

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

AREA DE CONCENTRAÇÃO

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Determinação experimental dos dados cinéticos da reação de transesterificação de óleos vegetais

Aluno: Julián Alfredo González Garnica

Orientadora: Professora Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Novembro de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

González Garnica, Julián Alfredo

G589d Determinação experimental dos dados cinéticos da reação
de transesterificação de óleos vegetais / Julian Alfredo
González Garnica. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Biodiesel. 2. Óleos vegetais. 3. Cinética. 4.
Planejamento de experimentos. I. Maciel, Maria Regina
Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Experimental determination of the data kinetics of
transesterification reaction of vegetable oils

Palavras-chave em Inglês: Biodiesel, Vegetable oils, Kinetics,
experimental design

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

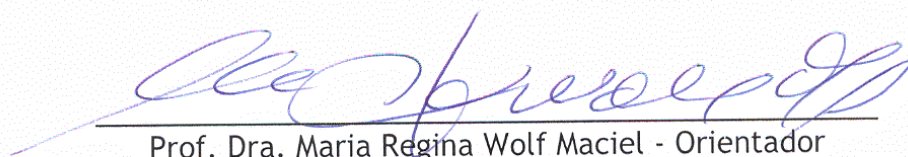
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Maria Isabel Berto, Elizabete Jordão

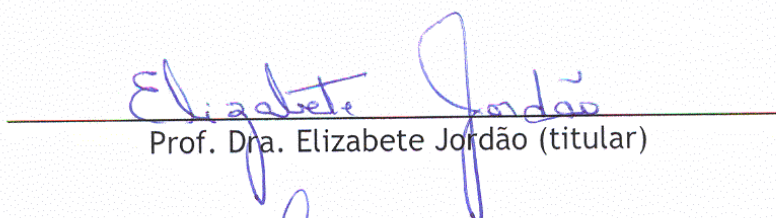
Data da defesa: 24/11/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

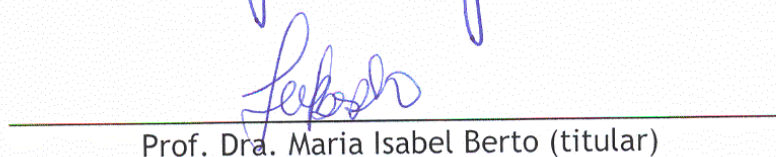
Dissertação de Mestrado defendida por Julián Alfredo González Garnica e aprovada em 24 de Novembro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel - Orientador

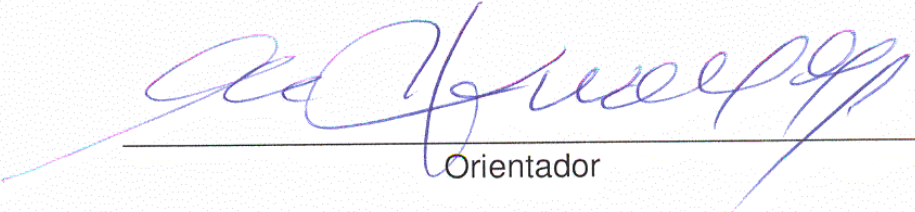


Prof. Dra. Elizabete Jordão (titular)



Prof. Dra. Maria Isabel Berto (titular)

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Orientador

Dedico este trabalho a Deus que tem me iluminado em todo momento, e por ter me dado tantas coisas boas na minha vida, dedico também a minha família, meus pais Inés e Ferney, a meus irmãos H. Ferney, Zayda, Belcy e Sandro a minha cunhada Giomara, a meus sobrinhos Julián David, Nicolas, Juanes, Juancho, Santi e ao Negrito (Juanjo) que tantas saudades me provocaram em muitas ocasiões, e especialmente a Laura mi conejita o meu anjo que tanto amo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me guiado no desenvolvimento deste trabalho e ter-me dado sabedoria, saúde e vontade de fazer as coisas.

À minha família, por ter me apoiado em todo o tempo que fiquei fora da minha casa, por ter me aconselhado em tantas ocasiões, por ter me entregado um exemplo de família cheia de valores e de união, e principalmente por ter me dado uma educação integral, também por depositar a sua confiança em mim. A minha irmã Zayda um agradecimento especial por ter me entregue, ainda mais, a sua confiança e seu apoio incondicional em muitas oportunidades.

A uma pessoa que se converteu na minha base e eixo de todo, uma mulher que me ensinou a amar, com a qual compartilhei inúmeros momentos, conheci muitos lugares inesquecíveis, e foi a minha inspiração e meu motor em todo momento, minha namorada Laura. Te amo conejita.

A meus amigos Hencho, Moni, Lia, Jairo, Sergio e a todos os demais, com quem compartilhei vários momentos, em especial ao Erivan que se converteu em meu irmão no Brasil me brindou uma amizade sincera, alegrias e ótimas lembranças, e a toda a família Pizol Betelli por ter-me acolhido como um filho mais.

À Nivea, por ter me ajudado desinteressadamente, por ter me ensinado muitas coisas, uma pessoa que foi minha co-orientadora, que sempre teve disposição para minhas coisas e que é uma pessoa muito talentosa.

A minha orientadora Prof.^a Maria Regina, por ter me brindado a oportunidade de trabalhar no seu grupo de pesquisa desde 2007 e ter me guiado com seus conhecimentos. E junto, agradeço ao pessoal do LPDS e do LOPCA.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) por ter me apoiado economicamente no desenvolvimento do meu projeto.

E finalmente, quero agradecer ao Brasil inteiro, pois foram três anos desde meu estagio até agora onde aprendi a valorizar tudo o que tenho na minha vida, um país que marcou minha vida e que sempre lembrarei com muito orgulho e muita alegria.

RESUMO

O objetivo geral deste trabalho foi contribuir com o processo de produção de biodiesel. Mas especificamente, objetivou-se a obtenção experimental dos parâmetros cinéticos da reação de transesterificação para a reação de etanolise de vários óleos vegetais produzidos no Brasil, como os óleos de palma, óleo de soja, óleo de coco, óleo de mamona, gorduras animais e óleo de fritura sendo empregados diversos tipos de catalisadores como o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, guanidina e etóxido de sódio.

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos utilizou-se o planejamento de experimentos e a metodologia de análise de superfície de resposta, para, em seguida, otimizar as diferentes condições de reação, temperatura de reação, relação etanol/óleo, % p/p de catalisador, nível de agitação e tempo de reação. Levando-se em conta os resultados obtidos nos diversos planejamentos de experimentos, foram determinados alguns parâmetros cinéticos da reação de etanolise dos óleos vegetais, como constantes de velocidade de reação a diferentes temperaturas e a energia global de ativação da reação.

Dentre os resultados obtidos, foram conseguidos, após de otimizadas as condições de reação, conversões maiores de 95 % com quase todos os óleos. As energias de ativação globais obtidas foram para o óleo de palma $E_a=6361$ cal/mol; para o óleo de coco $E_a=1815,6$ cal/mol; para o óleo de soja $E_a= 5431,75$ cal/mol e para o óleo de fritura tem se uma energia global de ativação $E_a=7812,36$ cal/mol

Palavras chaves: óleos vegetais, biodiesel, cinética, planejamentos de experimentos.

ABSTRACT

The general objective of this study was to contribute with the biodiesel production. More specifically, the purpose is to obtain experimental parameters kinetics of transesterification reaction for alcoholysis reaction of various vegetable oils produced in Brazil, such as palm oil, waste frying, coconut oil, soybean oil and castor oil, being employed various types of catalysts as sodium hydroxide, potassium hydroxide, guanidine and sodium ethoxide.

To obtain the kinetic parameters, the experimental design and the methodology for analyzing the response surface were used, in order to optimized the different reaction conditions, reaction temperature, ratio ethanol / oil, % w / w catalyst, level of agitation and reaction time. Taking into account the results obtained in a variety of experiments planning, some kinetic parameters of alcoholysis reaction of vegetable oils, such as rate constants at different reaction temperature and the overall activation energy of the reaction were determined.

Among the results were achieved after the optimized reaction conditions, conversions over 95% with almost all oils, the global activation energies were obtained for global palm oil $E_a = 6361 \text{ cal/mol}$, for oil coconut $E_a = 1815.6 \text{ cal/mol}$, for soybean oil $E_a = 5431.75 \text{ cal/mol}$ and for wasted oil $E_a = 7812,36 \text{ cal/mol}$.

Key words: vegetable oils, biodiesel, kinetics, experimental design.

INDICE

1. INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. BIODIESEL	3
2.2. OS CATALISADORES	6
2.3. ÓLEOS E GORDURAS	9
2.3.1. <i>Propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras</i>	10
2.4. CINÉTICA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	12
2.5. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	15
2.5.1. <i>Planejamento Fatorial Fracionário</i>	16
2.5.2. <i>Planejamento Fatorial com Pontos Centrais</i>	17
2.5.3. <i>Planejamento Composto Central. (Estrela)</i>	18
2.5.4. <i>Metodologia de superfície de resposta</i>	19
2.5.5. <i>Análise de variância ANOVA</i>	20
2.6. CONCLUSÕES	24
3. MÉTODOS, MATERIAIS E REAGENTES	25
3.1. EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E REAGENTES	25
3.1.1. <i>Equipamentos</i>	25
3.1.2. <i>Materiais e Reagentes</i>	26
3.2. MÉTODOS	29
3.2.1. <i>Índice de Acidez. Ácidos Graxos Livres (AGL)</i>	29
3.2.2. <i>Conversão em ésteres</i>	30
3.2.3. <i>Reação de transesterificação</i>	32
3.2.4. <i>Diagrama de produção de biodiesel</i>	32
4. OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA ÓLEO DE PALMA COM ETANOL	36
4.1. PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONADO PARA O ÓLEO DE PALMA 2_{III}^{5-2}	36
4.1.1. <i>Análise estatística para o óleo de Palma com catalisador hidróxido de potássio</i>	37
4.1.2. <i>Análise estatística para o óleo de Palma com catalisador Etóxido de sódio</i>	39
4.1.3. <i>Análise estatística para o óleo de Palma com catalisador Guanidina</i>	44
4.1.4. <i>Análise estatística para o óleo de Palma com catalisador Hidróxido de sódio</i>	46
4.2. PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONADO 2_{IV}^{5-1}	47
4.2.1. <i>Óleo de Palma com catalisador KOH</i>	48
4.3. TESTE DE TEMPO VS. TEMPERATURA PARA A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA COM HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO COMO CATALISADOR	52
4.4. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPOSTO 2^3 COM TRÊS PONTOS CENTRAIS PARA O OLEO DE PALMA. (ESTRELA)	54
4.4.1. <i>Análise estatística do óleo de Palma com catalisador KOH</i>	55
4.4.1.1 <i>Modelo matemático do planejamento estrela para o óleo de palma-KOH</i>	58
4.4.1.2 <i>ANOVA. Análise de variância do planejamento estrela óleo de palma com KOH como catalisador. Validação do Modelo</i>	59
4.4.1.3 <i>Análise de superfície de resposta para o planejamento óleo de palma-KOH</i>	61
4.4.2. <i>Análise estatística óleo de palma com catalisador EtONa</i>	63
4.4.2.1 <i>Modelo matemático do planejamento estrela para o óleo de palma-EtONa</i>	66

4.4.2.2 ANOVA. Análise de variância do planejamento estrela óleo de palma com EtONa como catalisador. Validação do Modelo	67
4.4.2.3 Análise de superfície de resposta para o planejamento óleo de palma-EtONa	68
4.5. OBTENÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA	69
4.5.1. Dados e parâmetros cinéticos para a reação do óleo de palma com EtONa como catalisador	69
4.5. CONCLUSÕES	75
5. OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA ÓLEO DE COCO COM ETANOL	76
5.1. PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONADO 2_{IV}^{5-1} PARA O ÓLEO DE COCO	76
5.1.1. Análise estatística para o óleo de coco com catalisador guanidina	77
5.1.2. Análise estatística para o óleo de coco com catalisador hidróxido de potássio	79
5.1.3. Análise estatística para o óleo de coco com catalisador hidróxido de sódio	81
5.2. VALORES OTIMOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO PARA A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE COCO COM ETANOL EM PRESENÇA DE NaOH COMO CATALISADOR	83
5.2.1. ANOVA. Análise de variância do planejamento 2^2 completo óleo de coco com NaOH. Validação do modelo	84
5.2.2. Análise estatística para as variáveis significativas	86
5.3. OBTENÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE COCO	88
5.4. CONCLUSÕES	93
6. OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA ÓLEO DE SOJA COM ETANOL	94
6.1. PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONADO 2_{IV}^{5-1} PARA O ÓLEO DE SOJA	94
6.1.1. Análise estatística para o óleo de soja com catalisador etóxido de sódio	95
6.1.2. Análise estatística para o óleo de soja com catalisador hidróxido de potássio	97
6.1.3. Análise estatística para o óleo de soja com catalisador hidróxido de sódio	99
6.2. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPOSTO CENTRAL 2^3 COM TRÊS PONTOS CENTRAIS PARA O ÓLEO DE SOJA. (ESTRELA)	102
6.2.1. Análise estatística para o óleo de soja com catalisador hidróxido de sódio	103
6.2.1.1 Modelo matemático do planejamento estrela óleo de soja com NaOH como catalisador	104
6.2.1.2 ANOVA. Análise de variância do planejamento estrela óleo de soja com NaOH como catalisador. Validação do Modelo	105
6.2.1.3 Análise de superfície de resposta para o planejamento óleo de soja-NaOH	106
6.3. OBTENÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA	109
6.4. CONCLUSÕES	114
7. ESTRATÉGIAS PARA A PURIFICAÇÃO DA GLICERINA PRODUZIDA NA REAÇÃO DE ETANÓLISE DOS ÓLEOS VEGETAIS	115
8. COMPARAÇÃO DE RESULTADOS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA OS ÓLEOS DE MAMONA, RESÍDUOS DE FRITURA E GORDURA ANIMAL COM ETANOL	118
8.1. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE FRITURA COM ETÓXIDO DE SÓDIO	118
8.2. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA COM HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO	122
8.3. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DA GORDURA ANIMAL	123
8.4. CONCLUSÕES	125

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS -----	126
ANEXOS -----	127
BIBLIOGRAFIA-----	129

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Potencial de produção de matéria prima para a produção de biodiesel no Brasil. Tomada de www.biodiesel.com/i/biodiesel/biodiesel-brasil-potencial.jpg	4
Figura 2. Via de produção de biodiesel	5
Figura 3 Etapas da reação de transesterificação.	6
Figura 4. Pontos experimentais para o planejamento composto central (Calado, 2003).	19
Figura 5. Reator batch para a produção de biodiesel.	26
Figura 6. Cromatógrafo Waters HPLC para a determinação de ésteres etílicos.	31
Figura 7. Reator utilizado na determinação de parâmetros cinéticos.	32
Figura 8. Diagrama da produção e biodiesel	35
Figura 9. Gráfico pareto planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} Óleo de palma -KOH	38
Figura 10. Gráfico normal planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} Óleo de palma -KOH	38
Figura 11. Gráfico pareto planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} Óleo de palma-EtONa.	40
Figura 12. Gráfico normal planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} Óleo de palma -EtONa	41
Figura 13. Teste da Conversão VS. Temperatura como um efeito não significativo no planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} . Palma-EtONa.	42
Figura 14. Gráfico de valores preditos pelo modelo linear versus valores experimentais 14.a e valores preditos considerando a curvatura do sistema versus valores experimentais 14.b.	42
Figura 15. Gráfico normal incluindo a curvatura do modelo	43
Figura 16. Gráfico pareto planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} Óleo de palma-Guanidina	45
Figura 17. Gráfico normal planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} Óleo de palma-Guanidina	45
Figura 18. Gráfico pareto do planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} Óleo de palma-NaOH	46
Figura 19. Gráfico normal do planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} Óleo de palma-NaOH	47
Figura 20. Gráfico pareto planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{5-1} Óleo de palma -KOH	50
Figura 21. Gráfico normal do planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{5-1} Óleo de palma -KOH	50
Figura 22. Gráfico de valores preditos pelo modelo linear versus valores experimentais (a) e valores preditos considerando a curvatura do sistema versus valores experimentais (b).	51
Figura 23. Gráfico normal incluindo a curvatura do modelo	52
Figura 24. Análise da estabilidade da reação de transesterificação de óleo de palma com KOH Condições Máximas: T(70°C) % p/p Catalisador (1,5%) Relação : 12:1	53
Figura 25. Análise de estabilidade da reação de transesterificação do óleo de palma com KOH nas condições Mínimas: T(30°C) %p/p catalisador (0,5%). Relação 6:1	54
Figura 26. Gráfico pareto do Planejamento Estrela óleo de palma- KOH	57
Figura 27. Gráfico normal do Planejamento Estrela óleo de palma- KOH	58
Figura 28. Superfícies de resposta do planejamento estrela do óleo de palma-KOH. . Superfícies de resposta ponto Mín. (a). Superfícies de resposta ponto central (b). Superfícies de resposta ponto Max. (c).	61
Figura 29. Curvas de nível do planejamento estrela do óleo de palma-KOH. Superfícies de contorno ponto Mín. (a). Superfícies de contorno ponto central (b). Superfícies de contorno ponto Max. (c).	62
Figura 30. Gráfico pareto Planejamento Estrela óleo de palma- KOH	65
Figura 31. Superfícies de resposta do planejamento estrela do óleo de palma-EtONa. Superfícies de resposta ponto Mín. (a). Superfícies de resposta ponto central (b). Superfícies de resposta ponto Max. (c).	68
Figura 32. Conversão do óleo de palma com EtONa a diferentes temperaturas.	71
Figura 33. Gráfico semilog de concentração de [Não EE] VS. tempo a diferentes temperaturas 30°C, 41°C, 50°C e 60°C, respectivamente para o óleo de palma.	73
Figura 34. Determinação da Energia de ativação da reação. Óleo de palma	74

Figura 35. Gráfico pareto do planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{5-1} Óleo de coco - Gn. _____	79
Figura 36. Gráfico pareto do planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{5-1} Óleo de coco- KOH. _____	81
Figura 37. Gráfico pareto do planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{5-1} Óleo de coco- NaOH. _____	83
Figura 38. Teste para fixar as variáveis não significativas do planejamento para o óleo de coco com NaOH. _____	87
Figura 39. Superfície de contorno do planejamento estrela do óleo de coco com NaOH. Superfície de contorno ponto Mín. (a). Superfície de contorno ponto central (b). Superfície de contorno ponto Max.(c). _____	88
Figura 40. Conversão do óleo de coco com NaOH a diferentes temperaturas. _____	90
Figura 41. Gráfico semilog de concentração de $1/[Não EE]$ VS. tempo a diferentes temperaturas $30^{\circ}C$, $41^{\circ}C$, $50^{\circ}C$ e $60^{\circ}C$, respectivamente para o óleo de coco. _____	91
Figura 42. Determinação da Energia de ativação da reação do óleo de coco. _____	92
Figura 43. Gráfico pareto do planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{5-1} Óleo de soja- EtONa. _____	97
Figura 44. Gráfico pareto do planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{5-1} Óleo de soja- KOH. _____	98
Figura 45. Gráfico normal, óleo de soja com NaOH. _____	100
Figura 46. Teste tempo vs. Conversão em ésteres etílicos às condições máximas para óleo de soja com NaOH. _____	101
Figura 47. Gráfico de valores preditos pelo modelo linear versus valores experimentais (a) e valores preditos considerando a curvatura do sistema versus valores experimentais (b). _____	102
Figura 48. Superfície de resposta do planejamento estrela do óleo de soja-NaOH. Superfície de resposta ponto Mín.(a). Superfície de resposta ponto central (b). Superfície de resposta ponto Max. (c) _____	107
Figura 49. Curvas de nível do planejamento estrela do óleo de soja-NaOH. Superfície de contorno ponto Mín. (a). Superfície de contorno ponto central (b). Superfície de contorno ponto Max. (c). _____	108
Figura 50. Conversão do óleo de soja com NaOH a diferentes temperaturas. _____	111
Figura 51. Gráfico semilog de concentração de $1/[Não EE]$ VS. tempo a diferentes temperaturas $30^{\circ}C$, $40^{\circ}C$, $50^{\circ}C$ e $70^{\circ}C$, respectivamente para o óleo de soja. _____	112
Figura 52. Determinação da Energia de ativação da reação. Óleo de soja _____	113
Figura 53. Montagem da coluna de carvão ativado para a purificação da glicerina. _____	116
Figura 54. Etapas da purificação da glicerina. (a) Glicerina sem passar pela coluna. (b) Glicerina que passou uma vez pela coluna. (c) Glicerina que teve duas passadas pela coluna de carvão ativado. _____	117
Figura 55. Óleo residual utilizado para as reações de etanolise. (a) Óleo coletado no ponto da FEQ. (b) Material particulado presente no óleo residual. _____	118
Figura 56. Conversão do óleo de resíduo de fritura com EtONa a diferentes temperaturas. _____	120
Figura 57. Determinação da Energia de ativação da reação do óleo de resíduo de fritura. _____	121
Figura 58. Conversão do óleo de mamona com KOH a diferentes temperaturas. _____	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Número de termos de um planejamento Fatorial 2^k	17
Tabela 2. Tabela ANOVA. (BARROS, 2003).	21
Tabela 3. Características Físico-Químicas Óleo de palma. (www.campestre.com.br)	27
Tabela 4. Propriedades físico-químicas, microbiológicas e organolépticas do óleo de coco. COPRA.	28
Tabela 5. Propriedades físico-químicas do óleo de soja. (www.campestre.com.br)	28
Tabela 6. Propriedades físico-químicas do óleo de mamona. (www.campestre.com.br)	28
Tabela 7. Condições de reação e resultados de conversão (%m/m). Planejamento 2_{III}^{5-2}	36
Tabela 8. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário para o óleo de palma com catalisador KOH 2_{III}^{5-2}	37
Tabela 9. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário para o óleo de palma com catalisador EtONa 2_{III}^{5-2}	39
Tabela 10. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário para o óleo de palma com catalisador Guanidina 2_{III}^{5-2}	44
Tabela 11. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário para o óleo de palma com catalisador NaOH 2_{III}^{5-2}	46
Tabela 12. Condições de reação e resultados de conversão (%m/m). Planejamento 2_{IV}^{5-1}	48
Tabela 13. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário para o óleo de palma com catalisador KOH 2_{IV}^{5-1}	49
Tabela 14. Condições de reação e resultados de conversão (%m/m). Planejamento Estrela para o óleo de palma com KOH com uma agitação de 400 rpm. e tempo de 45 min.	56
Tabela 15. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fatorial composto central para o óleo de palma com catalisador KOH . Estrela	56
Tabela 16. Coeficientes de regressão para o planejamento estrela óleo palma-KOH	59
Tabela 17. Tabela ANOVA do planejamento estrela óleo palma- KOH	60
Tabela 18. Valores ótimos obtidos no Statistic	63
Tabela 19. Condições de reação e resultados de conversão (%m/m). Planejamento Estrela para o óleo de palma com EtONa.	64
Tabela 20. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fatorial composto central para o óleo de palma com catalisador EtONa . Estrela	65
Tabela 21. Coeficientes de regressão para o planejamento estrela óleo palma-EtONa.	66
Tabela 22. Tabela ANOVA do planejamento estrela óleo palma- KOH	67
Tabela 23. Condições ótimas (óleo de palma com EtONa).	69
Tabela 24. Dados experimentais da reação do óleo de palma. [Não EE]-(mol/L), [EE]-(%p/p), [GL]-(%p/p) e conversões [%p/p] para as diferentes temperaturas (a) T=30°C, (b) T=41°C, (c) T=50°C e (d) T=60°C.	71
Tabela 25. Constantes da velocidade de reação k a diferentes temperaturas.	73
Tabela 26. Condições de reação e resultados de conversão (%m/m). Planejamento 2_{IV}^{5-1}	77
Tabela 27. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário 2_{IV}^{5-1} para o óleo de coco com catalisador Gn	78
Tabela 28. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário 2_{IV}^{5-1} para o óleo de coco com catalisador KOH	80
Tabela 29. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário 2_{IV}^{5-1} para o óleo de coco com catalisador NaOH.	82
Tabela 30. Condições e resultados do planejamento 2^2 completo com pontos centrais para o óleo de coco com NaOH	84

Tabela 31. Tabela ANOVA para o óleo de coco. _____	85
Tabela 32. Condições do teste para encontrar os valores ótimos das variáveis não significativas. ____	86
Tabela 33. Condições para determinar a cinética da reação do óleo de coco _____	88
Tabela 34. Dados experimentais da reação do óleo de coco com NaOH. [Não EE]-(mol/L), [EE]-(%p/p), [GL]-(%p/p) e conversões [%p/p] para as diferentes temperaturas (a) T=30°C, (b) T=40°C, (c) T=50°C e (d) T=70°C. _____	89
Tabela 35. Constantes da velocidade de reação k a diferentes temperaturas. _____	91
Tabela 36. Condições de reação e resultados de conversão (%m/m). Planejamento 2_{IV}^{5-1} _____	95
Tabela 37. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário 2_{IV}^{5-1} para o óleo de soja com catalisador EtONa. _____	96
Tabela 38. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário 2_{IV}^{5-1} para o óleo de soja com catalisador KOH. _____	97
Tabela 39. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário 2_{IV}^{5-1} para o óleo de soja com catalisador NaOH. _____	99
Tabela 40. Condições de reação e resultados de conversão (%m/m). Planejamento Estrela para o óleo de soja com NaOH. _____	103
Tabela 41. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fatorial composto central para o óleo de soja com catalisador NaOH . (Estrela) _____	104
Tabela 42. Coeficientes de regressão para o planejamento estrela óleo soja-NaOH _____	105
Tabela 43. Tabela ANOVA do planejamento estrela óleo soja- NaOH _____	106
Tabela 44. Condições para ótimas da reação do óleo de soja com NaOH _____	109
Tabela 45. Condições para determinar a cinética da reação do óleo de soja _____	109
Tabela 46. Dados experimentais da reação do óleo de soja. [Não EE]-(mol/L), [EE]-(%p/p), [GL]-(%p/p) e conversões [%p/p] para as diferentes temperaturas (a) T=30°C, (b) T=41°C, (c) T=50°C e (d) T=70°C. _____	110
Tabela 47. Constantes da velocidade de reação k a diferentes temperaturas. Óleo de soja. _____	113
Tabela 48. Condições da reação de etanólise do óleo de resíduos de fritura utilizando EtONa como catalisador. _____	119
Tabela 49. Dados experimentais da reação do óleo de fritura. [Não EE]-(mol/L), [EE]-(%p/p), [GL]-(%p/p) e conversões [%p/p] para as diferentes temperaturas (a) T=30°C, (b) T=40°C, (c) T=50°C e (d) T=60°C. _____	119
Tabela 50. Constantes da velocidade de reação k a diferentes temperaturas. _____	121
Tabela 51. Condições de reação de etanólise da gordura animal com NaOH. _____	124
Tabela 52. Dados obtidos para a etanólise da gordura animal com NaOH. _____	124

NOMENCLATURA

LATINAS

A - fator de frequência (adimensional);

C - percentagem mássica de catalisador;

Ea - energia de ativação (cal/mol);

F - variável da distribuição F de Fisher-Snedecor;

I - índice de iodo (cg/g) ;

k - constante cinética da taxa (L/mol×min);

K - número de fatores;

m - número de níveis distintos da variável independente;

M - massa da substância (g);

MQR - a média quadrática da regressão;

MQr - a média quadrática do resíduo;

MQfaj - a média quadrática devido à falta de ajuste.;

MQep - a média quadrática devido ao erro puro;

[M]_i - concentração molar do componente i (mol/L);

n - o número total de observações;

n_i - o número de repetições no nível i;

N - normalidade da solução de hidróxido de sódio;

P - percentual de acidez (%);

p/p peso/peso;

R - constante universal dos gases;

R_{EO} - Relação etanol/óleo;

SQR - soma quadrática devida à regressão;

SQr - soma quadrática residual (variação em torno a média que o modelo não consegue representar) calculada por *r faj ep* $SQ = SQ + SQ$;

SQfaj - soma quadrática devido à falta de ajuste;

SQep - soma quadrática devido ao erro puro;

SQT - soma quadrática total em torno da média;

T - temperatura (K);

t - razão entre o valor do efeito e o desvio padrão; tempo (min.);

x - variável de entrada;

X - conversão de óleos em éster no tempo t (adimensional);
xi - fração do componente i (adimensional);
y - modelo em função das constantes que afetam a resposta (conversão)

Gregas

α - ponto axial;
 β - parâmetro ajustável;
 ε - erro associado ao ajuste do modelo.
h - viscosidade dinâmica (k g/m.s);
n - viscosidade cinemática (m²/s);
r - massa específica (kg/m³);
ri - massa específica do componente i (kg/m³);

Superescrito e Subescrito

a,A,b,B,C,c- componentes;
i, j - componentes;
r - resíduo;
R - regressão;
Faj - falta de ajuste;
Ep - erro puro;
TG - triglicerídeos;
DG - diglicerídeos;
k- numero de fatores
n - o número total de observações;
m - número de níveis distintos da variável independente;
p - número de parâmetros do modelo;

Abreviaturas e siglas

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;

ANOVA - analysis of variance (análise de variância);

AOCS - The American Oil Chemists' Society;

ASTM - American Society for Testing and Materials;

DG - diglicerídeos;

EE - ésteres etílicos;

GL - glicerina;

HPSEC - High-performance size-exclusion chromatography (cromatografia líquida por exclusão de tamanho);

MG - monoglicerídeos;

MSR - metodologia de superfície de resposta;

NEE- Não Ésteres Etílicos;

PROÁLCOOL - Programa Nacional do Álcool;

PRÓ-ÓLEO - Programa Nacional de Óleos Vegetais;

TG - Triglicerídeos;

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é definido pela American Society for Testing Materials (ASTM) como um combustível líquido sintético, originário de matéria prima renovável e constituída por mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeias longas, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais.

O aumento da produção de biodiesel no Brasil levará o País a grandes ganhos econômicos nos aspectos de auto-suficiência em abastecimento de combustível para os motores a diesel que já existem. Além disso, sabe-se que 10% em peso do óleo vegetal utilizado como matéria prima na produção de biodiesel é convertido em glicerina, conseqüentemente, um aumento da produção de biodiesel poderá ocasionar uma redução do preço da glicerina.

O biodiesel possui algumas desvantagens, como aumento da emissão de óxido de nitrogênio (NOx). Esse fato foi verificado na queima de biodiesel puro e em mistura com o diesel. Uma pequena diminuição na emissão desse gás foi verificada com ajuste da temperatura de combustão (GROBOSKI, 1998).

Além disso, o custo do biodiesel é superior ao do diesel. O preço do biodiesel está diretamente relacionado ao da matéria-prima utilizada e do processo de produção. O preço da matéria-prima representa entre 60% e 75% do custo de produção, por isso, a utilização de resíduos gordurosos é economicamente atrativa. A qualidade do combustível, no entanto, pode ser baixa, sendo comum a redução dos ácidos graxos livres antes da reação, uso de catalisadores ácidos ou altas pressões e altas temperaturas (HANNA, 1999). O custo de produção pode ser reduzido pela utilização de processos contínuos e pela comercialização de glicerina, subproduto da produção de biodiesel. Porém, a utilização de processos contínuos é viável desde que sejam atingidas altas conversões em pouco tempo (HANNA, 1999). Além disso, tem-se a redução de rejeitos ambientais, por uma nobre utilização.

Dentro desse contexto, nesse trabalho, realizou-se o estudo das variáveis de processo que influenciam a etanólise dos óleos vegetais utilizando vários catalisadores. Os experimentos foram realizados utilizando planejamento experimental para determinar qual dos diferentes catalisadores apresentaria os melhores resultados. Quanto à conversão em ésteres etílicos, os maiores resultados foram analisados com planejamentos mais detalhados para depois serem interpretados de acordo com a metodologia de análise da superfície de resposta e determinados os valores ótimos das variáveis do processo.

OBJETIVOS

Os objetivos específicos deste trabalho de dissertação de mestrado são:

- Obtenção de parâmetros cinéticos para reação de etanólise de óleos vegetais e gorduras de origem animal, tais como: óleo de palma, de coco, de soja, de mamona, resíduo de fritura e sebo de boi, utilizando-se catalisadores homogêneos e heterogêneos, tais como, hidróxido de sódio e potássio, etóxido de sódio e guanidina.
- Utilização de planejamento experimental e metodologia de análise de superfície de resposta visando minimizar o número de experimentos e otimização dos resultados.
- Desenvolvimento de estratégias para produção de biodiesel e purificação da glicerina visando reduzir o custo de produção.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será apresentada a revisão bibliográfica do presente trabalho. Serão abordados os principais aspectos relacionados ao tema de estudo proposto, como o Biodiesel, os catalisadores e as vias para a produção de ésteres (Biodiesel) sejam ácidas, básicas ou enzimáticas, e a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais.

2.1. Biodiesel

“O Biodiesel é uma importante alternativa de combustíveis para transporte e pode ser produzido a partir de muitos óleos vegetais ou gorduras animais” (VAN GERPEN, 2005).

Excetuando-se a energia hidroelétrica e a energia nuclear, a maior parte da energia consumida no mundo tem sua origem no petróleo, no carvão ou no gás natural. As reservas mundiais destas fontes energéticas são limitadas, sendo necessário visar novas fontes de energia alternativas. Neste foco, surgem os óleos vegetais. De fato, estes constituem uma fonte de energia renovável, tendo um conteúdo energético próximo ao do diesel fóssil.

As diferentes pesquisas relacionadas com a utilização dos óleos vegetais em motores diesel foram iniciadas pelo próprio Rudolf Diesel em 1900. Nas décadas seguintes, as pesquisas tornaram-se mais sistemáticas e na atualidade tem-se um maior conhecimento das suas utilizações. Além das pesquisas com óleos vegetais, têm-se as investigações com gorduras animais como sebo de boi, de frango, de cordeiro, etc. Neste assunto, alguns pesquisadores do Paquistão trabalharam com gorduras provenientes do frango e de cordeiro (BHATTI, 2008).

No Brasil dispõe-se de uma grande diversidade de espécies vegetais oleaginosas (Figura 1) das quais se podem extrair óleos para fins energéticos. Dentre elas, têm-se

oleaginosas como o buriti, babaçu, soja, palma, dendê, amendoim, mamona, dentre outras.



Figura 1. Potencial de produção de matéria prima para a produção de biodiesel no Brasil. Tomada de www.biodiesel.com/i/biodiesel/biodiesel-brasil-potencial.jpg

Durante a crise do petróleo nos anos 1970 e 1990, o governo brasileiro junto com a Comissão Nacional de Energia reagiram criando, em 22 de outubro de 1980, o plano PRO-ÓLEO o qual tratava da produção de óleos vegetais com fins carburantes, com uma expectativa de misturas de até 30% em volume com o diesel e, a longo prazo, a substituição total do diesel. Infelizmente, após a queda no preço do petróleo no mercado mundial, o programa foi abandonado em 1986. Já no final do século XX, o Governo Federal retomou as discussões acerca do uso do Biodiesel. Muitos estudos

foram feitos em parceria com universidades e centros de pesquisa. Em 2002, a etanolise de óleos vegetais foi considerada como a principal rota para substituição do diesel de petróleo, criando um novo programa chamado PROBIODIESEL apresentada pelo Ministério de Ciência e Tecnologia no dia 30 de outubro de 2002 (POUSA 2007).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e B combustíveis ANP, através da lei 11097 de 13 de janeiro de 2005, definiram o Biodiesel como *“Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”*

Atualmente, existem várias vias de produção do biodiesel. Segundo (MARCHETTI, 2007), a mais usada é a transesterificação de um óleo vegetal em presença de um álcool, preferencialmente alcoóis de baixa massa molar como o etanol ou metanol, e a adição de um catalisador, para produzir glicerina e ésteres; Figura 2:

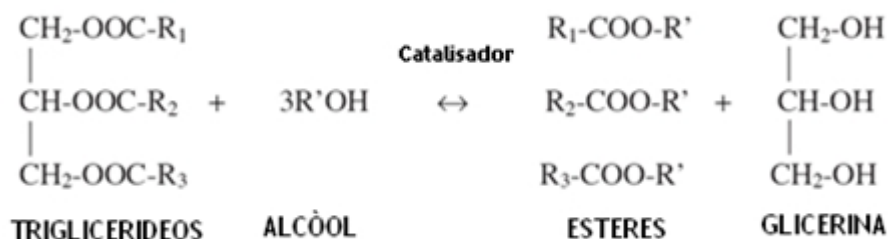


Figura 2.2

Figura 2. Via de produção de biodiesel

Geralmente, esta reação é uma seqüência de três etapas consecutivas, de reações reversíveis. Na primeira, a partir dos triglicerídeos, obtêm-se os diglicerídeos. A partir dos diglicerídeos, são produzidos os monoglicerídeos, e na última etapa os monoglicerídeos dão origem à glicerina, levando em conta que em todas as etapas são produzidos ésteres; ver Figura 3. A relação estequiométrica entre álcool e óleo é de 3:1, pelo qual um excesso de álcool é usualmente usado para aumentar a reação em direção aos produtos desejados. A razão molar entre o álcool e o óleo vegetal é a

variável mais importante da reação de transesterificação. De acordo com o princípio de Le Chatelier, um excesso de álcool aumenta a conversão em éster porque desloca o equilíbrio para o lado direito da reação (FILLIÈRES, 1995). A utilização de grande excesso de álcool provoca a formação de uma fase líquida, homogênea, no final da reação. Esse fato acontece porque o excesso de álcool solubiliza a glicerina, provocando, conseqüentemente, uma diminuição da densidade da glicerina impedindo a precipitação (DE LIMA, 2006).

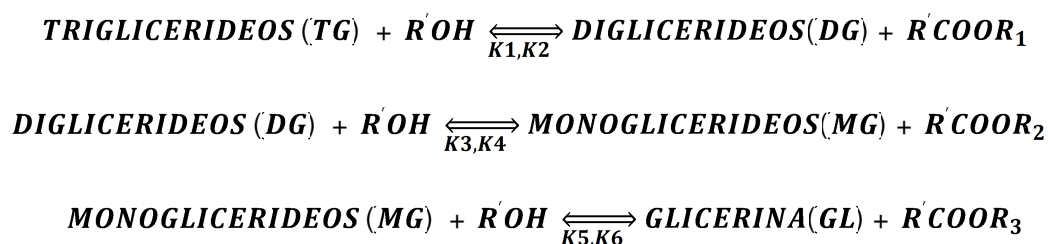


Figura 3 Etapas da reação de transesterificação.

Embora o biodiesel não possa substituir o diesel inteiramente, há pelo menos cinco razões que justificam seu desenvolvimento: i) a formação de um mercado alternativo para produção de óleos vegetais e gorduras animais; ii) a redução da dependência da importação do petróleo; iii) é um combustível renovável; iv) redução das emissões de dióxido de carbono em 78% v/v em comparação ao diesel; v) a emissão de monóxido de carbono, resultante da queima parcial dos hidrocarbonetos e de material particulado, são inferiores ao diesel. Por outro lado, muitos testes comprovam o aumento das emissões de óxidos de nitrogênio (NOX) (VAN GERPEN, 2005).

2.2. Os catalisadores

Muitos estudos foram feitos para produzir Biodiesel a partir de óleos vegetais, sendo testados diferentes catalisadores básicos, ácidos e enzimas, podendo ser homogêneos ou heterogêneos. Segundo DEMIRBAS (2005), a catálise ácida fornece

maior rendimento em produção de ésteres, mas a reação é muito lenta, comparada com uma catálise básica a qual ocorre em tempos de reação menores. Da transesterificação enzimática, pode-se reduzir os problemas apresentados pelos métodos químicos convencionais, e o mais importante, que o glicerol pode se separar facilmente sem processos complexos e os ácidos graxos livres são convertidos totalmente em ésteres (AL-ZUHAIR, 2007).

Uma das vantagens que tem o uso de catalisadores sólidos é evidenciada no momento da separação dos produtos, pois só é necessária uma filtração simples, além de não ser observada a formação de sabão. No trabalho de JITPUTTI (2006), foram empregados vários tipos de catalisadores sólidos como o óxido de zinco, cloreto de estanho, óxido de zircônio, nitrato de potássio, óxido de estanho sulfatado, sulfato de zircônia sendo estes dois últimos preparados entre outros catalisadores. As condições da reação utilizadas nesta pesquisa foram: agitação de 350 rpm a qual foi suficiente para manter o sistema uniforme em temperatura e suspensão; a temperatura de reação foi de 200°C e utilizou-se 3% em peso de catalisador (baseado no peso do óleo). Os melhores resultados foram obtidos com o sulfato de zircônia para a transesterificação do óleo de palma kernel e para o óleo de coco os maiores rendimentos de metil ésteres foram obtidos com o óxido de estanho sulfatado. Em geral, o catalisador que apresentou melhores rendimentos foi o sulfato de zircônia em uma proporção de 1% em peso levando em conta a massa de óleo e uma hora de reação, além de ser reutilizável mostrando os mesmos resultados de atividade.

Dentre os catalisadores mais utilizados, tem-se o metóxido de sódio, metóxido de potássio, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio (VICENTE, 2004). Além destes, têm-se ácido sulfúrico, ácido sulfônico, ácido clorídrico (DA SILVA, 2005).

A catálise básica é a mais comum e utilizada na indústria. O processo é rápido e as condições da reação são moderadas, mas sua utilização na transesterificação de óleos vegetais produz sabão por neutralização dos ácidos graxos livres no óleo e pela saponificação dos triglicerídeos. Ambas as formações de sabão são indesejáveis nas

reações, pois consomem parcialmente o catalisador e diminuem a produção de Biodiesel além de dificultar as etapas de separação e purificação (VICENTE, 2004).

Segundo ERTEKIN (1996), a alta conversão utilizando catalisadores alcalinos é possível desde que a matéria prima utilizada na transesterificação possua quantidade de ácidos graxos livres inferior a 0,5% (equivalente à acidez menor que 1mg de (KOH/g). A utilização de óleos vegetais com alta acidez provoca diminuição da atividade do catalisador por saponificação.

SANLI (2008) comparou a produção de Biodiesel com diferentes tipos de álcool e de óleo. Segundo o autor, os padrões de combustíveis poderiam ser atingidos com o uso de 1% de KOH (p/p) como catalisador, mas com o uso de NaOH e na mesma percentagem não seriam atingidos os mesmos resultados. Quando se aumenta a quantidade de KOH para 1,5% (p/p), a conversão a ésteres e as propriedades de combustíveis não mudam significativamente comparadas quando se usa 1% KOH (p/p), além de acontecer um problema na hora da lavagem devido à saponificação. Quando são usados 1,5% de NaOH (p/p), a mistura vira gel e, conseqüentemente, não produz ésteres. De acordo com todas estes resultados obtidos, eles concluem que o KOH é o catalisador mais ativo que o NaOH e 1,0% (p/p) de catalisador é suficiente.

BHATTI (2008) fez testes com gorduras animais, de frango e de cordeiro, usando como catalisadores ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de potássio (KOH). Encontraram que a produção de Biodiesel com ácido sulfúrico como catalisador apresentava melhores resultados. Em seguida, otimizaram a quantidade de catalisador, a temperatura e o tempo de reação obtendo como resultado que com 1,25 g de catalisador para cada grama de gordura, temperatura de 50°C e 24 horas de tempo de reação, deveria ser feita a reação para a gordura de frango. Já para a gordura de cordeiro foram obtidos os melhores resultados, usando 2,5 g de catalisador para cada grama de gordura de cordeiro, temperatura de 60 °C e 24 horas de tempo de reação. Além destes resultados, eles concluíram que temperaturas superiores a 60°C ocasionam a queima do catalisador e, conseqüentemente, a diminuição da produção de ésteres.

2.3. Óleos e gorduras

Com sua extensão territorial e variedade climática, o Brasil apresenta um enorme potencial para a produção de diferentes espécies de oleaginosas. Assim, a escolha deve ser fundamentada, basicamente, no potencial de produção por hectare/ano, bem como nas facilidades técnicas (SCHUCHARDT, 1998).

Os termos óleos e gorduras designam substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas, predominantemente, de produtos de condensação entre glicerol e ácidos graxos, chamados triglicerídeos (HARTMAN, 1982). As gorduras, geralmente, possuem uma alta proporção de ácidos graxos saturados; já os óleos, normalmente, contêm mais ácidos graxos insaturados.

Os triglicerídeos, ou triacilglicerídeos, podem ser formados por três ácidos graxos iguais ou, geralmente, diferentes (triglicerídeo simples ou misto). Além dos triglicerídeos, os óleos e gorduras contêm pequena quantidade de outros componentes, como ácidos graxos livres, mono e diglicerídeos, alcoóis, hidrocarbonetos e vitaminas (SONNTAG, 1999).

A distinção entre óleos e gorduras reside exclusivamente na sua aparência física. As gorduras exibem aspecto sólido e os óleos, líquido. A palavra azeite, por sua vez, é usada exclusivamente para óleos provenientes de frutos, por exemplo, azeite de oliva, azeite de dendê, entre outros (HARTMAN, 1982).

Os óleos essenciais são óleos vegetais constituídos de terpenos, fenóis e outras substâncias aromáticas. Esses óleos são voláteis e podem ser utilizados diretamente como combustíveis em motores a diesel, especialmente em mistura com óleo diesel e/ou biodiesel. Como exemplos podem ser citados: óleo de laranja, de pinho, da casca da castanha do caju (PARENTE, (2003) e CALVIN, (1985) *apud* MA e HANNA, (1999)).

Ácidos graxos são compostos formados por uma cadeia de carbono, de onde deriva a propriedade lipossolúvel e por um grupo carboxila terminal que provoca

propriedades ácidas. Os ácidos graxos mais conhecidos são aqueles com comprimento de cadeia entre 12 e 22 átomos de carbono (C12 -22), (HARTMAN, 1982).

2.3.1. Propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras

As propriedades físicas de maior importância nos óleos e gorduras são as que se relacionam com as mudanças da fase sólido-líquido (fusão) e líquido-sólido (solidificação) dos triglicerídeos. As propriedades físicas estão associadas diretamente à composição química dos triglicerídeos, (HARTMAN, 1982). Entre as propriedades físicas, tem-se:

- Ponto de fusão

O ponto de fusão de uma gordura é referido à temperatura na qual o último traço sólido se funde, ou seja, a temperatura na qual funde o triglicerídeo, componente de mais alto ponto de fusão. Deve-se lembrar que os óleos se encontram em estado líquido (HARTMAN, 1982).

- Polimorfismo

Além do tamanho e da quantidade dos cristais, outro fator importante na solidificação das gorduras é o “polimorfismo”, isto é, a existência de mais de uma forma cristalina. O polimorfismo resulta dos diferentes modos possíveis de empacotamento molecular no cristal e são diferenciados apenas pelo ponto de fusão (HARTMAN, 1982).

- Ponto de fulgor

Indica a temperatura mínima na qual o óleo forma com o ar uma mistura inflamável (GRABOSKI, (1998); WILLIAMS, (1963) e MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, (1985)).

- Título (*Titer*)

É uma medida de dureza da gordura, usada principalmente para gorduras não comestíveis. Esse parâmetro indica a temperatura alcançada durante a cristalização inicial dos ácidos graxos provenientes da gordura examinada. O ponto é reconhecido por uma elevação de temperatura verificada no momento da solidificação (HARTMAN, 1982).

- Ponto de inflamação

É a menor temperatura na qual o combustível queima continuamente quando uma chama é aplicada em sua superfície (WILLIAMS, 1963).

- Teste de frio (*Cold test*)

É uma medida do tempo necessário para desenvolver num óleo, mantido em banho de gelo, uma aparência turva ou nebulosa (HARTMAN, 1982).

- Viscosidade

É a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido. Essa propriedade influencia o mecanismo de atomização do jato de combustível e o funcionamento do sistema de injeção. A viscosidade aumenta com o tamanho da cadeia do éster (número de átomos de carbono) e com o aumento do grau de insaturação (MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, 1985 e KNOTHE, 2005).

- Resíduo de carbono

É a medida da quantidade de depósito sólido formado quando o combustível é submetido à evaporação ou pirólise a elevadas temperaturas (WILLIAMS, 1963).

- Ponto de névoa

É a temperatura inicial de cristalização do combustível (MIC, 1985). Influencia negativamente o sistema de alimentação do motor, bem como o filtro de combustível, principalmente sob condições de baixa temperatura (ZAGONEL, 2005).

- Poder calorífico

Para um combustível, indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado (MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, 1985).

- Pontos de fumaça, faísca e combustão (*smoke, flash and fire points*)

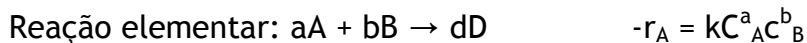
Os pontos de fumaça, faísca e combustão de um óleo ou gordura medem sua estabilidade térmica, quando aquecido em contato com o ar. O ponto de fumaça é a temperatura na qual, em aparelho apropriado de laboratório, são constatadas as primeiras fumaças do material sob aquecimento.

O ponto de faísca é a temperatura na qual os componentes voláteis do produto examinado são emitidos com tal velocidade, que são capazes de iniciar uma ignição, mas não de suportar uma combustão.

E o ponto de combustão é a temperatura na qual os voláteis desprendidos podem suportar uma contínua combustão (HARTMAN, 1982).

2.4. Cinética da reação de transesterificação

As reações químicas podem ser classificadas de acordo com a ordem de reação; são chamadas de elementares quando a ordem da reação coincide com a molecularidade (isto é, o número de moléculas que participam da reação). Nesse caso, a expressão da velocidade, r_A , pode ser derivada diretamente da equação estequiométrica, desde que descreva o verdadeiro mecanismo da reação (PERRY, 1986).



Para as reações complexas ou não elementares não há, em geral, qualquer relação direta entre a ordem de reação e sua equação estequiométrica (PERRY, 1986).

A ordem de reação pode corresponder a zero, primeira, segunda e terceira ordem, como descrito a seguir (FOGLER, 1999):

Reação de ordem zero:	$-r_A = k_A$ onde $K [=]$ mol/dm ³ *s
Reação de primeira ordem:	$-r_A = k_A C_A$ onde $K [=]$ s ⁻¹
Reação de segunda ordem:	$-r_A = K_A C_A^2$ onde $K [=]$ dm ³ / mol*s
Reação de terceira ordem:	$-r_A = K_A C_A^3$ onde $K [=]$ (dm ³ / mol) ² *s ⁻¹

Mostra-se usualmente, a influência da temperatura sobre a expressão da velocidade, pela constante de velocidade dada pela Equação de Arrhenius. Nessa Equação, A é chamado fator de frequência, é expresso nas mesmas unidades que k, R corresponde à constante dos gases, T representa a temperatura e E a energia de ativação (FOGLER, 1999).

$$k(t) = Ae^{-E/RT} \quad \text{Equação (2.1)}$$

O estudo da reação de transesterificação foi realizado por vários autores como Vicente (2005), analisou a cinética da metanólise do óleo de girassol. Neste estudo, foram analisados os efeitos produzidos pela velocidade de agitação, a temperatura, e a concentração de catalisador sob as taxas de reação, além de determinar as constantes cinéticas da reação, assim como as energias de ativação. O catalisador usado pelo autor foi o hidróxido de potássio e a relação etanol/óleo foi de 6:1. A análise experimental foi feita por cromatografia gasosa. O cromatógrafo usado foi o Hewlett-Packard 5890 serie II ligado ao integrador Hewlett-Packard 3396SA, entretanto, a análise matemática do modelo cinético foi realizada com o programa MATLAB. Foram assumidas as etapas de consumo de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos como reações elementares e a reação global como uma cinética de segunda ordem.

KUSDIANA (2001) assumiu a transesterificação como uma reação global de primeira ordem como função da concentração de triglicerídeos [TG] e da temperatura da reação. A velocidade da reação é definida como a diminuição da concentração de [TG] em relação ao tempo. A equação da velocidade de reação segundo o autor é:

$$taxa = - \frac{d[TG]}{d[t]} = k[TG] \quad \text{Equação (2.2)}$$

A Equação 2.2 pode ser modificada com a troca do termo [TG] por [UME] um termo que contém inclusos os termos TG, DG, MG e os componentes que não reagiram, excluindo os ésteres metílicos ME e a glicerina GL.

$$taxa = - \frac{d[UME]}{d[t]} \quad \text{Equação (2.3)}$$

ou,

$$- \frac{d[UME]}{d[t]} = K[UME] \quad \text{Equação (2.4)}$$

Assumindo que a concentração inicial de UME em t=0 é UME, 0 e em t=t é UME, t tem-se:

$$- \int_{UME,0}^{UME,t} \frac{d[UME]}{[UME]} = k \int_0^t dt \quad \text{Equação 2.5}$$

$$- \ln \frac{[UME, t]}{[UME, 0]} = kt \quad \text{Equação 2.6}$$

Os dados experimentais obtidos pelo autor foram validados por meio de gráficos e encontrados os parâmetros cinéticos da reação de transesterificação de óleo de canola com álcool metílico supercrítico. O autor obteve uma cinética de primeira ordem.

De forma similar, DARNOKO (2000) propõe que é de pseudo-segunda ordem a cinética da reação de transesterificação do óleo de palma com metanol em presença de catalisador KOH. O modelo de segunda ordem para o TG pode ser descrito como:

$$-\frac{d[TG]}{d[t]} = k[TG]^2 \quad \text{Equação (2.7)}$$

Integrando-se a Equação 2.6, tem-se:

$$\frac{1}{[TG]} - \frac{1}{[TG]_0} = kt \quad \text{Equação (2.8)}$$

Para achar os valores de k a diferentes temperaturas, ele fez um gráfico de $1/[TG]$ vs. tempo, com ajuda dos dados experimentais obtidos no laboratório. A validação dos resultados foi feita pelo R^2 encontrado em cada linearização dos resultados e os coeficientes angulares dos gráficos representavam k a diferentes temperaturas. Os resultados obtidos de k foram usados para determinar as energias de ativação da reação com a Equação de Arrhenius, Equação 2.1.

2.5. Planejamento de experimentos e metodologia de superfície de resposta

Na engenharia e outras áreas de pesquisa, os experimentos são utilizados para estudar um produto ou processo e, assim, compreender e avaliar suas características e funcionamento. Durante a realização do experimento, questionamentos de inúmeras naturezas conduzem à exploração de novos procedimentos experimentais, auxiliando a otimização do produto ou processo.

No planejamento experimental, primeiramente, deve-se escolher quais os fatores e respostas de interesse. Os fatores podem ser classificados em quantitativos (como por exemplo, temperatura de reação e concentração de catalisador) e qualitativos (como por exemplo, tipo de catalisador) podendo haver mais de uma

resposta de interesse. O sistema em estudo é considerado uma função, a princípio desconhecida, entre variáveis de entrada (fatores) e de saída (respostas). Para a obtenção de um planejamento fatorial adequado que descreva de forma precisa o sistema estudado, deve-se definir de forma clara o objetivo dos experimentos.

O planejamento fatorial é uma das maiores contribuições da estatística dentro do planejamento de experimentos. Ao invés de variar um fator de cada vez em um planejamento de experimentos, o planejamento fatorial permite o estudo simultâneo de vários fatores. Assim, cada experimento executado fornece informações a respeito de várias variáveis e não de somente uma. Mais informações podem ser obtidas a partir do estudo de interação entre fatores, porém não havendo interações, pode-se ter conclusão a partir dos efeitos principais de fatores desde que o efeito tenha sido observado em um determinado conjunto de condições experimentais. O maior desafio é determinar como a resposta depende dos fatores ou parâmetros do sistema, produto ou processo.

Portanto, as técnicas de planejamento de experimentos podem ser utilizadas nas etapas do projeto preliminar e desenvolvimento do produto reduzindo, assim, o tempo total requerido. Quando empregado no processo de fabricação, o planejamento fatorial pode contribuir na melhoria de desempenho e confiabilidade do produto, maior eficiência do processo e, por conseguinte, redução dos custos.

2.5.1. Planejamento Fatorial Fracionário

O planejamento fatorial fracionário é usado quando o número de fatores for muito grande, pois o número de experimentos será muito elevado. À medida que o número de fatores cresce, o número de termos de ordens superiores cresce, e a importância é menor do que termos de ordens inferiores, conforme pode ser observado na Tabela 1:

Tabela 1. Número de termos de um planejamento Fatorial 2^k

K	Ordem						
	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª	7ª
3	3	3	1	-	-	-	-
4	4	6	4	1	-	-	-
5	5	10	10	5	1	-	-
6	6	15	20	15	6	1	-
7	7	21	35	35	21	7	1

Uma maneira de resolver este problema é considerar que termos de ordens superiores podem ser negligenciados, e que os termos principais e de ordens inferiores podem ser obtidos através de uma fração do planejamento completo. Esses planejamentos fatoriais fracionários estão entre os tipos mais usados de planejamentos para projeto de produtos e processos e para a melhoria de processos (CALADO, 2003).

O uso principal de planejamento fracionário é para selecionar quais fatores têm os maiores efeitos. Na etapa inicial de um planejamento com muitas variáveis independentes, as mais importantes são detectadas e um novo planejamento é feito considerando apenas as variáveis que apresentaram os maiores efeitos (CALADO, 2003).

2.5.2. Planejamento Fatorial com Pontos Centrais

O planejamento fatorial com dois níveis supõe uma linearidade nos efeitos dos fatores. Quando os termos de interação entre os fatores são adicionados, o modelo é capaz de representar alguma torção que haja no plano. Dependendo da curvatura desse plano, um modelo quadrático, chamado de **modelo de superfície de resposta de segunda ordem é gerado**, Equação 2.9:

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j X_j + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} X_j^2 + \varepsilon \quad \text{Equação (2.9)}$$

De modo a estimar todos os parâmetros desse modelo, mais pontos devem ser adicionados ao planejamento fatorial de dois níveis. Esses pontos correspondem a

pontos centrais, uma vez que eles não afetam as estimativas usuais dos efeitos. Devem-se considerar fatores quantitativos.

A introdução de ponto central em planejamentos fatoriais de 2^k permite a exploração de 03 níveis de cada fator ao invés de 02 níveis permitindo, assim, verificar se há ou não falta de ajuste para um modelo. A adição do ponto central no planejamento fatorial introduz o nível codificado 0, intermediário aos níveis 1 e -1 para k fatores estudados. Assim, as observações ocorrem nos níveis (-1, -1), (-1, 1), (1, -1) e (1, 1), além de no ponto central (0,0).

Se a diferença entre a média dos resultados obtidos nos pontos do planejamento fatorial e os resultados obtidos nos experimentos no ponto central for pequena, considera-se que não há curvatura. Contudo, se a diferença for grande, assume-se que a superfície de resposta desse planejamento é curva.

Uma vantagem do emprego dos pontos centrais é que se os pontos fatoriais do planejamento não forem replicados, os pontos centrais são utilizados para a estimativa do erro com n-1 graus de liberdade, onde n, nesse caso, é o número de experimentos realizados no ponto central. Assim, quanto maior o número de réplicas do ponto central, maior o número de graus de liberdade para o cálculo do erro puro. A realização de 03 pontos centrais é suficiente para a maioria dos planejamentos fatoriais (CALADO, 2003).

2.5.3. Planejamento Composto Central. (Estrela)

O planejamento composto central deve ser utilizado quando se quer verificar a curvatura de um plano; ou seja, quando se quer verificar a existência de termos quadráticos no modelo de regressão.

Esse tipo de planejamento consiste de uma parte referente ao planejamento fatorial 2^k (ou de um planejamento fracionário, com resolução V), com n_f corridas, $2k$

corridas axiais ou estrela e n_c corridas centrais. A Figura 4 apresenta os pontos do planejamento composto central para o caso de 2 fatores.

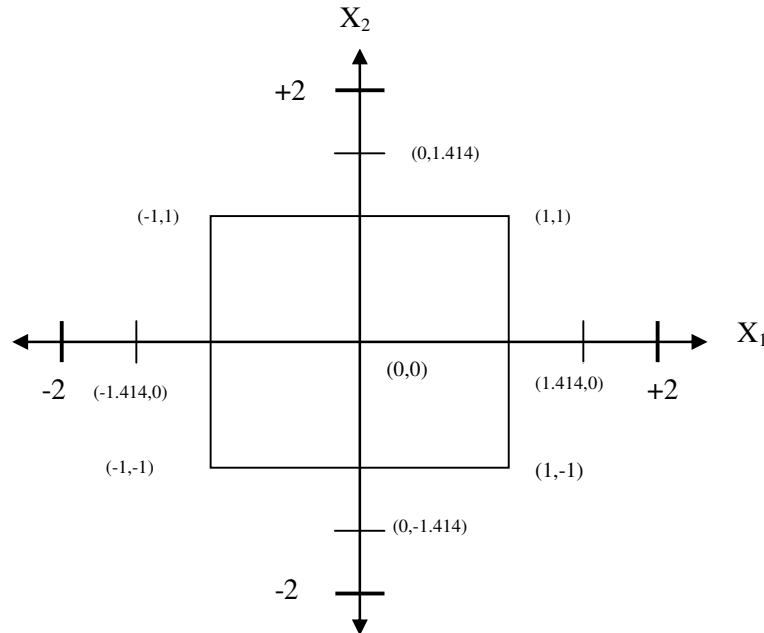


Figura 4. Pontos experimentais para o planejamento composto central (Calado, 2003).

Quatro diferentes modelos podem ser testados seqüencialmente no planejamento composto central:

- a) Somente termos lineares dos efeitos principais;
- b) Termos lineares e quadráticos dos efeitos principais;
- c) Termos lineares dos efeitos principais e interações de segunda ordem;
- d) Termos lineares e quadráticos dos efeitos principais e interações de segunda ordem.

2.5.4. Metodologia de superfície de resposta

Usam-se superfícies de resposta quando as variáveis de resposta são influenciadas por muitas variáveis independentes e o objetivo é otimizar essas respostas.

Imagine que se queira maximizar o rendimento de um determinado processo que seja função de dois fatores, x_1 e x_2 :

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad \text{Equação (2.10)}$$

Sendo ε o erro observado ou o ruído na resposta y . A superfície que representa a Equação 2.10 é chamada de **superfície de resposta**.

A primeira etapa no uso da metodologia de superfície de resposta é determinar a relação matemática entre a variável de resposta e as variáveis independentes. É claro que a primeira relação a ser pensada é a mais simples, como uma reta. Se esse polinômio de menor grau ajustar bem a resposta, então a função será dada por um modelo chamado de *modelo de primeira ordem*:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad \text{Equação (2.11)}$$

Se houver curvatura no sistema, então o modelo de segunda ordem ou quadrático deve ser utilizado, ficando-se com:

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \varepsilon \quad \text{Equação (2.12)}$$

O procedimento de uso de superfícies de resposta é seqüencial; isto é, quando se está longe do ponto ótimo da resposta, o modelo de primeira ordem ajusta bem os dados atuais. Mas como se quer determinar o ponto ótimo, deve-se procurar uma estratégia eficiente de rapidamente se encontram as condições operacionais ideais que levem a isso. Uma vez encontrada a possível região onde o ótimo está um modelo de segunda ordem deve ser adotado (CALADO, 2003).

2.5.5. Análise de variância ANOVA

Análise de variância usa-se para a avaliação numérica da qualidade do ajuste de um modelo. A análise de variância ou ANOVA é o método mais utilizado atualmente na estatística. A Tabela 2 contém a Tabela ANOVA para um ajuste empregando o método dos mínimos quadrados.

Tabela 2. Tabela ANOVA. (BARROS, 2003).

Fonte de variação	Soma quadrática	Número de graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_{ij} - \bar{y})^2$	p-1	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p-1}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2$	n-p	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n-p}$
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_{ij} - \bar{y}_i)^2$	m-p	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m-p}$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	n-m	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n-m}$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	n-1	
$\% \text{ de variação explicada } R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T}$			
$\% \text{ máxima de variação explicada } = \frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T}$			

Sendo:

- n_i é o número de repetições no nível i;
- n é o número total de observações;
- m é o número de níveis distintos da variável independente;
- p é o número de parâmetros do modelo;
- y é a resposta individual de cada ensaio;
- $\hat{y}$ é a resposta do modelo ajustado;
- $\bar{y}$ é média das respostas observadas;
- $(\hat{y} - \bar{y})$ é o desvio das respostas estimadas pelo modelo em relação á resposta média global;
- $(y_{ij} - \hat{y}_i)$ é o desvio de uma resposta individual em relação ao valor estimado;
- $(y_{ij} - \bar{y}_i)$ é o desvio das respostas observadas em relação á resposta media global;
- SQ_R é a soma quadrática devida á regressão;

- SQ_r é a soma quadrática residual (variação em torno da media que o modelo não consegue representar) calculada por $SQ_r = SQ_{faj} + SQ_{ep}$
- SQ_{faj} é a soma quadrática devido à falta de ajuste;
- SQ_{ep} é a soma quadrática devido ao erro puro;
- SQ_T é a soma quadrática total em torno da média;
- MQ_R é a média quadrática da regressão;
- MQ_r é a média quadrática do resíduo;
- MQ_{faj} é a média quadrática devido á falta de ajuste;
- MQ_{ep} é a média quadrática devido ao erro puro.

Pode-se testar a hipótese nula (isto é, a hipótese de nenhuma correlação entre os fatores e resposta) comparando o valor calculado de MQ_R/MQ_r com o valor Tabelado de F pela Equação 1.5:

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} \approx F_{P-1, n-p} \quad \text{Equação (2.13)}$$

Se $MQ_R/MQ_r > F_{p-1, n-p}$ deve-se descartar a hipótese nula. Uma regra prática é considerar a regressão útil para fins de previsão quando MQ_R/MQ_r for maior que o valor $F_{p-1, n-p}$ Tabelado (a hipótese nula não se aplica e há evidência estatística da relação linear entre os fatores e respostas) (BARROS,2003).

Neste trabalho, o software *Statistica 7®* foi utilizado para o cálculo dos efeitos principais e de interação entre os fatores, assim como o desvio padrão e outros parâmetros estatísticos como o valor de p e limites de confiança associado a cada efeito. As variáveis foram otimizadas com a ajuda do *Statistica 7®*.

YUAN (2008) trabalhou com a produção de biodiesel a partir de um processo de transesterificação básica, o qual foi desenvolvido levando em conta um planejamento 2^4 fatorial com pontos centrais, além do uso da metodologia de superfície de resposta para otimizar as condições de máxima conversão a biodiesel, assim como a significância e interação das variáveis que afetam a produção de biodiesel. Neste

trabalho mostram-se a concentração de catalisador e o tempo de reação como condições limitantes. Alguma variação delas altera o valor da conversão, mas também foi percebido o quanto as interações entre a concentração de catalisador e o tempo de reação são significativos.

BOUAID, (2007) fez a otimização da produção de ésteres etílicos a partir dos óleos de girassol e *brassica carinata*. Utilizou o planejamento fatorial e a metodologia de superfície de resposta para atingir as melhores condições de produção de ésteres, levando em conta os efeitos da temperatura, da relação molar etanol/óleo e da concentração de catalisador, obtendo como resultado que a concentração é o efeito mais significativo com relação a valores maiores de conversão a ésteres. O autor usou em princípio um planejamento 2^3 completo com 4 pontos centrais para estimar o erro experimental. Após isto, partiu para um planejamento composto central 2^3 (estrela) usando como matéria prima o óleo *brassica carinata*, pois foi com este óleo que se obteve conversões maiores que 98 % segundo o primeiro planejamento feito.

2.6. Conclusões

O Brasil pode se tornar uma potência mundial na produção do biodiesel, pois possui uma variedade enorme de oleaginosas que são fontes de energia renovável, porém, a procura de melhorias na produção de biodiesel tem incentivado pesquisas diversas para conseguir otimizar as condições de produção do biodiesel a partir de vários catalisadores e com etanol como álcool. Neste trabalho foi utilizada a metodologia de superfície de resposta como ferramenta útil na otimização das condições de reação de transesterificação de óleo vegetais para a produção de biodiesel.

3. MÉTODOS, MATERIAIS E REAGENTES

Nesse capítulo, encontra-se a descrição dos materiais, equipamentos e métodos utilizados no desenvolvimento deste estudo. Pretende-se verificar a influência das principais variáveis de processo na reação tais como: temperatura, razão molar álcool: óleo e quantidade de catalisador, tempo de reação, velocidade de agitação e tipo de catalisador (homogêneo e heterogêneo).

3.1. EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E REAGENTES

3.1.1. Equipamentos

Nos diversos experimentos realizados para a determinação experimental da cinética da reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais. Os seguintes equipamentos foram usados:

- Agitador mecânico;
- Banho de aquecimento;
- Reator *batch* (volume 1 L, ver Figura 5);
- Cromatógrafo Waters (ver Figura 6);
- Balanças de precisão;
- Rotaevaporador.



Figura 5. Reator *batch* para a produção de biodiesel.

3.1.2. Materiais e Reagentes

Durante a realização dos diversos experimentos para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de transesterificação foram utilizados os seguintes reagentes:

- Álcool etílico absoluto (EtOH) 99,5%
Aparência: líquido incolor. *Advertência!* Líquido e vapor inflamáveis. Produz irritação no aparelho respiratório e digestivo e pele. Provoca severa irritação aos olhos. Produz depressão do sistema nervoso central. Este produto ocasiona efeitos adversos reprodutivos e fetais em humanos. Produz estragos ao fígado, rim e sistema nervoso central.
- Hidróxido de sódio (NaOH) 97,0%
Perigoso. Corrosivo. Higroscópico. Reage com a água, ácidos e outros materiais. Causa irritação severa no aparelho respiratório e digestivo com possíveis queimaduras. Em casos crônicos pode produzir câncer no esôfago e dermatites por contato prolongado com a pele. Solúvel em água, álcool e glicerol.

- Hidróxido de potássio (KOH)
Corrosivo em ambientes úmidos. Higroscópico. Reage violentamente com ácidos. Pode provocar dermatites e causa irritação no contato com olhos e além disso, pode causar queimaduras profundas e severas.
- Etóxido de sódio (EtONa) 95,0%
Denominado também Etanolato. Reage violentamente em contato com água. É solúvel em etanol e metanol. É um pó de cor amarelo.
- Guanidina (Gn)
Nocivo por ingestão irrita os olhos e a pele, possíveis efeitos cancerígenos, tóxico para os organismos aquáticos, pode provocar a longo prazo efeitos negativos ao meio ambiente aquático. Possível risco durante a gravidez com efeitos adversos para o feto.
- Tetrahydrofurano (THF) grau HPLC 99,9%; da Fischer Chemical.
Altamente inflamável. Miscível na água. Em estado líquido produz irritação da pele e o vapor provoca irritação aos olhos e garganta; se inalado causará náusea, dor de cabeça ou perda da consciência.
- Óleo de Palma Refinado foi produzido no Brasil e comprado na CAMPESTRE Indústria e Comercio de Óleos Vegetais LTDA., São Paulo. Na Tabela 3 são apresentadas as características Físico-Químicas do óleo de palma refinado.

Tabela 3. Características Físico-Químicas Óleo de palma. (www.campestre.com.br)

INDICES	UNIDADES	RESULTADOS DO LOTE
Índice de lodo	g I ₂ / 100 g	53,71
Acidez, óleo refinado	g acido oléico / 100 g	0,037
Índice de peróxido	meq / Kg	0,0
Ponto de fusão	°C	35

- Óleo de coco foi uma doação da empresa COPRA Indústria Alimentícia. Na Tabela 4 são apresentadas algumas características físico-químicas, microbiológicas e organolépticas do lote doado.

Tabela 4. Propriedades físico-químicas, microbiológicas e organolépticas do óleo de coco. COPRA.

DETERMINAÇÃO	ESPECIFICAÇÃO	RESULTADO DA ANALISE
Umidade	1,0%	0,52%
Ph	≤ 6	5,6
Acidez	Máx 3,0%	0,40%
Coliformes a 45°C (N.M.P/g)	Máx 5	< 5
Estafilococo coag. Positiva/g	Máx 10 ² /g	Ausência
Aspecto	Límpido e líquido à temp. ≥ 25 °C	Límpido e líquido à temp. ≥ 25
Cor	Amarelo claro	Amarelo claro

- Óleo de soja, o óleo de soja utilizado nos diferentes ensaios foi o óleo vendido comercialmente para usos domésticos, a marca escolhida foi SOYA da Indústria Brasileira BUNGE, Gaspar-SC. Na seguinte Tabela 5 é apresentada a composição de ácidos graxos do óleo de soja.

Tabela 5. Propriedades físico-químicas do óleo de soja. (www.campestre.com.br)

INDICES	UNIDADES	VALORES DE REFERENCIA
Peso específico (25°C)	g. / cm ³	0,954-0,965
Índice de refração (25°C)	-----	1, 473-1,477
Índice de iodo	g. I ₂ / 100g	81-91
Índice de saponificação	mg. KOH/g	176-187
Acidez, óleo refinado	g. ácido oléico/100g	< 2,0
Índice de peróxido	meq / Kg.	< 10,0

- Óleo de Mamona Refinado foi produzido no Brasil e comprado na CAMPESTRE Indústria e Comercio de Óleos Vegetais LTDA., São Paulo. Na Tabela 6 são apresentadas as características Físico-Químicas do óleo de palma refinado.

Tabela 6. Propriedades físico-químicas do óleo de mamona. (www.campestre.com.br)

INDICES	UNIDADES	RESULTADOS DO LOTE
Índice de Iodo	g I ₂ / 100 g	83,71
Acidez, óleo refinado	g ácido oléico / 100 g	0,76
Índice de saponificação	MG KOH/g	176
Peso específico (25°C)	g/cm ³	0,959

- Óleo de resíduos de fritura foi coletado na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, e sua origem mais provável é doméstica, apresentou uma acidez de 0,24 % em termos de ácido oléico, medidos de acordo com as normas AOCS Ca 5a-40.
- A gordura animal, neste caso sebo bovino, foi uma doação de um açougue da região de Campinas, SP. Foi medida a acidez da gordura animal de acordo com as normas AOCS e o sebo bovino apresentou uma acidez de 3,76% em termos de ácido oléico, assim como também foi realizada uma análise cromatográfica da matéria prima para determinar a sua composição obtendo-se os seguintes componentes: Ácido Mirístico 2,1%; Ácido palmítico 24%; Ácido esteárico 23,5; Ácido oléico 45,8% e Ácido linolênico 2,6%.

3.2. MÉTODOS

Os métodos empregados neste trabalho de pesquisa serão apresentados nos tópicos seguintes:

3.2.1. Índice de Acidez. Ácidos Graxos Livres (AGL)

A caracterização da matéria prima ocorre através da determinação do índice de acidez. Esta determinação é de fundamental importância, pois a acidez da matéria prima, neste caso dos óleos, indica o tipo e a quantidade de catalisador que deverá ser utilizada. A análise de AGL foi realizada de acordo com a metodologia AOCS Ca 5a-40. Neste método, a amostra é dissolvida em álcool etílico e titulada com Hidróxido de Sódio; a percentagem de acidez ou de AGL é calculada pela seguinte Equação 2.1 e, geralmente, é expressa em termos de ácido oléico:

$$\% AGL = \frac{mL \text{ de alcali} \times N \times 28,2}{Massa}$$

Equação 3.1

Onde:

- %AGL é o percentual de acidez [%]
- mL de álcali é o volume de solução de NaOH gasto na titulação [mL]
- N é a normalidade da solução de NaOH utilizada.
- Massa é a quantidade de amostra utilizada na determinação do índice de acidez

3.2.2. Conversão em ésteres

A análise da composição da reação de transesterificação foi realizada por cromatografia líquida por exclusão de tamanho, também conhecida como “High Performance Size-Exclusion Chromatography” (HPSEC). Nesse equipamento, (Figura 6), a separação da mistura foi feita de acordo com o tamanho molecular dos componentes. A ordem de exclusão das substâncias ocorre de acordo com massa molar.

A metodologia utilizada foi a de SHOENFELDER (2003), que consiste em uma técnica própria para a análise de glicerídeos (triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e glicerol). Essa técnica foi adaptada para a análise de ésteres, pois o pico dos ésteres pode ser nitidamente visualizado entre os picos dos monoglicerídeos e de glicerol.

As colunas propostas pelo método (3 x Plgel, 5mm e 100 angstroms) foram substituídas por duas colunas Phenogel, 5 microns, de 50A e 100A, 300x7,8 mm, da Marca PHENOMENEX. Foi utilizado detector de índice de refração. A fase móvel utilizada foi Tetrahidrofurano, com fluxo de 1 ml / min., a 40°C. A preparação da amostra consiste na diluição de 100 mg da amostra em 10 ml desse solvente (Tetrahidrofurano). A identificação dos componentes, triglicerídeos (TG), diglicerídeos (DG), monoglicerídeos (MG), ésteres (EE) e glicerol (GL), foi feita por diferença nos tempos de retenção de cada composto.



Figura 6. Cromatógrafo Waters HPLC para a determinação de ésteres etílicos.

Os resultados obtidos no cromatograma são em concentrações mássicas de cada componente as quais são calculadas mediante as áreas dos picos de cada componente dividida pela soma total das áreas de todos os componentes, (Equação 3.1). E para o cálculo da conversão em ésteres etílicos foi utilizada a Equação 3.3:

$$[Massica] = \frac{Area_{componente\ i}}{\sum Area_{todos\ os\ componentes\ i}} \quad \text{Equação 3.1}$$

$$\% \text{ conversão } EE = f(NEE) \quad \text{Equação 3.2}$$

$$\% X_{EE} = ([TG]_{inicial} - [NEE]_{final}) / 100 \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde $[TG]_{inicial}$ é quando só existem triglicerídeos (óleo puro) e $[NEE]$ são os não ésteres etílicos onde estão inclusos os TG, DG e MG que não foram consumidos durante a reação de transesterificação.

3.2.3. Reação de transesterificação

A reação de transesterificação é a forma mais usual de produção de biodiesel. Esta reação consiste na mistura de um álcool de referência de baixa massa molar, neste caso etanol, com um óleo vegetal ou uma gordura animal, em presença de um catalisador. Diferentes variáveis influenciam a reação de transesterificação como a temperatura da reação, o nível de agitação, o tempo de reação, a pureza das matérias primas e a concentração de catalisador.

A reação é feita em um reator equipado com uma agitação mecânica, um sistema de aquecimento e resfriamento e com uma saída para retirar as amostras (Figura 7) as quais são utilizadas para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de transesterificação.

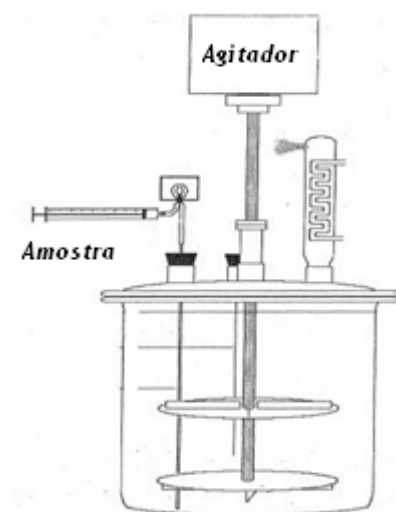


Figura 7. Reator utilizado na determinação de parâmetros cinéticos.

3.2.4. Diagrama de produção de biodiesel

Antes de começar com qualquer experimento (Figura 8), deve-se fazer um planejamento de experimentos visando otimizar as variáveis que sejam de interesse. Neste trabalho de mestrado fizemos vários planejamentos de experimentos levando em conta ensaios feitos anteriormente por GONZÁLEZ (2007) e DE LIMA (2006), os

quais nos permitiram reduzir o número de experimentos assim como também o tempo gasto para realizar cada ensaio. Começamos com planejamentos fatoriais fracionados 2^{5-2} , passando logo depois para planejamentos 2^{5-1} para alguns dos ensaios para finalmente realizar um planejamento 2^3 composto central na hora de determinar os dados cinéticos da reação de transesterificação.

Levando-se em conta os resultados obtidos nos planejamento feitos anteriormente e os reagentes prontos, óleos vegetais ou gorduras animais, etanol e os diferentes catalisadores, e sabendo-se das condições nas quais vão ser desenvolvidas as reações como relação etanol/óleo, nível de agitação, tempo de reação, massa de catalisador e temperatura de reação, primeiramente se dissolve o catalisador no etanol para logo após ser levado para um reator e ser misturado com o óleo ou gordura para assim dar início à reação de transesterificação até completar ou atingir as condições obtidas dos planejamentos. No reator são retiradas as amostras as quais vão ser levadas para o cromatógrafo e usadas na determinação dos parâmetros cinéticos das reações de transesterificação.

Após terminar a reação, vem a etapa de separação. É retirado o excesso de álcool presente com a ajuda de um rotaevaporador, o qual opera a vácuo (ligado a uma bomba e a um balão volumétrico contendo a mistura o qual está imerso em um banho a, aproximadamente, 80°C , pois o ponto de ebulição normal do etanol é de $78,4^{\circ}\text{C}$). O etanol coletado pode ser purificado e, então, reciclado ao sistema.

Após a separação, a fase éster foi lavada com água acidificada. Uma quantidade mínima de água foi utilizada, correspondente a 10% do peso de éster, o que possibilitará uma diminuição das perdas de éster por lavagem. A água utilizada foi acidificada com gotas de ácido clorídrico. A água foi adicionada ao éster e, após agitação vigorosa, essa mistura foi para um funil de separação e, em seguida, foi medida a acidez da fase aquosa com o uso de papel indicador de pH. Normalmente, foram necessárias três lavagens para a obtenção de um pH neutro. Inicialmente, foi utilizada água de lavagem à temperatura ambiente, mas percebeu-se uma dificuldade de separação entre o éster e a água. Foram testadas várias temperaturas e concluiu-se que temperaturas entre 75°C e 90°C permitiam uma separação mais rápida. Em

seguida, adiciona-se ao éster uma pequena quantidade de desumidificante (sulfato de sódio anidro), para possibilitar retirada de resíduos de água. (DE LIMA, 2006)

A fase rica em glicerina foi tratada com um processo de purificação. Primeiramente, passamos esta glicerina por uma coluna de carvão ativado para diminuir algumas impurezas sólidas presentes nesta fase por meio da adsorção assim como também é retirada a coloração alaranjada que tem esta fase depois da separação. Após este processo, a glicerina foi levada uma planta de produção de gás de síntese.

As condições de reação das reações de transesterificação foram realizadas com base nas condições indicadas por cada experimentos nos diferentes planejamentos desenvolvidos. Foram utilizados 150 g de óleo em todos os ensaios e a quantidade de álcool depende da relação molar etanol/óleo de cada experimento.

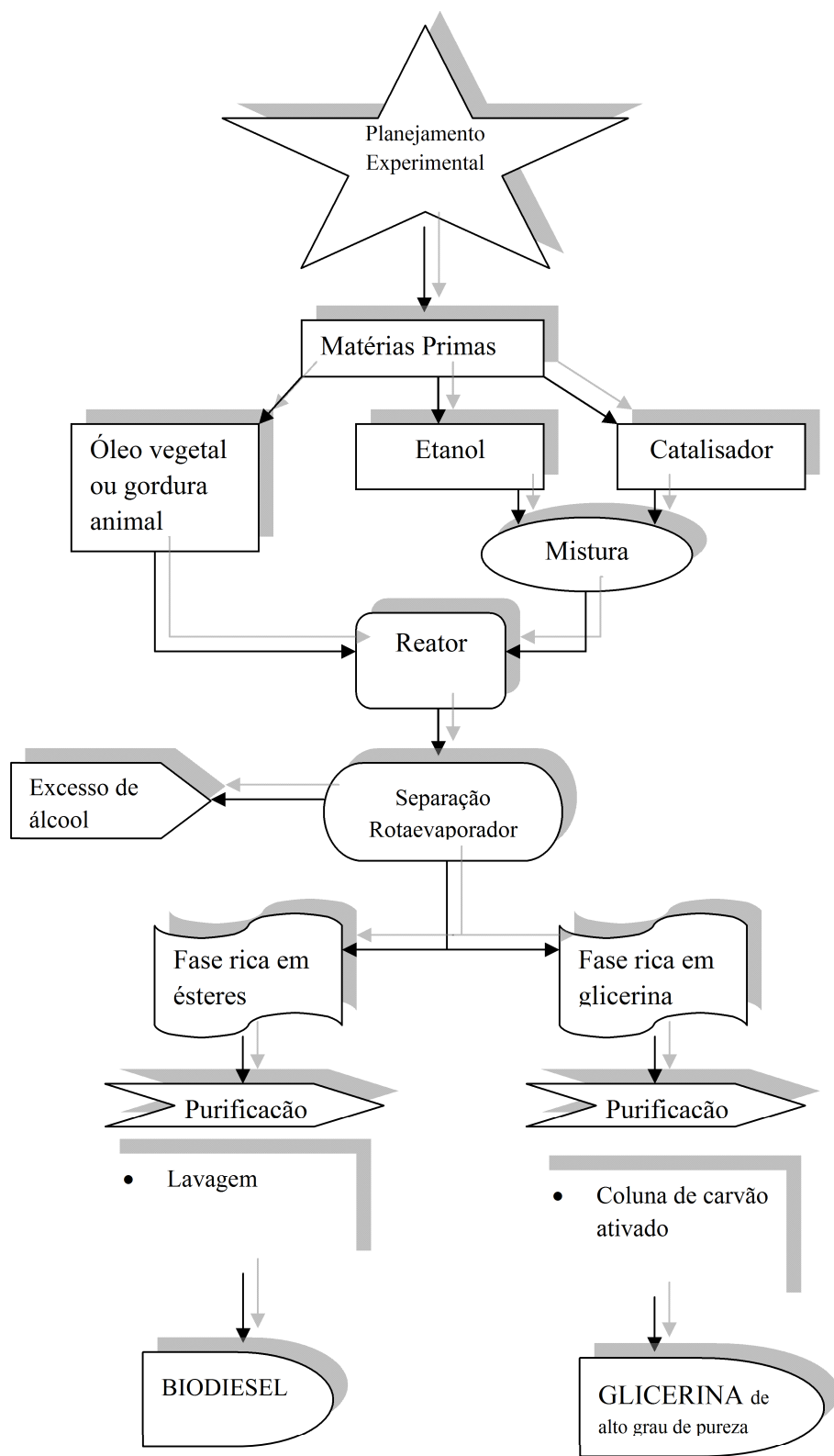


Figura 8. Diagrama da produção e biodiesel

4. OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA ÓLEO DE PALMA COM ETANOL

4.1. PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONADO PARA O ÓLEO DE PALMA 2_{III}^{5-2}

Primeiramente foi realizado o planejamento fatorial fracionado 2_{III}^{5-2} de contraste III, pois existem muitas variáveis a serem estudadas, o que gera altos custos econômicos e de tempo para realizar todos os testes que seriam necessários para determinar a significância de cada variável dentro da reação de transesterificação. Foi utilizado neste planejamento o óleo de palma, junto com os catalisadores hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, guanidina e etóxido de Sódio, observando-se quais variáveis apresentam uma maior influência na conversão a ésteres etílicos. As condições de cada experimento foram determinadas, levando em conta análises feitas em trabalhos anteriores e as apresentadas na literatura, (GONZÁLEZ, (2007) e DE LIMA, (2006)). As variáveis estudadas foram temperatura de reação, tempo, nível de agitação, p/p catalisador, relação etanol/óleo, e a resposta analisada foi a conversão a ésteres etílicos.

Tabela 7. Condições de reação e resultados de conversão (%m/m). Planejamento 2_{III}^{5-2}

Experimento	T(°C)	t (min)	Nível de agitação (rpm)	% p/p catalisador	Relação et./óleo	X (%) KOH	X (%) NaOH	X (%) EtONa	X (%) Gn
1	30	30	300	1,5	12	96,9	92,7	95,1	84,6
2	70	30	300	0,5	6	74,2	65,4	88,4	97,3
3	30	120	300	0,5	12	98,3	94,8	96,0	72,8
4	70	120	300	1,5	6	90,6	99,5	82,0	97,6
5	30	30	500	1,5	6	94,4	94,8	93,5	83,3
6	70	30	500	0,5	12	84,9	93,4	96,4	34,6
7	30	120	500	0,5	6	73,4	79,8	72,5	46,2
8	70	120	500	1,5	12	96,4	90,7	96,4	98,1
9 (C)	50	75	400	1	9	96,4	95,3	94,2	91,9
10 (C)	50	75	400	1	9	95,9	94,7	93,7	91,0
11 (C)	50	75	400	1	9	97,2	94,9	95,12	90,3

NOTA:

- Cabe lembrar que os resultados obtidos nesta pesquisa são para as condições de trabalho propostas na Tabela 7 para cada uma das variáveis em análise.
- Os resultados de conversão em ésteres etílicos foram obtidos por meio da cromatografia líquida por exclusão por tamanho descritos no item 3.2.2

4.1.1. Análise estatística para o óleo de Palma com catalisador hidróxido de potássio

A seguir, na Tabela 8 serão listados os resultados correspondentes ao planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} do óleo de palma com catalisador KOH.

Tabela 8. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário para o óleo de palma com catalisador KOH 2_{III}^{5-2}

	Efeito	Erro puro	t(2)	p	-95, % Limite de confiança	+95, % Limite de confiança
Principal/Interação	90,75823	0,190974	475,2380	0,000004	89,93654	91,57993
(1)temperatura	-4,08901	0,447874	-9,1298	0,011785	-6,01606	-2,16196
(2)tempo	1,99266	0,447874	4,4492	0,046986	0,06561	3,91971
(3)nível de agitação	-2,80380	0,447874	-6,2602	0,024579	-4,73085	-0,87675
(4)massa de catalisador	11,92233	0,447874	26,6198	0,001408	9,99528	13,84937
(5)relação etanol/óleo	11,09207	0,447874	24,7660	0,001626	9,16502	13,01911
2 x 3	-6,91007	0,447874	-15,4286	0,004175	-8,83711	-4,98302
2 x 5	4,45307	0,447874	9,9427	0,009965	2,52602	6,38012

Além da Tabela 8 de resultados, podemos observar as Figuras 9 e 10, onde encontramos o gráfico normal e pareto do planejamento 2_{III}^{5-2} do óleo de palma com catalisador KOH.

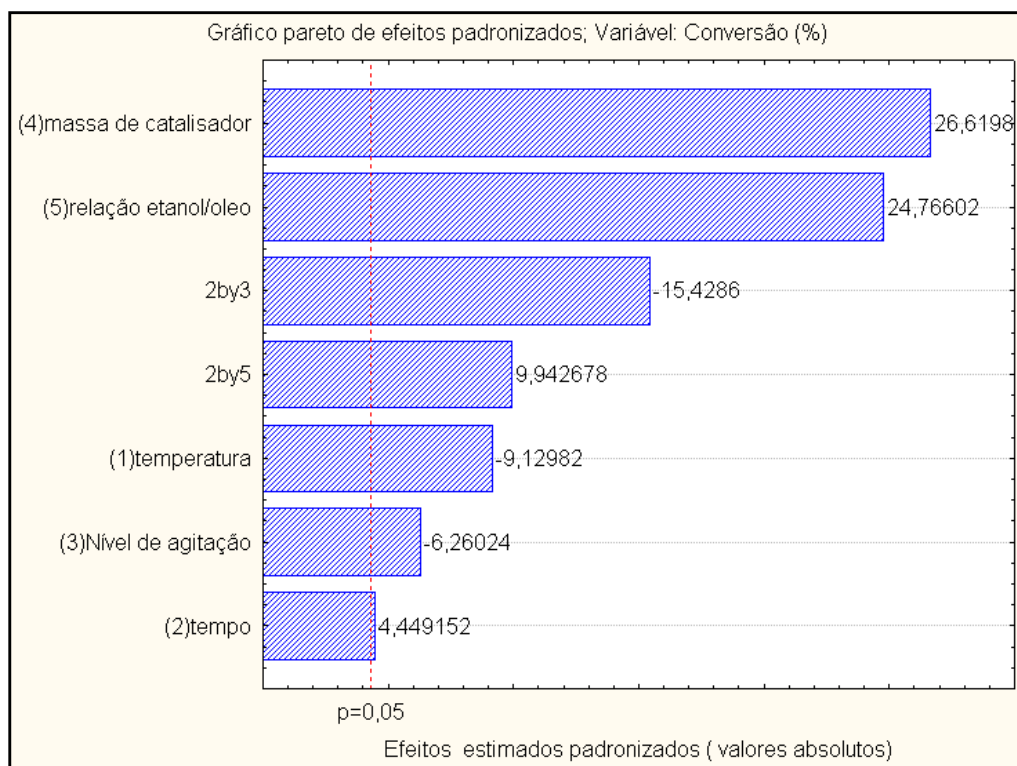


Figura 9. Gráfico pareto planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} Óleo de palma -KOH

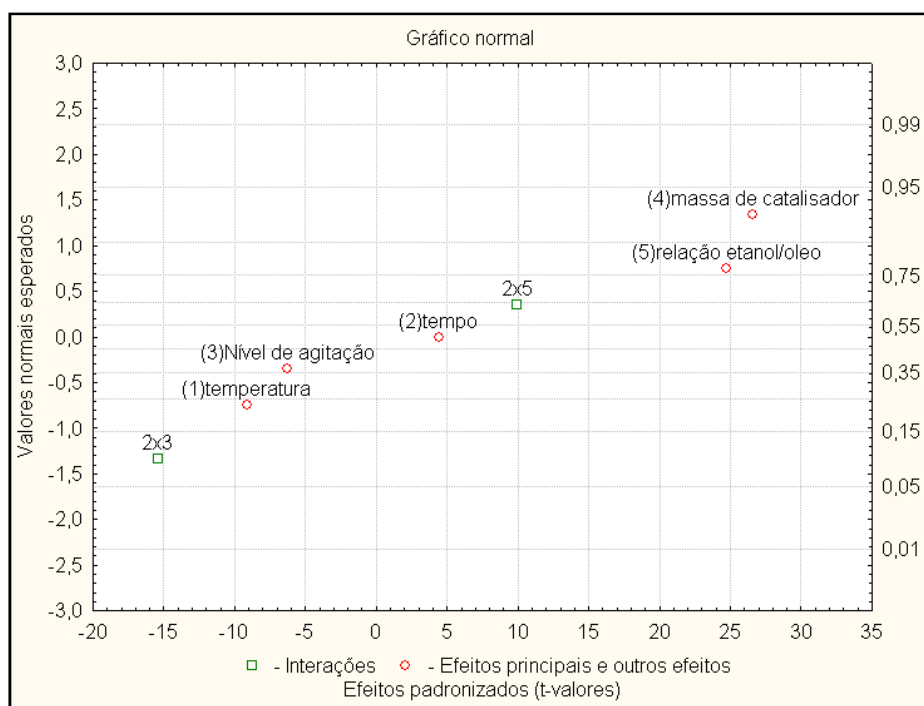


Figura 10. Gráfico normal planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} Óleo de palma -KOH

Realizando este planejamento, pode-se observar (Figuras 9 e 10) que todas as variáveis têm uma influência na conversão, o que nos indica que devemos passar a realizar outro planejamento, pois observando a Tabela 8 dos efeitos, apresentam-se como significativas todas as variáveis. Analisando este planejamento 2_{III}^{5-2} por meio dos gráficos, normal e pareto, vemos que as variáveis se encontram afastadas do zero no eixo horizontal, além das variáveis significativas terem efeitos negativos. Primeiramente, devem-se analisar as interações entre elas e, por isso, partimos para um planejamento fatorial fracionário de uma meia fração 2_{IV}^{5-1} .

4.1.2. Análise estatística para o óleo de Palma com catalisador Etóxido de sódio

Serão apresentados na Tabela 9 os resultados correspondentes ao planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} do óleo de palma com catalisador EtONa.

Tabela 9. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário para o óleo de palma com catalisador EtONa 2_{III}^{5-2}

	Efeito	Erro padrão	t(2)	P	-95% Limite de confiança	+95% Limite de confiança
Principal/Interações	91,20768	0,224313	406,6082	0,000006	90,24253	92,17282
(1)temperatura	1,51801	0,526062	2,8856	0,102042	-0,74545	3,78147
(2)tempo	-6,56907	0,526062	-12,4873	0,006352	-8,83253	-4,30561
(3)nível de Agitação	-0,66374	0,526062	-1,2617	0,334270	-2,92720	1,59972
(4) %p/p catalisador	3,42040	0,526062	6,5019	0,022847	1,15693	5,68386
(5)Rel. etanol/óleo	11,88759	0,526062	22,5973	0,001953	9,62413	14,15105
2 by 3	-3,86961	0,526062	-7,3558	0,017985	-6,13307	-1,60614
2 by 5	7,08551	0,526062	13,4690	0,005467	4,82205	9,34897

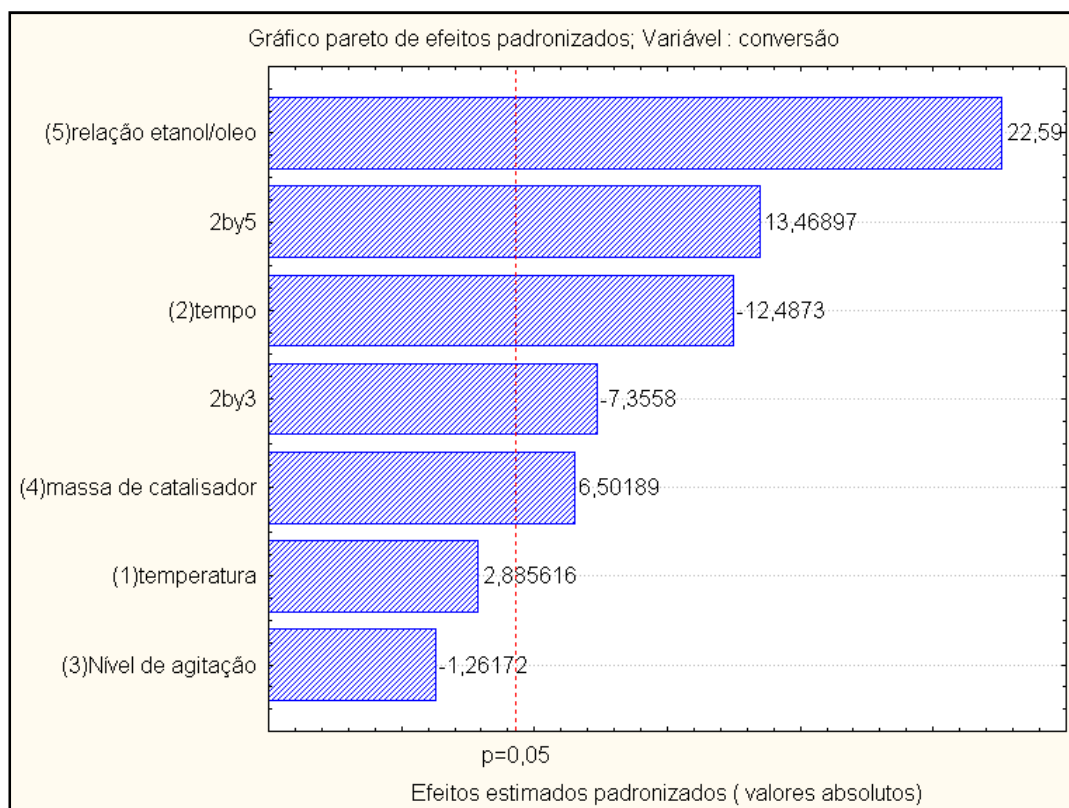


Figura 11. Gráfico pareto planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} Óleo de palma-EtONa.

Neste planejamento feito com o óleo de palma e o catalisador Etóxido de Sódio, pode-se observar na Tabela 9 de efeitos que aparecem duas variáveis como não significativas: a temperatura e o nível de agitação, assim como também se vê no gráfico pareto (Figura 11) e no gráfico normal (Figura 12), pois estas duas variáveis encontram-se abaixo do limite de confiança de 95% fixado para estes experimentos. Assim, analisando-se as influências das duas variáveis na conversão e levando-se em conta as referências da literatura, optou-se por manter fixo o nível de agitação em 400 rpm.

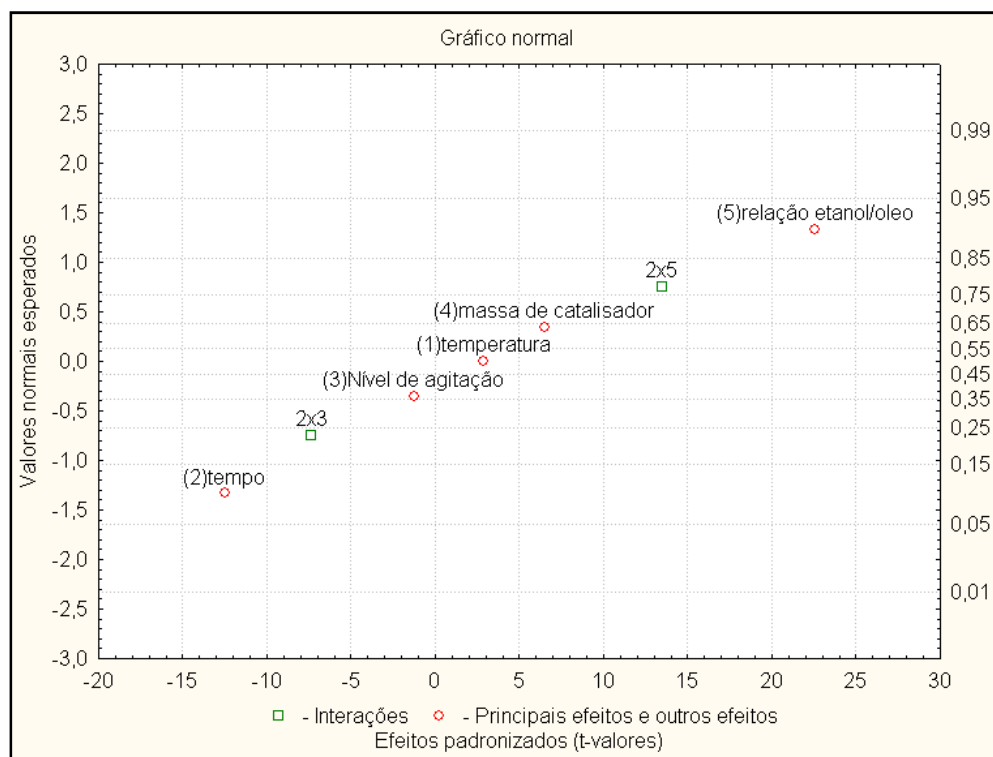


Figura 12. Gráfico normal planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} Óleo de palma -EtONa

Para comprovar que a temperatura não foi significativa no planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} se fez um teste de temperatura *versus* conversão mantendo-se fixas as outras variáveis. O nível de agitação foi 400 rpm, % p/p catalisador em 1,0 %, a relação etanol/óleo 9:1 e o tempo de reação de 30 minutos, levando em conta estas condições, os resultados obtidos são apresentados na Figura 13.

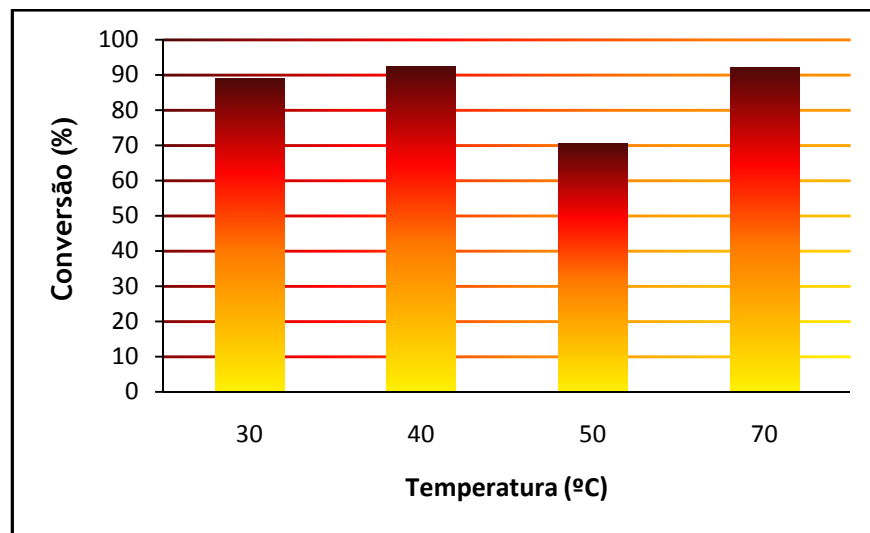
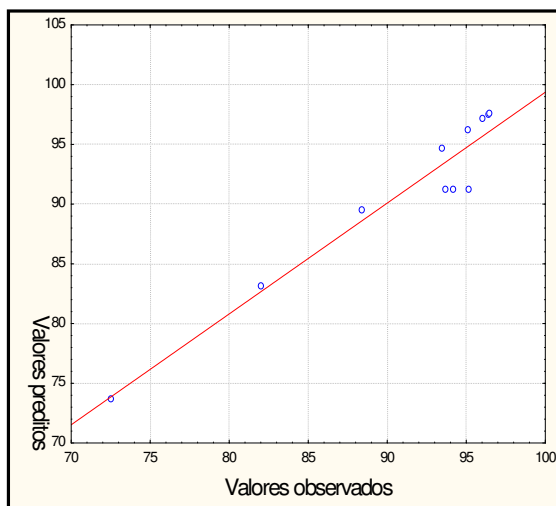
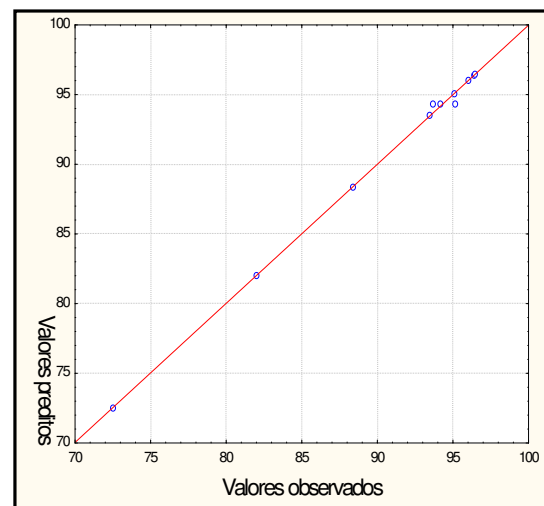


Figura 13. Teste da Conversão VS. Temperatura como um efeito não significativo no planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} . Palma-EtONa.

A Figura 14 mostra os valores preditos *versus* valores experimentais para o modelo linear do planejamento fracionário (Figura 14.a) e para o modelo com o teste de curvatura (Figura 14.b). Percebe-se que a curvatura do modelo é significativa.



(a)



(b)

Figura 14. Gráfico de valores preditos pelo modelo linear *versus* valores experimentais 14.a e valores preditos considerando a curvatura do sistema *versus* valores experimentais 14.b.

Este fato que pode ser evidenciado na Figura 15 onde o gráfico normal mostra a curvatura afastada do zero do eixo horizontal, o que indica que ela é estatisticamente significativa no modelo estudado.

Porém, depois de ter o resultado da significância da curvatura no modelo, se passou a fazer um planejamento quadrático como é o planejamento estrela.

O objetivo principal é otimizar as condições de trabalho que mostraram significativas. As variáveis foram tempo de reação, relação etanol/óleo e %p/p catalisador; assim pode-se determinar alguns dos parâmetros cinéticos da reação de transesterificação do óleo de palma com EtONa como catalisador.

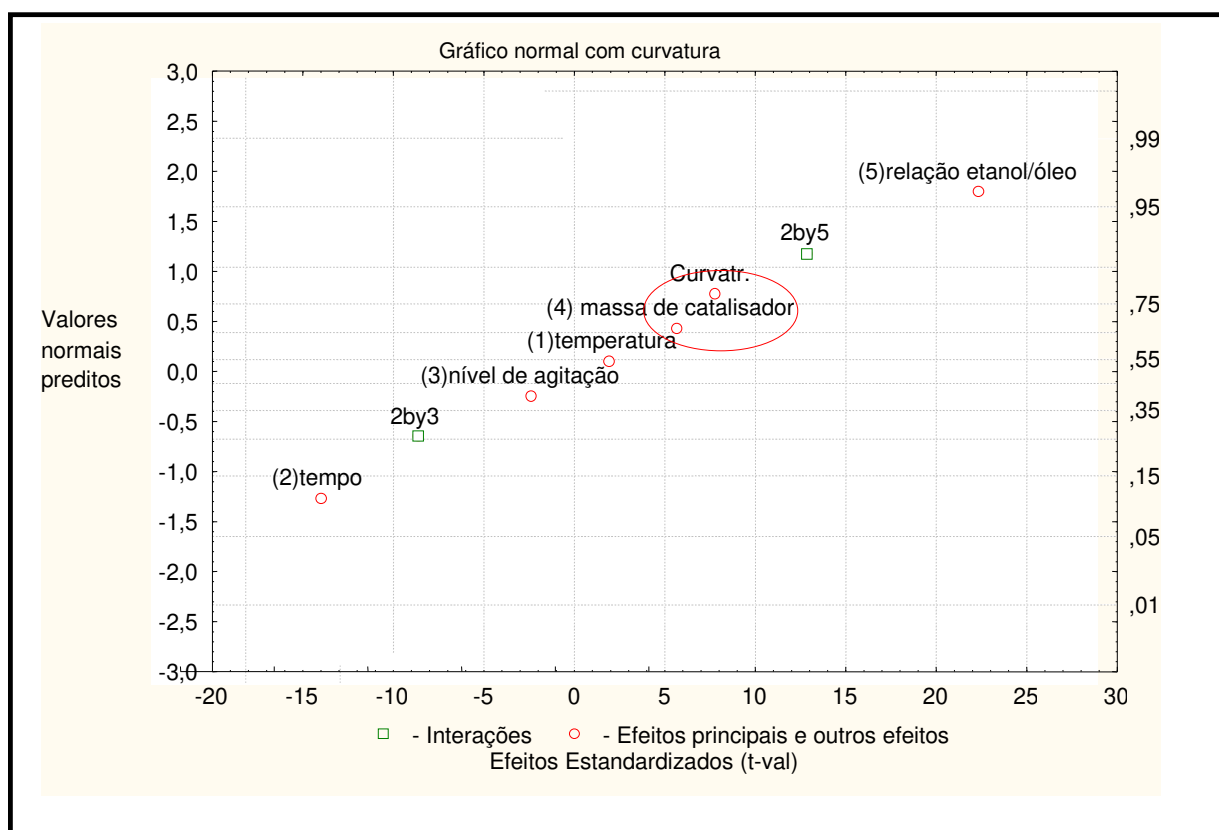


Figura 15. Gráfico normal incluindo a curvatura do modelo

4.1.3. Análise estatística para o óleo de Palma com catalisador Guanidina

A Tabela 10 mostra os efeitos principais e interações do planejamento fracionário para o óleo de palma com catalisador Guanidina 2_{III}⁵⁻²

Tabela 10. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário para o óleo de palma com catalisador Guanidina 2_{III}⁵⁻²

	Efeito	Erro puro	t(2)	p	-95,% Limite confiança	+95,% Limite confiança
Principal/Interação.	80,6859	0,248891	324,1822	0,000010	79,6150	81,7568
(1)temperatura	10,2106	0,583700	17,4928	0,003252	7,6991	12,7220
(2)tempo	3,7313	0,583700	6,3925	0,023608	1,2199	6,2428
(3)nível de agitação	-22,5224	0,583700	-38,5855	0,000671	-25,0338	-20,0109
(4)massa de catalisador	28,1607	0,583700	48,2451	0,000429	25,6492	30,6722
(5)relação etanol/óleo	-8,5979	0,583700	-14,7299	0,004577	-11,1093	-6,0864
2 x 3	9,4639	0,583700	16,2136	0,003782	6,9524	11,9753
2 x 5	22,0978	0,583700	37,8582	0,000697	19,5864	24,6093

Neste planejamento feito com óleo de palma e guanidina foram evidenciados os menores resultados de conversão falando de forma geral, os quais podem ser observados na Tabela 7, onde se verificou que as conversões das reações de etanólise do óleo e palma em presença de guanidina nos pontos centrais foram inferiores às obtidas com EtONa nos mesmos ensaios e às mesmas condições de reação. Além disso, as variáveis foram estatisticamente significativas como mostra a Figura 17, onde todas as variáveis encontram-se afastadas do zero no eixo horizontal. Como este planejamento é de duas meias frações só pode se ter uma idéia das variáveis que não possuem influência na conversão em ésteres, devemos fazer uma análise de algumas variáveis que apresentam efeitos negativos como o nível de agitação e a relação etanol/óleo, já que nesta faixa de trabalho, eles apresentam efeitos negativos (Figura 17).

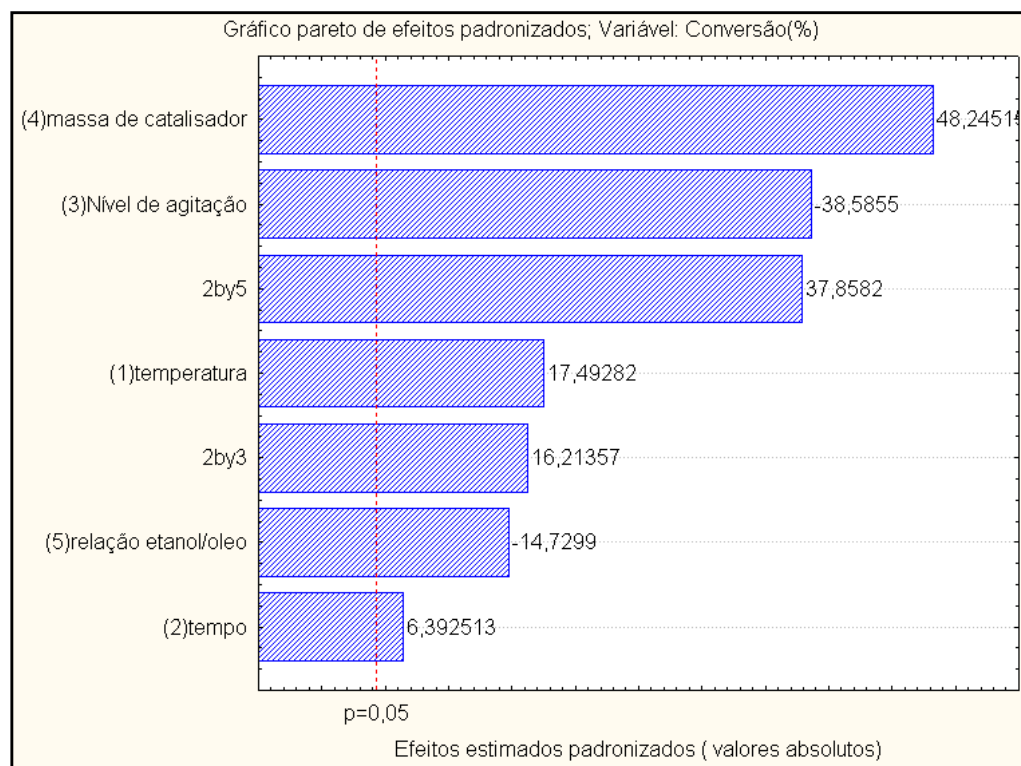


Figura 16. Gráfico pareto planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} Óleo de palma-Guanidina

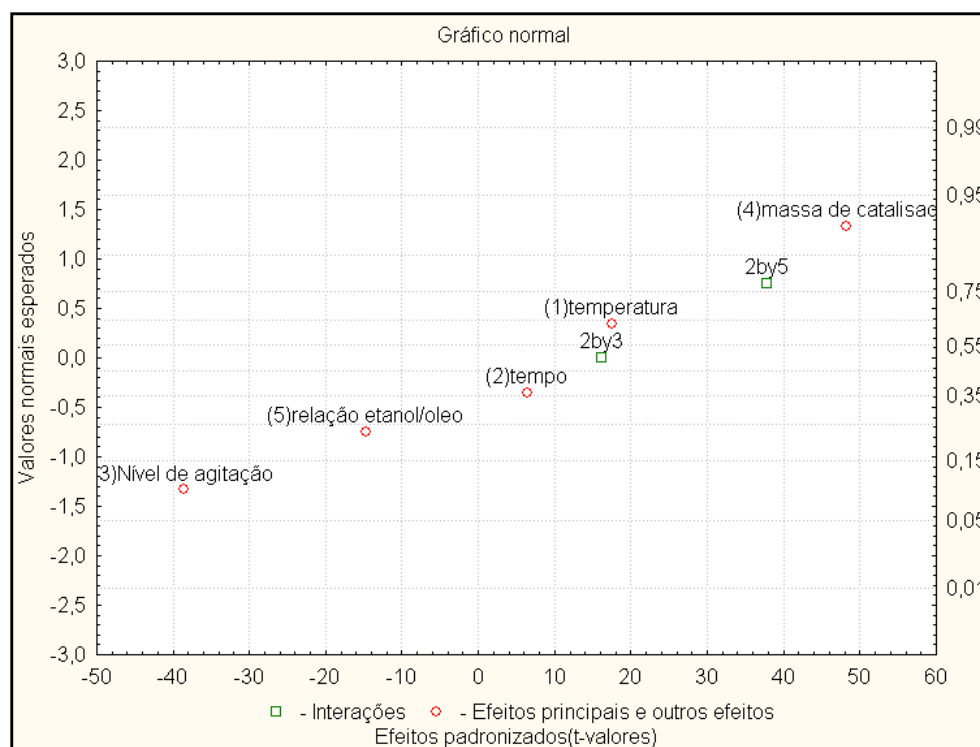


Figura 17. Gráfico normal planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} Óleo de palma-Guanidina

4.1.4. Análise estatística para o óleo de Palma com catalisador Hidróxido de sódio

A análise estatística feita para os resultados da Tabela 11 para o óleo de palma com NaOH como catalisador será apresentada a seguir.

Tabela 11. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário para o óleo de palma com catalisador NaOH 2_{III}^{5-2}

	Efeito	Erro puro	t(2)	p	-95,% Limite confiança	+95,% Limite confiança
Principal/Interação	90,5283	0,106552	849,6154	0,000001	90,0699	90,9868
(1)temperatura	-3,2745	0,249887	-13,1039	0,005773	-4,3497	-2,1993
(2)tempo	4,6162	0,249887	18,4732	0,002918	3,5410	5,6914
(3)nível agitação	1,5723	0,249887	6,2920	0,024341	0,4971	2,6475
(4)% catalisador	11,1211	0,249887	44,5046	0,000505	10,0459	12,1963
(5)R. etanol/óleo	8,0101	0,249887	32,0548	0,000972	6,9349	9,0852
2 by 3	-13,4757	0,249887	-53,9271	0,000344	-14,5508	-12,4005
2 by 5	-4,8922	0,249887	-19,5778	0,002599	-5,9674	-3,8170

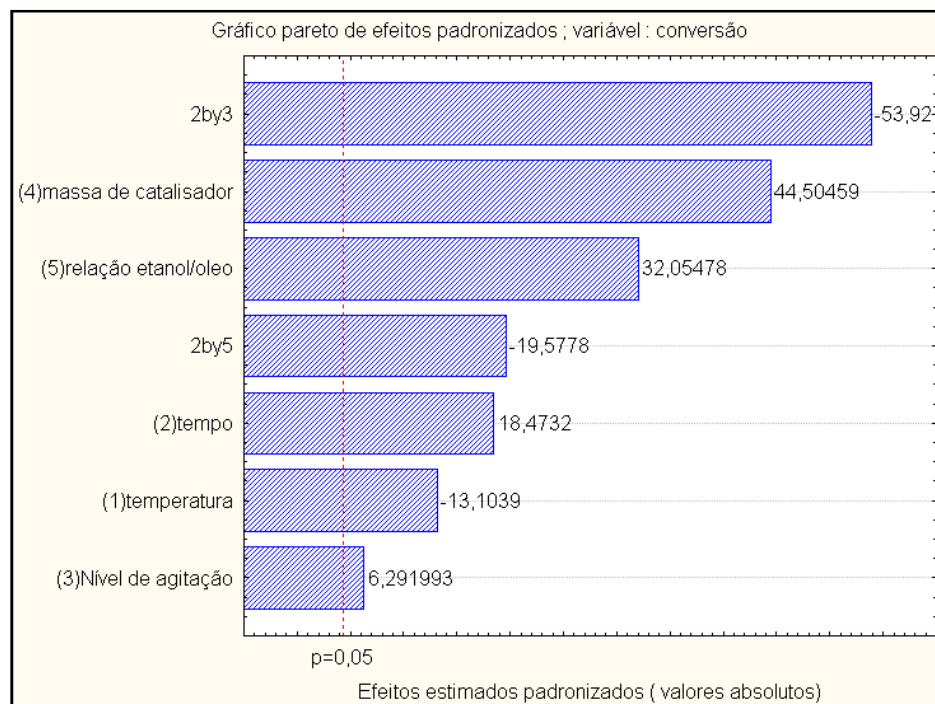


Figura 18. Gráfico pareto do planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} Óleo de palma-NaOH

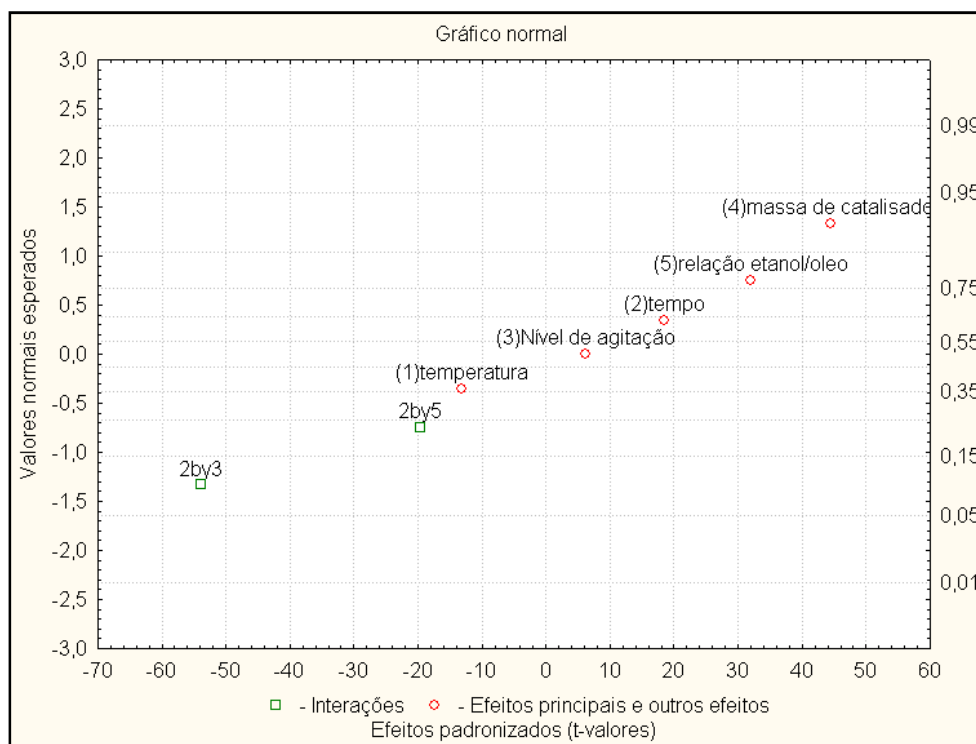


Figura 19. Gráfico normal do planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} Óleo de palma-NaOH

Da mesma maneira, usando óleo de palma com catalisador NaOH se obteve resultados de conversão menores, (ver Tabela 7) em comparação com os resultados obtidos com catalisadores como o Etóxido de Sódio e como o Hidróxido de Potássio, de forma similar com o acontecido com o catalisador KOH, nesta faixa de trabalho não foi possível evidenciar alguma variável que fosse não significativa.

Com ajuda do gráfico normal (Figura 19), pode-se evidenciar o total afastamento dos efeitos principais do zero do eixo horizontal, e no gráfico pareto (Figura 18), observam-se todas as variáveis acima do limite de confiança de 95% usado neste planejamento, mostrando-se, assim, uma influência de todas as variáveis sobre a conversão em ésteres, nestas condições de trabalho.

4.2. PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONADO 2_{IV}^{5-1}

O planejamento fatorial fracionado 2_{IV}^{5-1} (ver Tabela 12) foi desenvolvido para o catalisador KOH, já que com o planejamento anterior 2_{III}^{5-2} não foi possível identificar

alguma variável que fosse não significativa para este catalisador nesta faixa de trabalho e com um limite de confiança de 95%. Ressalta-se que, um planejamento fracionado é feito com o propósito de ser uma ferramenta de ajuda para diminuir o número de experimentos quando se tem muitas variáveis para analisar.

4.2.1. Óleo de Palma com catalisador KOH

Com este planejamento, visa-se observar quais são as variáveis da reação de transesterificação do óleo de palma verdadeiramente significativas na conversão em ésteres etílicos e, assim, diminuir o número delas a ser otimizado.

Tabela 12. Condições de reação e resultados de conversão (%m/m). Planjmento 2_{IV}^{5-1}

Experimento	Temperatura	Tempo (min)	Relação (etanol/óleo)	Nível de agitação (rpm)	% Catalisador (%p/p)	Conversão
I	30	30	6	300	1,5	91,5
II	70	30	6	300	0,5	74,2
III	30	120	6	300	0,5	66,6
IV	70	120	6	300	1,5	90,6
V	30	30	12	300	0,5	91,8
VI	70	30	12	300	1,5	87,5
VII	30	120	12	300	1,5	97,9
VIII	70	120	12	300	0,5	73,9
IX	30	30	6	500	0,5	57,1
X	70	30	6	500	1,5	83,5
XI	30	120	6	500	1,5	98,5
XII	70	120	6	500	0,5	81,1
XIII	30	30	12	500	1,5	97,6
XIV	70	30	12	500	0,5	84,9
XV	30	120	12	500	0,5	96,8
XVI	70	120	12	500	1,5	96,4
XVII ©	50	75	9	400	1	96,4
XVIII ©	50	75	9	400	1	95,9
XIX ©	50	75	9	400	1	97,2

Com o planejamento 2_{IV}^{5-1} com ajuda da Tabela de efeitos, Tabela 13, pode-se observar que o efeito do nível de agitação apresenta uma influência não significativa

na conversão em ésteres, assim como a interação entre o tempo e a temperatura e na interação tempo-%p/p catalisador. Desta forma, pode-se eliminar diretamente o nível de agitação como variável, e analisando os resultados obtidos na

Tabela 12, nota-se que os melhores resultados de conversão foram obtidos quando o nível de agitação está fixo em 400 rpm; motivo pelo qual no próximo planejamento ter-se-ia uma variável a menos a ser levada em conta. Verificou-se que a variável de maior influência é a % p/p de catalisador, fato que se pode observar nas Figuras 20 e 21 do planejamento 2_{IV}^{5-1} .

Tabela 13. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário para o óleo de palma com catalisador KOH 2_{IV}^{5-1}

	Efeito	Erro puro	t(2)	p	-95,% Limite	+95,% Limite
Principal/Interação	86,75717	0,145310	597,0503	0,000003	86,13195	87,38238
(1)temperatura	-2,13415	0,316695	-6,7388	0,021319	-3,49678	-0,77152
(2)tempo	2,78948	0,316695	8,8081	0,012646	1,42685	4,15211
(3) relação etanol/óleo	11,53675	0,316695	36,4286	0,000753	10,17412	12,89938
(4) nível de agitação	1,32789	0,316695	4,1930	0,052445	-0,03474	2,69052
(5) % p/p catalisador	13,22980	0,316695	41,7746	0,000573	11,86717	14,59243
1 x 2	-0,18491	0,316695	-0,5839	0,618383	-1,54754	1,17772
1 x 3	-8,53611	0,316695	-26,9537	0,001374	-9,89874	-7,17348
1 x 4	3,24277	0,316695	10,2394	0,009404	1,88014	4,60540
1 x 5	-2,63635	0,316695	-8,3246	0,014125	-3,99898	-1,27372
2 x 3	-2,37645	0,316695	-7,5039	0,017300	-3,73908	-1,01382
2 x 4	6,79319	0,316695	21,4503	0,002166	5,43057	8,15582
2 x 5	0,21182	0,316695	0,6688	0,572460	-1,15081	1,57445
3 x 4	4,46630	0,316695	14,1028	0,004990	3,10367	5,82893
3 x 5	-5,59241	0,316695	-17,6587	0,003192	-6,95504	-4,22978
4 x 5	-1,99829	0,316695	-6,3098	0,024209	-3,36092	-0,63566

A variação explicada pelo modelo obtido no planejamento fracionário (linear) foi $R^2 = 0,85983$. Através do teste da curvatura, ferramenta disponível no programa *Statistica 7.0®*, é possível verificar se a falta de ajuste se deve ao fato de que a superfície não é linear, mas curva. Após o teste, a variação explicada pelo modelo (R^2) foi de 1,00, mostrando que pontos axiais devem ser adicionados ao planejamento para modelar a curvatura na superfície de resposta.

A Figura 22 mostra os valores preditos *versus* valores experimentais para o modelo linear do planejamento fracionário (Figura 22.a) e para o modelo com o teste de curvatura (Figura 22.b). Percebe-se que a curvatura do modelo é significativa.

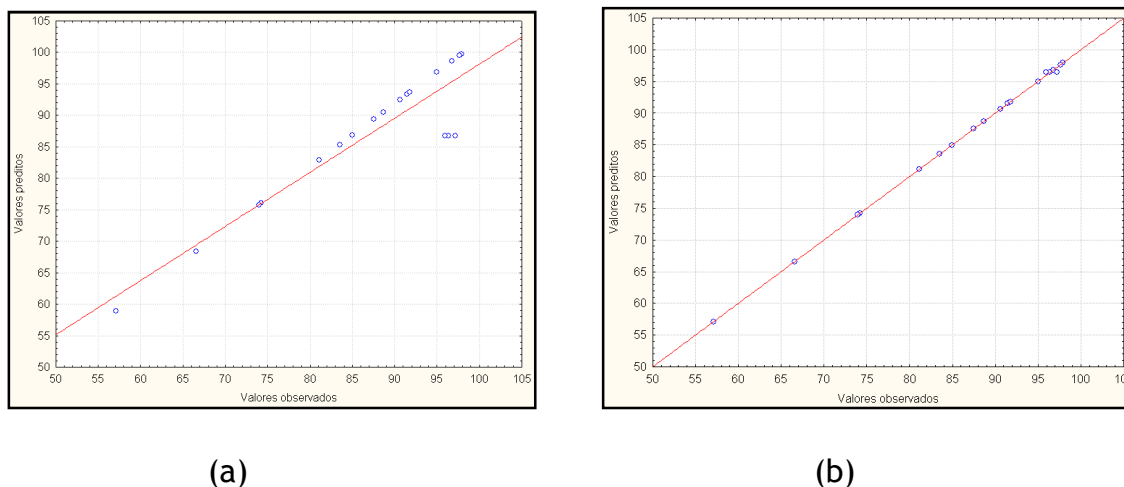


Figura 22. Gráfico de valores preditos pelo modelo linear *versus* valores experimentais (a) e valores preditos considerando a curvatura do sistema *versus* valores experimentais (b).

Além disto, pode-se observar a Figura 23 do gráfico normal contendo a curvatura, que esta encontra-se afastada do zero no eixo horizontal, fato que mostra que a curvatura neste planejamento é estatisticamente significativa.

Com este planejamento feito unicamente para o óleo e palma com o catalisador KOH visou-se diminuir a quantidade das variáveis de trabalho. Neste caso, especificamente, foram eliminados o nível de agitação e o tempo de reação, as quais para o próximo planejamento terão valores fixos, para o caso do nível de agitação seria de 400 rpm e para o tempo de reação foi necessário realizar um teste extra a qual terá lugar no item 4.3.

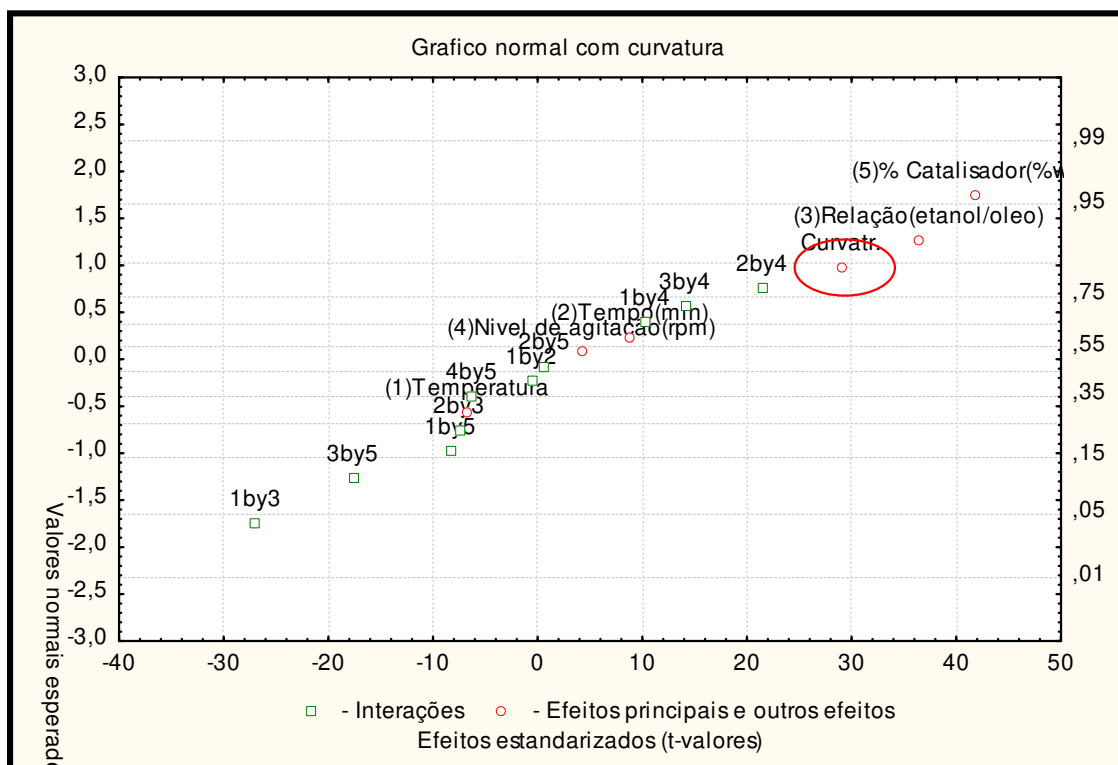


Figura 23. Gráfico normal incluindo a curvatura do modelo

O próximo planejamento feito para o KOH é um planejamento estrela visando sempre encontrar um modelo codificado que se ajuste ao comportamento das variáveis que afetam a conversão a ésteres etílicos da reação de transesterificação de óleo de palma com KOH como catalisador.

4.3. TESTE DE TEMPO VS. TEMPERATURA PARA A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA COM HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO COMO CATALISADOR

O teste de tempo vs. Temperatura foi realizado para analisar o tempo de estabilização da reação de transesterificação de óleo de palma com KOH como catalisador, levando em conta as condições máximas e mínimas das outras variáveis como a temperatura (70°-30°C), % p/p de catalisador (0,5-1,5%) e a relação etanol /óleo (6:1-12:1).

Observando-se a Figura 24, pode-se concluir que o tempo em que a reação de transesterificação de óleo de palma com KOH como catalisador nas condições máximas, ($T = 70^{\circ}\text{C}$; %p/p catalisador 1,5% e relação etanol/óleo 12: 1), começa a se estabilizar é após os 40 minutos. Para a reação de transesterificação de óleo de palma com KOH como catalisador nas condições mínimas ($T = 30^{\circ}\text{C}$; %p/p catalisador 0,5% e relação etanol/óleo 6: 1) Figura 25. Verificou-se também que após 40 min. de reação não existe um aumento significativo da conversão; por esse motivo o tempo de reação foi mantido em 45 min.

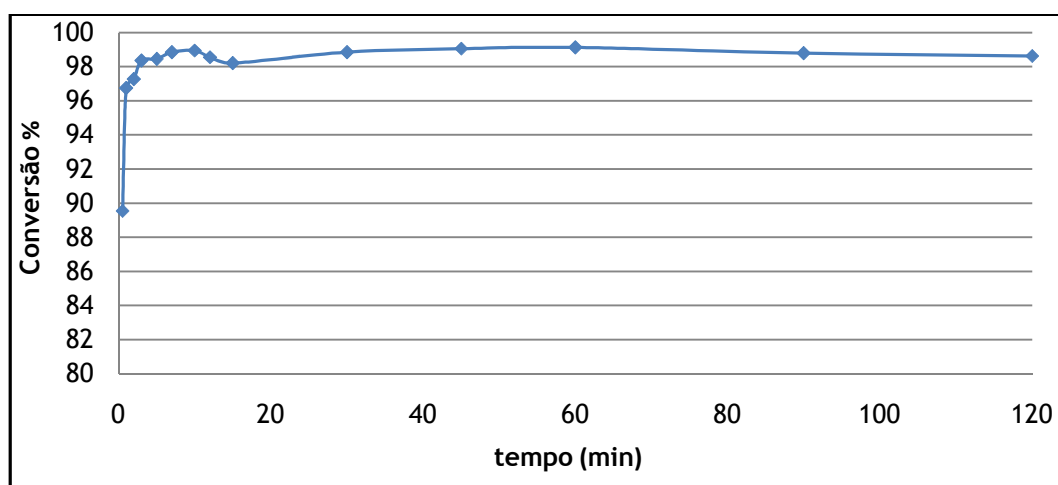


Figura 24. Análise da estabilidade da reação de transesterificação de óleo de palma com KOH Condições Máximas:
 $T(70^{\circ}\text{C})$ % p/p Catalisador (1,5%) Relação : 12:1

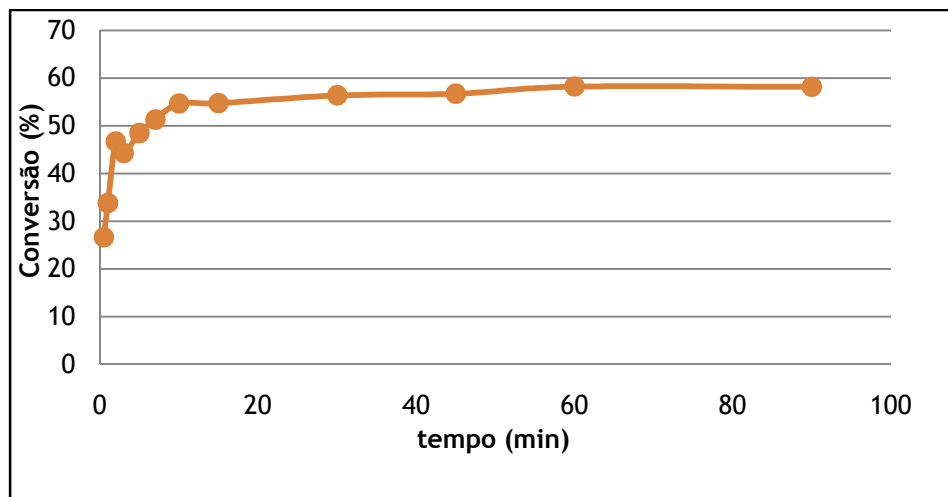


Figura 25. Análise de estabilidade da reação de transesterificação do óleo de palma com KOH nas condições Mínimas: T(30°C) %p/p catalisador (0,5%). Relação 6:1

Levando-se em conta os dois resultados de tempo de estabilização da reação de transesterificação para as condições de reação máximas e mínimas e estudos feitos anteriormente, vamos manter fixo o tempo de reação em 45 minutos para os planejamentos envolvendo o Hidróxido de Potássio como catalisador (KOH daqui para frente). Assim, fica como um teste onde se pode usar seu resultado para eliminação e diminuição de mais uma variável para analisar sua influência na conversão a ésteres na reação de transesterificação de óleo de palma com KOH como catalisador.

4.4. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPOSTO 2^3 COM TRÊS PONTOS CENTRAIS PARA O OLEO DE PALMA. (ESTRELA)

Com o planejamento fatorial composto central 2^3 com três pontos centrais, conhecido também como planejamento estrela, visa-se encontrar os valores ótimos das variáveis que influenciam a reação de transesterificação, mais especificamente a conversão a ésteres, para assim, após isto, determinar os parâmetros cinéticos que comandam a reação de transesterificação. O planejamento foi desenvolvido para os

dois catalisadores hidróxido de potássio e etóxido de sódio, pois apresentaram os melhores resultados de conversão, como pode ser verificado na Tabela 7.

Após analisar vários planejamentos fatoriais fracionários para os dois catalisadores, KOH e EtONa, e observar que o modelo a usar não foi linear mas quadrático, passamos a fazer o planejamento composto central 2^3 com três pontos centrais. A adição de pontos axiais foi necessária para modelar as superfícies de resposta.

4.4.1. Análise estatística do óleo de Palma com catalisador KOH

As variáveis a estudar neste planejamento fatorial composto central 2^3 com três pontos centrais foram a temperatura, a relação etanol/óleo e a percentagem mássica de catalisador (%p/p catalisador). As demais variáveis que são tempo de reação e nível de agitação foram mantidas neste planejamento em 45 min. e 400 rpm, respectivamente.

Na Tabela 14 estão as condições utilizadas para este planejamento, para o catalisador KOH, pois com o primeiro planejamento não foi possível identificar as variáveis verdadeiramente significativas.

Tabela 14. Condições de reação e resultados de conversão (%m/m). Planejamento Estrela para o óleo de palma com KOH com uma agitação de 400 rpm. e tempo de 45 min.

Experimento	Temperatura	Relação etanol/Óleo	% p/p catalisador	Conversão KOH
I	30	6	0,5	67,5
II	30	6	1,5	95,1
III	30	12	0,5	95,3
IV	30	12	1,5	97,5
V	70	6	0,5	49,9
VI	70	6	1,5	87,1
VII	70	12	0,5	80,9
VIII	70	12	1,5	98,5
IX (-α)	16,36	9	1	92,3
X (+α)	83,64	9	1	88,1
XI (-α)	50	3,95	1	64,0
XII (+α)	50	14,04	1	99,1
XIII (-α)	50	9	0,16	25,2
XIV (+α)	50	9	1,84	98,9
XV (c)	50	9	1	93,5
XVI (c)	50	9	1	98,7
XVII (c)	50	9	1	98,6

Na Tabela 15 se encontram os efeitos da análise estatística realizada neste planejamento estrela para o óleo de palma com KOH como catalisador

Tabela 15. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fatorial composto central para o óleo de palma com catalisador KOH . Estrela

	Efeito	Erro puro	t(2)	p	-95,% Limite de confiança	+95,% Limite de confiança
Principal/Interação.	96,496	1,706	56,559	0,000	89,155	103,837
(1)temperatura(L)	-6,724	1,602	-4,196	0,052	-13,619	0,170
temperatura(Q)	-1,593	1,764	-0,903	0,462	-9,182	5,995
(2)Relação etanol/Óleo(L)	19,260	1,602	12,019	0,007	12,365	26,154
Relação etanol/Óleo(Q)	-7,705	1,764	-4,369	0,049	-15,294	-0,117
(3)% p/p catalisador(L)	30,556	1,602	19,069	0,003	23,662	37,451
% p/p catalisador(Q)	-21,530	1,764	-12,208	0,007	-29,118	-13,942
1L x 2L	3,075	2,094	1,469	0,280	-5,933	12,083
1L x 3L	6,268	2,094	2,994	0,096	-2,741	15,276
2L x 3L	-11,244	2,094	-5,371	0,033	-20,252	-2,236

Na Tabela 15 são mostrados os efeitos principais e as interações do planejamento fatorial composto central com três pontos centrais para o óleo de palma com KOH , e nela observa-se que as variáveis significativas foram a relação etanol/óleo(L), relação etanol/óleo(Q), % p/p catalisador (Q), % p/p catalisador (L) sendo esta última a de maior significância com respeito à sua influência na conversão a ésteres etílicos da reação de transesterificação.

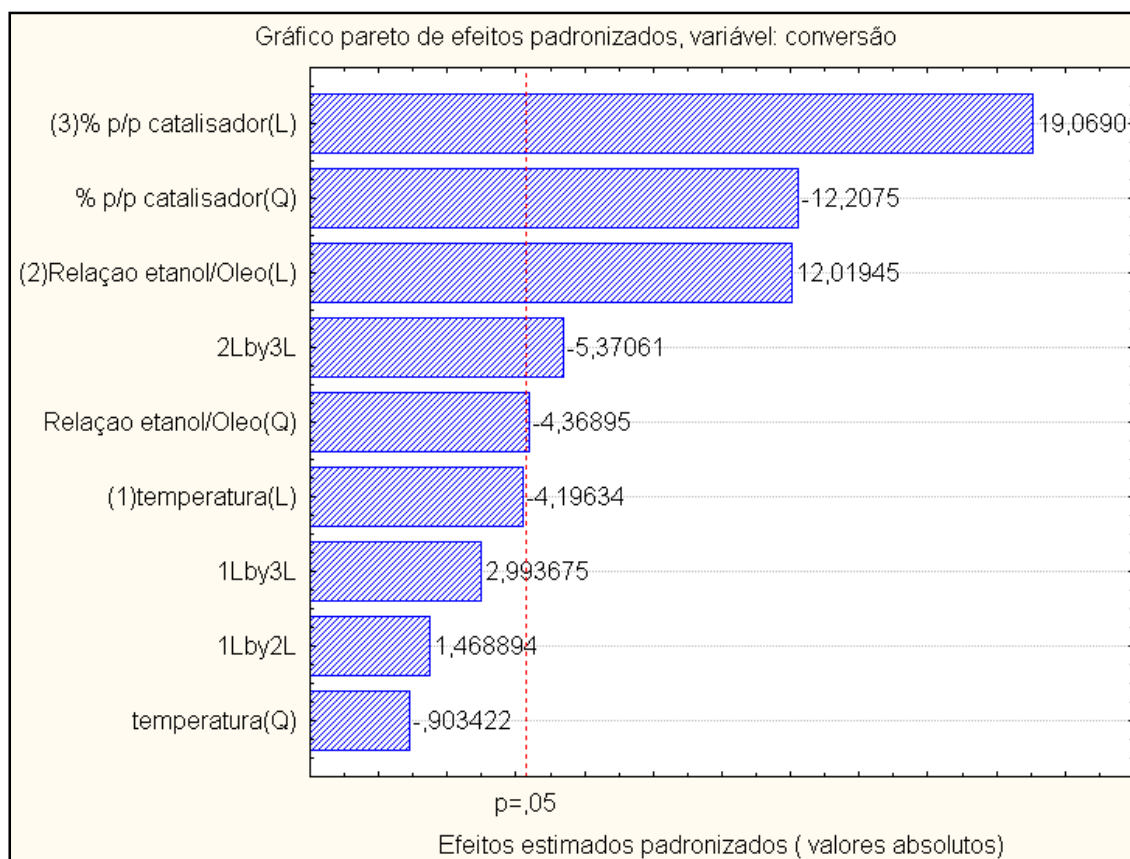


Figura 26. Gráfico pareto do Planejamento Estrela óleo de palma- KOH

A Figura 26 mostra que tanto o efeito linear como o efeito quadrático da %p/p de catalisador apresentam os valores de maior influência na conversão a ésteres, mostrando, assim, uma boa significância desta variável na conversão a ésteres etílicos. Além disso, nota-se que a temperatura (Q), a temperatura (L) e algumas das interações entre efeitos principais estão abaixo do limite de confiança de 95% proposto para este planejamento, o qual nos indica uma não significância destas

variáveis na conversão a ésteres etílicos da reação de transesterificação do óleo de Palma com KOH como catalisador (Figura 27).

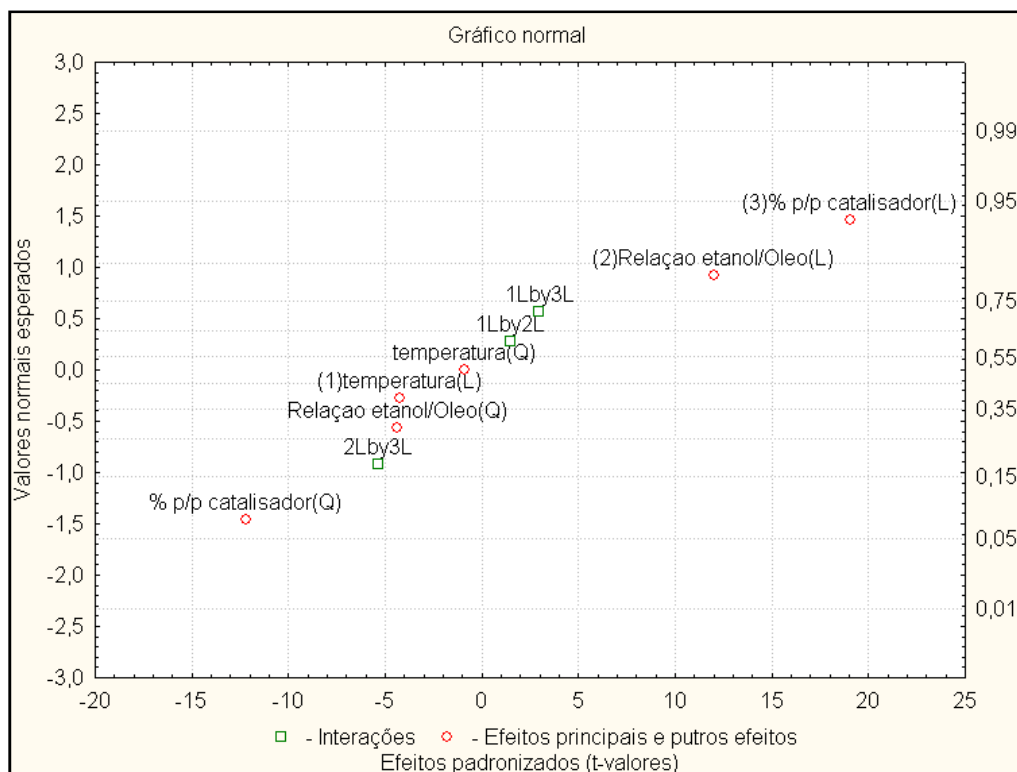


Figura 27. Gráfico normal do Planejamento Estrela óleo de palma- KOH

4.4.1.1 Modelo matemático do planejamento estrela para o óleo de palma-KOH

A primeira etapa antes de usar as superfícies de resposta é determinar uma relação matemática entre a variável de resposta (conversão a ésteres) e as variáveis independentes (temperatura, %p/p catalisador e relação etanol/óleo). Como foi comprovado nos planejamentos fatoriais fracionários feitos anteriormente, o modelo não é linear. O modelo que se ajusta bem à resposta é um modelo quadrático, representado na Equação 4.1:

$$y = 96,4959 - 3,3621 * T - 0,7967 * T^2 + 9,630 * R_{EO} - 3,8527 * R_{EO}^2 + 15,2781 * C - 10,765 * C^2 - 1,5377 * T * R_{EO} - 3,1338 * T * C - 5,622 * R_{EO} * C$$

Equação (4.1)

Onde:

y é a conversão a ésteres

T é a Temperatura

R_{EO} é a relação etanol/óleo

C é a %p/p catalisador

Sendo que todas as variáveis são codificadas.

Os coeficientes de regressão do modelo são apresentados na Tabela 16 para um nível de confiança de 95%, sendo que todas as variáveis são codificadas.

Tabela 16. Coeficientes de regressão para o planejamento estrela óleo palma-KOH

	Coeficiente	Erro padrão	-95,% Limite de confiança	+95,% Limite de confiança
Principal/Interação	96,496	1,706	89,155	103,837
(1)temperatura(L)	-3,362	0,801	-6,809	0,085
temperatura(Q)	-0,797	0,882	-4,591	2,998
(2)Relação etanol/Óleo(L)	9,630	0,801	6,183	13,077
Relação etanol/Óleo(Q)	-3,853	0,882	-7,647	-0,058
(3)% p/p catalisador(L)	15,278	0,801	11,831	18,725
% p/p catalisador(Q)	-10,765	0,882	-14,559	-6,971
1L x 2L	1,538	1,047	-2,966	6,042
1L x 3L	3,134	1,047	-1,370	7,638
2L x 3L	-5,622	1,047	-10,126	-1,118

4.4.1.2 ANOVA. Análise de variância do planejamento estrela óleo de palma com KOH como catalisador. Validação do Modelo

Com a ajuda da Tabela ANOVA (Tabela 17) foi validado o modelo encontrado como aproximação do comportamento da resposta (Equação 4.1) por meio do teste F. Para um modelo ser considerado estatisticamente significativo por meio do teste F, deve-se cumprir duas condições:

- O valor de F calculado deve ser maior do que o Tabelado para verificar a significância da regressão. Para que o modelo possa ser usado para fins de predição, deve-se apresentar um valor de F calculado maior que o valor Tabelado.
- O teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo deve apresentar um valor menor que o valor Tabelado.

Se essas duas condições forem satisfeitas, o modelo é considerado bom.

Tabela 17. Tabela ANOVA do planejamento estrela óleo palma- KOH

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Media Quadrática	Teste F
regressão (R)	6354,8254	9	706,0917	*7,4699 (R)
resíduo (r)	661,6717	7	94,5245	
falta de ajuste (faj)	644,1385	5	128,8277	** 14,6953(FA)
erro puro (ep)	17,5332	2	8,7666	
Total (T)	7016,4971	16		
SQR/SQT	90,5698			
SQT-SQep/SQT	99,7501			

* Teste F calculado para verificar a significância estatística da regressão

**Teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo

Os valores da Distribuição F com um nível de confiança de 95% com os respectivos graus de liberdade segundo a Tabela ANOVA (Tabela 17):

$F(\text{tab.})_{9,7} = 3,6767$ (CALADO, 2003)

$F(\text{tab.})_{5,2} = 19,296$ (CALADO, 2003)

$R^2 = 0,998$

Assim, analisando-se a Tabela 17, pode-se perceber que o valor do teste F calculado para verificar a regressão foi de 7,4699 sendo maior que o valor Tabelado ($F(\text{tab.})_{9,7} = 3,6767$), entendendo assim que a Equação 4.1 do modelo quadrático é significativa a 95% por apresentar uma boa regressão. O modelo (Equação 4.1) estudado não apresenta evidências de falta de ajuste já que o teste F calculado apresentou um valor de 14,6953 que é menor que o valor Tabelado ($F(\text{tab.})_{5,2} = 19,296$).

4.4.1.3 Análise de superfície de resposta para o planejamento óleo de palma-KOH

Levando-se em conta o modelo encontrado, Equação 4.1, as superfícies de resposta foram geradas (Figuras 28 a,b e c). Esta é uma ferramenta útil para determinar os valores ótimos de reação por meio de um método gráfico e poder se comparar com os valores ótimos gerados pelo programa Statistic 7®, para, deste modo, definir as melhores condições de reação e, assim de conversão a ésteres, para depois determinar os parâmetros cinéticos para as condições otimizadas.

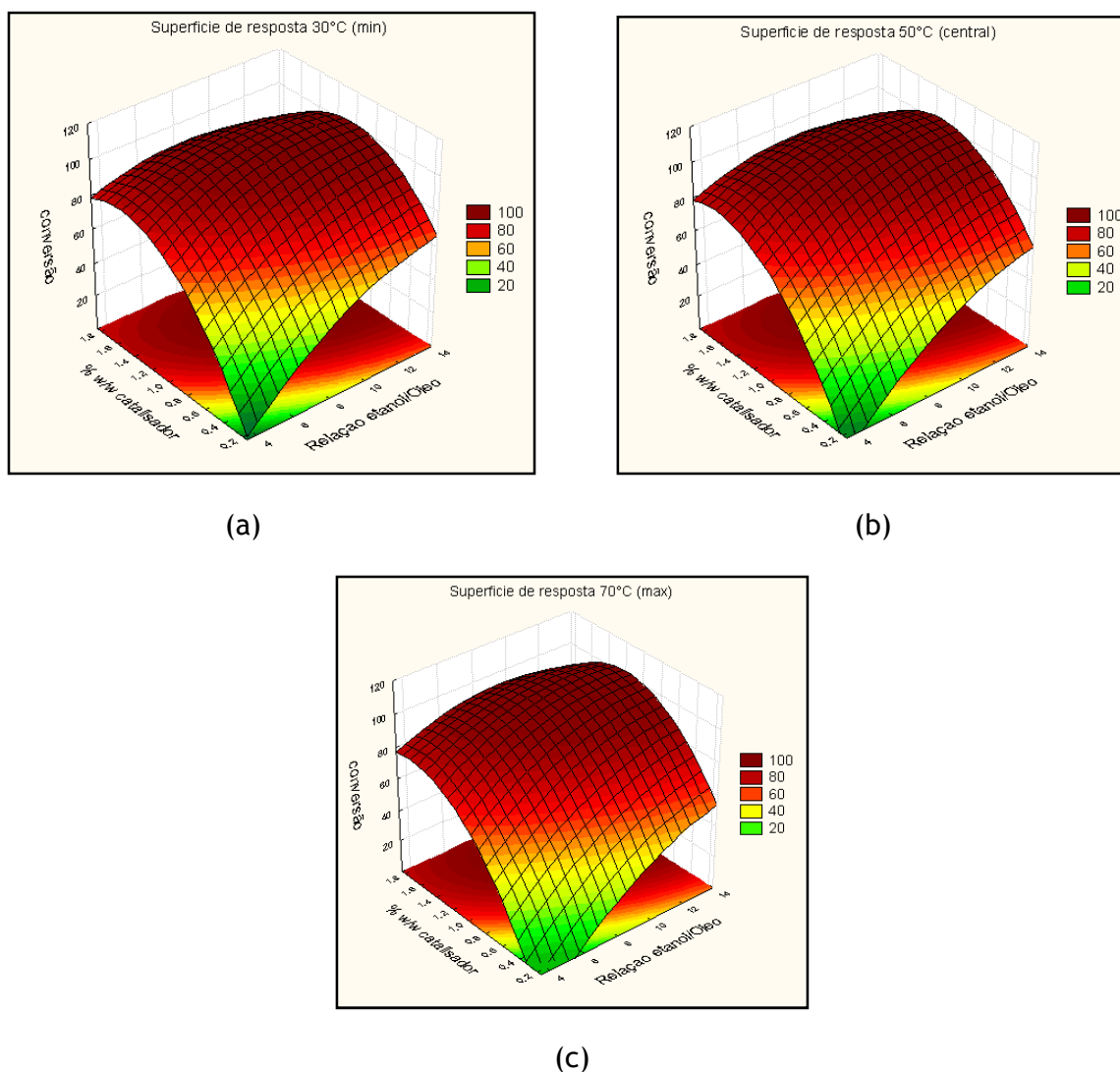


Figura 28. Superfícies de resposta do planejamento estrela do óleo de palma-KOH. . Superfícies de resposta ponto Mín. (a). Superfícies de resposta ponto central (b). Superfícies de resposta ponto Max. (c).

Observando as Figuras 28 a-b-c, verificou-se um comportamento semelhante nos gráficos, isto é devido à não significância estatística da Temperatura, fato que pode ser comprovado observando-se as curvas de nível (Figuras 29 a-b-c), onde se pode observar uma faixa de condições ótimas nas quais se obtém resultados similares para cada uma das variáveis que influenciam a conversão a ésteres, como a relação etanol/óleo e %p/p catalisador nas três Figuras.

A análise das curvas de nível da Figura 29(a-b-c) mostra uma região na qual se apresentam os melhores resultados de conversão, na qual os valores das variáveis são para a relação de etanol/óleo a partir de $8 < R_{EO} < 14$, e para %p/p catalisador numa faixa de $1,0 < \%p/p \text{ cat.} < 1,6$.

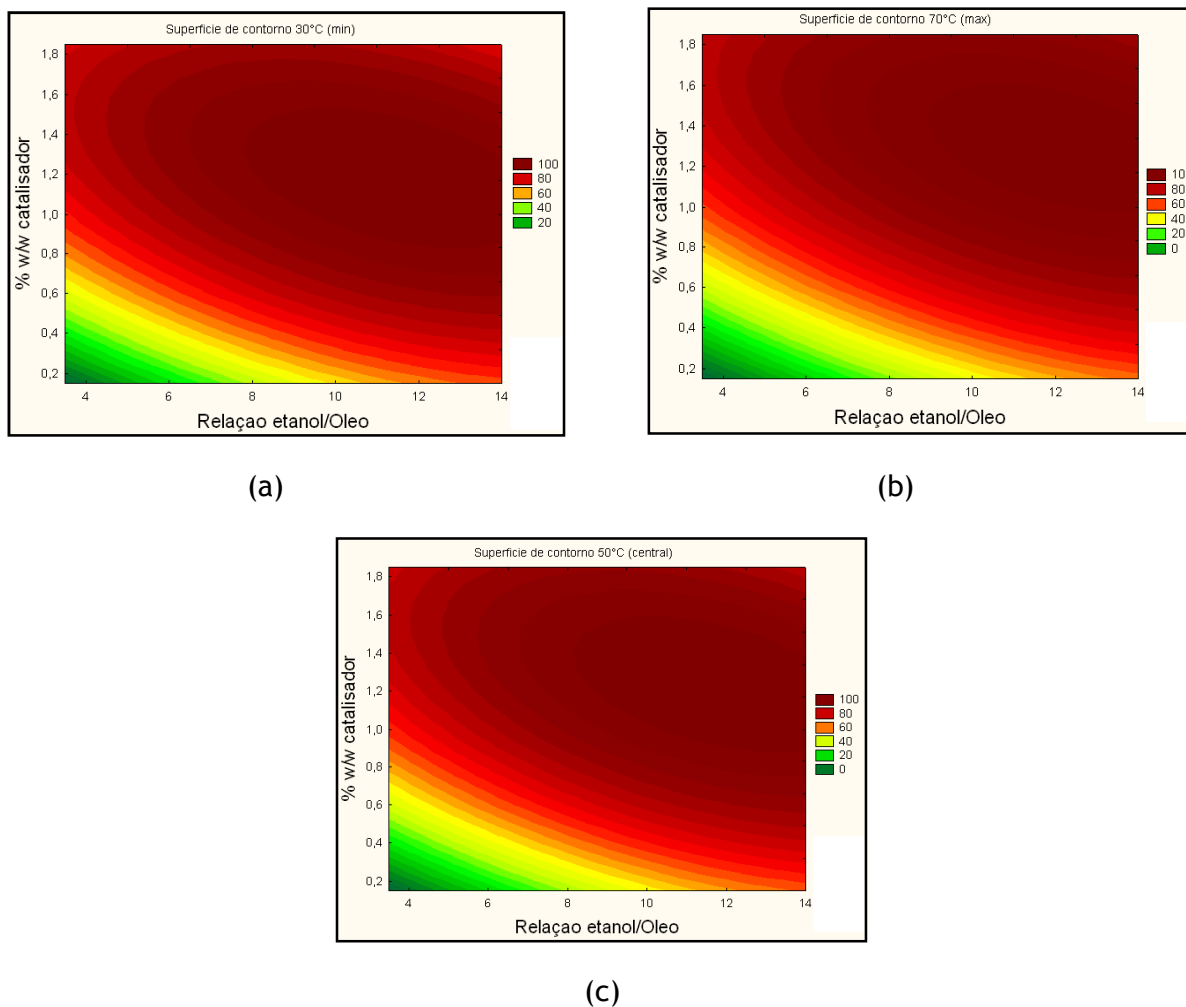


Figura 29. Curvas de nível do planejamento estrela do óleo de palma-KOH. Superfícies de contorno ponto Mín. (a). Superfícies de contorno ponto central (b). Superfícies de contorno ponto Max. (c).

Comparando-se os resultados obtidos com o modelo encontrado (Equação 4.1), com o método gráfico (Figuras 28, a-b-c e Figuras 29,a-b-c) e com os valores apresentados na Tabela 18 como ótimos pelo programa *Statistic 7®*, vemos que os valores obtidos nos diferentes procedimentos concordam.

Tabela 18. Valores ótimos obtidos no Statistic

	Valores Críticos
Temperatura	40,74 °C
Relação etanol/Óleo	11,55
% p/p catalisador	1,21

4.4.2. Análise estatística óleo de palma com catalisador EtONa

Após se concluir no item 4.1.2 que o modelo que melhor se ajusta ao comportamento da conversão de óleo de palma com etóxido de sódio como catalisador, é um modelo quadrático, e levando-se em conta os resultados obtidos no planejamento fatorial fracionário 2_{III}^{5-2} feito para este catalisador, mantém-se fixos a temperatura em 40°C e o nível de agitação em 400 rpm, e passou-se a realizar o planejamento fatorial composto 2^3 com três pontos centrais ou planejamento estrela, para definir o modelo que se ajustará melhor à resposta (conversão em ésteres) em função das variáveis independentes (relação etanol/óleo, tempo de reação e % p/p catalisador).

As condições do planejamento e os resultados obtidos experimentalmente são apresentados na Tabela 19. Levando-se em conta que os planejamentos estrela geralmente têm 14 experimentos, foram adicionados três pontos centrais a mais.

Tabela 19. Condições de reação e resultados de conversão (%m/m). Planejamento Estrela para o óleo de palma com EtONa.

Experimento	tempo	% catalisador	Relação etanol/óleo	Conversão EtONa
I	48,24	0,7	7,22	77,9
II	48,24	0,7	10,78	84,2
III	48,24	1,3	7,22	92,3
IV	48,24	1,3	10,78	98,3
V	101,76	0,7	7,22	78,5
VI	101,76	0,7	10,78	93,7
VII	101,76	1,3	7,22	94,9
VIII	101,76	1,3	10,78	97,9
IX (- α)	30	1	9	92,8
X (+ α)	120	1	9	97,5
XI (- α)	75	0,5	9	71,9
XII (+ α)	75	1,5	9	98,7
XIII (- α)	75	1	6	83,6
XIV (+ α)	75	1	12	98,0
XV	75	1	9	93,5
XVI	75	1	9	96,2
XVII	75	1	9	94,6

Na Tabela 20 são mostrados os efeitos principais e as interações do planejamento fatorial composto central com três pontos centrais para o óleo de palma com EtONa, e nela observa-se que as variáveis significativas foram a % p/p catalisador (L), relação etanol/óleo(Q) e a relação etanol/óleo(L).A relação etanol/óleo foi a variável que possui maior efeito sobre a conversão a ésteres etílicos da reação de transesterificação neste planejamento.

Tabela 20. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fatorial composto central para o óleo de palma com catalisador EtONa . Estrela

	Efeito	Erro Puro	t(2)	p	-95,% Limite de confiança	+95,% Limite de confiança
Principal/interações	94,77202	0,746187	127,0084	0,000062	91,5614	97,98260
(1)tempo (L)	2,94180	0,700831	4,1976	0,052339	-0,0736	5,95723
tempo (Q)	0,14379	0,771367	0,1864	0,869318	-3,1751	3,46272
(2)Relação (L)	13,81607	0,700831	19,7138	0,002563	10,8006	16,83150
Relação (Q)	-6,84281	0,771367	-8,8710	0,012470	-10,1617	-3,52388
(3)% catalisador(L)	8,12802	0,700831	11,5977	0,007353	5,1126	11,14346
% catalisador(Q)	-3,12552	0,771367	-4,0519	0,055854	-6,4444	0,19341
1L x 2L	-1,92360	0,915680	-2,1007	0,170460	-5,8635	2,01626
1L x 3L	1,48881	0,915680	1,6259	0,245483	-2,4510	5,42866
2L x 3L	-3,13377	0,915680	-3,4223	0,075799	-7,0736	0,80608

Na Figura 30 são mostradas as variáveis que neste planejamento mostraram uma não significância como o tempo, tanto o termo linear como o quadrático e algumas das interações entre as variáveis do planejamento estrela do óleo de palma com EtONa como catalisador.

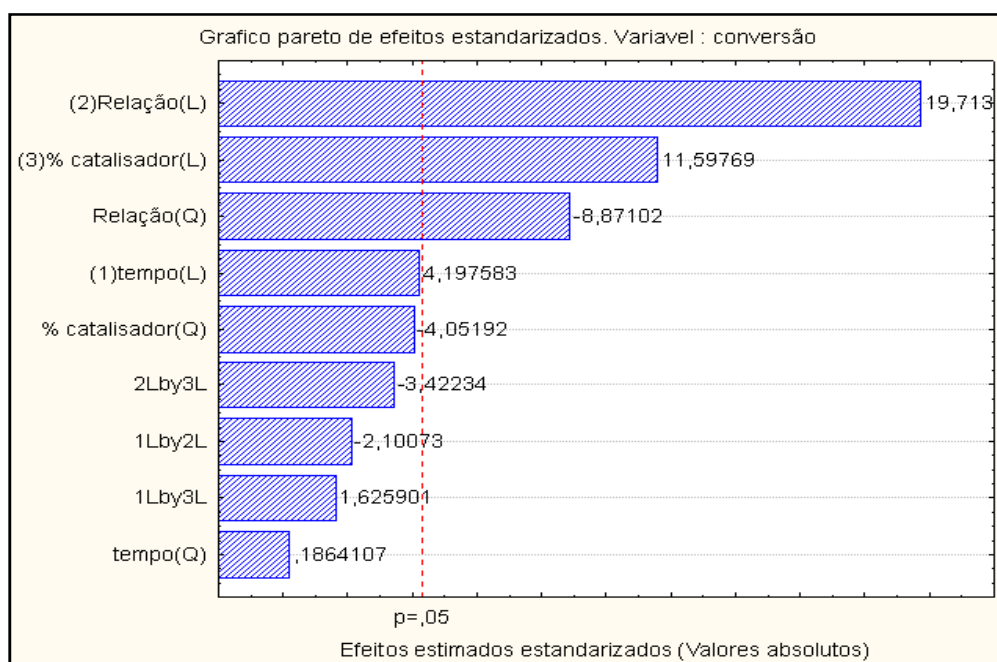


Figura 30. Gráfico pareto Planejamento Estrela óleo de palma- KOH

4.4.2.1 Modelo matemático do planejamento estrela para o óleo de palma-EtONa

Os coeficientes de regressão do modelo são apresentados na Tabela 21 para um nível de confiança de 95%, sendo que todas as variáveis são codificadas.

O modelo matemático encontrado para o planejamento estrela do óleo de palma com EtONa como catalisador segundo a Tabela 21, fornecida pelo programa Statistic 7® foi o seguinte:

$$y = 94,77202 + 1,47090 * t + 0,07190 * t^2 + 6,90803 * R_{EO} - 3,42140 * R_{EO}^2 + 4,06401 * C - 1,56276 * C^2 - 0,96180 * t * R_{EO} + 0,74440 * t * C - 1,56689 * R_{EO} * C$$

Equação (4.2)

Onde:

y é a conversão a ésteres

t é o tempo

R_{EO} é a relação etanol/óleo

C é a %p/p catalisador

Sendo que todas as variáveis são codificadas.

Tabela 21. Coeficientes de regressão para o planejamento estrela óleo palma-EtONa.

	Coeficiente	Erro Puro	-95,% Limite de confiança	+95,% Limite de confiança
Principal/interações	94,77202	0,746187	91,56144	97,98260
(1)tempo (L)	1,47090	0,350416	-0,03682	2,97862
tempo (Q)	0,07190	0,385684	-1,58757	1,73136
(2)Relação (L)	6,90803	0,350416	5,40032	8,41575
Relação (Q)	-3,42140	0,385684	-5,08087	-1,76194
(3)% catalisador(L)	4,06401	0,350416	2,55630	5,57173
% catalisador(Q)	-1,56276	0,385684	-3,22222	0,09670
1L x 2L	-0,96180	0,457840	-2,93173	1,00813
1L x 3L	0,74440	0,457840	-1,22552	2,71433
2L x 3L	-1,56689	0,457840	-3,53681	0,40304

4.4.2.2 ANOVA. Análise de variância do planejamento estrela óleo de palma com EtONa como catalisador. Validação do Modelo

Os valores da Tabela ANOVA para este planejamento estrela são apresentados na Tabela 22, todos analisados com um nível de confiança de 95%.

Tabela 22. Tabela ANOVA do planejamento estrela óleo palma- KOH

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Media Quadrática	Teste F
regressão (R)	6354,8254	9	706,0917	* 24,703 (R)
resíduo (r)	661,6717	7	94,5245	
falta de ajuste (faj)	644,1385	5	128,8277	** 3,705 (FA)
erro puro (ep)	17,5332	2	8,7666	
Total (T)	7016,4971	16		
SQR/SQT	90,5698			
SQT-SQep/SQT	99,7501			

* Teste F calculado para verificar a significância estatística da regressão

**Teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo

Os valores da Distribuição F com um nível de confiança de 95% com os respectivos graus de liberdade segundo a Tabela ANOVA (Tabela 22):

$F(\text{tab.})_{9,7} = 3,6767$ (CALADO, 2003)

$F(\text{tab.})_{5,2} = 19,296$ (CALADO, 2003)

Assim, analisando-se a Tabela 22, podemos perceber que o valor do teste F calculado para verificar a regressão foi de 24,703 sendo maior que o valor Tabelado ($F(\text{tab.})_{9,7} = 3,6767$), entendendo, assim, que a Equação 4.1 do modelo quadrático é significativa a 95% por apresentar uma boa regressão. O modelo (Equação 4.2) estudado não apresenta evidências de falta de ajuste já que o teste F calculado apresentou um valor de 3,705 que é menor que o valor Tabelado ($F(\text{tab.})_{5,2} = 19,296$).

4.4.2.3 Análise de superfície de resposta para o planejamento óleo de palma-EtONa

Como o modelo encontrado, Equação 4.2, foi significativo estatisticamente para o nível de confiança de 95%, foi possível gerar as superfícies de resposta (Figuras 31 a, b e c). Essas Figuras são úteis para determinar os valores ótimos de reação por meio de um método gráfico e para comparar com os valores ótimos fornecidos pelo programa Statistic 7®, para, deste modo, definir as melhores condições de reação e, em seguida determinar os parâmetros cinéticos da reação de transesterificação do óleo de palma e EtONa como catalisador.

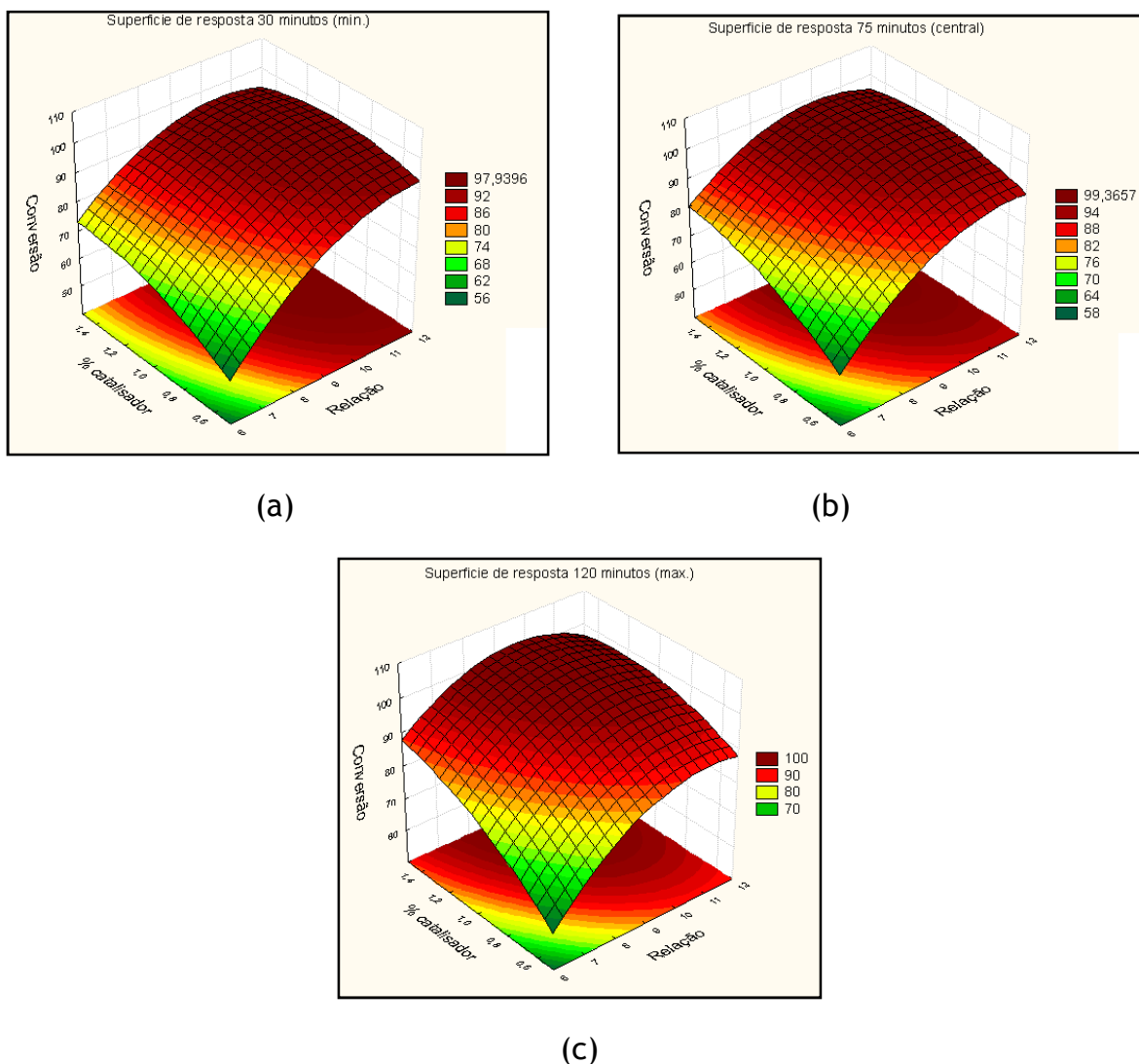


Figura 31. Superfícies de resposta do planejamento estrela do óleo de palma-EtONa. Superfícies de resposta ponto Mín. (a). Superfícies de resposta ponto central (b). Superfícies de resposta ponto Max. (c).

4.5. OBTENÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA

Na obtenção de dados cinéticos para determinar os parâmetros da reação de transesterificação do óleo de palma com os diferentes catalisadores foi utilizada a técnica de cromatografia líquida por exclusão por tamanho. Com esta técnica, foram determinados os valores de concentração dos componentes da reação como triglicerídeos (TG), diglicerídeos (DG), monoglicerídeos (MG), ésteres etílicos (EE) e do glicerol (GL).

Segundo DARNOKO (2000), propõe de pseudo-segunda ordem a reação de transesterificação do óleo de palma, com base no desenvolvimento do trabalho feito pelo autor e levando-se em conta algumas considerações, são determinados alguns parâmetros cinéticos da reação de transesterificação do óleo de palma com etanol, para o catalisador Etóxido de Sódio.

As condições ótimas encontradas com a análise realizada nas superfícies de resposta estão na Tabela 23.

Tabela 23. Condições ótimas (óleo de palma com EtONa).

Variável	
Tempo de reação	60 min.
% p/p EtONa	1,03 %
Nível de agitação	400 RPM
Relação etanol/óleo	10,41:1

4.5.1. Dados e parâmetros cinéticos para a reação do óleo de palma com EtONa como catalisador

Levando-se em conta os resultados mostrados nos planejamentos feitos anteriormente para o catalisador EtONa assim como também os dados experimentais obtidos, foram realizados ensaios para as condições ótimas das variáveis de processo

(ver Tabela 23). Dados que serão de grande importância para a determinação dos parâmetros cinéticos como constante de velocidade k e a energia de ativação E_a da reação de transesterificação do óleo de palma. Os ensaios foram desenvolvidos em quatro temperaturas diferentes 30°C, 40°C, 50°C e 60°C.

Os parâmetros cinéticos foram determinados tendo como referência os trabalhos de DARNOKO (2000) e o de KUSDIANA (2001), e misturando as duas formas de determinar os parâmetros cinéticos da reação de transesterificação. Embora os dois autores tenham empregado óleos diferentes, a maneira de abordagem do problema é tomada e aplicada na análise dos dados experimentais feitos neste trabalho.

Como hipóteses, foram assumidos que a reação é de pseudo-segunda ordem (Equação 2.7 e 2.8; DARNOKO, (2000)) e a constante de velocidade de reação é calculada baseada na diminuição dos compostos chamados de não ésteres etílicos (Não EE) onde estão inclusos os TG, DG, MG e compostos que não reagiram mantendo fora os EE e a GL (KUSDIANA, 2001).

A Figura 32 mostra a conversão em ésteres etílicos ao longo do tempo para diferentes temperaturas 30°C, 41°C, 50°C e 60°C. No começo das reações, ocorre o maior aumento significativo na conversão em EE, pois nesta etapa a velocidade de conversão é controlada pela cinética da reação. Depois de um tempo, a velocidade de reação aumenta lentamente; isto acontece porque as reações paralelas aparecem na transesterificação.

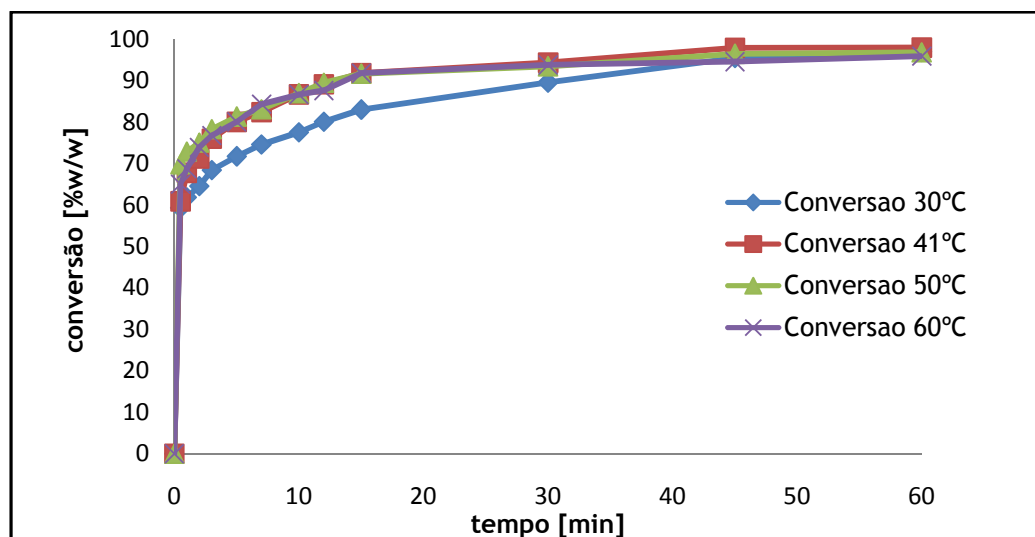


Figura 32. Conversão do óleo de palma com EtONa a diferentes temperaturas.

Os dados experimentais obtidos para cada temperatura de [Não EE], [EE], [GL] e a conversão [%] ao longo do tempo são apresentados na Tabela 24 (a), (b), (c) e (d), e foram obtidos por cromatografia líquida de exclusão por tamanho (HPLC).

Tabela 24. Dados experimentais da reação do óleo de palma. [Não EE]-(mol/L), [EE]-(%p/p), [GL]-(%p/p) e conversões [%p/p] para as diferentes temperaturas (a) T=30°C, (b) T=41°C, (c) T=50°C e (d) T=60°C.

Tempo [min]	[Não EE]	[EE]	[GL]	Conversão [%]
0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
0,50	0,75	24,78	0,00	24,78
1,00	0,69	29,46	1,37	30,83
2,00	0,58	39,73	2,18	41,92
3,00	0,37	59,09	3,63	62,72
5,00	0,34	61,64	4,65	66,29
7,00	0,25	68,77	6,37	75,14
10,00	0,21	72,74	6,58	79,32
12,00	0,12	78,49	9,33	87,82
15,00	0,13	79,84	7,63	87,47
30,00	0,08	82,13	9,88	92,00
45,00	0,05	83,10	11,62	94,71
60,00	0,04	85,34	11,13	96,47

(a)

Tempo [min]	[Não EE]	[EE]	[GL]	Conversão [%]
0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
0,50	0,71	29,49	0,00	29,49
1,00	0,53	47,07	0,00	47,07
2,00	0,37	60,82	2,59	63,42
3,00	0,28	68,49	3,96	72,45
5,00	0,19	75,17	5,54	80,72
7,00	0,16	77,39	6,50	83,89
10,00	0,12	79,62	8,54	88,16
12,00	0,09	82,39	8,64	91,03
15,00	0,08	80,80	10,87	91,67
30,00	0,04	85,18	10,33	95,51
45,00	0,03	85,78	11,34	97,11
60,00	0,02	88,24	9,45	97,69

(b)

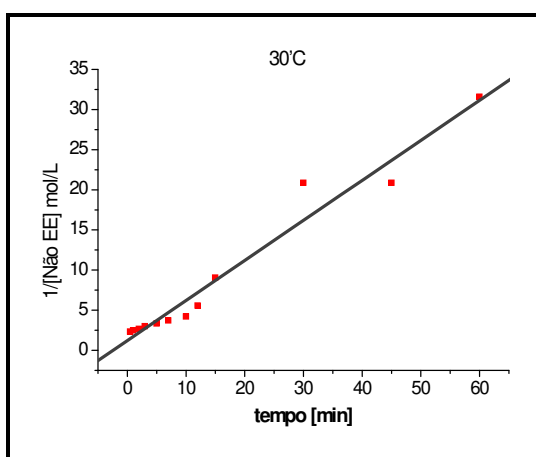
Tempo [min]	[Não EE]	[EE]	[GL]	Conversão [%]
0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
0,50	0,43	54,24	3,19	57,44
1,00	0,32	63,39	4,91	68,30
2,00	0,30	64,87	5,45	70,33
3,00	0,23	71,16	5,87	77,03
5,00	0,16	77,62	6,79	84,41
7,00	0,11	80,00	8,99	88,99
10,00	0,06	82,52	11,41	93,92
12,00	0,06	83,78	10,52	94,30
15,00	0,04	83,10	12,49	95,58
30,00	0,03	84,21	13,08	97,29
45,00	0,02	83,93	14,02	97,95
60,00	0,01	84,63	13,89	98,51

(d)

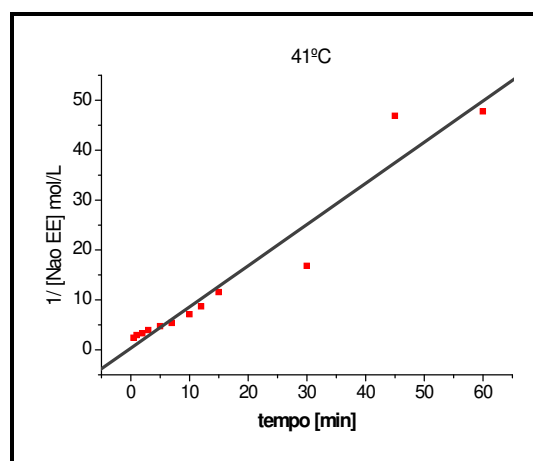
Tempo	Não EE	EE	GL	Conversão
0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
0,50	0,40	55,85	3,79	59,64
1,00	0,36	59,68	4,47	64,15
2,00	0,27	67,51	5,61	73,12
3,00	0,17	76,40	6,52	82,92
5,00	0,12	80,37	8,08	88,44
7,00	0,08	82,71	8,92	91,62
10,00	0,07	85,37	8,12	93,49
12,00	0,07	85,37	8,12	93,49
15,00	0,05	85,12	9,97	95,09
30,00	0,03	86,11	10,79	96,90
45,00	0,02	87,84	10,45	98,29
60,00	0,02	87,78	10,46	98,25

(c)

Para estimar as constantes cinéticas da velocidade de reação foram realizados gráficos de $1/[\text{Não EE}]$ VS. tempo como indica DARNOKO, (2000) (ver item 2.4 e Equação 4.1). Nas Figuras 33 (a), (b), (c) e (d) para as distintas temperaturas de 30°C, 41°C, 50°C e 60°C, respectivamente. Os resultados foram avaliados levando-se em conta os R^2 apresentados em cada ensaio.



(a)



(b)

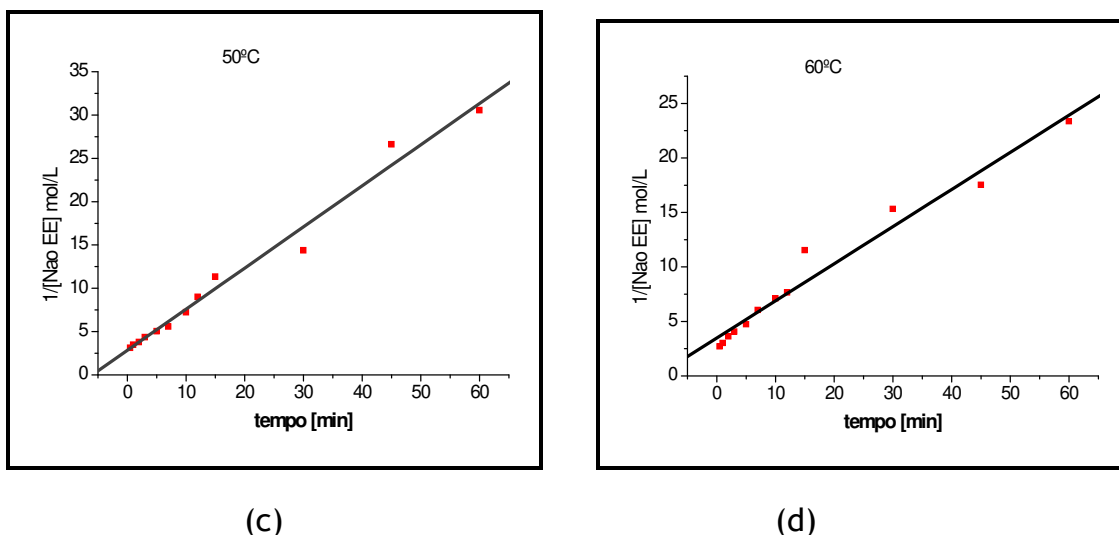


Figura 33. Gráfico semilog de concentração de [Nao EE] VS. tempo a diferentes temperaturas 30°C, 41°C, 50°C e 60°C, respectivamente para o óleo de palma.

$$\frac{1}{[NEE,t]} = kt + \frac{1}{[NEE,0]} \quad \text{Equação (4.3)}$$

Na Tabela 25, apresentam-se os resultados obtidos em cada gráfico anterior para a determinação das constantes k de velocidade de reação a diferentes temperaturas.

Tabela 25. Constantes da velocidade de reação k a diferentes temperaturas.

Temperatura [°C]	k [min. %p/p] ⁻¹	R ²
30	0,41	0,99
41	0,68	0,99
50	0,97	0,98
60	1,03	0,99

Para determinar a Energia de ativação da reação, gráfica-se $\log_{10}(k)$ VS. $1/T$, sendo a $T = [K]$. Na Figura 34 tem-se a linearização dos dados de k (ver a equações 4.3 e 4.4), obtendo como resultado uma Energia de ativação global da reação de transesterificação do óleo de palma com Etóxido de sódio como catalisador de $E_a = 6361 \text{ cal/mol}$.

$$\log_{10}(k) = A + \frac{E_a}{2,303RT} \quad \text{Equação (4.4)}$$

Onde A é uma constante, E_a a energia de ativação da reação, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

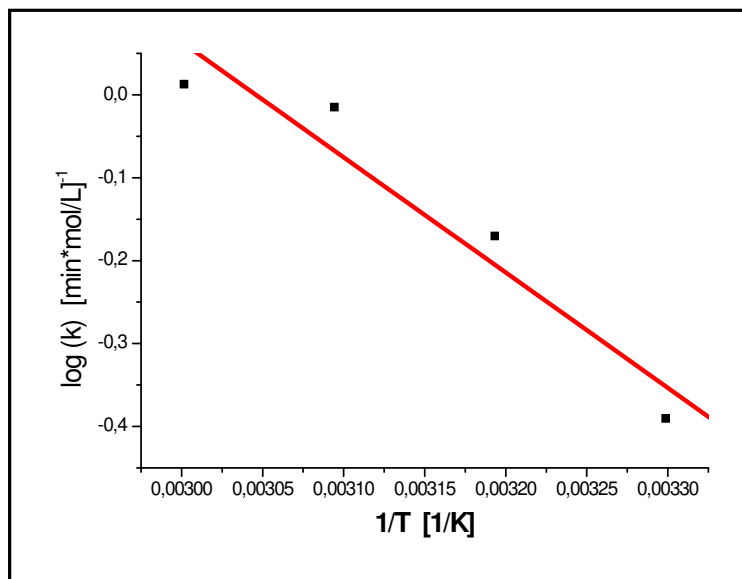


Figura 34. Determinação da Energia de ativação da reação. Óleo de palma

4.5. Conclusões

Foram otimizadas as condições da reação de transesterificação do óleo de palma com etanol, além de serem testados vários catalisadores, entre os quais se destacaram o hidróxido de potássio e o etóxido de sódio, por fornecer conversões maiores de 95%. As condições ótimas das variáveis foram encontradas utilizando o planejamento de experimentos e realizando vários deles para chegar a achar os valores ótimos das variáveis de processo.

Além de otimizar as condições de processo, também foram calculados os parâmetros cinéticos da reação de transesterificação do óleo de palma com etanol e EtONa como catalisador, a energia de ativação e as constante de velocidade a diferentes temperaturas da reação global. A energia de ativação encontrada foi de $E_a = 6361 \text{ cal/mol}$.

5. OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA ÓLEO DE COCO COM ETANOL

Além de ser utilizado dentro da cadeia alimentar no mundo inteiro, o óleo de coco vem se aproximando do mercado dos bicom bustíveis como uma boa fonte de energia renovável. Foi proposto no projeto utilizar esta matéria prima como uma opção de análise dentro desta pesquisa de mestrado, para procurar otimizar as condições de trabalho através de um planejamento fatorial fracionado 2_{IV}^{5-1} para observar o comportamento das interações das variáveis a estudar como nível de agitação, temperatura e tempo de reação, relação etanol-óleo e porcentagem mássica de catalisador. Após otimizar as condições de reação, foi realizado o cálculo de alguns parâmetros cinéticos realizados levando em conta dados experimentais obtidos com os diferentes ensaios.

5.1. PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONADO 2_{IV}^{5-1} PARA O ÓLEO DE COCO

Neste planejamento foram consideradas as mesmas faixas de trabalho das utilizadas no capítulo quatro, para a análise feita para o óleo de palma. Na Tabela 26 observamos as condições de trabalho utilizadas, assim como também os resultados obtidos de conversão em ésteres etílicos neste primeiro planejamento realizado para o óleo de coco com etanol. Os catalisadores utilizados nesta reação foram o KOH, NaOH e a Gn.

Tabela 26. Condições de reação e resultados de conversão (%m/m). Planejamento 2_{IV}⁵⁻¹

Ensaio	Temp. (°C)	tempo (min.)	%p/p catalisador	N. A. (rpm)	R E/O	KOH % X	NaOH % X	Gn % X
I	30	30	0,50	300	12	87,4	99,2	47,4
II	70	30	0,50	300	6	53,5	83,5	28,9
III	30	120	0,50	300	6	70,3	84,1	42,3
IV	70	120	0,50	300	12	86,3	97,9	81,9
V	30	30	1,50	300	6	95,1	99,5	29,5
VI	70	30	1,50	300	12	99,7	97,4	75,0
VII	30	120	1,50	300	12	98,9	97,9	98,7
VIII	70	120	1,50	300	6	85,1	99,6	27,0
IX	30	30	0,50	500	6	62,0	84,9	34,3
X	70	30	0,50	500	12	71,6	97,9	29,2
XI	30	120	0,50	500	12	99,6	98,6	50,2
XII	70	120	0,50	500	6	55,9	80,1	27,8
XIII	30	30	1,50	500	12	98,1	99,2	95,9
XIV	70	30	1,50	500	6	88,8	97,9	54,8
XV	30	120	1,50	500	6	95,1	98,4	86,4
XVI	70	120	1,50	500	12	96,5	99,0	95,7
XVII (C)	50	75	1,00	400	9	97,8	98,9	55,2
XVIII (C)	50	75	1,00	400	9	97,6	99,6	53,3
XIX (C)	50	75	1,00	400	9	96,3	95,9	52,2

NOTA:

- Cabe lembrar que os resultados obtidos nesta pesquisa são para as condições de trabalho propostas na Tabela 26 para cada uma das variáveis em análise.
- Os resultados de conversão em ésteres etílicos foram obtidos por meio da cromatografia líquida por exclusão por tamanho descritos no item 3.2.2

5.1.1. Análise estatística para o óleo de coco com catalisador guanidina

A análise estatística para a reação de transesterificação do óleo de coco com etanol em presença de guanidina como catalisador foi realizada para observar o comportamento dos efeitos e as interações de cada uma das variáveis de processo utilizadas, como temperatura e tempo de reação, nível de agitação, %p/p catalisador e relação etanol/óleo, na Tabela 27 pode-se observar os efeitos que foram significativos na análise estatística do planejamento 2_{IV}⁵⁻¹.

Os resultados obtidos na reação de transesterificação do óleo de coco com etanol empregando guanidina como catalisador não apresentaram bons resultados, comparados com os resultados obtidos nas mesmas condições que se obtiveram quando se realizou o planejamento com KOH e NaOH, observar Tabela 26. Os maiores efeitos sobre a conversão a ésteres etílicos foram produzidos por ação do catalisador, ou seja, pela % p/p catalisador, seguido pelo efeito positivo provocado pela relação de etanol/óleo.

A idéia principal de realizar um planejamento fatorial fracionado é para reduzir o número de variáveis estudadas, neste caso não foi possível eliminar nenhuma, pois analisando-se a Tabela 27 e a Figura 35, podemos observar que todos os efeitos foram significativos nesta faixa de trabalho.

Tabela 27. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário 2_{IV}^{5-1} para o óleo de coco com catalisador Gn

	Efeito	Erro Puro	t(2)	p	-95,% Limite Confiança	+95,% Limite Confiança
Principal/Interaç.	56,0947	0,351637	159,5243	0,000039	54,5817	57,6076
(1)Temperatura	-8,0302	0,766375	-10,4781	0,008986	-11,3276	-4,7327
(2)tempo	14,3731	0,766375	18,7547	0,002831	11,0757	17,6706
(3)% catalisador	27,6402	0,766375	36,0661	0,000768	24,3427	30,9376
(4)Nível agitação	5,4611	0,766375	7,1258	0,019130	2,1636	8,7585
(5) R. etanol/óleo	30,3746	0,766375	39,6342	0,000636	27,0772	33,6721
1 x 2	-3,2253	0,766375	-4,2086	0,052087	-6,5228	0,0721
1 x 3	-6,4654	0,766375	-8,4363	0,013761	-9,7628	-3,1679
1 x 4	-6,8106	0,766375	-8,8868	0,012427	-10,1081	-3,5132
1 x 5	5,4372	0,766375	7,0947	0,019294	2,1398	8,7346
2 x 3	-1,2285	0,766375	-1,6030	0,250117	-4,5259	2,0689
2 x 4	-2,8860	0,766375	-3,7658	0,063836	-6,1835	0,4114
2 x 5	5,3588	0,766375	6,9923	0,019846	2,0613	8,6562
3 x 4	20,2094	0,766375	26,3701	0,001435	16,9119	23,5068
3 x 5	11,5350	0,766375	15,0514	0,004385	8,2375	14,8324
4 x 5	-13,4501	0,766375	-17,5503	0,003231	-16,7475	-10,1526

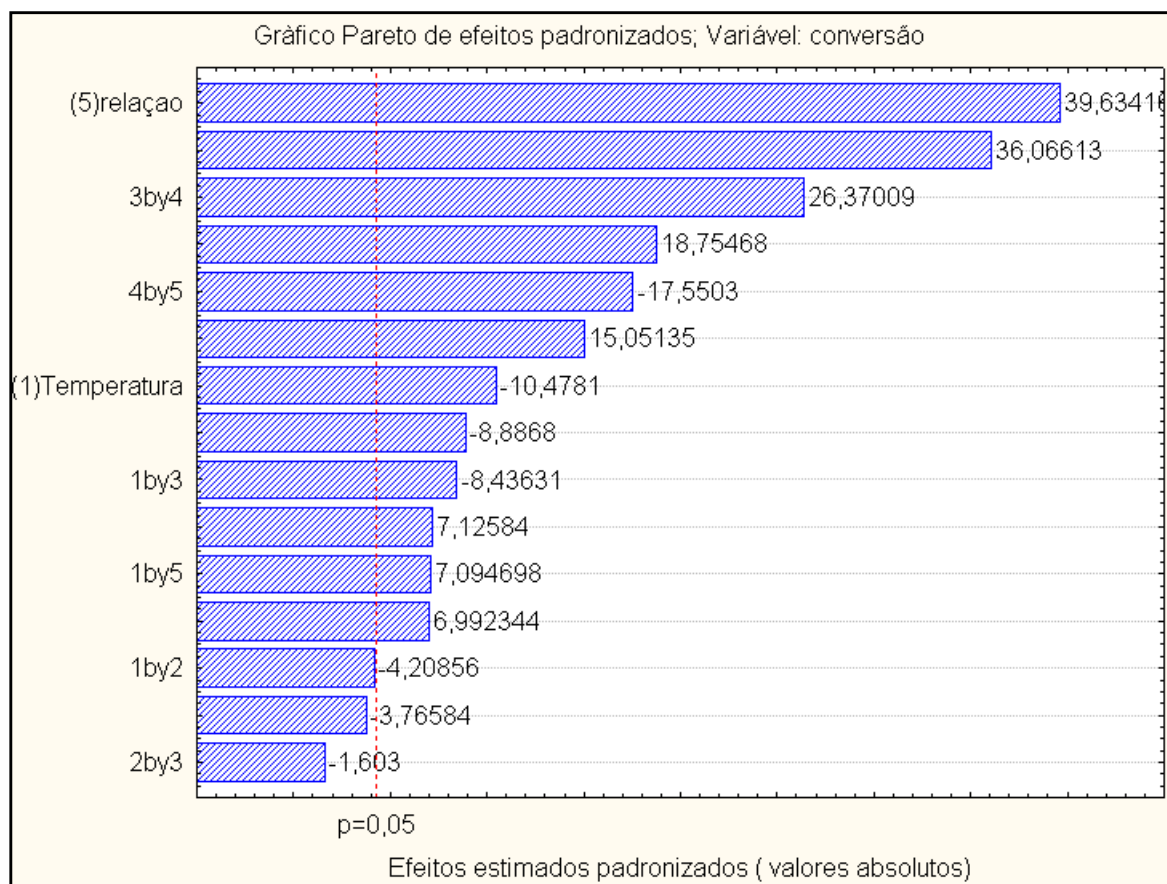


Figura 35. Gráfico pareto do planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{5-1} Óleo de coco - Gn.

5.1.2. Análise estatística para o óleo de coco com catalisador hidróxido de potássio

A seguir, serão listados os resultados obtidos para o planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{5-1} para o óleo de coco com etanol em presença de KOH como catalisador. Na Tabela 28 observam-se os efeitos e as interações obtidas no planejamento:

Tabela 28. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário 2_{IV}^{5-1} para o óleo de coco com catalisador KOH

	Efeito	Erro Puro	t(2)	p	-95,% Limite Confiança	+95,% Limite Confiança
Principal/Interação	86,09012	0,180707	476,4074	0,000004	85,3126	86,86764
(1)Temperatura	-8,62587	0,393842	-21,9019	0,002078	-10,3204	-6,93131
(2)tempo	3,93980	0,393842	10,0035	0,009846	2,2452	5,63437
(3)% catalisador	21,32484	0,393842	54,1457	0,000341	19,6303	23,01940
(4)Nível agitação	-1,06645	0,393842	-2,7078	0,113609	-2,7610	0,62812
(5)R. etanol/oleo	16,49721	0,393842	41,8879	0,000569	14,8027	18,19178
1 x 2	-1,37385	0,393842	-3,4883	0,073263	-3,0684	0,32071
1 x 3	4,37635	0,393842	11,1120	0,008002	2,6818	6,07092
1 x 4	-1,85875	0,393842	-4,7195	0,042082	-3,5533	-0,16418
1 x 5	1,13911	0,393842	2,8923	0,101640	-0,5555	2,83367
2 x 3	-5,45060	0,393842	-13,8396	0,005180	-7,1452	-3,75603
2 x 4	2,72997	0,393842	6,9316	0,020185	1,0354	4,42453
2 x 5	2,19404	0,393842	5,5709	0,030744	0,4995	3,88861
3 x 4	1,00525	0,393842	2,5524	0,125291	-0,6893	2,69981
3 x 5	-9,26257	0,393842	-23,5185	0,001803	-10,9571	-7,56801
4 x 5	-0,53344	0,393842	-1,3544	0,308319	-2,2280	1,16113

Considerando-se a Tabela 28 e da Figura 36, pode se observar que o único efeito principal que não foi significativo, foi o Nível de Agitação além de algumas interações entre as variáveis principais como Temperatura-tempo, Temperatura-Relação Etanol/Óleo, % catalisador-Nível de agitação e Nível e agitação-Relação Etanol/Óleo. O maior efeito encontrado sobre a produção de ésteres etílicos na reação de óleo de coco com etanol em presença de KOH, foi produzido pelo catalisador (%p/p catalisador).

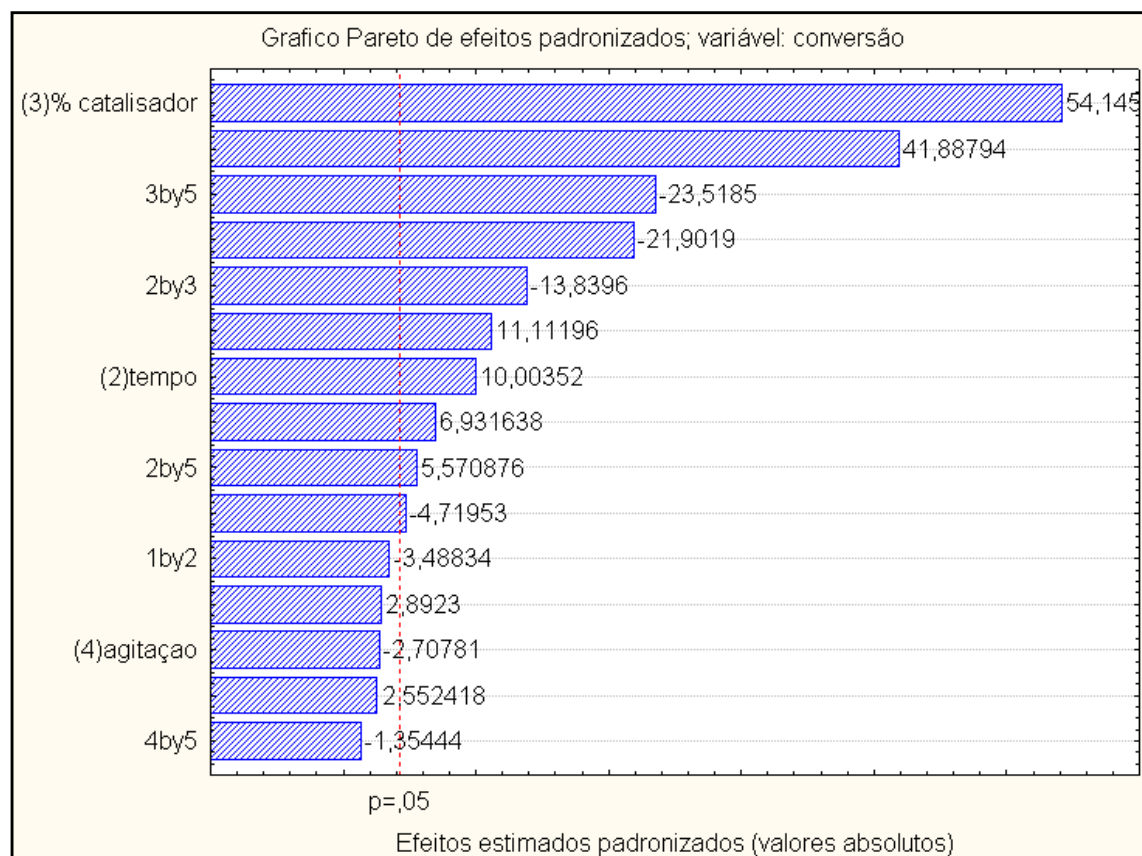


Figura 36. Gráfico pareto do planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{5-1} Óleo de coco- KOH.

5.1.3. Análise estatística para o óleo de coco com catalisador hidróxido de sódio

Neste planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{5-1} realizado para o óleo de coco com etanol em presença de NaOH como catalisador foram seguidas as mesmas condições de trabalho das variáveis de processo que nas análises anteriores. Observando-se a Tabela 26. , tem-se que para a reação onde foi utilizado o NaOH como catalisador, houve em geral os melhores resultados em relação à conversão a ésteres etílicos, porém a análise estatística deste planejamento é a base para otimizar as condições de reação. Na Tabela 29 tem-se os resultados dos efeitos mais significativos dentro deste planejamento de experimentos, as variáveis não significativas foram removidas de acordo com os resultados obtidos nesta faixa de trabalho para o seguinte planejamento.

Tabela 29. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário 2_{IV}^{5-1} para o óleo de coco com catalisador NaOH.

	Efeito	Erro Puro	t(2)	p	-95,% Limite Confiança	+95,% Limite Confiança
Principal/Interc.	95,22678	0,443875	214,5354	0,000022	93,3169	97,13662
(1) Temperatura	-1,06930	0,967402	-1,1053	0,384190	-5,2317	3,09309
(2) tempo	-0,48356	0,967402	-0,4999	0,666753	-4,6460	3,67883
(3) % catalisador	7,82005	0,967402	8,0836	0,014961	3,6577	11,98244
(4) Nível agitação	-0,37679	0,967402	-0,3895	0,734475	-4,5392	3,78560
(5) R. etanol/óleo	7,39866	0,967402	7,6480	0,016670	3,2363	11,56105
1 x 2	0,47841	0,967402	0,4945	0,669912	-3,6840	4,64081
1 x 3	0,79716	0,967402	0,8240	0,496555	-3,3652	4,95956
1 x 4	-0,49773	0,967402	-0,5145	0,658115	-4,6601	3,66467
1 x 5	0,37792	0,967402	0,3907	0,733737	-3,7845	4,54032
2 x 3	0,71352	0,967402	0,7376	0,537574	-3,4489	4,87592
2 x 4	-0,44518	0,967402	-0,4602	0,690573	-4,6076	3,71722
2 x 5	0,42090	0,967402	0,4351	0,705950	-3,7415	4,58330
3 x 4	0,42292	0,967402	0,4372	0,704662	-3,7395	4,58532
3 x 5	-7,82517	0,967402	-8,0889	0,014942	-11,9876	-3,66278
4 x 5	0,96305	0,967402	0,9955	0,424387	-3,1993	5,12544

As variáveis que foram significativas neste planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{5-1} foram: a relação etanol/óleo e a % p/p catalisador, sendo a de maior influência a segunda, fato que pode ser corroborado na Figura 37 com o gráfico pareto, onde é fácil observar que as únicas variáveis acima do limite de confiança trabalhado nos experimentos de 95 %, são a relação etanol/óleo e a % p/p catalisador.

Levando em conta estes resultados, passamos a utilizar o software STATISTIC 7.0® como ferramenta fundamental na análise dos resultados para obter os valores ótimos das variáveis e daí partir para o cálculo experimental de alguns parâmetros cinéticos da reação global de transesterificação do óleo de coco com etanol utilizando NaOH como catalisador. No próximo item, será explicado como foram encontrados os valores ótimos das variáveis de processo.

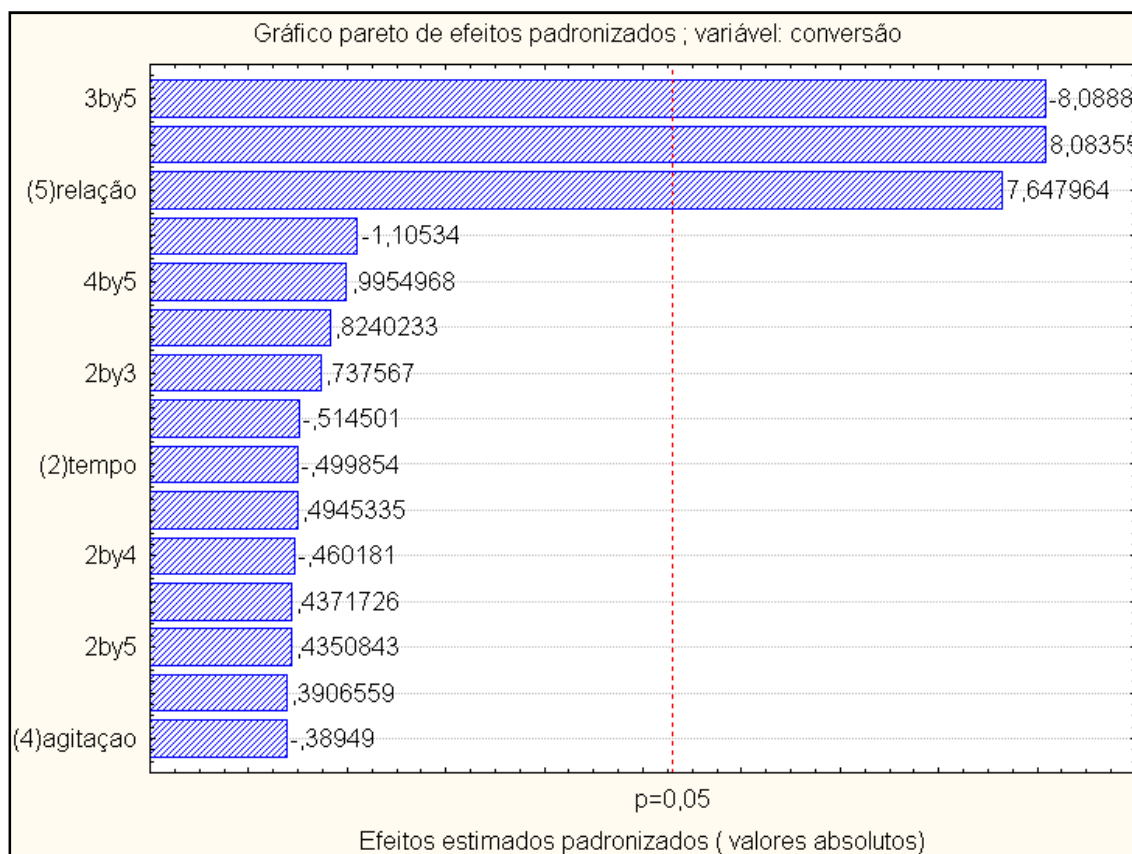


Figura 37. Gráfico pareto do planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{5-1} Óleo de coco- NaOH.

5.2. VALORES OTIMOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO PARA A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE COCO COM ETANOL EM PRESENÇA DE NaOH COMO CATALISADOR

Para o calculo dos valores ótimos da reação de transesterificação do óleo de coco com etanol em presença de NaOH como catalisador foi realizado um planejamento 2^2 completo com pontos centrais levando em conta o resultados obtido com o primeiro planejamento realizado para esta matéria prima, o planejamento foi feito com as variáveis significativas % p/p de catalisador e a relação etanol/óleo. Na Tabela 30 temos os resultados obtidos para este planejamento 2^2 completo com pontos centrais.

Tabela 30. Condições e resultados do planejamento 2² completo com pontos centrais para o óleo de coco com NaOH

Experimento	% p/p catalisador	Relação etanol/óleo	% X NaOH
I	0,5	6	80,06
II	1,5	6	94,38
III	0,5	12	96,04
IV	1,5	12	98,78
V (c)	1	9	98,42
VI (c)	1	9	98,54
VII (c)	1	9	97,71

Este item foi realizado em duas partes. Primeiramente, vão ser analisadas as variáveis significativas, relação etanol/óleo e % p/p catalisador e na segunda parte serão analisadas as variáveis que nesta faixa de trabalho foram não significativas tais como o nível de agitação, o tempo e a temperatura de reação. Estas variáveis foram fixadas levando-se em conta a primeira parte da análise e mediante um teste realizado para encontrar os valores delas.

5.2.1. ANOVA. Análise de variância do planejamento 2² completo óleo de coco com NaOH. Validação do modelo

Para encontrar os valores ótimos das variáveis significativas estatisticamente, foi levado em conta o modelo reduzido que proporciona estatística para o planejamento em análise. Este modelo reduzido só leva em conta as variáveis significativas dentro de esta faixa de trabalho; o modelo proporcionado pelo programa foi o seguinte:

$$Y = 95,33305 + 3,97759 \cdot C + 3,77902 \cdot R_{E/O} - 3,89152 \cdot C \cdot R_{E/O} \quad \text{Equação 5.1}$$

Este modelo foi avaliado por meio dos testes F para verificar se realmente este modelo reproduz o comportamento da reação de transesterificação do óleo de coco com NaOH como catalisador. Na Tabela 31 são mostrados os coeficientes da Tabela ANOVA do modelo:

Tabela 31. Tabela ANOVA para o óleo de coco.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Media Quadrática	Teste F
regressão (R)	708,5063	3	236,1688	* 63,01788
resíduo (r)	56,2147	15	3,7476	
falta de ajuste (faj)	48,7278	13	3,7483	** 1,00129
erro puro (ep)	7,4869	2	3,7435	
Total (T)	764,7210	18		
SQR/SQT	92,6490			
SQT-SQep/SQT	99,0210			

* Teste F calculado para verificar a significância estatística da regressão

**Teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo

Os valores da Distribuição F com um nível de confiança de 95% com os respectivos graus de liberdade segundo a Tabela ANOVA (Tabela 31):

$F(\text{tab.})_{3,15} = 3,2874$ (CALADO, 2003)

$F(\text{tab.})_{13,2} = 19,421$ (CALADO, 2003)

Assim, analisando-se a Tabela 31, pode-se perceber que o valor do teste F calculado para verificar a regressão foi de 63,01788, sendo maior que o valor tabelado ($F(\text{tab.})_{3,15} = 3,2874$), entendendo, assim, que a Equação 5.1 do modelo quadrático é significativa a 95% por apresentar uma boa regressão. O modelo (Equação 512) estudado não apresenta evidências de falta de ajuste já que o teste F calculado apresentou um valor de 1,00129 que é menor que o valor Tabelado ($F(\text{tab.})_{13,2} = 19,421$).

Os valores ótimos das variáveis significativas são derivados desta Equação 5.1, e os resultados obtidos foram:

- ✓ *Relação etanol/óleo: 1,02*
- ✓ *% p/p catalisador: 0,97*

Deve-se lembrar que estes valores estão codificados, ou seja, é necessário transformar a valores reais para poderem ser utilizados na determinação das condições ótimas das variáveis, então os valores reais são:

✓ *Relação etanol/óleo: 12,07*

✓ *% p/p catalisador: 1,49*

5.2.2. Análise estatística para as variáveis significativas

Com os valores das variáveis significativas encontrados, passa-se a definir os valores das outras variáveis. Para isto, foi realizado um teste fixando as variáveis significativas nos valores encontrados no item 5.2.1, e as outras variáveis como nível de agitação, tempo e temperatura de reação serão trabalhadas da seguinte forma, (Tabela 32):

Tabela 32. Condições do teste para encontrar os valores ótimos das variáveis não significativas.

	I	II	III
% p/p catalisador	Ótimo (5.2.1)		
Relação etanol/óleo	Ótimo (5.2.1)		
Temperatura (°C)	30	50	70
tempo (min.)	30	75	120
Nível de agitação (rpm)	300	400	500

Realizou-se o teste levando em conta as condições descritas na tabela anterior e os resultados que se obtiveram concordaram com as conclusões da análise do planejamento feitas no item 5.1.3, onde se mostrava que o nível de agitação, o tempo e a temperatura de reação, não eram significativos dentro desta faixa de trabalho. Na Figura 38, nota-se que não existe diferencia no resultado da conversão em ésteres etílicos do óleo de coco com etanol em presença de NaOH como catalisador.

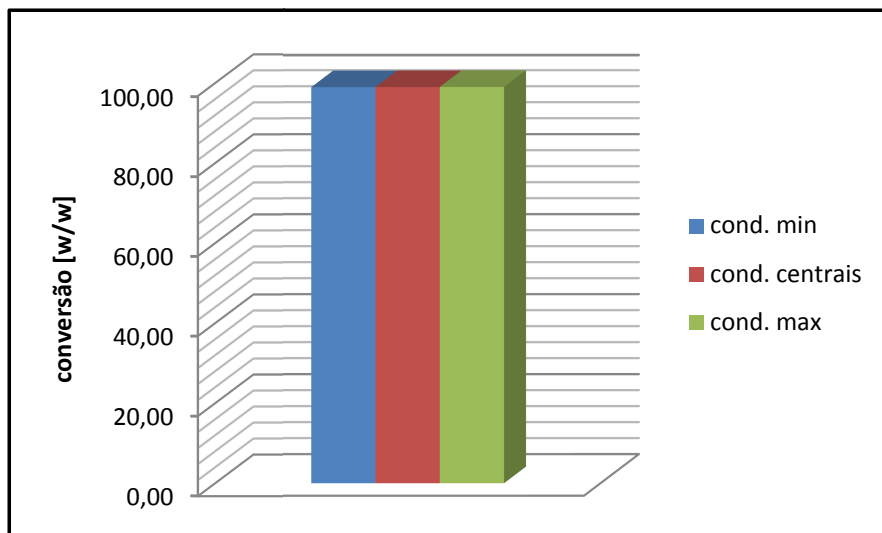
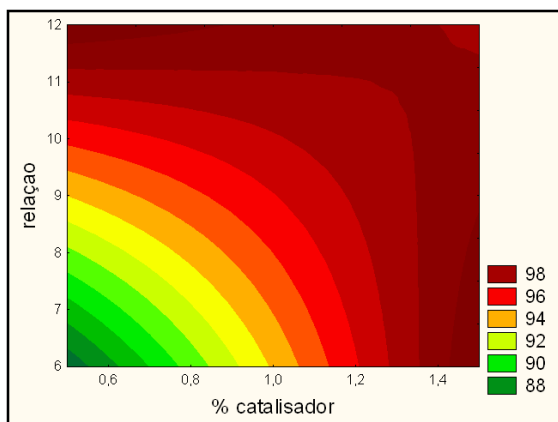
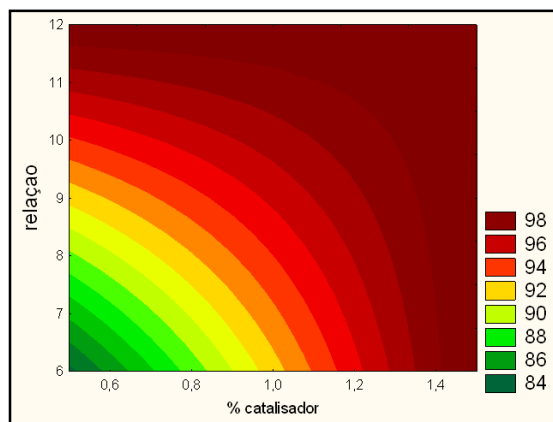


Figura 38. Teste para fixar as variáveis não significativas do planejamento para o óleo de coco com NaOH.

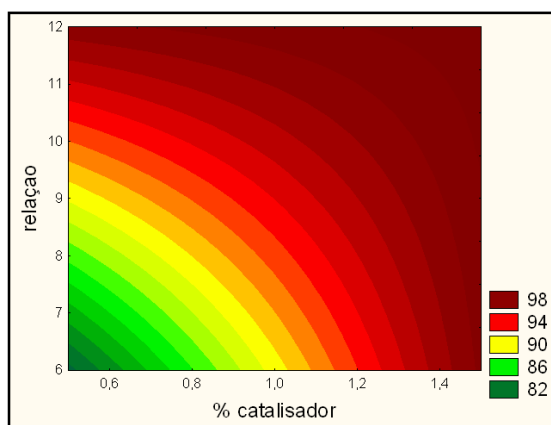
Este fato também pode ser comprovado mediante a análise das superfícies de contorno, as quais representam as variáveis significativas e como é sua interação com as demais variáveis de processo, as Figuras 39 (a), (b) e (c). Os valores das variáveis não significativas foram fixadas de acordo ao ponto de análise. Os pontos foram mínimo, central e máximo, respectivamente e representam o comportamento das variáveis interagindo.



(a)



(b)



(c)

Figura 39. Superfície de contorno do planejamento estrela do óleo de coco com NaOH. Superfície de contorno ponto Mín. (a). Superfície de contorno ponto central (b). Superfície de contorno ponto Max. (c).

Para determinar experimentalmente alguns parâmetros cinéticos da reação de transesterificação, do óleo de coco com etanol em presença de NaOH como catalisador, as condições de trabalho estão na Tabela 33:

Tabela 33. Condições para determinar a cinética da reação do óleo de coco

% p/p catalisador	1,49
Relação etanol/óleo	12,07
Temperatura (°C)	30, 40, 50 e 70
tempo (min.)	30
Nível de agitação (rpm)	300

5.3. OBTENÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE COCO

Para a determinação experimental de parâmetros cinéticos da reação de transesterificação do óleo de coco com etanol em presença de NaOH como catalisador, foi escolhido como de pseudo-segunda ordem a reação de transesterificação do óleo de coco, pois os dados se aproximaram mais dessa ordem.

Levando em conta os valores encontrados na Tabela 34, realizaram-se os diferentes ensaios e foram coletadas amostras ao longo do tempo. Mediante a cromatografia se conseguiu acompanhar a reação ao longo do tempo, nas Tabelas 30 (a), (b), (c) e (d). A única variável que mudou foi a temperatura de 30 até 70°C.

Tabela 34. Dados experimentais da reação do óleo de coco com NaOH. [Não EE]-(mol/L), [EE]-(%p/p), [GL]-(%p/p) e conversões [%p/p] para as diferentes temperaturas (a) T=30°C, (b) T=40°C, (c) T=50°C e (d) T=70°C.

Tempo	[NEE]	EE	GL	% Conversão	Tempo	[NEE]	EE	GL	% Conversão
0,5	0,35	0,62	0,02	64,59	0,5	0,25	0,72	0,02	74,91
1	0,19	0,76	0,05	81,02	1	0,17	0,79	0,04	83,11
2	0,18	0,77	0,05	82,28	2	0,08	0,87	0,05	91,96
3	0,07	0,87	0,06	93,01	3	0,05	0,89	0,06	94,97
5	0,06	0,88	0,06	94,16	5	0,03	0,91	0,06	96,93
7	0,05	0,89	0,06	94,73	7	0,02	0,90	0,08	97,60
10	0,02	0,90	0,08	97,70	10	0,01	0,92	0,06	98,52
12	0,02	0,93	0,05	97,64	12	0,01	0,89	0,10	98,78
15	0,02	0,91	0,08	98,27	15	0,01	0,92	0,07	99,20
30	0,01	0,90	0,09	98,78	30	0,01	0,91	0,08	99,15
45	0,01	0,91	0,08	98,98	45	0,01	0,90	0,09	99,24
60	0,01	0,88	0,12	99,34	60	0,01	0,87	0,12	99,33

(a)

(b)

Tempo	[NEE]	EE	GL	% Conversão	Tempo	[NEE]	EE	GL	% Conversão
0,5	0,29	0,69	0,02	70,59	0,5	0,22	72,24	0,05	77,66
1	0,11	0,85	0,04	88,71	1	0,12	81,68	0,06	88,17
2	0,07	0,89	0,05	93,37	2	0,06	82,30	0,11	93,68
3	0,05	0,90	0,04	94,80	3	0,05	83,93	0,11	95,21
5	0,03	0,92	0,05	96,50	5	0,02	84,96	0,13	97,54
7	0,02	0,92	0,06	97,56	7	0,02	86,17	0,12	98,49
10	0,02	0,94	0,04	98,42	10	0,01	87,25	0,11	98,61
12	0,01	0,94	0,05	98,80	12	0,01	86,65	0,12	98,65
15	0,01	0,96	0,03	98,84	15	0,01	85,38	0,13	98,85
30	0,01	0,94	0,05	99,30	30	0,01	89,16	0,10	99,24
45	0,01	0,95	0,04	99,41	45	0,01	86,82	0,13	99,39
60	0,01	0,94	0,06	99,37	60	0,00	90,77	0,09	99,50

(c)

(d)

A Figura 40 mostra a conversão em Ésteres Etílicos ao longo do tempo para diferentes temperaturas 30°C, 40°C, 50°C e 70°C. O maior aumento na conversão em ésteres etílicos acontece no começo das reações, pois nesta etapa a velocidade de conversão é controlada pela cinética da reação. Depois de um tempo, a velocidade de reação aumenta lentamente até a reação se estabilizar.

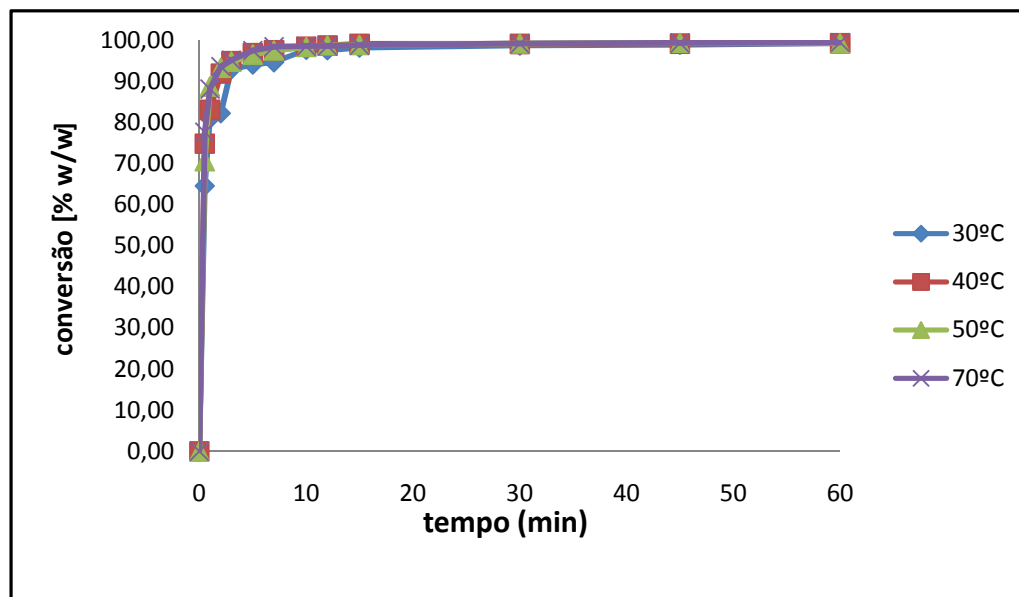


Figura 40. Conversão do óleo de coco com NaOH a diferentes temperaturas.

Da mesma forma que foram calculadas as constantes cinéticas da velocidade de reação para o óleo de palma no capítulo anterior, foi aplicado o mesmo método de cálculo das constantes cinéticas para a reação de transesterificação do óleo de coco com NaOH, por meio dos gráficos de $1/[NEE]$ VS. tempo, os quais segundo o DARNOKO, (2000), pode-se linearizar os dados experimentais e determinar deste modo as constantes de velocidade da reação, ver Figuras 41 (a), (b),(c) e (d) que representam os dados experimentais obtidos às temperaturas de 30, 40, 50 e 70°C respectivamente. Os resultados foram avaliados levando-se em conta o R^2 de cada conjunto de dados.

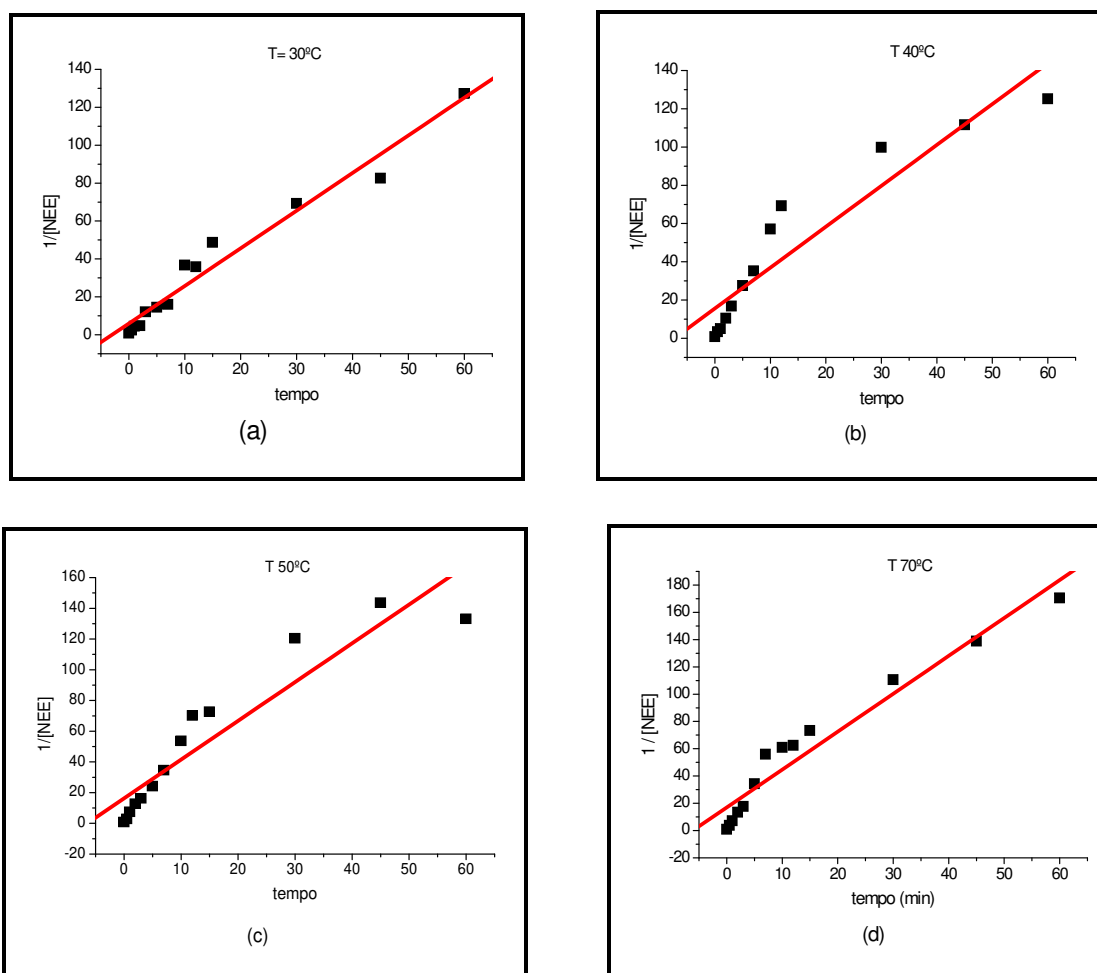


Figura 41. Gráfico semilog de concentração de $1/[N]$ VS. tempo a diferentes temperaturas 30°C , 41°C , 50°C e 60°C , respectivamente para o óleo de coco.

Na Tabela 35 encontram-se as constantes de velocidade de reação k , as quais foram calculadas com ajuda dos gráficos anteriores para cada temperatura de reação.

Tabela 35. Constantes da velocidade de reação k a diferentes temperaturas.

Temperatura $^\circ\text{C}$	k $\text{mol/l}^*\text{min}^{-1}$	R^2
30	1,99	0,98
40	2,14	0,94
50	2,52	0,93
70	2,78	0,97

A energia de ativação global da reação de transesterificação do óleo de coco com etanol em presença de NaOH como catalisador foi calculada de acordo com a Equação de Arrhenius (Equação 2.1) , levando em conta as constantes de velocidade calculadas no item anterior. Após de linearizar os valores obtidos, vamos ter o seguinte resultado, ver Figura 42:

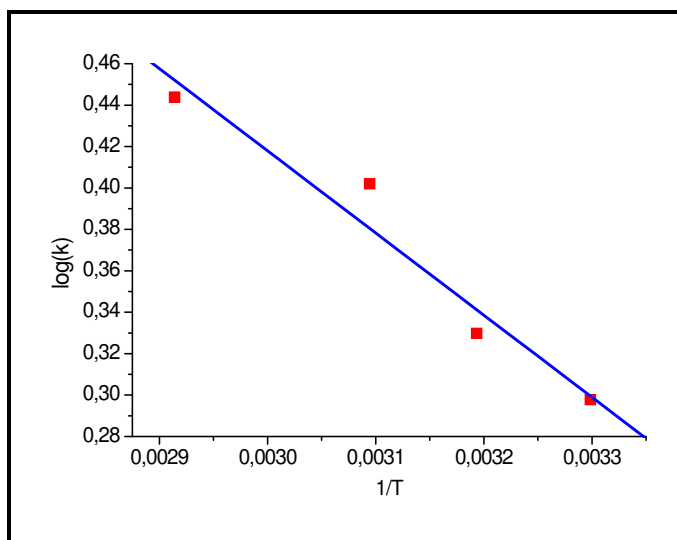


Figura 42. Determinação da Energia de ativação da reação do óleo de coco.

O valor experimental encontrado para a energia de ativação da reação de transesterificação do óleo de coco com etanol foi $E_a = 1815,6 \text{ cal/mol}$ e apresentou uma energia de ativação baixa comparada com as encontradas para outras matérias primas devido as diferenças em relação ao peso dos triglicerídeos do óleo de coco além de ser uma reação mais rápida em comparação com outras matérias primas como pode ser visto na Figura 40 onde vemos que nos primeiros instantes de reação são atingido valores altos de conversão.

5.4. Conclusões

A partir de vários planejamentos de experimentos e análises estatísticas foi possível otimizar as condições de reação de transesterificação do óleo de coco com etanol, sendo testados vários catalisadores entre os quais os que mostraram melhores resultados, em relação à conversão a ésteres etílicos; estes foram o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio, pois atingiram conversões de mais de 97% em vários ensaios. Foi escolhido o NaOH como catalisador da reação, na qual foram otimizadas as variáveis de processo, tais como nível de agitação, tempo e temperatura de reação, relação etanol óleo e % p/p de catalisador, as condições ótimas para esta reação estão mais influenciadas pela ação destas duas últimas variáveis, pois as demais apresentaram uma não significância dentro de esta faixa de estudo.

Os parâmetros cinéticos experimentais que se obtiveram foram calculados a partir de dados coletados de várias reações a diferentes temperaturas levando-se em conta as condições ótimas encontradas para as demais variáveis de processo. Foi calculada a energia de ativação global da reação de transesterificação do óleo de coco com etanol em presença de NaOH como catalisador e o valor experimental foi $E_a = 1815,6 \text{ cal/mol}$.

6. OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA ÓLEO DE SOJA COM ETANOL

Dentro das atuais fontes de energia renovável temos o óleo de soja que é produzido no Brasil em grande quantidade motivo pelo qual tem motivado pesquisas em torno a esse tema, neste capítulo vai se otimizar as condições de reação de transesterificação do óleo de soja com etanol, inicialmente foi realizado um planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{5-1} para observar o comportamento das interações das variáveis a estudar como nível de agitação, temperatura, tempo de reação, relação etanol-óleo e porcentagem mássico de catalisador. Além de otimizar as condições de reação foi realizado o cálculo de alguns parâmetros cinéticos realizados levando em conta dados experimentais obtidos nos diferentes ensaios.

6.1. PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONADO 2_{IV}^{5-1} PARA O ÓLEO DE SOJA

Foi realizado o planejamento fatorial fracionário para a reação de óleo de soja com etanol utilizando diversos catalisadores como KOH, NaOH e EtONa, na Tabela 36, são mostradas as condições de trabalho utilizadas nos diferentes ensaios e são as mesmas utilizadas na otimização das reações dos outros óleos vegetais, as variáveis de processo foram o nível de agitação, tempo, temperatura de reação, relação etanol/óleo e % p/p de catalisador.

Tabela 36. Condições de reação e resultados de conversão (%m/m). Planejamento 2_{IV}^{5-1}

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	%p/p catalisador	Nível Agitação	R E/O	EtONa % X	NaOH %X	KOH %X
I	30	30	0,5	300	12	53,7	99,1	95,4
II	70	30	0,5	300	6	28,2	83,9	60,8
III	30	120	0,5	300	6	40,9	94,4	82,7
IV	70	120	0,5	300	12	42,7	98,4	89,4
V	30	30	1,5	300	6	70,7	98,5	95,1
VI	70	30	1,5	300	12	86,9	98,6	99,2
VII	30	120	1,5	300	12	97,6	99,4	99,4
VIII	70	120	1,5	300	6	63,7	97,3	91,9
IX	30	30	0,5	500	6	42,5	86,4	76,3
X	70	30	0,5	500	12	41,9	97,8	91,9
XI	30	120	0,5	500	12	58,7	99,2	97,4
XII	70	120	0,5	500	6	32,7	85,0	64,6
XIII	30	30	1,5	500	12	91,8	99,2	99,3
XIV	70	30	1,5	500	6	56,7	97,9	91,2
XV	30	120	1,5	500	6	76,5	98,5	97,0
XVI	70	120	1,5	500	12	84,2	99,3	98,9
XVII (c)	50	75	1	400	9	63,3	98,0	98,9
XVIII (c)	50	75	1	400	9	61,4	98,4	99,2
XIX (c)	50	75	1	400	9	63,7	97,6	98,9

NOTA:

- Cabe lembrar que os resultados obtidos nesta pesquisa são para as condições de trabalho propostas na Tabela 36 para cada uma das variáveis em análise.
- Os resultados de conversão em ésteres etílicos foram obtidos por meio da cromatografia líquida por exclusão por tamanho descritos no item 3.2.2

6.1.1. Análise estatística para o óleo de soja com catalisador etóxido de sódio

Neste planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{5-1} realizado para o óleo de soja com etanol em presença de EtONa, as variáveis de processo que influenciam a conversão em ésteres etílicos foram a temperatura e tempo de reação, a %p/p de catalisador e a relação etano/óleo . Os resultados com este catalisador não foram baixos comparados

com os outros catalisadores como o KOH e NaOH, porém a análise estatística deste planejamento é necessária para observar o comportamento da reação de transesterificação do óleo de soja com este catalisador. Os efeitos para este planejamento são mostrados na Tabela 37.

Tabela 37. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário 2_{IV}^{5-1} para o óleo de soja com catalisador EtONa.

	Efeito	Erro Puro	t(2)	p	-95,% Limite Confiança	+95,% Limite Confiança
Principal/Interç.	60,9453	0,282838	215,4775	0,000022	58,1381	63,75237
(1) Temperatura	-11,9169	0,616431	-19,3321	0,002665	-18,0349	-5,79896
(2) tempo	3,0554	0,616431	4,9567	0,038375	-3,0625	9,17342
(3) % catalisador	35,8562	0,616431	58,1674	0,000295	29,7382	41,97417
(4) Nível agitação	0,0574	0,616431	0,0931	0,934314	-6,0606	6,17537
(5) R E/O	18,2260	0,616431	29,5669	0,001142	12,1080	24,34395
1 x 2	-0,6975	0,616431	-1,1316	0,375242	-6,8155	5,42046
1 x 3	0,6641	0,616431	1,0774	0,393989	-5,4538	6,78213
1 x 4	-1,5606	0,616431	-2,5316	0,126981	-7,6786	4,55741
1 x 5	0,3889	0,616431	0,6309	0,592613	-5,7291	6,50686
2 x 3	0,8716	0,616431	1,4139	0,292978	-5,2464	6,98954
2 x 4	1,7131	0,616431	2,7791	0,108762	-4,4049	7,83108
2 x 5	-0,8607	0,616431	-1,3963	0,297422	-6,9787	5,25728
3 x 4	-2,5267	0,616431	-4,0989	0,054684	-8,6447	3,59129
3 x 5	4,9935	0,616431	8,1007	0,014899	-1,1245	11,11149
4 x 5	-1,1361	0,616431	-1,8431	0,206641	-7,2541	4,98186

O efeito mais significativo neste planejamento de óleo de soja com EtONa foi a % p/p catalisador, pois apresentou o maior valor. As outras variáveis significativas dentro desta faixa de trabalho foram a relação etanol/óleo, o tempo e a temperatura de reação, mas esta última apresenta uma influência negativa sobre a conversão em ésteres etílicos. Por outro lado, a variável não significativa foi o nível de agitação, para um nível de confiança de 95%, esse comportamento pode ser verificado com ajuda do gráfico pareto das variáveis do planejamento, ver Figura 43.

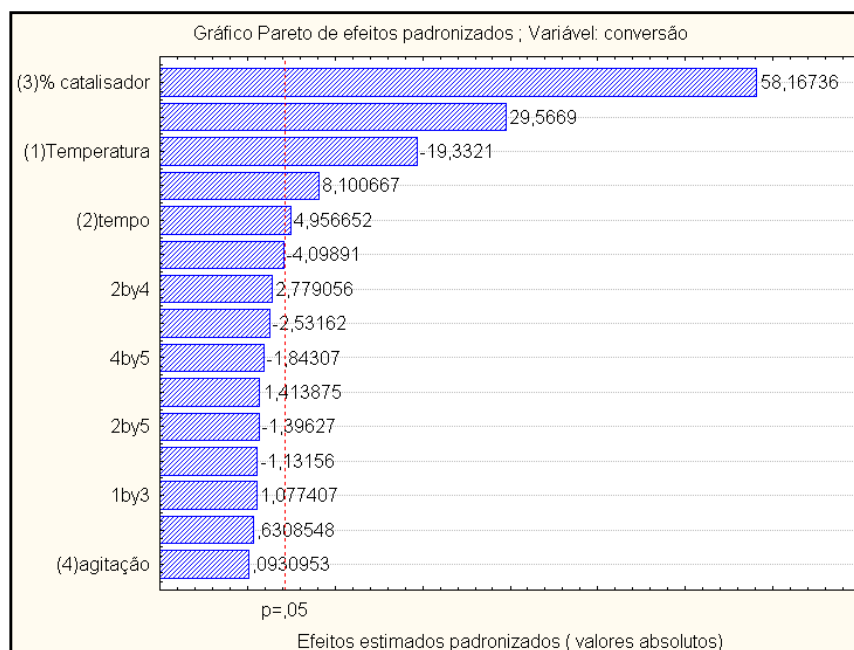


Figura 43. Gráfico pareto do planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{5-1} Óleo de soja- EtONa.

6.1.2. Análise estatística para o óleo de soja com catalisador hidróxido de potássio

Os resultados obtidos para a transesterificação do óleo de soja em presença de KOH e etanol, estão listados na Tabela 38:

Tabela 38. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário 2_{IV}^{5-1} para o óleo de soja com catalisador KOH.

	Efeito	Erro Puro	t(2)	p	-95,% Limite Confiança	+95,% Limite Confiança
Principal/Interc.	90,92321	0,031940	2846,667	0,000000	90,78578	91,06063
(1)Temperatura	-6,83523	0,069612	-98,190	0,000104	-7,13474	-6,53571
(2)tempo	1,52047	0,069612	21,842	0,002090	1,22095	1,81998
(3)% catalisador	14,20616	0,069612	204,076	0,000024	13,90664	14,50568
(4)agitação	0,35369	0,069612	5,081	0,036621	0,05418	0,65321
(5)relação	13,88752	0,069612	199,499	0,000025	13,58800	14,18704
1 x 2	-1,06227	0,069612	-15,260	0,004267	-1,36179	-0,76276
1 x 3	4,45298	0,069612	63,968	0,000244	4,15346	4,75250
1 x 4	0,94864	0,069612	13,628	0,005342	0,64913	1,24816
1 x 5	3,80395	0,069612	54,645	0,000335	3,50443	4,10347
2 x 3	-0,90501	0,069612	-13,001	0,005865	-1,20452	-0,60549
2 x 4	-1,73036	0,069612	-24,857	0,001615	-2,02988	-1,43085
2 x 5	-1,69150	0,069612	-24,299	0,001689	-1,99101	-1,39198
3 x 4	-0,14505	0,069612	-2,084	0,172569	-0,44457	0,15446
3 x 5	-8,52419	0,069612	-122,453	0,000067	-8,82370	-8,22467
4 x 5	0,69626	0,069612	10,002	0,009849	0,39674	0,99577

Observando a Tabela 38, dizemos que todas as variáveis foram significativas nesta faixa de trabalho. Somente a interação entre % p/p catalisador e o nível de agitação se mostrou não significativa e o maior efeito sobre a conversão em ésteres etílicos deste planejamento foi apresentado por % p/p catalisador seguido da influência realizada pela relação etanol/óleo. Isto pode ser verificado no gráfico pareto que mostra a influência das variáveis de processo de uma maneira mais simples de analisar como na Figura 44. Cabe lembrar que o nível de confiança deste planejamento foi de 95% e foi utilizado o software Statistic 7.0® como ferramenta de ajuda no momento da análise.

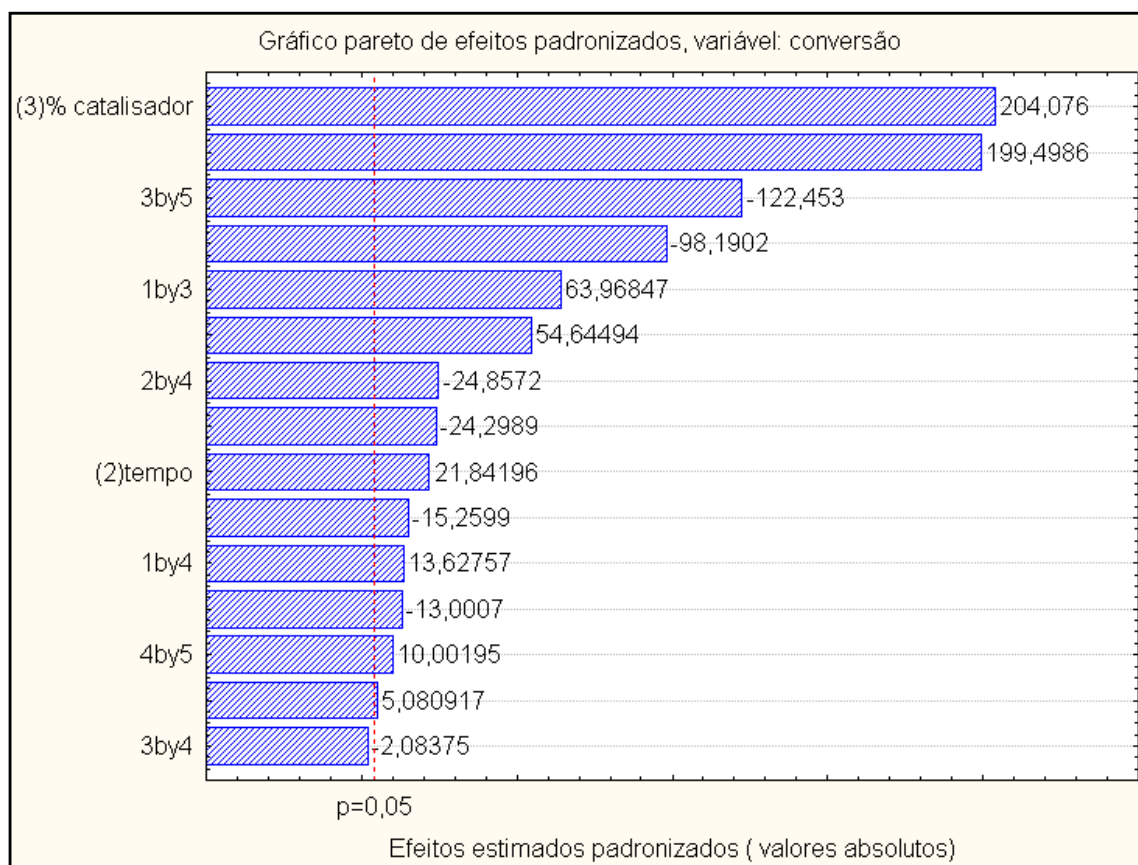


Figura 44. Gráfico pareto do planejamento fatorial fracionário 2_{IV}^{5-1} Óleo de soja- KOH.

A pesar de se ter resultados muito bons com este catalisador, decidiu-se otimizar as condições da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol, na reação em que foi utilizado o NaOH como catalisador, como vai ser analisado no próximo item.

6.1.3. Análise estatística para o óleo de soja com catalisador hidróxido de sódio

Este planejamento é fundamental para a seguinte etapa, na procura de otimizar as condições da reação de transesterificação do óleo de soja, pois com este catalisador foram obtidos os melhores resultados , (Tabela 36). A análise estatística para este óleo foi a base para otimizar as variáveis de processo da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol em presença de NaOH como catalisador, como pode se observado na Tabela 39:

Tabela 39. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fracionário 2_{IV}^{5-1} para o óleo de soja com catalisador NaOH.

	Efeito	Erro Puro	t(2)	p	-95,% Limite Confiança	+95,% Limite Confiança
Mean/Interc.	96,15790	0,091662	1049,047	0,000001	95,76351	96,55229
(1)Temperatura	-2,06517	0,199773	-10,338	0,009228	-2,92472	-1,20561
(2)tempo	1,24935	0,199773	6,254	0,024628	0,38979	2,10890
(3)% catalisador	5,53892	0,199773	27,726	0,001298	4,67937	6,39848
(4)agitação	-0,78492	0,199773	-3,929	0,059093	-1,64448	0,07463
(5)relação Et./Óleo	6,13246	0,199773	30,697	0,001060	5,27291	6,99202
1 x 2	-0,79604	0,199773	-3,985	0,057593	-1,65559	0,06352
1 x 3	1,45589	0,199773	7,288	0,018313	0,59633	2,31544
1 x 4	1,24087	0,199773	6,211	0,024953	0,38132	2,10042
1 x 5	1,36327	0,199773	6,824	0,020806	0,50372	2,22282
2 x 3	-1,21441	0,199773	-6,079	0,026010	-2,07396	-0,35485
2 x 4	-1,06960	0,199773	-5,354	0,033159	-1,92915	-0,21004
2 x 5	-0,85270	0,199773	-4,268	0,050747	-1,71225	0,00685
3 x 4	1,04378	0,199773	5,225	0,034735	0,18422	1,90333
3 x 5	-5,07503	0,199773	-25,404	0,001546	-5,93458	-4,21548
4 x 5	0,78843	0,199773	3,947	0,058614	-0,07113	1,64798

Neste planejamento, a única variável que, de fato, foi não significativa observando a Tabela 39 foi o nível de agitação; as demais variáveis foram significativas nesta faixa de trabalho. No entanto, quando se analisou o gráfico normal das variáveis, como pode se observar na Figura 45, pois têm alguns efeitos principais como não significativos além do nível de agitação, o outro efeito que pode se considerar como não significativo é o tempo de reação. Para demonstrar este fato foi

realizado um teste levando em conta a conversão da reação de transesterificação do óleo de soja com NaOH como catalisador ao longo do tempo.

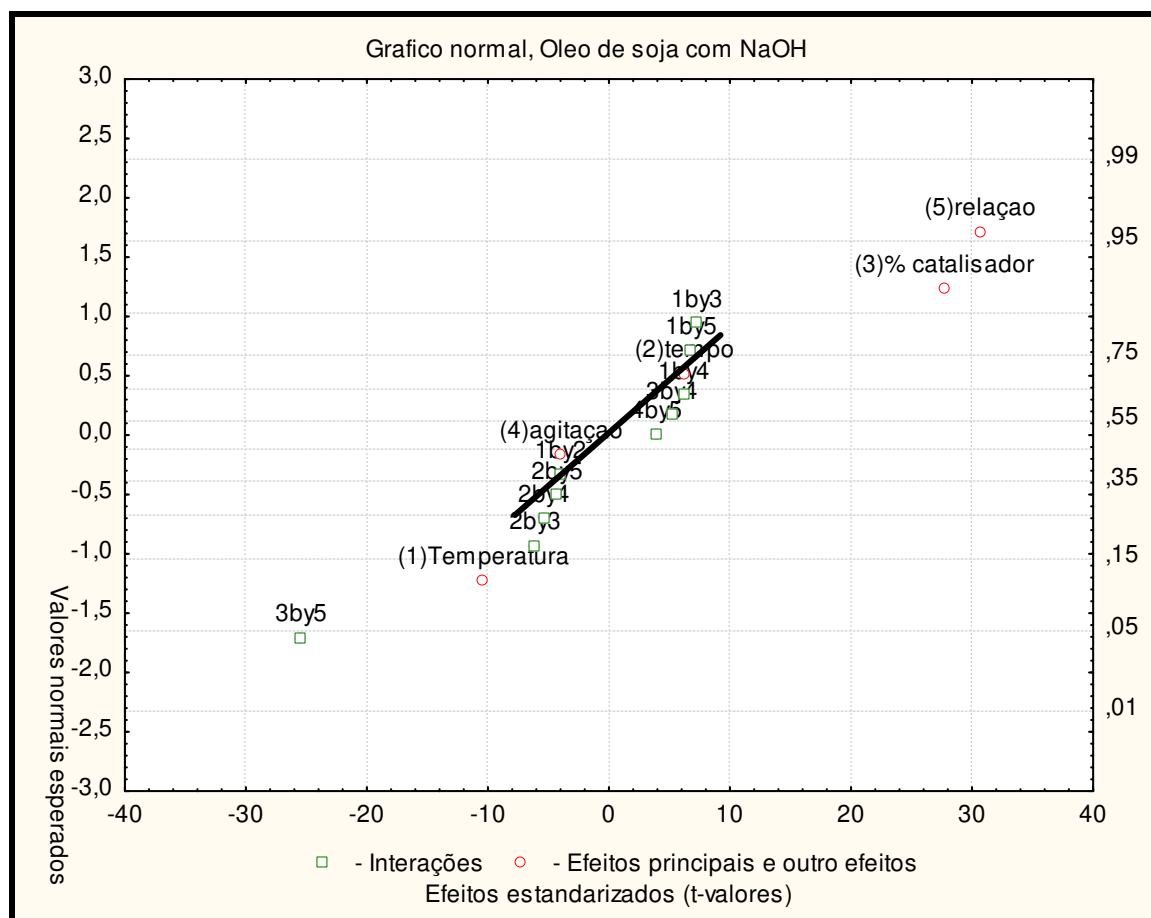


Figura 45. Gráfico normal, óleo de soja com NaOH.

6.1.3.1. TESTE DE TEMPO VS. CONVERSÃO PARA A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA COM HIDROXIDO DE SODIO COMO CATALISADOR

Foi realizado um teste às condições máximas de reação temperatura de 70°C, % p/p de catalisador de 1,5, uma agitação de 500 rpm, relação etanol/óleo de 12:1 e o tempo de 60 min. de reação, e foi analisada a influência do tempo de reação sobre a conversão a ésteres etílicos, como já foi visto em casos anteriores para os outros

óleos. Observou-se que o tempo de reação tinha uma influência em uma faixa determinada de trabalho, ou seja, depois de um curto tempo, a reação de transesterificação adotava uma estabilidade em relação à conversão em ésteres etílicos. Foi realizado um gráfico do tempo VS. conversão a ésteres etílicos, para comprovar a análise feita com o gráfico normal no item anterior, para excluir mais uma variável de processo. Na Figura 46. Teste tempo vs. Conversão em ésteres etílicos às condições máximas para óleo de soja com NaOH. observam-se os resultados obtidos com este teste.

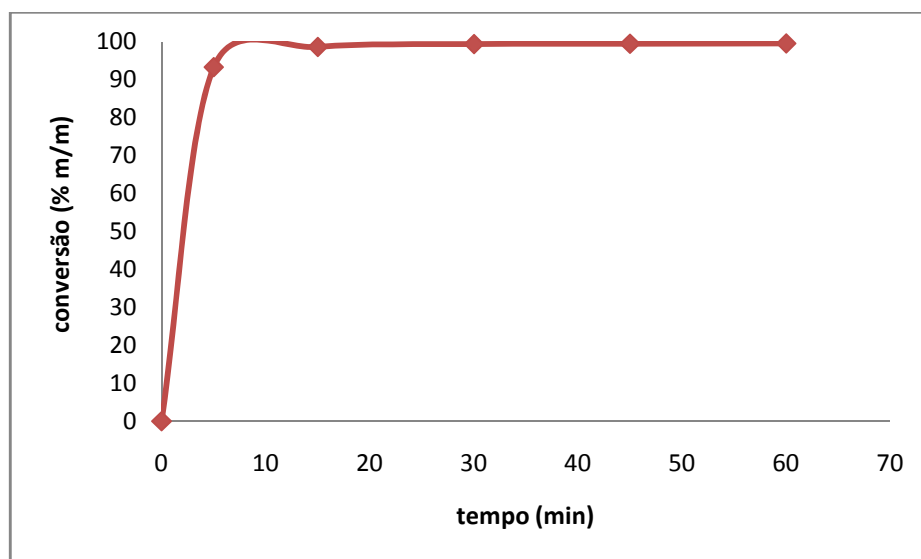


Figura 46. Teste tempo vs. Conversão em ésteres etílicos às condições máximas para óleo de soja com NaOH.

Observando-se a Figura 46, conclui-se que a reação de transesterificação do óleo de soja entre os 30 e 45 minutos de reação mostra uma estabilidade em relação à conversão e ésteres etílicos, porém, para o seguinte planejamento de experimentos vamos ter como variáveis de processo a relação etanol/óleo, %p/p catalisador e a temperatura de reação, as outras variáveis serão fixadas em 400 rpm e 45 min., para o nível de agitação e o tempo de reação respectivamente.

Para decidir como seria o próximo planejamento, foi analisada a curvatura do planejamento, o que nos dirá que tipo de modelo representa melhor os dados

experimentais obtidos, um modelo linear ou um quadrático. Na Figura 47, são traçados os valores experimentais versus os valores preditos, onde pode-se observar que o modelo que se ajusta melhor aos valores experimentais é um modelo quadrático, pelo qual o próximo planejamento vai ser de tipo fatorial composto 2^3 com pontos centrais.

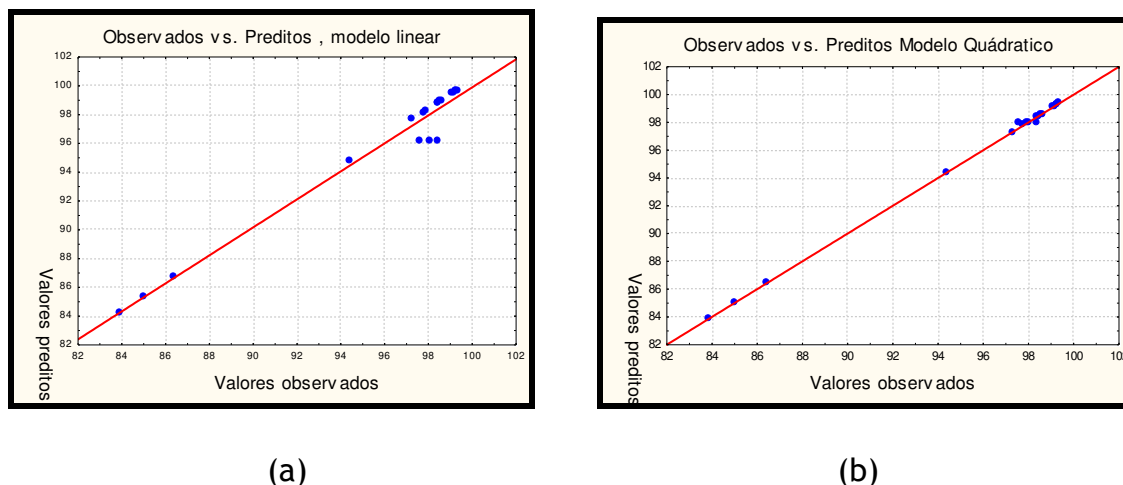


Figura 47. Gráfico de valores preditos pelo modelo linear *versus* valores experimentais (a) e valores preditos considerando a curvatura do sistema *versus* valores experimentais (b).

6.2. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPOSTO CENTRAL 2^3 COM TRÊS PONTOS CENTRAIS PARA O ÓLEO DE SOJA. (ESTRELA)

Este planejamento fatorial composto 2^3 com três pontos centrais realizado para o óleo de soja com NaOH tem como objetivo principal otimizar as condições das variáveis que influenciam a reação de transesterificação deste óleo, as variáveis que serão analisadas são a temperatura de reação, a % p/p de catalisador e a relação etanol/óleo. Um segundo objetivo que está ligado aos resultados dos planejamentos é o cálculo experimental dos parâmetros cinéticos da reação global de transesterificação do óleo de soja com etanol utilizando NaOH como catalisador que será desenvolvido mais na frente. Na Tabela 40, tem-se as condições utilizadas neste planejamento:

Tabela 40. Condições de reação e resultados de conversão (%m/m). Planejamento Estrela para o óleo de soja com NaOH.

Experimento	Temperatura °C	% p/p catalisador	Relação Etanol/Oleo	Conversão NaOH
I	30	0,5	6	86,2
II	30	0,5	12	95,5
III	30	1,5	6	97,8
IV	30	1,5	12	99,5
V	70	0,5	6	69,2
VI	70	0,5	12	98,8
VII	70	1,5	6	98,6
VIII	70	1,5	12	99,0
IX (- α)	16,36	1	9	95,6
X (+ α)	83,64	1	9	98,5
XI (- α)	50	0,16	9	57,6
XII (+ α)	50	1,84	9	98,5
XIII (- α)	50	1	3,95	83,7
XIV (+ α)	50	1	14,05	93,8
XV (C)	50	1	9	98,8
XVI (C)	50	1	9	97,1
XVII (C)	50	1	9	98,1

6.2.1. Análise estatística para o óleo de soja com catalisador hidróxido de sódio

A realização do planejamento fatorial fracionário visava a redução do número de variáveis e, conseqüentemente, o número de experimentos. Finalmente, foi realizado um planejamento fatorial composto 2^3 com pontos centrais para otimizar as condições das variáveis que foram significativas no planejamento anterior para a reação de transesterificação do óleo e soja com etanol utilizando como catalisador hidróxido de sódio. Estas variáveis foram a relação etanol/óleo, a % p/ p catalisador e a temperatura de reação, na Tabela 41 se encontram os efeitos e interações deste planejamento.

Tabela 41. Análise dos efeitos principais e interações do planejamento fatorial composto central para o óleo de soja com catalisador NaOH . (Estrela)

	Efeito	Erro Puro	t(2)	p	-95,% Limite Confiança	+95,% Limite Confiança
Principal/Interação	97,6325	0,496278	196,7295	0,000026	95,4972	99,76785
(1)Temperatura(L)	-1,2258	0,466113	-2,6299	0,119267	-3,2313	0,77970
Temperatura(Q)	1,8567	0,513025	3,6191	0,068587	-0,3507	4,06405
(2)% p/p catalisador(L)	16,6890	0,466113	35,8046	0,000779	14,6835	18,69452
% p/p catalisador(Q)	-11,5682	0,513025	-22,5491	0,001961	-13,7756	-9,36088
(3)RE/O(L)	8,5023	0,466113	18,2408	0,002992	6,4968	10,50780
RE/O(Q)	-3,9766	0,513025	-7,7514	0,016239	-6,1840	-1,76927
1L x 2L	3,4887	0,609006	5,7286	0,029147	0,8684	6,10906
1L x 3L	4,7727	0,609006	7,8369	0,015895	2,1524	7,39303
2L x 3L	-9,1956	0,609006	-15,0994	0,004357	-11,8160	-6,57531

Os efeitos mais significativos dentro desta faixa de trabalho foram: a relação etanol/óleo (L) e a relação etanol/óleo (Q), assim como também a % p/p catalisador, tanto o termo linear como o quadrático, sendo o termo linear o de maior influência na conversão em ésteres etílicos na reação; já para a temperatura, tanto o termo linear como quadrático, foram não significativos neste planejamento fatorial composto. O nível de confiança utilizado foi de 95%. Onde Q é o termo quadrático da variável principal e L é o termo linear.

6.2.1.1 Modelo matemático do planejamento estrela óleo de soja com NaOH como catalisador

A primeira etapa antes de usar as superfícies de resposta é determinar uma relação matemática entre a variável de resposta (conversão a ésteres) e as variáveis independentes (temperatura,%p/p catalisador e relação etanol/óleo). Como foi comprovado nos planejamentos fatoriais fracionários feitos anteriormente o modelo não é linear. O modelo que se ajusta bem à resposta é um modelo quadrático representado na Equação 6.1:

$$y = 97,63254 + 8,34450 * C - 5,78412 * C^2 + 4,25114 * R_{EO} - 1,98832 * R_{EO}^2 + 1,74436 * T * C + 2,38635 * T * R_{EO} - 4,59782 * C * R_{EO}$$

Equação 6.1

Onde:

y é a conversão a ésteres

T é a Temperatura

R_{EO} é a relação etanol/óleo

C é a %p/p catalisador

Sendo que todas as variáveis são codificadas.

Os coeficientes de regressão do modelo são apresentados na Tabela 42 para um nível de confiança de 95%, sendo que todas as variáveis são codificadas.

Tabela 42. Coeficientes de regressão para o planejamento estrela óleo soja-NaOH

	Coeficiente	Erro padrão	-95,% Limite de confiança	+95,% Limite de confiança
Principal/Interação.	97,63254	0,496278	95,49722	99,76785
(1)Temperatura(L)	-0,61291	0,233056	-1,61567	0,38985
Temperatura(Q)	0,92834	0,256512	-0,17534	2,03202
(2)% catalisador(L)	8,34450	0,233056	7,34174	9,34726
% catalisador(Q)	-5,78412	0,256512	-6,88781	-4,68044
(3)RE/O(L)	4,25114	0,233056	3,24838	5,25390
RE/O(Q)	-1,98832	0,256512	-3,09200	-0,88464
1L x 2L	1,74436	0,304503	0,43419	3,05453
1L x 3L	2,38635	0,304503	1,07618	3,69652
2L x 3L	-4,59782	0,304503	-5,90799	-3,28765

6.2.1.2 ANOVA. Análise de variância do planejamento estrela óleo de soja com NaOH como catalisador. Validação do Modelo

Os valores da Tabela ANOVA para este planejamento estrela são apresentados na Tabela 43, todos analisados com um nível de confiança de 95%.

Tabela 43. Tabela ANOVA do planejamento estrela óleo soja- NaOH

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Media Quadrática
regressão (R)	1900,2164	7	271,4595
resíduo (r)	357,0800	9	39,6756
falta de ajuste (faj)	355,5964	7	128,8277
erro puro (ep)	1,4836	2	8,7666
Total (T)	2257,2963	16	
SQR/SQT	84,1811		
SQT-SQep/SQT	99,9343		
R^2	0,842		

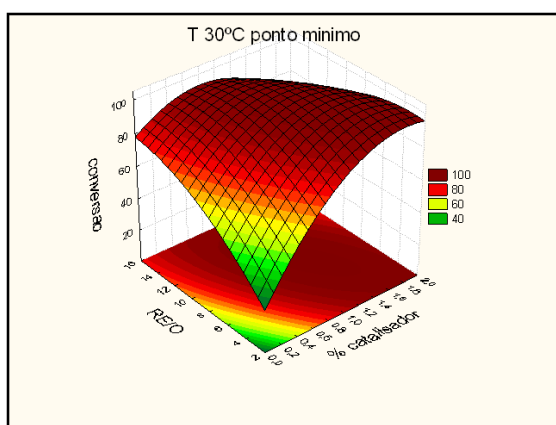
Os valores da Distribuição F com um nível de confiança de 95% com os respectivos graus de liberdade segundo a Tabela ANOVA (Tabela 43):

$F(\text{tab.})_{7,9} = 3, 29$ (CALADO, 2003)

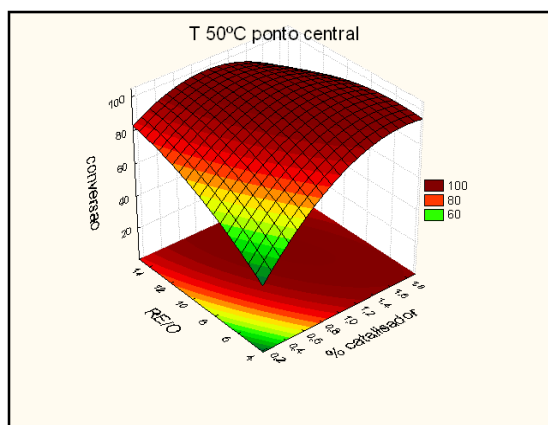
Assim, analisando-se a Tabela 43, pode-se perceber que o valor do teste F calculado para verificar a regressão foi de 6,842 sendo maior que o valor Tabelado ($F(\text{tab.})_{7,9} = 3, 29$), entendendo, assim, que a Equação 6.1 do modelo quadrático é significativa a 95% por apresentar uma boa regressão. O segundo teste F, por falta de ajuste, não passou pelo teste, e uma das possibilidades do porquê este teste não foi satisfeito é devido às amplas faixas de trabalho utilizadas no planejamento. Para comprovar que o modelo obtido (Equação 6.1) pode chegar a representar os dados experimentais da reação de transesterificação do óleo de soja com NaOH foi realizado um experimento nas condições ótimas que o modelo proporcionou, e os resultados foram quase iguais. Com o modelo foi obtida uma conversão de 99,54% e o resultado de conversão a ésteres etílicos obtido no ensaio foi de 99,34%, então podemos dizer que o modelo se ajusta aos dados experimentais e pode ser utilizado para fins preditivos.

6.2.1.3 Análise de superfície de resposta para o planejamento óleo de soja-NaOH

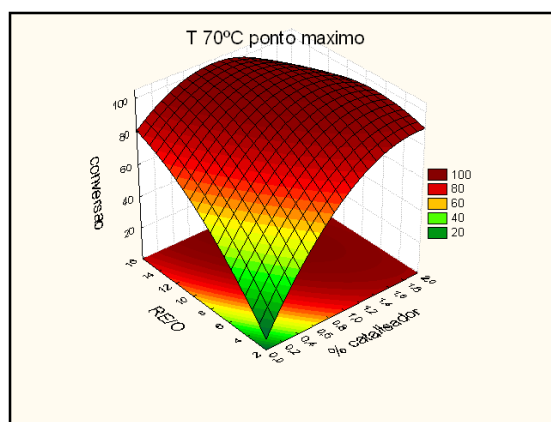
Com a análise das superfícies de resposta podemos obter os valores das condições ótimas da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol utilizando NaOH como catalisador, na próxima Figura 48 pode se observar a interação das variáveis significativas e a sua influência sobre a conversão em ésteres etílicos.



(a)



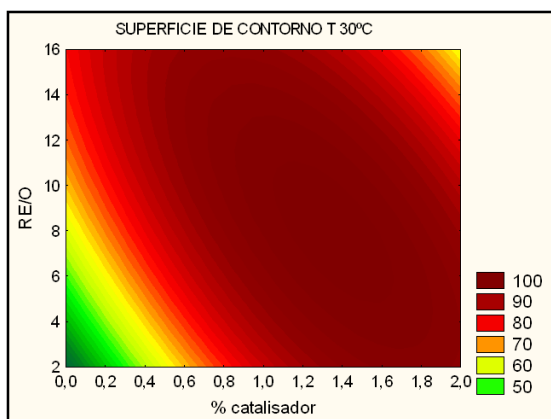
(b)



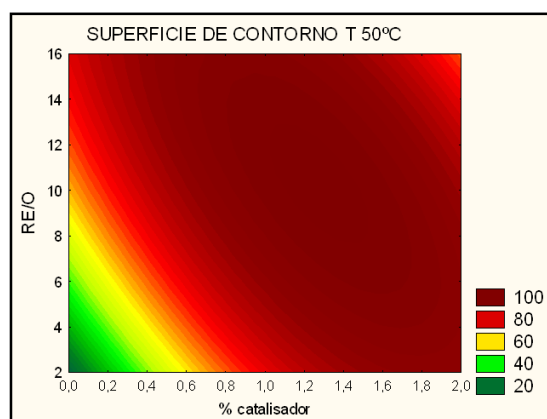
(c)

Figura 48. Superfície de resposta do planejamento estrela do óleo de soja-NaOH. Superfície de resposta ponto Mín.(a). Superfície de resposta ponto central (b). Superfície de resposta ponto Max. (c)

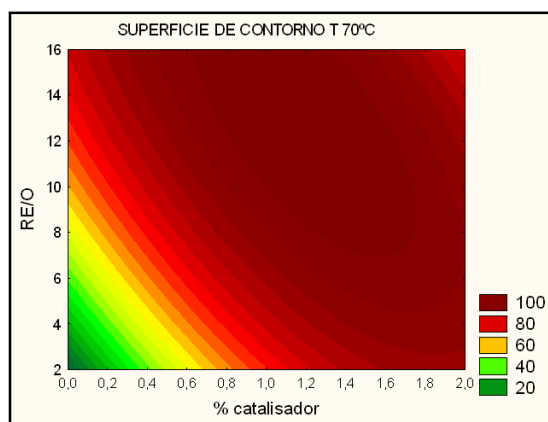
Outra ferramenta útil para o cálculo das condições ótimas da reação de transesterificação são as superfícies de contorno, ver Figuras 49 (a,b,c), as quais podem ser uma opção fácil de análise, pois se convertem em um método gráfico que em muitas ocasiões faz com que seja menos complexo encontrar as condições ótimas da reação com as quais faríamos as seguintes reações para determinar experimentalmente os parâmetros cinéticos da reação global de transesterificação do óleo de soja.



(a)



(b)



(c)

Figura 49. Curvas de nível do planejamento estrela do óleo de soja-NaOH. Superfície de contorno ponto Mín. (a). Superfície de contorno ponto central (b). Superfície de contorno ponto Max. (c).

Conforme foi visto na Tabela 42 a temperatura não apresentou nenhuma influência sobre a conversão em ésteres etílicos nesta faixa de trabalho o qual permite fazer as curvas de nível observando como é o comportamento das variáveis relação de etanol/óleo e a % p/p de catalisador. Nas Figuras 49 (a), (b) e (c) pode se observar que a mudança de uma para outra em relação à conversão em ésteres etílicos, é mínima, quase nula. As condições ótimas das variáveis significativas deste planejamento fatorial composto 2^3 com pontos centrais foram obtidas utilizando o método gráfico de análise dos gráficos das curvas de nível. As condições encontradas estão na Tabela 44:

Tabela 44. Condições para ótimas da reação do óleo de soja com NaOH

	Valores ótimos
% p/p catalisador	1,31
Relação etanol/óleo	9,36

Levando-se em conta os resultados obtidos em todos estes planejamentos feitos para o óleo de soja, a próxima etapa é o cálculo experimental dos parâmetros cinéticos da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol em presença de NaOH como catalisador.

6.3. OBTENÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

A análise de vários planejamentos para o óleo de soja, depois de testados vários catalisadores e comparado os seus resultados, foi escolhido um deles para ser otimizado e depois ser calculados experimentalmente os parâmetros cinéticos da reação de transesterificação do óleo de soja. O catalisador eleito foi o hidróxido de sódio por apresentar os melhores resultados em relação à conversão a ésteres etílicos e as condições das reações para o cálculo da cinética da reação global estão na Tabela 45. Ao longo da reação foram coletados dados em diferentes intervalos de tempo os quais foram analisados por meio de cromatografia líquida de exclusão por tamanho.

Tabela 45. Condições para determinar a cinética da reação do óleo de soja

% p/p catalisador	1,31
Relação etanol/óleo	9,36
Temperatura (°C)	30, 40,50 e 70
tempo (min.)	60
Nível de agitação (rpm)	400

Como foi proposto por NOUREDDINI (1997), a reação de transesterificação do óleo de soja se comporta como uma pseudo-segunda ordem de reação. Assim, para o cálculo experimental de alguns parâmetros cinéticos da reação global do óleo de soja com etanol catalisada por NaOH, vão ser utilizar os dados proporcionados pela análise feita aos dados coletados com a cromatografia liquida. Na Tabela 46 (a),(b),(c) e (d) encontram-se os resultados da conversão em ésteres etílicos ao longo do tempo e a diferentes temperaturas.

Tabela 46. Dados experimentais da reação do óleo de soja. [Não EE]-(mol/L), [EE]-(%p/p), [GL]-(%p/p) e conversões [%p/p] para as diferentes temperaturas (a) T=30°C, (b) T=41°C, (c) T=50°C e (d) T=70°C.

Tempo min	[NEE] mol/L	EE [%w/w]	GL [%w/w]	Conversão [%w/w]
0	1,056	0	0	0,00
0,5	0,338	0,50	0,18	67,99
1	0,184	0,79	0,04	82,56
2	0,126	0,86	0,02	88,05
3	0,098	0,87	0,04	90,70
5	0,057	0,89	0,06	94,64
7	0,055	0,90	0,05	94,79
10	0,030	0,92	0,05	97,13
12	0,028	0,95	0,03	97,35
15	0,019	0,93	0,05	98,18
30	0,015	0,93	0,05	98,62
45	0,010	0,92	0,07	99,09
60	0,009	0,93	0,06	99,12

(a)

Tempo min	[NEE] mol/L	EE [%w/w]	GL [%w/w]	Conversão [%w/w]
0	1,056	0	0	0,00
0,5	0,269	0,69	0,06	74,49
1	0,179	0,79	0,04	83,03
2	0,097	0,84	0,06	90,80
3	0,069	0,87	0,06	93,42
5	0,044	0,87	0,09	95,81
7	0,034	0,87	0,09	96,76
10	0,021	0,90	0,08	97,98
12	0,015	0,85	0,13	98,56
15	0,013	0,88	0,10	98,75
30	0,012	0,90	0,09	98,86
45	0,010	0,90	0,09	99,08
60	0,009	0,89	0,10	99,12

(b)

Tempo min	[NEE] mol/L	EE [%w/w]	GL [%w/w]	Conversão [%w/w]
0	1,054	0	0	0,00
0,5	0,174	0,77	0,06	83,49
1	0,077	0,85	0,08	92,68
2	0,061	0,81	0,14	94,22
3	0,029	0,84	0,13	97,22
5	0,025	0,86	0,12	97,67
7	0,019	0,91	0,07	98,16
10	0,019	0,90	0,08	98,24
12	0,015	0,90	0,09	98,54
15	0,012	0,92	0,07	98,89
30	0,008	0,92	0,08	99,21
45	0,007	0,79	0,20	99,31
60	0,006	0,88	0,12	99,38

(c)

Tempo min	[NEE] mol/L	EE [%w/w]	GL [%w/w]	Conversão [%w/w]
0	1,054	0	0	0,00
0,5	0,149	0,80	0,06	90,22
1	0,075	0,85	0,08	94,31
2	0,053	0,84	0,11	96,80
3	0,034	0,80	0,17	97,22
5	0,024	0,85	0,13	98,43
7	0,021	0,83	0,15	98,50
10	0,020	0,82	0,16	98,10
12	0,018	0,80	0,19	98,42
15	0,011	0,83	0,16	99,45
30	0,005	0,77	0,22	99,58
45	0,004	0,89	0,11	99,40
60	0,003	0,86	0,13	99,68

(d)

A conversão em ésteres etílicos da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol em presença de NaOH como catalisador teve uma primeira etapa regida pela cinética da reação onde a conversão em ésteres etílicos aumenta rapidamente até atingir uma segunda etapa onde o aumento da conversão é menor e a cinética é a encarregada de comandar nesta etapa a reação de transesterificação do óleo de soja. A Figura 50 mostra o desenvolvimento da reação de transesterificação ao longo do tempo.

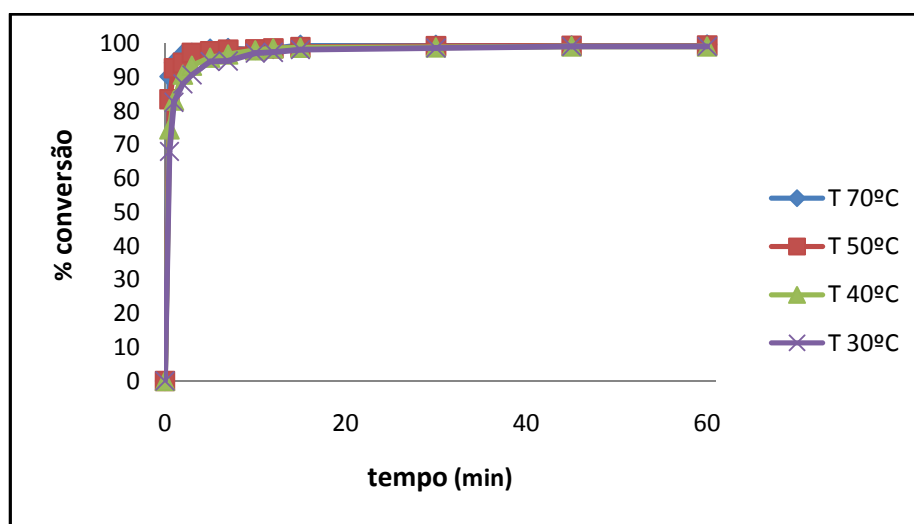
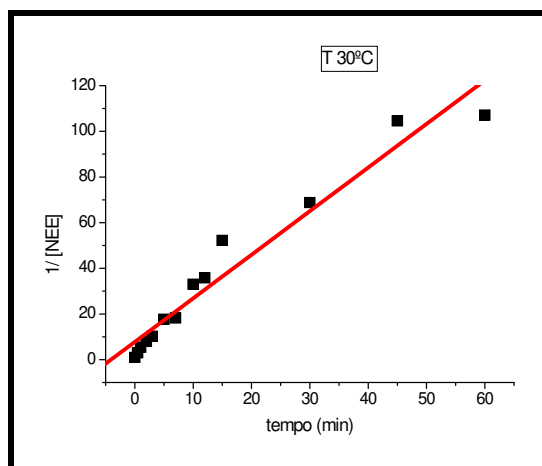
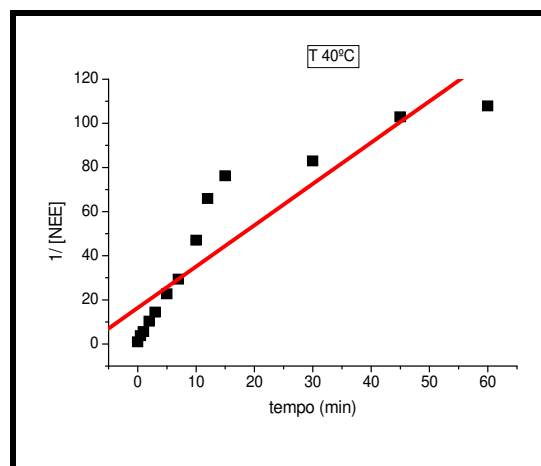


Figura 50. Conversão do óleo de soja com NaOH a diferentes temperaturas.

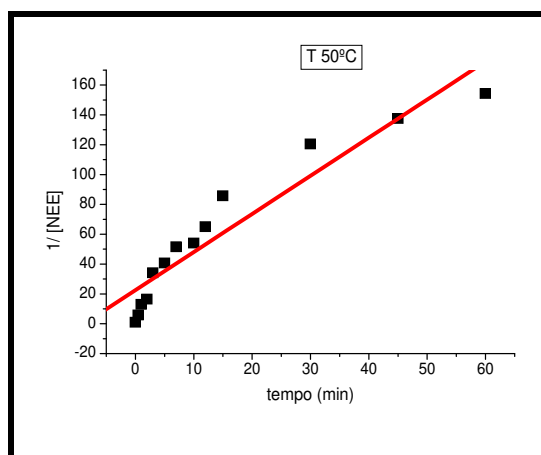
Para o cálculo experimental dos parâmetros cinéticos da reação global de transesterificação do óleo de soja com etanol empregando NaOH como catalisador, foi usada a metodologia empregada com os óleos anteriores e proposta por DARNOKO (2000), baseados nos dados coletados nas diferentes reações ao longo do tempo, uma pseudo-segunda ordem foi adotada para avaliar o comportamento da reação de transesterificação. Foram traçados os gráficos do inverso da conversão a não ésteres etílicos ($1/[NEE]$) vs. tempo, para calcular as constantes de velocidade de reação k , nas Figuras 51 (a), (b), (c) e (d) para as diferentes reações feitas às condições ótimas variando-se a temperatura somente.



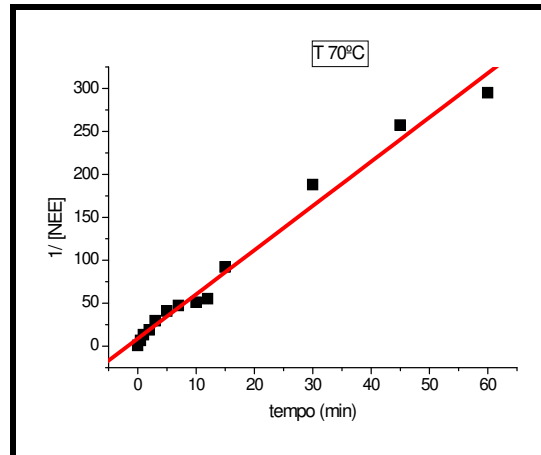
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 51. Gráfico semilog de concentração de $1/[NÃO EE]$ VS. tempo a diferentes temperaturas 30°C, 40°C, 50°C e 70°C, respectivamente para o óleo de soja.

Com ajuda dos gráficos anteriores, pode-se calcular as constantes de velocidade globais da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol em presença de NaOH como catalisador; as taxas de velocidade da reação global estão na Tabela 47:

Tabela 47. Constantes da velocidade de reação k a diferentes temperaturas. Óleo de soja.

T [°C]	K [min. %p/p] ⁻¹	R ²
30	1,91	0,98
40	1,87	0,99
50	2,56	0,96
70	5,15	0,99

Levando-se em conta todos os resultados obtidos anteriormente com os diferentes planejamentos realizados para o óleo de soja com etanol, e logo após otimização das condições da reação, passamos ao cálculo da energia de ativação da reação global da transesterificação do óleo de soja com NaOH como catalisador, e para isto usamos os dados das constantes de velocidade encontradas para a reação do óleo de soja em diferentes temperaturas. Para este fim, foi aplicado o método conhecido de DARNOKO (2000), que linearizou os dados encontrados experimentalmente e fez gráficos de $\text{Log}_{10}(k)$ VS. $1/T$, sendo que T [=] K. A energia de ativação da reação global encontrada foi $E_a=5431,75$ cal/mol, o valor concorda com os encontrados anteriormente por outros autores como o mesmo NOUREDDINI (1997).

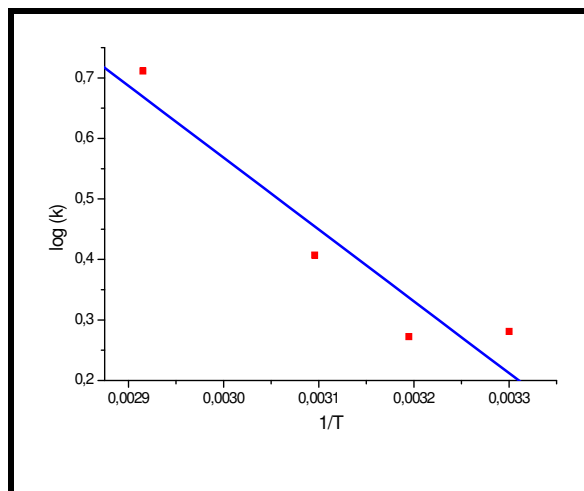


Figura 52. Determinação da Energia de ativação da reação. Óleo de soja

6.4. Conclusões

Neste capítulo, otimizou-se a reação de transesterificação do óleo de soja com etanol em presença de hidróxido de sódio como catalisador. Este catalisador foi escolhido pois apresentou os melhores resultados no primeiro planejamento comparado com os outros catalisadores testados. Partiu-se de um planejamento fatorial fracionário o qual permitiu identificar as variáveis verdadeiramente significativas sobre a conversão em ésteres etílicos. Depois foi realizado um planejamento fatorial composto 2^3 com pontos centrais, com o objetivo de otimizar as condições da reação de transesterificação do óleo de soja, com isto foram conseguidas conversões maiores que 98% para este óleo.

O cálculo experimental dos parâmetros cinéticos da reação global de transesterificação do óleo foi realizando levando em conta os resultados obtidos por meio de cromatografia líquida de exclusão de tamanho. De cada dado coletado nos diferentes ensaios, como resultado obteve-se uma energia de ativação $E=5431,75$ cal/mol.

7. ESTRATÉGIAS PARA A PURIFICAÇÃO DA GLICERINA PRODUZIDA NA REAÇÃO DE ETANÓLISE DOS ÓLEOS VEGETAIS

Este capítulo foi realizado com o objetivo de procurar opções do tratamento da glicerina produzido durante a reação de etanolise de óleos vegetais em escala de laboratório. Partindo deste fato, foram realizados testes numa coluna de carvão ativado como estratégia para a purificação da glicerina, para, em seguida, esta glicerina ser usada numa planta de produção de gás de síntese .

A adsorção é um processo pelo qual as moléculas de impurezas se aderem à superfície do carvão ativado. A aderência é governada por uma atração eletro-química. O carvão ativado é preparado a partir de diversos materiais, tais como carvão, madeira, cascas de nozes, coque e petróleo. O carvão se transforma em “ativado” quando é aquecido a altas temperaturas (800 até 1000°C) na ausência de oxigênio. O resultado é a criação de milhões de poros microscópicos na superfície do carvão. Esta enorme quantidade de área superficial proporciona grandes oportunidades para que tenha lugar o processo de adsorção.

Na figura 53(a) observa-se a montagem utilizada nestes testes, a qual é constituída por uma coluna equipada com uma jaqueta de aquecimento, um compartimento para colocar o carvão ativado, uma entrada de alimentação e uma saída da glicerina purificada. Na figura 53(b), observa-se a coluna com um recheio de carvão ativado de aproximadamente 15 cm de comprimento.



(a)

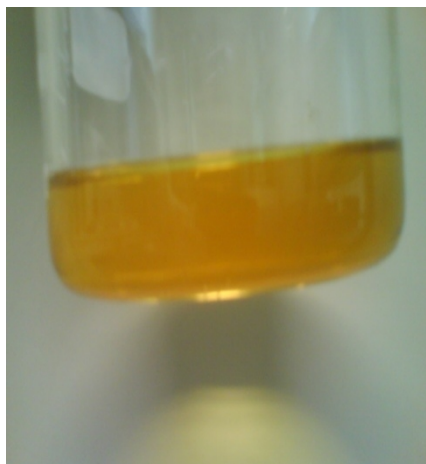


(b)

Figura 53. Montagem da coluna de carvão ativado para a purificação da glicerina.

A glicerina utilizada nestes testes foi a obtida nos diferentes ensaios realizados ao longo do desenvolvimento desta pesquisa. Inicialmente, a glicerina apresentou uma coloração alaranjada como pode-se observar na figura 54(a), foi alimentada à coluna de carvão ativado e foi realizado um processo de adsorção para diminuir a coloração e retirar traços de catalisador, traços da fase éster e outras impurezas presentes na fase glicerina.

A glicerina foi passada duas vezes pela coluna de carvão ativado e assim foi diminuída a coloração alaranjada para uma coloração amarela característica da glicerina comercial, ver figura 54(c). Após disto foi levada à planta de produção de gás de síntese a escala de laboratório, onde outra dissertação de mestrado esta sendo conduzida.



(a)



(b)



(c)

Figura 54. Etapas da purificação da glicerina. (a) Glicerina sem passar pela coluna. (b) Glicerina que passou uma vez pela coluna. (c) Glicerina que teve duas passadas pela coluna de carvão ativado.

Com isto, visa-se diminuir o custo de produção do biodiesel dando valor agregado aos produtos secundários desta reação, neste caso a glicerina, contribuindo também com uma solução para seu tratamento, assim como também uma ação em favor do desenvolvimento de tecnologias e processos ambientalmente amigáveis.

8. COMPARAÇÃO DE RESULTADOS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA OS ÓLEOS DE MAMONA, RESÍDUOS DE FRITURA E GORDURA ANIMAL COM ETANOL

Neste capítulo, serão comparados os resultados experimentais obtidos para os óleos de mamona e resíduos de fritura partindo das condições ótimas obtidas por DE LIMA (2007) e RIBEIRO (2008). Também, serão analisados os resultados de conversão obtidos para a produção de biodiesel a partir de gordura animal como matéria prima.

8.1. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE FRITURA COM ETÓXIDO DE SÓDIO

Na realização da reação de etanólise do óleo de resíduos de fritura foi utilizado óleo proveniente de um ponto de coleta situado na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. Sua origem mais provável é a doméstica. Foi medida a acidez do óleo, assim como também foi verificado a presença de material particulado neste. Na Figura 55 (a,b), pode observar o óleo residual utilizado nestes experimentos sem pré-tratamento.



(a)



(b)

Figura 55. Óleo residual utilizado para as reações de etanólise. (a) Óleo coletado no ponto da FEQ. (b) Material particulado presente no óleo residual.

As reações foram realizadas com base nas condições otimizadas pelo autor RIBEIRO (2008), quem otimizou as condições da reação de etanolise do óleo residual. Nesse estudo utilizou-se como catalisador o hidróxido de potássio e nesta pesquisa foi empregado o etóxido de sódio como catalisador. As condições utilizadas nos experimentos se encontram na Tabela 48.

Tabela 48. Condições da reação de etanolise do óleo de resíduos de fritura utilizando EtONa como catalisador.

Variável	
Tempo de reação	60 min.
% p/p EtONa	1,30 %
Nível de agitação	400 RPM
Relação etanol/óleo	8:1
Temperatura °C	30, 40,50 e 60

Com estes ensaios foram coletados um conjunto de dados experimentais utilizados para calcular alguns parâmetros cinéticos experimentais tais como a velocidade de reação e a energia global da reação de transesterificação do óleo de resíduo de fritura. Na Tabela 49 pode se observar os dados obtidos. Os valores máximos de conversão foram de 81%, atingidos nas reações a temperaturas de 30 e 40°C.

Tabela 49. Dados experimentais da reação do óleo de fritura. [Não EE]-(mol/L), [EE]-(%p/p), [GL]-(%p/p) e conversões [%p/p] para as diferentes temperaturas (a) T=30°C, (b) T=40°C, (c) T=50°C e (d) T=60°C.

tempo (min)	[NEE] mol/L	[EE] p/p	[GL] p/p	Conversão %	tempo (min)	[NEE] mol/L	[EE] p/p	[GL] p/p	Conversão %
0	1,04	0	0	0	0	1,04	0	0	0
0,5	0,80	0,83	0,91	23,63	0,5	0,66	0,98	0,87	36,73
1	0,72	0,95	0,58	31,46	1	0,61	0,97	0,76	41,42
2	0,58	0,98	0,54	44,60	2	0,53	0,96	0,53	49,52
3	0,54	0,97	0,34	48,30	3	0,46	0,97	0,42	55,86
5	0,43	1,00	0,09	58,59	5	0,38	0,99	0,22	64,05
7	0,40	0,96	0,30	61,48	7	0,33	0,98	0,27	68,05
10	0,35	0,99	0,13	66,29	10	0,28	0,98	0,23	72,99
12	0,32	0,98	0,22	69,36	12	0,27	0,97	0,28	73,91
15	0,28	0,99	0,12	73,09	15	0,26	0,98	0,14	75,57
30	0,23	0,97	0,10	78,22	30	0,21	0,99	0,08	79,59
45	0,20	0,98	0,05	80,66	45	0,20	0,98	0,07	81,14
60	0,19	0,98	0,06	81,62	60	0,19	0,98	0,04	81,49

(a)

(b)

tempo (min)	[NEE] mol/L	[EE] p/p	[GL] p/p	Conversão %	tempo (min)	[NEE] mol/L	[EE] p/p	[GL] p/p	Conversão %
0	1,04	0	0	0	0	1,04	0	0	0
0,5	0,65	0,99	0,67	37,87	1	0,56	0,98	0,75	46,28
1	0,56	0,98	0,71	46,00	2	0,50	0,95	0,81	51,78
2	0,48	0,96	0,69	54,17	3	0,45	0,97	0,68	56,92
3	0,42	0,96	0,65	60,14	5	0,39	0,96	0,46	62,63
5	0,36	0,97	0,38	65,81	7	0,38	0,98	0,22	63,72
7	0,33	0,95	0,57	68,25	10	0,35	0,91	0,61	66,83
10	0,32	0,99	0,07	69,22	12	0,35	0,99	0,12	66,37
12	0,32	1,00	0,02	69,14	15	0,35	0,98	0,21	66,63
15	0,31	0,97	0,33	70,46	30	0,33	0,92	0,27	68,05
30	0,30	0,95	0,29	71,26	45	0,33	0,96	0,26	68,46
45	0,30	0,96	0,14	71,65	60	0,32	0,96	0,08	69,16
60	0,19	0,97	0,05	72,04					

(c)

(d)

Na Figura 56, observam-se os perfis de conversão da reação de etanolise do óleo de resíduo de fritura ao longo do tempo para diferentes temperaturas. Com a ajuda dos dados experimentais obtidos por cromatografia, é possível ver que as reações nas temperaturas de 50 e 60°C apresentam um crescimento rápido nos primeiros intervalos de tempo. Como já foi mencionada, esta é uma etapa controlada pela cinética da reação, mas após um tempo o aumento na conversão diminui e atinge valores menores comparados com as reações as temperaturas de 30 e 40°C.

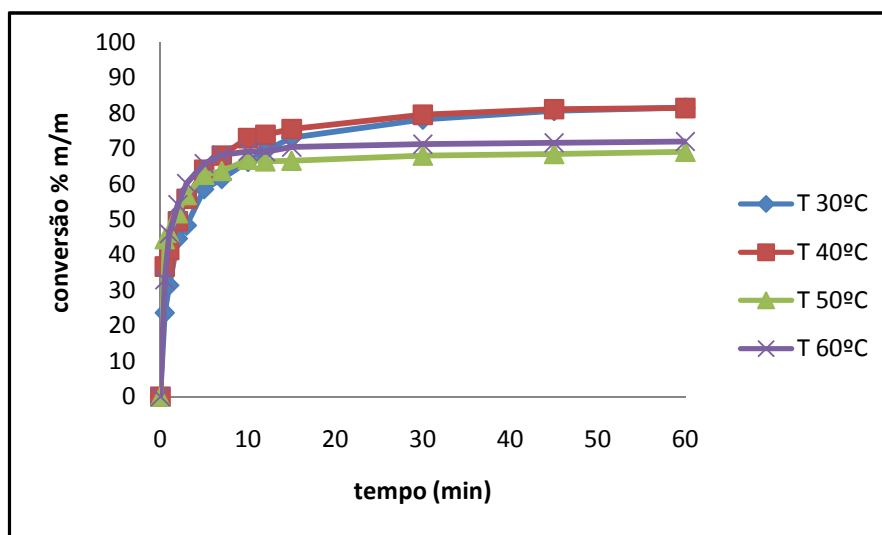


Figura 56. Conversão do óleo de resíduo de fritura com EtONa a diferentes temperaturas.

As constantes de velocidade de reação foram calculadas com ajuda dos dados experimentais obtidos e analisados com a metodologia descrita pelo DARNOKO (2000), e os valores encontrados são mostrados na Tabela 50.

Tabela 50. Constantes da velocidade de reação k a diferentes temperaturas.

Temperatura °C	k mol/l*min ⁻¹	R^2
30	24,27 E-3	0,80
40	31,34 E-3	0,78
50	65,27 E-3	0,87
70	69,46 E-3	0,93

Para o cálculo da energia de ativação da reação global da transesterificação do óleo de resíduo de fritura com EtONa como catalisador e para isto foram usados os dados das constantes de velocidade encontradas para a reação do óleo de resíduos de fritura em diferentes temperaturas. Para isto o método conhecido do DARNOKO (2000) foi aplicado. Ele linearizou os dados encontrados experimentalmente e fez gráficos de $\text{Log}_{10}(k)$ VS. $1/T$, sendo que T [=] K.

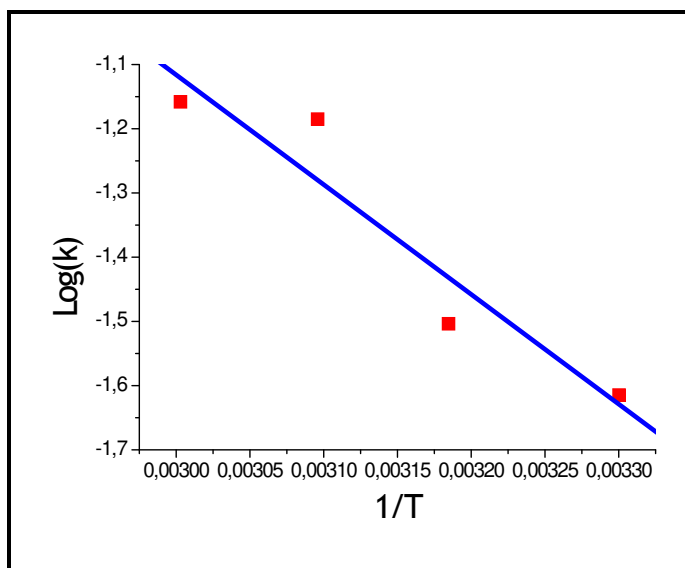


Figura 57. Determinação da Energia de ativação da reação do óleo de resíduo de fritura.

A energia global de ativação encontrada para os dados experimentais para a reação de etanolise do óleo de resíduo de fritura foi de $E_a = 7812,36 \text{ cal/mol}$. Comparando este valor com a energia de ativação encontrada por RIBEIRO (2008), encontrou-se um valor maior, pois a atividade do catalisador EtONa é menor comparada com a atividade do KOH.

Além disso, pode-se comparar os resultados de conversão obtidos por RIBEIRO (2008), onde se observam valores maiores de conversão em ésteres etílicos a diferença aos valores encontrados utilizando como catalisador EtONa nesta pesquisa, no anexo 1 se observam os resultados obtidos por RIBEIRO (2008).

8.2. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA COM HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO

Para realizar a reação de etanolise do óleo de mamona foram levadas em conta as condições otimizadas pelo autor DE LIMA (2007) onde se apresenta a otimização da reação de etanolise para o óleo de mamona utilizando como catalisador o hidróxido de sódio. Neste trabalho foi utilizado o hidróxido de potássio como catalisador e foram realizados vários ensaios a diferentes temperaturas (25, 30, 40 e 50°C), porcentagem mássica de catalisador 1.0%, relação etanol/óleo de 19:1, agitação mecânica de 400 rpm e 60 minutos de tempo de reação.

Na Figura 58 se observa o comportamento da reação de etanolise do óleo de mamona ao longo do tempo a diferentes temperaturas 25, 30, 40 e 50°C, conforme foi visto para os demais perfis de conversão para os outros óleos. Observa-se a presença das duas etapas presentes nas reações de transesterificação, a etapa controlada pela cinética e a etapa controlada pela transferência de massa, sendo característica da primeira etapa o aumento rápido na concentração de ésteres etílicos em intervalos de tempo curtos, assim como também é característico o comportamento da segunda etapa de controle.

As conversões obtidas para a reação de transesterificação do óleo de mamona com KOH apresentaram valores menores comparadas com os resultados de conversão obtidos pelo autor DA SILVA (2007), como pode ser visto no anexo B.

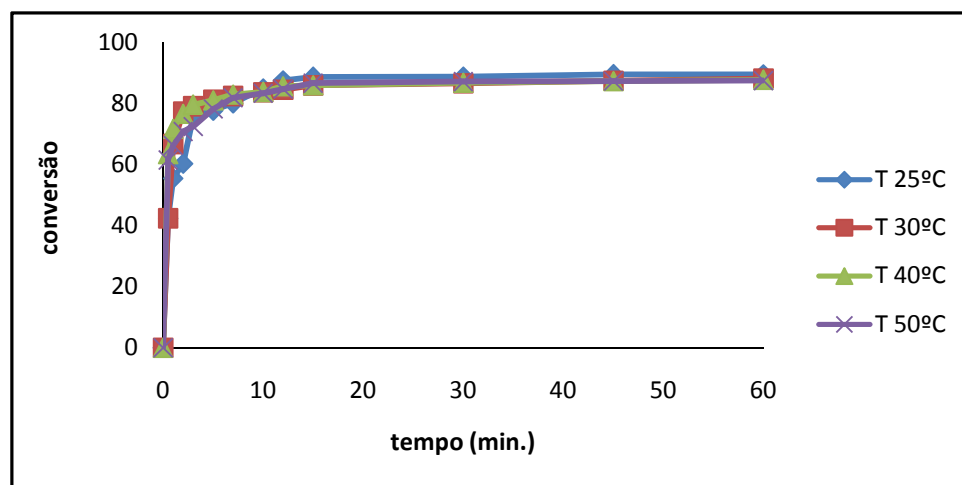


Figura 58. Conversão do óleo de mamona com KOH a diferentes temperaturas.

Conforme foi visto nos dados obtidos para os outros óleos, óleo de coco, óleo de soja e óleo de palma, a reação apresenta duas etapas. A primeira delas é uma etapa controlada pela cinética da reação onde o aumento de conversão a ésteres aconteceu rapidamente. Pode-se observar que em intervalos curtos de tempo se atingiram conversões de até mais de 80%, e uma segunda etapa que é controlada pela transferência de massa onde a conversão a ésteres ganha uma estabilidade levando a reação a uma conversão praticamente igual após 30 min. de reação.

8.3. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DA GORDURA ANIMAL

Com a gordura animal (sebo de boi) foi realizado um planejamento de experimentos que contém 11 experimentos a diferentes condições para observar o comportamento da reação de etanolise da gordura animal. Os ensaios foram realizados de acordo com a Tabela 51 e na reação de transesterificação da gordura animal foi utilizado o hidróxido de sódio como catalisador. Baseou-se em FANGRUI (1999), onde o autor encontrou que o hidróxido de sódio apresentou maior efetividade que o

metóxido de sódio como catalisador da reação de transesterificação, assim como também foi comprovado que o sebo de boi é mais solúvel em etanol o que em metanol. Na Tabela 51 são apresentadas as condições da reação de etanólise da gordura animal.

Tabela 51. Condições de reação de etanólise da gordura animal com NaOH.

Experimento	Temperatura (°C)	% catalisador	R E/O	Tempo (min.)
1	30	0,5	6	15
2	70	0,5	6	90
3	30	1,5	6	90
4	70	1,5	6	15
5	30	0,5	12	90
6	70	0,5	12	15
7	30	1,5	12	15
8	70	1,5	12	90
9	50	1	9	52
10	50	1	9	52
11	50	1	9	52

Pode se observar na Tabela 52 que os experimentos realizados à temperatura de 30°C, a conversão apresentou valores quase zero, isto é devido a que a 30°C a gordura animal não reage, pois a essa temperatura é sólida, impossibilitando o contato entre o etanol, o catalisador e a gordura. Porém, para temperaturas maiores 50 e 70°C os valores de conversão aumentam, mas ainda assim apresentam resultados de conversão baixos. A maior conversão atingida foi de 78% nos ensaios 9,10 e 11.

Tabela 52. Dados obtidos para a etanólise da gordura animal com NaOH.

Experimento	[NEE] p/p	[EE] p/p	[GL] p/p	Conversão %
1	0,99	0,00	0,47	0,92
2	0,68	0,83	0,89	32,34
3	0,99	0,00	0,47	0,92
4	0,43	0,84	0,96	57,24
5	0,99	0,00	0,47	0,92
6	0,35	0,87	0,96	65,46
7	0,99	0,00	0,47	0,92
8	0,30	0,78	0,98	70,40
9	0,21	0,88	0,98	78,58
10	0,22	0,84	0,99	78,21
11	0,21	0,86	0,98	78,65

8.4. Conclusões

Na reação de etanólise do óleo de resíduos de fritura com EtONa foi calculada experimentalmente uma energia de ativação de $E_a=7812,36$ cal/mol. Os resultados obtidos em quanto à conversão para a reação usando como catalisador EtONa apresentaram valores menores comparados com as conversões mostradas por outros autores utilizando outro tipo de catalisador.

A reação de etanólise do óleo de mamona utilizando como catalisador o hidróxido de potássio apresentou valores de conversão menores que os apresentados por outros autores. Foram atingidas conversões de até 89% à temperatura ambiente.

As reações de transesterificação utilizando gordura animal como matéria prima e hidróxido de sódio como catalisador apresentaram resultados de conversão baixos comparados com outros óleos nas condições de trabalho utilizadas neste estudo. A maior conversão atingida foi de 78% a uma temperatura de 50°C.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nos próximos trabalhos são sugeridos os seguintes temas:

- A modelagem dos dados cinéticos experimentais obtidos nesta pesquisa empregando softwares comerciais como HYSYS ou ASPEN. (em andamento)
- Realizar testes com misturas entre catalisadores básicos e observar o comportamento da reação de transesterificação e das condições de reação, partindo das condições ótimas encontradas neste trabalho.
- O uso de catalisadores heterogêneos sólidos nas reações de transesterificação para a produção de biodiesel visando minimizar os custos , pois os catalisadores seriam re-aproveitados.
- Integrar á produção de biodiesel, testes em motores com o biocombustível produzido no laboratório.
- Estudo mais aprofundado da glicerina produzida na reação de etanólise visando dar valor agregado a este subproduto, utilizando-se como matéria prima para produzir novos produtos.

ANEXOS

A. DADOS DE CONVERSÃO DO OLEO RESIDUAL.

Tabela. Tomada de RIBEIRO (2008). Conversões e concentrações de NEE, EE, GL e conversão para diferentes temperaturas. a) T=30°C ;b)T=40°C e c)T=50°C.

[NEE] p/p	[EE] p/p	[GL] p/p	Conversão (%)	[NEE] p/p	[EE] p/p	[GL] p/p	Conversão (%)
1	0	0	0	1	0	0	0
0,87	1,34	0,37	47,5	0,86	1,34	0,33	47,37
0,75	1,55	0,46	55,96	0,69	1,66	0,59	60,93
0,7	1,65	0,66	61,12	0,6	1,81	0,71	67,71
0,62	1,76	0,69	65,7	0,57	1,77	1,12	69,17
0,49	1,92	1	74,05	0,49	1,94	1,06	75,03
0,44	1,98	1,09	76,83	0,4	2,02	1,16	78,85
0,36	2,09	1,15	81,19	0,33	2,12	1,13	82,27
0,33	2,11	1,21	82,7	0,29	2,15	1,31	84,84
0,25	2,2	1,34	86,92	0,26	2,19	1,31	86,21
0,23	2,22	1,37	87,88	0,22	2,24	1,46	89,29
0,21	2,21	1,49	88,55	0,21	2,21	1,51	88,58
0,21	2,22	1,48	88,73	0,2	2,25	1,54	90,27
0,17	2,28	1,47	90,88	0,18	2,27	1,46	90,29
0,16	2,28	1,53	91,28	0,17	2,29	1,46	91,11
0,12	2,34	1,5	93,13	0,17	2,28	1,52	91,04
0,14	2,32	1,58	93,13	0,14	2,28	1,69	92,64

(a)

(b)

[NEE] p/p	[EE] p/p	[GL] p/p	Conversão %
1	0	0	0
0,86	1,31	0,47	47,19
0,71	1,59	0,78	60,06
0,57	1,81	0,95	69,43
0,52	1,89	1	72,67
0,44	2	1,07	77,35
0,37	2,06	1,23	80,88
0,36	2,1	1,15	81,63
0,3	2,16	1,29	84,85
0,28	2,15	1,41	85,53
0,26	2,17	1,47	86,63
0,2	2,24	1,49	89,32
0,24	2,2	1,41	87,41
0,2	2,25	1,48	89,82
0,23	2,19	1,47	87,63
0,19	2,25	1,5	90,02
0,21	2,22	1,49	88,78

(c)

B. DADOS DE CONVERSÃO DO ÓLEO DE MAMONA

Tabela. Tomada DE LIMA (2007). Conversões mássicas para diferentes temperaturas T=20°C T=30°C T=55°C e T=80°C.

tempo (min.)	T=20°C	T=30°C	T=55°C	T=80°C
1	58,74	75	85,11	86,3
3	71,03	86,16	87,83	89,1
5	80,56	85,35	86,83	90
7	83,4	86,26	87	89,02
10	85,85	87,82	87,13	85,64
15	87,07	87,7	87,22	85,78
20	88,36	86,84	87,93	85,73
25	87,24	87,63	86,26	86,26
30	90,59	87,22	85,86	85,69

BIBLIOGRAFIA

- ✓ AL-ZUHAIR S., WEI LING F., SONG JUN L., Proposed kinetics mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase, *Process Biochemistry*, volume 42, págs. 951-960, 2007.
- ✓ BARROS, N. B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E., *Como fazer experimentos*, Campinas, São Paulo, Editora da Unicamp, 2° edição, 2003.
- ✓ BHATTI H. N., HANIF M. A., QASIM M., ATA-UR-REHMAN, Biodiesel production from waste tallow, *Fuel*, volume 87, págs. 2961-2966, 2008.
- ✓ BOUAID A., MARTINEZ M., ARACIL J., A comparative study of the production of ethyl esters from vegetables oils as a biodiesel fuel optimization by factorial desing. *Chemical Engineering Journal*, volume 134, págs 93-99, 2007.
- ✓ CALADO V., MONTGOMERY D., *Planejamento de experimentos usando o Statistica*, Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editorias, págs. 260, 2003.
- ✓ CALVIN M., Fuel oils from higher plants, *Ann. Proc. Phytochem. Soc. Eur.* 26, 147-160, 1985 *apud* Ma Fangrui e Hanna M. A., Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology* 70 (1999), 1-15.B.
- ✓ DA SILVA C., Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol, Instituto de Química, UNICAMP, 2005.
- ✓ DARNOKO D., CHERYAN M., Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. *Journal American Oils Chemical Society*. Volume, 77, no, 12, págs, 1263-1267, 2000.

- ✓ DE LIMA N., Otimização das variáveis de processo da transesterificação (etanólise) do óleo de mamona: Produção de biodiesel, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2006
- ✓ DEMIRBAS A., Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods, Progress in Energy and Combustion Science, volume 31, págs. 466-487, 2005.
- ✓ ERTEKIN S., KARAOSMANOĞLU F., CIĞIZOĞLU B., TÜTER M., Investigation of the refining step of biodiesel production, Energy and Fuel, volume 10, págs. 890-895, 1996.
- ✓ FILLÈRES R., BENJELLOUM-MLAYAH B. E DELMAS M., Ethanolysis of rapeseed oil: quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography, Journal of American Oil Chemists' Society, volume 72, n°.4, 1995.
- ✓ FOGLER H. SCOOT, Elements of Chemical Reaction Engineering, Rate Laws and Stoichiometry, 3ª ed., Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999.
- ✓ GONZALEZ J. E OUTROS, Produção e purificação de biodiesel e glicerina a partir de óleos vegetais e cinética da reação de transesterificação. Universidad Industrial de Santander 2007.
- ✓ GRABOSKI M. S. E MCCORMICK R. L., Combustion of fat and vegetable oil derived fuel in diesel engines, Prog. Energy Combust. Sci, volume 24, 125-164, 1998.

- ✓ HARTMAN L., ESTEVES W., Tecnologia de óleos e gorduras vegetais, Secretaria de Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia , São Paulo, Serie Tecnologia Industrial, volume 13,1982.

- ✓ JITPUTTI J., KITIYANAN B., RANGSUNVIGIT P., BUNYAKIAT K., ATTANATHO L., JENVANITPANJAKUL P., Transterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, Chemical Engineering Journal, volume 116, págs. 61-66, 2006.

- ✓ KNOTHE G., Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, Fuel Processing Technology, volume 86, 1059 - 1070, 2005.

- ✓ KUSDIANA D., SAKA S., Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical metanol. Fuel, volume 80, págs. 693-698, 2001.

- ✓ MARCHETTI J., MIGUEL V., ERRAZU A., Possible methods for biodiesel production, Renewable and Sustainable Energy Reviews, volume 11, págs. 1300-1311, 2007.

- ✓ MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E COMÉRCIO (MIC), Secretaria de tecnologia Indústria, Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais, 1985, 64p.

- ✓ NOUREDDINI H., ZHU D. Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. Journal of American Oil Chemists' Society. volume 74, págs. 1457-1463, 1997.

- ✓ PARENTE E. J. S., Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado, 2003. <http://www.tecbio.com.br/Downloads/Livro%20Biodiesel.pdf> acessado em 29/09/05.

- ✓ PERRY H. R., CHILTON H. C., Manual de engenharia química, cinética de reação, projeto de reator e termodinâmica, 5ª ed., Editora: Guanabara Dois, 1986.

- ✓ POUSA G., SANTOS A., SUAREZ P., History and policy of biodiesel in Brazil, Energy policy, volume 35, págs. 5393-5398, 2007.

- ✓ RIBEIRO, DANILO. Produção de ésteres etílicos (biodiesel) a partir da Transesterificação básica de óleo residual. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, 2008. Tese de mestrado.

- ✓ SANLI H., CANAKCI M., Effects of different alcohol and catalyst usage on Biodiesel production from different vegetable oils, Energy & Fuels, volume 22, págs. 2713-2719, 2008.

- ✓ SCHOENFELDER W., Determination of monoglycerides, diglycerides, triglycerides and glycerol in fats by means of gel permeation chromatography [C-VI 5b (02)], Eur. J. Lipid Sci. Technol. Volume 105, págs. 45-48, 2003.

- ✓ SCHUCHARD U., SERCHELI R., VARGAS R., Transterification of vegetable oils: A Review, Journal Brazilian Chemist Society, volume 9, págs. 199-210, 1998.

- ✓ SONNTAG N.O.V, Reactions of fats and fatty acids. Bailey's industrial oil and fat producys, vol. 14th edition, ed. Swern, D., John Wiley & Sons, New York, 1979b, apud Ma Fangrui e Hanna M. A., Biodiesel production: a review, Bioresource Technology 70, 1-15.B, 1999.

- ✓ VAN GERPEN J., Biodiesel processing and production, Fuel Processing Technology, volume 86, págs. 1097-1107, 2005.

- ✓ VICENTE G., MARTINEZ M., ARACIL J., Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, Bioresource Technology, volume 92, págs. 297-305, 2004.
- ✓ VICENTE G., MARTINEZ M., ARACIL., ESTEBAN A., Kinetics of sunflower oil methanolysis, Industrial & Engineering Chemical Research, volume 44, págs. 5447-5454, 2005.
- ✓ WILLIAMS D. A., JONES G., Liquid Fuels, New York: The Macmillian Company, 1963, 41p.
- ✓ YUAN X., LIU J., ZENG G., SHI J., TONG J., HUANG G., Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology. Renewable Energy, volumen 33, págs. 1678-1684, 2008.
- ✓ ZAGONEL G. F., RAMOS L., P., NETO P. R. C., ROSSI L. F. S., Transesterificação de óleo comestível usado para a produção de biodiesel e uso em transportes, Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras, <http://www.biodieselecoóleo.com.br/biodiesel/estudos/biocombustivel%20alternativo.htm>, 15/9/2005.
 - <http://www.anp.gov.br> acessado em agosto de 2008.
 - http://www.cisproquim.org.co/HOJAS_SEGURIDAD/Hidroxido_de_Sodio.pdf acessado em dezembro de 2008.
 - http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=TETRAHIDROFURANO acessado em dezembro de 2008.