	23,32	282,46
Ácido Esteárico	C 18 : 0	5,23	284,48
Ácido Palmitoleico	C 16 : 1	2,62	254,41
Ácido Palmítico	C 16 : 0	17,91	256,42
Ácido Mirístico	C 14 : 0	1,59	228,37
Ácido Linolênico	C 18 : 3	4,81	278,43

Na Tabela 7.5 são apresentados os resultados da composição cromatográfica dos ácidos graxos do óleo dendê.

Tabela 7.5 - Ácidos graxos presentes no óleo de dendê.

Ácidos graxos		Concentração (%)	Massa molar (g/mol)
Ácido Láurico	C 12 : 0	0,53	200,32
Ácido Linoleico	C 18 : 2	8,82	280,44
Ácido Oleico	C 18 : 1	41,57	282,46
Ácido Esteárico	C 18 : 0	4,70	284,48
Ácido Palmitoleico	C 16 : 1	1,05	254,41
Ácido Palmítico	C 16 : 0	42,19	256,42
Ácido Mirístico	C 14 : 0	1,01	228,37
Ácido Linolênico	C 18 : 3	0,13	278,43

Na Tabela 7.6 são apresentados os resultados da composição cromatográfica dos ácidos graxos da blenda A3.

Tabela 7.6 - Ácidos graxos presentes na blenda A3.

Ácidos graxos		Concentração (%)	Massa molar (g/mol)
Ácido Ricinoleico	C 18 : 1 OH	13,47	298,46
Ácido Linoleico	C 18 : 2	21,85	280,44
Ácido Oleico	C 18 : 1	30,41	282,46
Ácido Esteárico	C 18 : 0	3,70	284,48
Ácido Palmitoleico	C 16 : 1	0,44	254,41
Ácido Palmítico	C 16 : 0	27,91	256,42
Ácido Mirístico	C 14 : 0	0,54	228,37
Ácido Linolênico	C 18 : 3	1,43	278,43
Ácido Láurico	C 12 : 0	0,24	200,32

São apresentadas da Tabela 7.7 a Tabela 7.22 a ANOVA cujos efeitos não significativos foram observados nos resultados da tese. Esses dados foram compilados do software statistica versão 8.0 usados nas análises dos dados.

Tabela 7.7 - ANOVA do rendimento da glicerina A1.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	8,7320	1	8,73205	0,550400	0,479366
Razão molar(Q)	2,7248	1	2,72480	0,171750	0,689450
(2)Temperatura(L)	8,3686	1	8,36863	0,527493	0,488365
Temperatura(Q)	12,4509	1	12,45086	0,784805	0,401519
(3)Catalisador KOH(L)	0,3964	1	0,39640	0,024986	0,878318
Catalisador KOH(Q)	0,0532	1	0,05322	0,003355	0,955233
Error	126,9192	8	15,86490		
R² (%)			20,25		
Total SS	159,1457	14			

Tabela 7.8 - ANOVA do rendimento da teor de éster A1.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	141,120	1	141,1200	1,268260	0,292739
Razão molar(Q)	83,454	1	83,4539	0,750009	0,411692
(2)Temperatura(L)	25,205	1	25,2050	0,226520	0,646842
Temperatura(Q)	14,708	1	14,7078	0,132180	0,725602
(3)Catalisador KOH(L)	0,980	1	0,9800	0,008807	0,927538
Catalisador KOH(Q)	7,280	1	7,2801	0,065427	0,804570
Error	890,164	8	111,2705		
R² (%)			23,73		
Total SS	1167,077	14			

Tabela 7.9 - ANOVA do da acidez do biodiesel A2 para a determinação da acidez A3.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	0,000113	1	0,000113	0,024134	0,880392
Razão molar(Q)	0,001733	1	0,001733	0,371844	0,558919
(2)Temperatura(L)	0,000800	1	0,000800	0,171620	0,689561
Temperatura(Q)	0,008926	1	0,008926	1,914774	0,203815
(3)Catalisador KOH(L)	0,013613	1	0,013613	2,920223	0,125852
Catalisador KOH(Q)	0,000256	1	0,000256	0,055006	0,820461
Error	0,000113	1	0,000113	0,024134	0,880392
R² (%)			40,43		
Total SS	0,062600	14			

Tabela 7.10 - ANOVA acidez do biodiesel A3.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	0,000800	1	0,000800	0,215367	0,654959
Razão molar(Q)	0,001185	1	0,001185	0,319082	0,587645
(2)Temperatura(L)	0,000113	1	0,000113	0,030286	0,866166
Temperatura(Q)	0,001416	1	0,001416	0,381207	0,554121
(3)Catalisador KOH(L)	0,001512	1	0,001512	0,407179	0,541236
Catalisador KOH(Q)	0,005785	1	0,005785	1,557444	0,247328
Error	0,029717	8	0,003715		
R² (%)			27,12		
Total SS	0,040773	14			

Tabela 7.11 - ANOVA massa específica das blendas A1.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	0,00500	1	0,005000	0,004043	0,950862
Razão molar(Q)	4,20103	1	4,201026	3,396770	0,102567
(2)Temperatura(L)	0,55125	1	0,551250	0,445717	0,523164
Temperatura(Q)	0,43103	1	0,431026	0,348509	0,571254
(3)Catalisador KOH(L)	0,45125	1	0,451250	0,364861	0,562552
Catalisador KOH(Q)	0,16026	1	0,160256	0,129576	0,728189
Error	0,00500	1	0,005000	0,004043	0,950862
R² (%)			37,02		
Total SS	15,70933	14			

Tabela 7.12 - ANOVA massa específica das blendas A1.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	0,00500	1	0,005000	0,004043	0,950862
Razão molar(Q)	4,20103	1	4,201026	3,396770	0,102567
(2)Temperatura(L)	0,55125	1	0,551250	0,445717	0,523164
Temperatura(Q)	0,43103	1	0,431026	0,348509	0,571254
(3)Catalisador KOH(L)	0,45125	1	0,451250	0,364861	0,562552
Catalisador KOH(Q)	0,16026	1	0,160256	0,129576	0,728189
Error	9,89417	8	1,236771		
R² (%)			37,12		
Total SS	15,70933	14			

Tabela 7.13 - ANOVA teor de enxofre das blendas A3.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	0,151250	1	0,151250	0,279016	0,611681
Razão molar(Q)	1,238526	1	1,238526	2,284751	0,169100
(2)Temperatura(L)	0,451250	1	0,451250	0,832437	0,388236
Temperatura(Q)	0,018526	1	0,018526	0,034175	0,857936
(3)Catalisador KOH(L)	0,245000	1	0,245000	0,451960	0,520346
Catalisador KOH(Q)	0,938526	1	0,938526	1,731331	0,224694
Error	0,151250	1	0,151250	0,279016	0,611681
R² (%)			40,51		
Total SS	7,289333	14			

Tabela 7.14 - ANOVA teor de enxofre das blendas A3.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	1,62000	1	1,620000	1,812799	0,215074
Razão molar(Q)	0,09256	1	0,092564	0,103580	0,755823
(2)Temperatura(L)	0,21125	1	0,211250	0,236391	0,639863
Temperatura(Q)	2,46256	1	2,462564	2,755638	0,135493
(3)Catalisador KOH(L)	0,15125	1	0,151250	0,169250	0,691579
Catalisador KOH(Q)	0,10256	1	0,102564	0,114770	0,743498
Error	1,62000	1	1,620000	1,812799	0,215074
R² (%)			39,56		
Total SS	11,82933	14			

Tabela 7.15 - ANOVA teor de enxofre das blendas A3.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	0,027612	1	0,027612	1,283991	0,289973
Razão molar(Q)	0,038164	1	0,038164	1,774645	0,219507
(2)Temperatura(L)	0,027612	1	0,027612	1,283991	0,289973
Temperatura(Q)	0,002010	1	0,002010	0,093478	0,767606
(3)Catalisador KOH(L)	0,031250	1	0,031250	1,453136	0,262468
Catalisador KOH(Q)	0,068126	1	0,068126	3,167867	0,112976
Error	0,172042	8	0,021505		
R² (%)			54,12		
Total SS	0,374960	14			

Tabela 7.16- ANOVA teor de enxofre das blendas A3.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	0,027612	1	0,027612	1,283991	0,289973
Razão molar(Q)	0,038164	1	0,038164	1,774645	0,219507
(2)Temperatura(L)	0,027612	1	0,027612	1,283991	0,289973
Temperatura(Q)	0,002010	1	0,002010	0,093478	0,767606
(3)Catalisador KOH(L)	0,031250	1	0,031250	1,453136	0,262468
Catalisador KOH(Q)	0,068126	1	0,068126	3,167867	0,112976
Error	0,172042	8	0,021505		
R² (%)			54,12		
Total SS	0,374960	14			

Tabela 7.17 - ANOVA teor de enxofre das blendas A3.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	0,027612	1	0,027612	1,283991	0,289973
Razão molar(Q)	0,038164	1	0,038164	1,774645	0,219507
(2)Temperatura(L)	0,027612	1	0,027612	1,283991	0,289973
Temperatura(Q)	0,002010	1	0,002010	0,093478	0,767606
(3)Catalisador KOH(L)	0,031250	1	0,031250	1,453136	0,262468
Catalisador KOH(Q)	0,068126	1	0,068126	3,167867	0,112976
Error	0,172042	8	0,021505		
R² (%)			54,12		
Total SS	0,374960	14			

Tabela 7.18 - ANOVA estabilidade oxidativa A3.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	0,76880	1	0,768800	0,524066	0,489737
Razão molar(Q)	5,72700	1	5,727001	3,903914	0,083586
(2)Temperatura(L)	1,32031	1	1,320313	0,900015	0,370551
Temperatura(Q)	0,44694	1	0,446939	0,304664	0,596051
(3)Catalisador KOH(L)	0,73811	1	0,738113	0,503148	0,498269
Catalisador KOH(Q)	0,01239	1	0,012385	0,008443	0,929050
Error	11,73592	8	1,466990		
R² (%)			42,86		
Total SS	20,53789	14			

Tabela 7.19 - ANOVA teor de água A2.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	845,8	1	845,84	0,042137	0,842486
Razão molar(Q)	10466,8	1	10466,82	0,521419	0,490802
(2)Temperatura(L)	43456,5	1	43456,47	2,164845	0,179408
Temperatura(Q)	2083,1	1	2083,13	0,103774	0,755604
(3)Catalisador					
KOH(L)	2881,2	1	2881,16	0,143529	0,714654
Catalisador					
KOH(Q)	12678,2	1	12678,16	0,631580	0,449708
Error	160589,7	8	20073,71		
R² (%)			31,09		
Total SS	233034,4	14			

Tabela 7.20- ANOVA teor de água A3

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	20760,1	1	20760,09	0,452726	0,520002
Razão molar(Q)	73451,5	1	73451,46	1,601794	0,241263
(2)Temperatura(L)	39671,8	1	39671,81	0,865143	0,379515
Temperatura(Q)	15515,9	1	15515,91	0,338363	0,576795
(3)Catalisador					
KOH(L)	7458,5	1	7458,48	0,162651	0,697292
Catalisador					
KOH(Q)	23331,7	1	23331,66	0,508805	0,495935
Error	366846,1	8	45855,76		
R² (%)			34,07		
Total SS	556390,9	14			

Tabela 7.21 - ANOVA numero de cetanos A1.

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	0,50000	1	0,500000	0,378459	0,555520
Razão molar(Q)	6,32026	1	6,320256	4,783920	0,060181
(2)Temperatura(L)	0,01125	1	0,011250	0,008515	0,928746
Temperatura(Q)	0,00410	1	0,004103	0,003105	0,956927
(3)Catalisador KOH(L)	0,21125	1	0,211250	0,159899	0,699714
Catalisador KOH(Q)	1,40410	1	1,404103	1,062792	0,332736
Error	10,56917	8	1,321146		
R² (%)			45,87		
Total SS	19,52400	14			

Tabela 7.22 - ANOVA número de cetanos A3

Fatores	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	F valor	P valor
(1)Razão molar(L)	2,00000	1	2,00000	0,265991	0,619981
Razão molar(Q)	2,74673	1	2,74673	0,365302	0,562321
(2)Temperatura(L)	5,44500	1	5,44500	0,724159	0,419523
Temperatura(Q)	1,27442	1	1,27442	0,169492	0,691373
(3)Catalisador KOH(L)	25,20500	1	25,20500	3,352147	0,104495
Catalisador KOH(Q)	2,14673	1	2,14673	0,285505	0,607640
Error	60,15250	8	7,51906		
R² (%)			39,36		
Total SS	99,19733	14			