

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO – UFMA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS – CCET  
COORDENAÇÃO DO CURSO DE QUÍMICA LICENCIATURA E BACHARELADO

JEIZA FREITAS PINHEIRO

**OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DO RENDIMENTO DA SÍNTESE DE BIODIESEL  
DE BABAÇU**

São Luís

2018

JEIZA FREITAS PINHEIRO

**OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DO RENDIMENTO DA SÍNTESE DE BIODIESEL  
DE BABAÇU**

Monografia apresentada ao curso de Química -  
Bacharelado da Universidade Federal do Maranhão,  
como requisito final para obtenção do grau de Bacharel  
em Química.

Orientador (a): Prof. Dr. Alex Oliveira  
Barradas Filho

São Luís

2018

Pinheiro, Jeiza Freitas.

Otimização Multivariada do Rendimento da Síntese de Biodiesel de Babaçu / Jeiza Freitas Pinheiro. - 2018.

73 f.

Orientador(a): Alex Oliveira Barradas Filho.

Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

1. Biodiesel de babaçu. 2. Metodologia de superfície de resposta. 3. Otimização multivariada. 4. Planejamento experimental. I. Barradas Filho, Alex Oliveira. II. Título.

JEIZA FRETTAS PINHEIRO

OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DO RENDIMENTO DA SÍNTESE DE  
BIODIESEL DE BABAÇU


Monografia apresentada ao curso de Química -  
Bacharelado da Universidade Federal do  
Maranhão, como requisito final para obtenção do  
grau de Bacharel em Química.

Aprovada em 08 / 01 / 2018

BANCA EXAMINADORA:

  
\_\_\_\_\_

Alex Oliveira Barradas Filho (Orientador)  
Coordenação de Engenharia da Computação  
Universidade Federal do Maranhão

  
\_\_\_\_\_

Edmar Pereira Marques (Avaliador)  
Departamento de Química  
Universidade Federal do Maranhão

  
\_\_\_\_\_

Djavania Azevedo da Luz (Avaliador)  
Departamento de Tecnologia Química  
Universidade Federal do Maranhão

*Dedico essa vitória em especial, para minha mãe Teresa Freitas Pinheiro, meu pai, Cleber Santos Pinheiro, minha irmã Jessica Freitas Pinheiro que sempre acreditaram e apoiaram em toda a caminhada e meu noivo, Albervan Brandão da Silva Ferreira por todo o apoio.*

## AGRADECIMENTOS

A minha família que com muito amor e dedicação são os grandes responsáveis por mais essa conquista em minha vida. Em especial a minha mãe, **Teresa Freitas Pinheiro**, minha maior inspiração, um exemplo de mulher que sempre lutou pela felicidade das suas filhas, ao meu pai, **Cleber Santos Pinheiro**, homem honesto e trabalhador que sempre batalhou para que a educação fosse prioridade em nossas vidas. A minha irmã **Jessica Freitas Pinheiro**, pela companhia diária, conselhos e proteção. A minha madrinha, **Arlete** por confiar e acreditar no meu potencial.

Agradeço por todo o amor, dedicação e incentivo do meu noivo e amigo **Albervan Brandão**. Obrigada pelo companheirismo, por não desistir de mim e não deixar eu fraquejar nos momentos de adversidades.

Aos meus amigos pelos quais criei laços para a vida inteira: **Matheuzito (Matheus Oliveira)** e **Martonilda (Marta Diniz)**, por todos os nossos momentos na UFMA. Sou muito grata pela amizade de ambos, admiro cada um e sei o quão esforçados são e merecem todo o reconhecimento. Estarei sempre na torcida. Apesar da “distância”, o nosso grupo “JheiMarTheus” nasceu para que saudade fosse de alguma forma compensada, mas nada substituirá cada instante da minha graduação que passei ao lado de vocês, obrigada meus amigos.

A **Aninha**, um ser humano maravilhoso, que sempre esteve ao meu lado, disponibilizando seu tempo para me ajudar nos trabalhos do laboratório. Sou muito grata por todos os ensinamentos, agradeço pela confiança, por todos os conselhos que levarei para a vida.

Ao **Aleff**, por todos os ensinamentos e ajuda ao longo da Iniciação Científica, mostrando-se sempre solícito a todos.

Aos meus amigos do Laboratório de Pesquisa em Química Analítica (LPQA): **Brendinha, Dani, Raelson, Jacy, Aldilene, Raelson, Cris, Babi, Saulo, Ricardo, Suzy e Helmara**.

Ao **Carlos André** que no início da iniciação científica esteve ao meu lado, ajudando em todas as etapas.

Ao **José de Ribamar** e o **Ismael**, que sempre estiveram ao meu lado, incentivando de todas as formas.

A **Pamela** que auxiliou para o desenvolvimento da pesquisa e sempre se mostrou disponível para ajudar nas análises.

A todos da empresa **Real Brasil**, que confiaram no meu trabalho, em especial as amigas que fiz ao longo do meu estágio **Lélia** e **Vanessa**, agradeço por todos os ensinamentos.

Ao **Profº Drº Edmar Pereira Marques** e a **Profº Drº Aldaléa Lopes Brandes Marques**, pelo suporte, pela dedicação e reconhecimento do trabalho de todos os alunos do LPQA.

A **profº Leila**, por toda a dedicação e empenho em ajudar. Agradeço por confiar em mim, por todas as palavras de incentivo que possibilitaram tranquilidade para a conclusão da pesquisa. És uma pessoa admirável, que realmente está preocupada com o bem-estar de todos à sua volta. Sinto-me privilegiada por ter trabalhado ao seu lado e compartilhar vários momentos da minha vida.

Ao **Profº Alex Barradas**, por todos os valiosos ensinamentos e conselhos. Agradeço por colaborar de maneira direta nas mudanças que ocorreram na minha vida, principalmente no que diz respeito a aprender a ter confiança em mim e no meu trabalho. A **Isabelle Viegas**, por confiar desde o começo que conseguiria evoluir, mesmo com todas as minhas dificuldades. É nítido o amadurecimento ocorrido ao longo da minha vida acadêmica após a entrada no LPQA ao seu lado e do professor Alex, onde cada seminário, conselhos e críticas foram decisivos para meu crescimento como aluna, pesquisadora e profissional. A minha admiração por ambos não se restringe apenas ao lado acadêmico, sou eternamente grata por tudo que já fizeram por mim. Agradeço de coração.

Aos meus amigos ao longo da graduação: **Leandro Lima, Gierllan e D. Lis...**

Agradeço ao **LPQA** e **LAPQAP** pelo suporte dado ao longo dos dois anos de pesquisa.

À **FAPEMA**, pelo incentivo, suporte e financiamento da pesquisa.

**Obrigada!**

*Ler fornece ao espírito materiais para o conhecimento, mas só o pensar faz nosso o que lemos.*

*John Locke*



## RESUMO

O biodiesel é um biocombustível obtido por fontes de energia renováveis, como óleos e gorduras vegetais e animais. Um óleo vegetal com grande potencial para síntese de biodiesel é o óleo de babaçu, que possui uma composição predominantemente láurica e, portanto, produz biodiesel com excelentes propriedades físico-químicas. Além da composição química da matéria-prima utilizada na reação de transesterificação, alguns outros fatores são determinantes para a conversão em ésteres, o que torna imprescindível a análise de determinadas variáveis durante toda a etapa de produção para maximizar o rendimento de biodiesel e, conseqüentemente, provocar diminuição dos custos operacionais da reação. Nesse contexto, se destaca o uso de ferramentas quimiométricas como planejamento e otimização de experimentos para possibilitar encontrar melhores condições reacionais para a produção de biodiesel. Com o objetivo de maximizar o rendimento na reação de transesterificação por catálise homogênea, no presente trabalho foi realizada a otimização do processo de produção de biodiesel variando os seguintes fatores: razão álcool:óleo, tempo de reação e temperatura. Para esse estudo, inicialmente foi utilizado um planejamento fatorial completo para uma análise preliminar destas variáveis e verificação das que provocam maior influência na reação de transesterificação e, posteriormente, para etapa de otimização foi utilizado o planejamento por matriz de Doehlert. Após o tratamento estatístico dos resultados obtidos, constatou-se que os melhores rendimentos são alcançados utilizando uma razão álcool:óleo de 10,75:1 e um tempo reacional de 32 minutos à temperatura ambiente (30 °C), levando a rendimentos de até 94%. Além disso, o estudo permitiu a investigação da influência de fatores que não são analisados convencionalmente na literatura para otimizar o rendimento em massa da síntese de biodiesel, tais como a quantidade de água e o tempo de decantação entre lavagens, possibilitando estabelecer uma redução no tempo total para realização da reação de transesterificação, além da diminuição nos resíduos gerados.

Palavras-chave: Biodiesel de babaçu. Planejamento experimental. Otimização multivariada. Metodologia de superfície de resposta.

## ABSTRACT

Biodiesel is a biofuel obtained from renewable energy sources such as vegetable and animal oils and fats. A vegetable oil with great potential for synthesis of biodiesel is the babassu oil, which has a predominantly lauric composition and, therefore, produces biodiesel with excellent physicochemical properties. In addition to the chemical composition of the raw material used in the transesterification reaction, some other factors are determinant for the conversion to esters, which makes it necessary to analyze certain variables throughout the production stage to maximize biodiesel yield and therefore decrease the operational costs of the reaction. In this context, we highlight the use of chemometric tools such as experimental design and optimization to make it possible to find better reaction conditions for biodiesel production. In order to maximize the yield in the homogeneous catalysis reaction, the present work was carried out to optimize the biodiesel production process by varying the following factors: alcohol:oil molar ratio, reaction time and temperature. For this study, a complete factorial design was initially used for a preliminary analysis of these variables and to investigate those that have the greatest influence on the transesterification reaction and, in the second optimization stage, the Doehlert matrix design was used. After the statistical treatment of the obtained results, it was found that the best yields are reached using an alcohol:oil ratio of 10.75:1 and a reaction time of 32 minutes at room temperature (30 °C), leading to yields up to 94%. In addition, the study allowed the investigation of the influence of factors that are not conventionally analyzed in the literature to optimize the mass yield of biodiesel synthesis, such as the water volume and decantation time between washes, allowing to establish a reduction in total time for the transesterification reaction, in addition to the decrease in the generated residues.

Keywords: Babassu biodiesel. Experimental design. Multivariate optimization. Surface response methodology.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Biodiesel e o ciclo do CO <sub>2</sub> .....	20
<b>Figura 2-</b> Transesterificação de triglicerídeo para obtenção do biodiesel .....	21
<b>Figura 3-</b> Evolução do percentual de biodiesel ao diesel no Brasil.....	22
<b>Figura 4-</b> Reação de transesterificação catalisada por uma base homogênea: (i) formação de um alcóxido pela reação do álcool com o hidróxido; (ii) ataque nucleofílico do alcóxido no acilglicerol, gerando um mono-éster e um alcóxido do fragmento glicerol.....	28
<b>Figura 5-</b> Planejamento Doehlert com duas variáveis (—) e com adição de novos experimentos.....	34
<b>Figura 6-</b> Predominância fatores investigados na otimização da síntese de biodiesel de babaçu de acordo com a literatura .....	46
<b>Figura 7-</b> Gráfico de Pareto para o modelo cúbico do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	48
<b>Figura 8-</b> Quadrado representando os valores de rendimento de biodiesel de babaçu estimados pelo modelo cúbico em função dos fatores tempo de reação e razão A:O.....	49
<b>Figura 9-</b> Superfície de resposta do rendimento da síntese de biodiesel de babaçu obtida pelo planejamento fatorial completo 2 <sup>3</sup> pela variação dos fatores tempo e razão A:O com temperatura fixada em 30 °C.....	50
<b>Figura 10-</b> Mapa de contorno para o planejamento fatorial completo 2 <sup>3</sup> pela variação dos fatores razão A:O e tempo de reação com temperatura fixada em 30°C .....	51
<b>Figura 11-</b> Gráfico de Pareto do modelo dos efeitos lineares e quadráticas de cada fator mais interações para o rendimento em massa da síntese de biodiesel de babaçu. ....	54
<b>Figura 12-</b> Gráfico de correlação dos valores preditos pela equação do modelo e os valores observados experimentalmente.....	57
<b>Figura 13-</b> Gráfico da relação entre os valores preditos pela equação do modelo e os resíduos gerados.....	57
<b>Figura 14-</b> Superfície de resposta para o rendimento em massa da síntese de biodiesel de babaçu de acordo com os fatores razão A:O e tempo de reação .....	58
<b>Figura 15-</b> Mapa de contorno para o rendimento em massa da síntese de biodiesel de babaçu de acordo com os fatores razão A:O e tempo de reação.....	59
<b>Figura 16-</b> Gráfico de Pareto para os fatores não convencionais investigados através do planejamento fatorial completo fornecidos pelo modelo que avalia até três interações entre variáveis para o rendimento em massa da síntese de biodiesel de babaçu. ....	62

<b>Figura 17-</b> Superfície de resposta para síntese de biodiesel de babaçu com fatores não convencionais .....	63
<b>Figura 18-</b> Mapa de contorno para síntese de biodiesel de babaçu com fatores não convencionais .....	63

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Composição química do óleo de babaçu .....	19
<b>Tabela 2-</b> Especificações do biodiesel .....	23
<b>Tabela 3-</b> Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial completo $2^3$ ....	32
<b>Tabela 4-</b> Matriz de Planejamento $2^k$ , com k igual a 2 com os valores decodificados para cada fator.....	33
<b>Tabela 5-</b> Matrizes Doehlert com valores codificados para duas, três e quatro variáveis.....	35
<b>Tabela 6-</b> Volume de álcool utilizado em cada síntese.....	42
<b>Tabela 7-</b> Variação de níveis em cada fator escolhido para o planejamento fatorial completo $2^3$ .....	43
<b>Tabela 8-</b> Fatores e níveis para a matriz de Doehlert .....	43
<b>Tabela 9-</b> Expressões para determinação da qualidade do modelo gerado de acordo com a ANOVA.....	44
<b>Tabela 10-</b> Fatores e níveis não convencionais para o planejamento fatorial completo para síntese de biodiesel de babaçu .....	44
<b>Tabela 11-</b> Fatores, níveis codificados e rendimentos obtidos para o planejamento fatorial $2^3$ .....	46
<b>Tabela 12-</b> Estimativa dos efeitos dos fatores e interações investigados no planejamento fatorial $2^3$ fornecidos pelo modelo cúbico .....	47
<b>Tabela 13-</b> Rendimentos obtidos após as condições estabelecidas pelo planejamento por matriz de Doehlert .....	52
<b>Tabela 14-</b> Efeitos dos fatores investigados através do planejamento por matriz Doehlert fornecidos pelo modelo com efeitos principais lineares e quadráticos para cada fator isoladamente mais a interação quadrática existentes entre os dois fatores para o rendimento em massa do biodiesel de babaçu. ....	53
<b>Tabela 15-</b> ANOVA do modelo dos efeitos lineares e quadráticas de cada fator mais interações para o rendimento em massa da síntese de biodiesel de babaçu. ....	55
<b>Tabela 16-</b> Rendimentos obtidos para as sínteses de biodiesel de babaçu no ponto crítico de máxima resposta. ....	59
<b>Tabela 17-</b> Condições experimentais estabelecidas para o planejamento fatorial completo para os fatores não convencionais e os rendimentos obtidos .....	60
<b>Tabela 18-</b> Efeitos dos fatores não convencionais investigados através do planejamento fatorial completo fornecidos pelo modelo que avalia até três interações entre variáveis.....	61

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>1.1 Óleos vegetais</b> .....	18
<b>1.2 Biodiesel</b> .....	20
<b>1.3 Propriedades físico-químicas relacionadas ao processo de produção do biodiesel</b> .....	22
<b>1.4 Variáveis que afetam da reação de transesterificação</b> .....	27
1.4.1 <i>Catalisador</i> .....	27
1.4.2 <i>Razão molar álcool:óleo</i> .....	29
1.4.3 <i>Tempo e temperatura de reação</i> .....	29
<b>1.5 Otimização multivariada</b> .....	30
<b>1.6 Estado da arte</b> .....	36
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	39
<b>2.1 Objetivo geral</b> .....	39
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	39
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	40
<b>3.1 Caracterização para determinação do teor de ácidos graxos livres presentes no óleo de babaçu e sínteses</b> .....	40
<b>3.2 Planejamento experimental</b> .....	42
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	45
<b>4.1 Determinação do índice de acidez</b> .....	45
<b>4.2 Resultados obtidos pelo planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup></b> .....	45
4.2.1 <i>Tratamento estatístico para a avaliação dos efeitos de cada fator do planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup></i> .....	47
<b>4.3 Resultados obtidos para o planejamento experimental por matriz de Doehlert</b> ...	51
4.3.1 <i>Definição dos domínios experimentais dos fatores</i> .....	51
4.3.2 <i>Tratamento estatístico para a avaliação dos efeitos de cada fator do planejamento por matriz de Doehlert</i> .....	53

4.3.3	<i>Avaliação da superfície de resposta para o planejamento experimental por matriz de Doehlert.....</i>	58
<b>5.</b>	<b>Planejamento experimental para fatores não convencionais que afetam a síntese de biodiesel .....</b>	<b>60</b>
5.1.1	<i>Tratamento estatístico para a avaliação dos efeitos dos fatores não convencionais para síntese de biodiesel de babaçu. ....</i>	61
5.1.2	<i>Superfície de resposta para os fatores não convencionais para síntese de biodiesel de babaçu. ....</i>	62
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>65</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>66</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente a problemática envolvendo o uso de combustíveis fósseis como petróleo e gás natural, no que diz respeito aos altos índices de poluição e uso descontrolado destes recursos, despertaram mundialmente o interesse por fontes alternativas de energia, como os biocombustíveis (MAIA; DE FRANÇA; NUNES, 2013). Segundo Lima (2007), os combustíveis fósseis são extremamente poluidores o que afeta em grandes proporções o meio ambiente, desta maneira é justificável a preocupação da população mundial na busca de soluções para tais problemas. Além disso, com a crescente demanda por energia, vem se notando uma busca constante para o desenvolvimento de tecnologias e sistemas mais eficazes, além de variações nas fontes de suprimento, como as energias limpas e renováveis (MASIERO; LOPES, 2008). Os biocombustíveis são apontados então como excelentes alternativas para minimizar os estragos provenientes do uso descontrolado de combustíveis derivados do petróleo, já que estes não são renováveis, e conseqüentemente, possuem tendência ao esgotamento no futuro (VILELA 2010; PINTO et al., 2005).

As razões para utilização de biocombustíveis variaram ao longo do tempo, bem como de acordo com os objetivos de cada país, todavia, é possível citar as principais que são: diminuição da dependência externa do petróleo, minimização dos efeitos provocados pelos veículos que contribuem para poluição local e o controle da concentração de gases que favorecem o efeito estufa na atmosfera (LEITE; LEAL, 2007). O biodiesel é um exemplo da produção de energia através da biomassa por ser um combustível biodegradável, renovável e ambientalmente correto e, além disso, leva vantagem com relação aos outros biocombustíveis pois pode substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo sem a necessidade de ajustes nos motores (LÔBO; FERREIRA; DA CRUZ, 2009; BODIESEL BR, 2006; PARENTE, 2003). Quando misturado ao diesel, recebe a denominação de acordo com a sua porcentagem na mistura. Por exemplo, a mistura de 2% é denominada de B2 e assim sucessivamente até o biodiesel puro, denominado de B100 (UBRABIO, 2013). Como possui um alto ponto de fulgor, o risco de explosão do biodiesel diminui quando comparado a outros combustíveis, facilitando tanto o transporte como o armazenamento. Além disso, a sua queima contribui para a diminuição do efeito estufa, gerando índices menores de poluição ambiental (TEIXEIRA et.al, 2003).

Além de ser obtido por fontes renováveis, o biodiesel possui outras vantagens como a diminuição da emissão de gases poluentes para atmosfera e menor persistência no solo. Entretanto, o custo para sua produção é maior em relação ao óleo diesel e, como é produzido



por uma diversidade de oleaginosas, é necessária uma ampliação nos estudos em diferentes áreas da cadeia produtiva (SILVA et al., 2008).

O biodiesel é considerado como uma mistura de ésteres alquílicos de gorduras animais ou óleos vegetais (PINTO et al., 2005). Segundo Lôbo; Ferreira e Da cruz (2009), este biocombustível é produzido principalmente através da reação de transesterificação dos triglicerídeos de gorduras e óleos vegetais, por exemplo, com álcoois de cadeia curta, onde a reação obtém como produto uma mistura de ésteres (biodiesel) e um coproduto, o glicerol. Os óleos vegetais são tipos de matérias-primas usualmente utilizadas na produção do biodiesel e são constituídos por triglicerídeos, onde os ácidos graxos possuem entre 8 a 24 carbonos que apresentam graus de insaturações diferentes e são exatamente os ácidos graxos os responsáveis pelas variações na composição físico-química dos mais diversificados óleos (NETO et al., 2000).

As características diferentes de cada óleo são determinantes para a qualidade do biodiesel produzido (BARRETO et al., 2008). Além da matéria-prima, e o tipo de álcool utilizado no processo de transesterificação, faz-se necessário a presença de um catalisador, que poderá ser ácido, básico ou enzimático, porém, comumente são utilizados catalisadores homogêneos alcalinos, isto porque propiciam rendimentos mais satisfatórios com relação a mistura de ésteres produzido (LÔBO; FERREIRA; DA CRUZ, 2009). Para maiores rendimentos desta reação, é utilizado um excesso de álcool e diferentes razões molares são utilizadas dependendo do tipo de álcool. Além desses fatores, outros são importantes na reação como a temperatura, tipo e teor do catalisador, tempo de reação, agitação, etc. (LÔBO; FERREIRA; DA CRUZ, 2009 e JAGADALE et al., 2012).

O Brasil apresenta vantagens no que diz respeito à produção de energia proveniente de fontes renováveis devido à sua extensa área territorial, clima tropical que favorece a luminosidade, temperatura e disponibilidade hídrica para o desenvolvimento das mais variadas espécies de plantas que posteriormente podem ser usadas para produção de energia sem causar grandes impactos ao meio ambiente. Desta forma, é necessária a procura de métodos diversificados para otimização da produção de biodiesel, além do desenvolvimento de variadas ferramentas analíticas para o monitoramento das propriedades físico-químicas durante toda etapa de produção até o consumo, de forma ágil, robusta e com o custo acessível (LIMA et.al., 2014).

Analisar cuidadosamente determinados fatores durante a etapa de produção é imprescindível para maximizar o rendimento de biodiesel e conseqüentemente diminuir os custos operacionais da reação e evitar que afetem a qualidade do produto. As ferramentas

quimiométricas como planejamento e otimização de experimentos estão sendo amplamente utilizados por diversos autores com a finalidade de determinar as condições favoráveis de operação, visando um rendimento considerável de biodiesel na transesterificação. (CHAROENCHAITRAKOOL et al., 2011; SILVA et al., 2011; MENDONÇA et al., 2011; RUSCHEL et al., 2016).

Um planejamento é realizado preliminarmente para investigação dos níveis e fatores que provocam maior influência em determinados sistemas e, posteriormente, a metodologia de superfície de resposta é utilizada para encontrar os valores dos fatores que produzirão melhores resultados no sistema sob estudo. A superfície de resposta é fundamentada por princípios matemáticos onde equações lineares ou polinomiais descrevem de forma detalhadas a região estudada sendo possível a sua exploração e em seguida otimização (TEÓFILO et al., 2006).

Com o intuito de investigar as variáveis que influenciam de forma significativa na produção do biodiesel, tem-se como objetivo a maximização do rendimento em massa do biodiesel de babaçu por otimização multivariada dos fatores que afetam o rendimento da reação, utilizando o planejamento fatorial completo e o planejamento por matriz de Doehlert associados a um tratamento estatístico adequado dos resultados obtidos.

## 1.1 Óleos vegetais

Óleos vegetais são substâncias insolúveis em água e em temperatura ambiente apresentam-se com uma consistência de líquido para sólido, estes são formados por ésteres de triglicerídeos (TG). Estes compostos, os TG, também participam da constituição química de gorduras, todavia, é possível diferenciá-los de maneira simples, visto que, os óleos encontram-se em forma líquida e as gorduras em forma sólida. (DOSSIÊ ÓLEOS, 2014).

Em óleos e gorduras podem ser encontrados mais de 10 diferentes tipos de ácidos graxos os quais estão interligados aleatoriamente a glicerina, existe uma quantidade extensa de derivados de ácidos graxos, por este motivo, para a análise da composição química de óleos e gorduras é comumente aceito que seja expressa em função dos ácidos graxos e não de outros compostos presentes, sendo assim, a estrutura tanto de óleos vegetais quanto de gorduras são misturas complexas com uma grande quantidade de moléculas, sendo assim, as propriedades físico-químicas são o resultado da interação existente entre todos os componentes (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

A utilização de óleos e gorduras, sejam estes puros ou modificados através de reações químicas, são de interesse da humanidade há milênios para as mais diversas áreas (iluminação, sabões, tintas, etc). Mas, no século XX, ocorreu uma ascensão de materiais derivados de petróleo, motivados principalmente por razões econômicas, diminuindo o consumo de materiais graxos. Em contrapartida, é justificável a necessidade do uso da oleoquímica atualmente, principalmente para a substituição de insumos fósseis em setores como de combustíveis, tintas, combustíveis, entre outros (RAMALHO; SUAREZ, 2013). Para Meher; Sagar; Naik (2006), os óleos vegetais são considerados como importantes constituintes no desenvolvimento e aplicação do uso de combustíveis alternativos, porém, são relatados alguns problemas provenientes do uso direto em motores a diesel. Dentre eles podemos citar: problemas de lubrificação, alta viscosidade (aproximadamente 11 a 17 vezes maior que o diesel), além de uma alta volatilidade que propicia a formação de depósitos no motor ocasionados principalmente em decorrência de uma combustão incompleta que ocorre. No geral, os problemas associados ao uso de óleos vegetais estão intimamente relacionados com as grandes moléculas de triglicerídeos e as suas massas moleculares mais elevadas que modificam o motor, além claro, da escolha do óleo.

Para produção de biodiesel, por exemplo, faz-se necessário que a matéria-prima possua índices mínimos tanto de umidade quanto acidez, para que não favoreça a saponificação do material, desta forma, para evitar a formação de sabão pode-se submeter o

óleo vegetal, ou qualquer outra matéria-prima escolhida para a reação de transesterificação, um procedimento conhecido por neutralização, onde utiliza-se uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio e, posteriormente é realizada a secagem ou desumidificação do material (PARENTE, 2003). Segundo Barretos; Gonçalves (2008) a etapa preliminar de análise da matéria-prima é essencial para a definição do procedimento que deverá ser empregado para a produção desse biocombustível, onde a partir de ensaios para o conhecimento de características do óleo vegetal, pode-se determinar qual o pré-tratamento do óleo bruto, o que pode envolver ainda etapas de degomagem, neutralização, lavagem, além de medidas de acidez no início e no fim do processo.

O óleo de babaçu (*Orbignya sp.*) possui uma composição predominantemente láurica, conforme pode-se observar na Tabela 1 que especifica a contribuição percentual de ácidos graxos realizada por VIEGAS (2016) e confirma a predominância do ácido láurico.

**Tabela 1-** Composição química do óleo de babaçu

<b>Ácido graxo</b>	<b>Contribuição percentual</b>
Ácido caprílico (C8:0)	3,52%
Ácido cáprico (C10:0)	4,76%
Ácido láurico (C12:0)	51,3%
Ácido mirístico (C14:0)	19,7%
Ácido palmítico (C16:0)	8,82%
Ácido esteárico (C18:0)	1,60%
Ácido oléico (C18:1)	8,81%
Ácido linoléico (C18:2)	1,54%

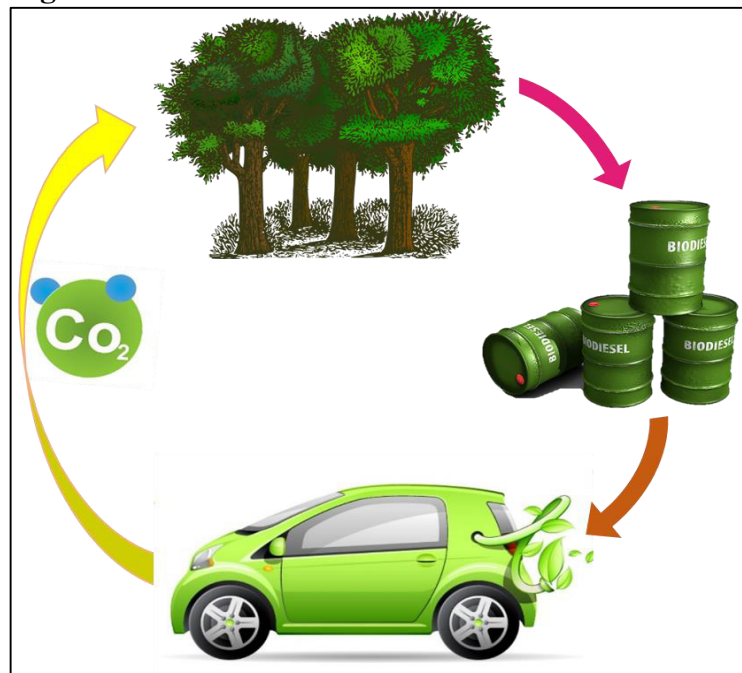
Fonte: VIEGAS, 2016

Os ésteres láuricos presentes no óleo de babaçu favorecem que o biodiesel obtido apresente excelentes propriedades físico-químicas o que está ocasionado principalmente pela cadeia curta desses compostos o que facilita a interação com o agente transesterificante e com o catalisador (LIMA et al, 2007).

## 1.2 Biodiesel

O biodiesel é um promissor substituto do diesel, é um combustível biodegradável, derivado de fontes renováveis e, por este motivo, pode colaborar para a redução das emissões de diversos poluentes e auxilia no combate ao efeito estufa, visto que, a produção de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) em veículos automotivos que utilizam combustíveis fósseis propiciam a concentração deste na atmosfera, em contrapartida, quando utiliza-se derivados da biomassa, ocorre a reabsorção do  $\text{CO}_2$  (Figura 1), tornando-o ambientalmente recomendado. Além disso, o biodiesel, diferente dos combustíveis fósseis, não possui enxofre em sua composição, o que favorece a diminuição dos impactos ao meio ambiente em motores de combustão interna (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008).

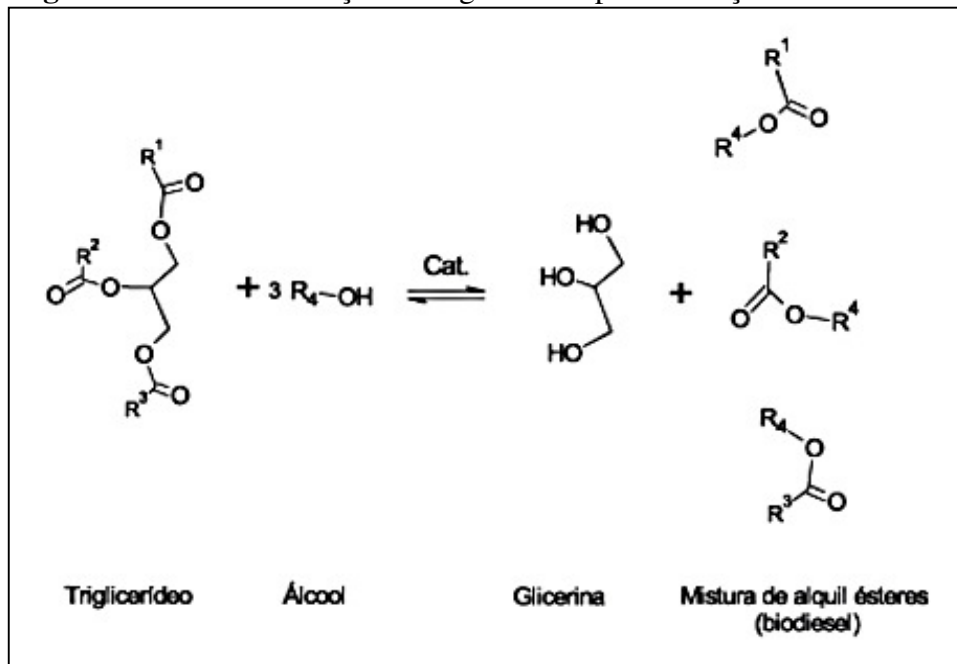
**Figura 1-** Biodiesel e o ciclo do  $\text{CO}_2$ .



Fonte: Próprio autor, 2017

Este biocombustível é uma mistura de alquil ésteres, obtido pela reação de transesterificação de triglicérides com um álcool de cadeia curta, conforme ilustrado na Figura 2, gerando como coproduto o glicerol (LÔBO; FERREIRA; DA CRUZ, 2009).

**Figura 2-** Transesterificação de triglicerídeo para obtenção do biodiesel



Fonte: LÔBO; FRERREIRA; DA CRUZ, 2009

Como a reação de transesterificação é reversível é aconselhável um excesso de álcool com a finalidade de deslocar o equilíbrio para o lado dos produtos e para melhorar tanto a velocidade quanto o rendimento da reação um catalisador geralmente é utilizado. (FANGRUI; HANNA, 1999). Para Tariq; Ali; Khalid (2012), mesmo que as reações residam no sentido da produção da mistura de ésteres e glicerol, são reversíveis.

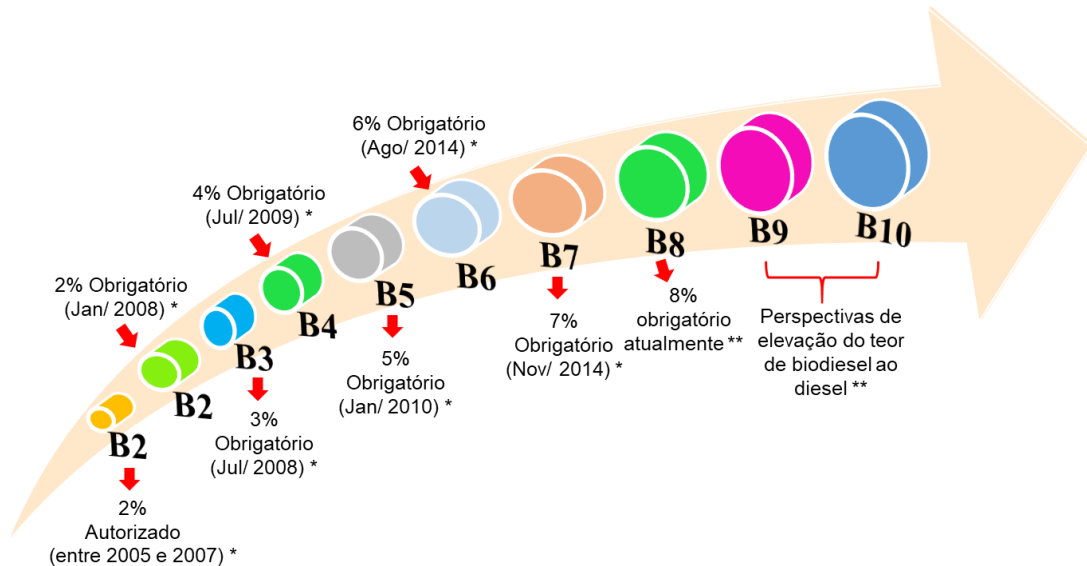
O biodiesel pode ser utilizado tanto em percentuais adicionados ao óleo diesel ou de maneira integral. Sendo utilizado em motores para geração de energia elétrica e em motores à combustão de transportes rodoviários e aquaviários (CHING; RODRIGUES, 2010).

Convencionalmente, no mercado de biocombustíveis, foi adotada a expressão “BXX”, onde, B significa biodiesel e XX a porcentagem em volume do biocombustível adicionado ao óleo diesel. Por exemplo, a sigla B2 significa 2% de biodiesel em 98% de óleo diesel, B5, 5% de biodiesel ao diesel e assim sucessivamente (CHING; RODRIGUES, 2010).

Segundo a ANP (2017), a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira ocorreu através da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. A mistura ao diesel fóssil ocorreu em 2004, inicialmente em caráter experimental, nos anos de 2005 a 2007, a comercialização com o teor de 2% passou a ser voluntária. A obrigatoriedade do uso da mistura somente entrou em vigor em janeiro de 2008, tornando obrigatório 2% de biodiesel ao diesel em todo o território nacional, onde, ao longo dos anos este percentual vem aumentando gradativamente (Figura 3). Atualmente, a composição de biodiesel ao diesel é de 8% (B8), mas, espera-se que

sejam elevados para 9% e 10% a partir de 1º de março de 2018 e 1º de março de 2019, respectivamente (BRASIL, 2017).

**Figura 3-** Evolução do percentual de biodiesel ao diesel no Brasil



Fonte: Autoria própria, 2017

\* <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>.

\*\*<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2017/03/percentual-obrigatorio-de-biodiesel-no-oleo-diesel-passa-para-8>

Segundo a ABIOVE (2016), o Brasil apresenta condições favoráveis para implementação de pelo menos o B20 no ano de 2030, o que evidenciará uma produção de 18 milhões de litros de biodiesel de acordo com a disponibilidade de matérias-primas e organização de cada setor. Mas, para este avanço, torna-se essencial a adoção de iniciativas do governo, para que ocorra a livre competitividade em todo o sistema produtivo, permitindo o suporte necessário para à oferta de matérias-primas de cadeias diversificadas.

### 1.3 Propriedades físico-químicas relacionadas ao processo de produção do biodiesel

Para comercialização do biodiesel é necessário que este atenda às especificações definidas por normas oficiais que estabelecem as características do biocombustível onde devem ser controlados e posteriormente aceitos. Para o Brasil, as especificações são controladas por meio da ANP, através da resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014 (RAMP 45/2014) (ANP, 2014). De acordo com Lôbo; Ferreira; Da cruz, (2009), as propriedades relacionadas a avaliação do processo produtivo são o aspecto do biodiesel, contaminação total, glicerina livre e total, resíduos de carbono, teor de éster, ponto de fulgor, metanol e

etanol cinzas sulfatadas e o teor de sódio e potássio. Todavia, atualmente, são consideradas as seguintes propriedades presentes da Tabela 2 (\*) para a análise dos métodos analíticos do processo produtivo do biodiesel bem como todas as especificações do biodiesel aceitas atualmente para norma brasileira.

**Tabela 2-** Especificações do biodiesel

Características	Unidade	Limite
Aspecto *	-	LII (1) (2)
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>3</sup> /	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200
Contaminação Total, máx. *	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín. *	°C	100
Teor de éster, mín. *	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx. *	% massa	0,02
Enxofre total, máx	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx. *	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1
Número de Cetano	-	-
Ponto de entupimento de filtro frio, máx.	°C	19
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5
Glicerol livre, máx. *	% massa	0,02
Glicerol total, máx. *	% massa	0,,25
Monoacilglicerol, máx. *	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx. *	% massa	0,2
Triacilglicerol, máx. *	% massa	0,2
Metanol e/ou Etanol, máx. *	% massa	0,2
Índice de Iodo	g/100g	-
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	8

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

\* Propriedades para avaliação do processo produtivo

Fonte: Adaptado de ANP, 2014



A análise do aspecto do biodiesel é um ensaio realizado de maneira preliminar, onde procura-se averiguar visualmente a presença de impurezas no biodiesel como turvação em amostras deste biocombustível (que pode ocorrer pela presença de água), materiais em suspensão, sedimentos, dentre outros. Caso, nenhuns destes contaminantes estejam presentes, pode-se classificar o biodiesel como límpido e livre de impurezas (LÔBO, FERREIRA, DA CRUZ, 2009). Para ser reprovado no aspecto, o produto só poderá ser não aceito caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total também não apresentem conformidade, desta maneira, estas duas análises também deverão ser realizadas (ANP, 2014).

O procedimento de contaminação total, determina a quantidade de resíduos insolúveis no biodiesel. Neste ensaio, o cálculo para determinação da contaminação total do biodiesel utiliza a massa dos resíduos insolúveis que são retidos por meio da filtração do biocombustível (LÔBO; FERREIRA; DA CRUZ, 2009). Este parâmetro é determinado pelas normas ABNT NBR (15995) e a EM ISO (EN 12662) que estabelece um limite máximo de 24mg/kg para o biodiesel (ANP, 2014).

O teor de glicerina livre e total no biodiesel são considerados como indicadores de qualidade para o biodiesel, onde níveis altos podem causar danos ao motor, como problemas com entupimentos, e além disso, poderá provocar a estabilidade do produto durante o armazenamento (MUNARI; CAVAGNINO; CADOPPI, 2009). O teor de glicerina livre no biodiesel é um parâmetro importante para o controle de qualidade do biodiesel, onde quantidades elevadas podem causar problemas como o entupimento de filtros de combustíveis e no processo de combustão no motor. A resolução nº 45/2014 estabelece o limite de 0,02% em massa de biodiesel com a utilização dos métodos ABNT NBR 15771 (método volumétrico) e 15908 (determinação por cromatografia gasosa).

A norma americana utiliza o método ASTM D 6584 cuja determinação de glicerina livre é realizada por cromatografia gasosa e a norma europeia faz uso dos métodos EN ISO 14105 e 14105 (ANP, 2014). A glicerina total também é examinada para avaliação da qualidade do biodiesel, e é estabelecida como a soma da glicerina livre com a glicerina combinada, onde esta última é proveniente da reação incompleta de glicerídeos (LÔBO; FERREIRA; DA CRUZ, 2009). A norma brasileira estabelece um limite 0,25%<sub>massa</sub> com os métodos ABNT NBR 15344-15908, os métodos ASTM D 6584 e EN ISO 14105 são utilizados pelas normas americana e europeia, respectivamente.

Para a determinação do teor de ésteres alquílicos dos ácidos graxos formados na etapa final do processo de transesterificação é o parâmetro principal para avaliação da conversão da matéria prima (óleo vegetal ou gordura animal, por exemplo) em biodiesel. As técnicas

normalmente utilizadas para esta determinação são a espectroscopia e a cromatografia gasosa e líquida de alta eficiência, mas, a cromatografia gasosa com detector de ionização por chama é amplamente usada por ter um alto nível de precisão, além de apresentar relativa simplicidade para execução, sendo inclusive utilizada por outras normas internacionais (RIBEIRO; CALERA; FLUMIGNAN, 2016). A norma brasileira utiliza o método NBR 15764, onde determinação do teor total de ésteres é realizado por cromatografia gasosa, com o limite de 96,5% (ANP, 2014).

A norma europeia a EN 14103 também estabelece a cromatografia gasosa com detector por ionização em chama. Anteriormente o heptadecanoato de metila (C17:0) era utilizado como padrão interno, pois não é encontrado na composição do biodiesel, ou seja, não está presente em grande parte dos óleos, associado a isto está o fato de que este atende aos requisitos de padrão interno para determinação da pureza deste biocombustível, ou seja, apresenta estrutura química semelhante aos do analito, além de tempo de retenção compatíveis entre eles e é estável. Mas, a sua escolha está relacionada principalmente por ser um éster de ácido graxo de cadeia com um número ímpar de carbonos, o que não é comumente encontrado em triglicerídeos de origem natural (MARQUES et al., 2010), entretanto, foi analisado que algumas matérias-primas, derivadas de gordura animal, apresentam o C17:0 em sua composição, desta forma, a norma foi revista e no ano de 2011, o nonadecanoato de metila (C19:0) passou a ser utilizado como padrão interno determinação do teor de éster do biodiesel (BRAUM et al, 2016).

O ponto de fulgor é a menor temperatura onde o produto gera vapores que quando ocorre a aplicação de uma chama, estes vapores inflamam. Por está intimamente relacionada à inflamabilidade, esta propriedade é utilizada como indicativo para que cuidados sejam tomados desde o transporte ao armazenamento dos produtos (MEDEIROS, 2004). A norma brasileira utiliza o método ABNT NBR 14598, onde a sua determinação é realizada pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens e estabelece um limite de 100°C de ponto de fulgor para o biodiesel, a norma americana utiliza o método ASTM D 93 onde usa a mesma determinação da norma brasileira, e a norma europeia utiliza o método EN ISO 3679 com um copo fechado de equilíbrio rápido para a determinação desta propriedade. Segundo a ANP (2014), quando os valores de ponto de fulgor apresentarem índices superiores a 130°C, análises como o teor de álcool (metanol ou etanol), podem ser dispensadas.

Para a determinação da purificação do produto obtido, pode-se verificar o teor de álcool no biodiesel, onde a concentração de álcool é determinada pelo método cromatográfico, ou seja, é utilizada a cromatografia gasosa, com detector de ionização de

chama e uma coluna capilar polar (LÔBO; FERREIRA; DA CRUZ, 2009). A norma brasileira pelo método ABNT NBR 15343 e a europeia EN ISO 14110 utilizam esta determinação, onde o limite máximo de álcool é de 0,20% massa (ANP, 2014).

Os contaminantes inorgânicos no biodiesel podem ser avaliados de acordo com o teor de cinzas sulfatadas. A técnica está baseada na queima da amostra de biodiesel na presença de ácido sulfúrico. O objetivo principal deste método, é a conversão de impurezas metálicas em seus respectivos sulfatos, o que conseqüentemente provocará redução na perda de material através da volatilização (LÔBO; FERREIRA; DA CRUZ, 2009).

A norma brasileira utiliza o método ABNT NBR 6294 a americana a ASTM D 874 e a europeia a EN ISO 3987, as três normas apresentam como limite de cinzas sulfatadas o teor de 0,02% (m/m) (ANP, 2014; ISO, 2010; ASTM, 2008).

Diferentes técnicas analíticas são desenvolvidas com o objetivo de quantificação de metais em combustíveis, onde estão relacionadas principalmente a interesse econômicos e ambientais. Todavia, para a realização destas análises vários problemas surgem motivados pela alta complexidade e natureza orgânica da matriz (KORN et al., 2007). De acordo com Lôbo; Ferreira e Da Cruz (2009), para a determinação de sódio e potássio a técnica amplamente utilizada é a espectrometria de absorção atômica. Mas, a norma brasileira utiliza diferentes métodos: ABNT NBR 1553, 15554, 15555 e 15556, com as técnicas espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado para determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio (ICP-OES), espectrometria de absorção atômica para determinação de sódio, espectrometria de absorção atômica para potássio, espectrometria de absorção atômica para determinação do teor de sódio, potássio, magnésio e cálcio, respectivamente. A norma europeia utiliza os métodos EN ISO 14108, 14109 e 14538 utilizando a espectrometria de absorção atômica para determinação de sódio, espectrometria de absorção atômica para potássio e a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado para determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio já a norma americana não utiliza este método (ANP, 2014).

A presença de contaminantes no biodiesel podem ser decorrentes de separação incompleta da mistura de ésteres e o glicerol ou ainda de reação incompleta, mas além destes, podem ser encontrados ainda mono, di e triacilglicerol, produzidos em etapas intermediárias, desta forma, faz-se necessário a etapa de purificação do biodiesel (FACCINI, 2008).

A norma brasileira utiliza os métodos ABNT NBR 15342 (para determinação de monoglicerídeos e diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia gasosa) 15344 (determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel) e 15908

(determinação da glicerina livre, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e glicerina total por cromatografia gasosa). Já a norma americana faz uso de apenas um método o ASTM D 6584 para determinação de monoglicerídeo total, diglicerídeo total, triglicerídeos totais e glicerina livre e total em ésteres metílicos de b-100 biodiesel por cromatografia gasosa e a norma europeia faz uso da norma EM ISO 4105 para determinação de glicerol livre e total, mono, di e triacilglicerídeos (ANP, 2014).

#### **1.4 Variáveis que afetam da reação de transesterificação**

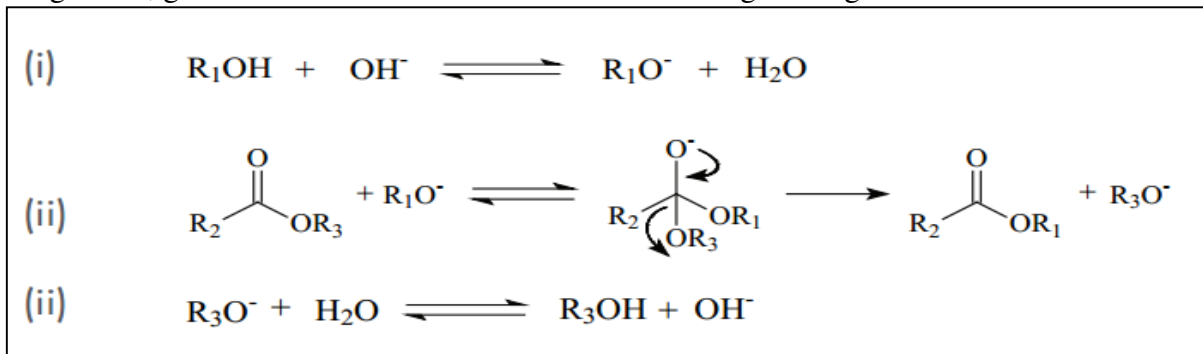
O processo de produção de biodiesel envolve diversos fatores que refletem nas condições de produção do biocombustível que, quando não estão definidas de maneiras rigorosas, influenciarão decisivamente na qualidade do produto formado (VIOMAR, 2013).

Dentre os diferentes parâmetros operacionais que influenciam a reação de transesterificação, podemos citar o tipo e a concentração de catalisador, tipo de álcool utilizado, agitação, temperatura e tempo de reação, entre outros.

##### *1.4.1 Catalisador*

A rota alcalina homogênea é a mais utilizada industrialmente para produção de biodiesel, onde o catalisador é uma base forte de Bronsted, usualmente hidróxidos ou alcóxidos de sódio ou potássio. Quando utilizado o hidróxido de sódio (NaOH) ou o hidróxido de potássio (KOH) como catalisador, na presença de álcool gera-se o alcóxido correspondente e uma molécula de água, pois previamente ocorre uma reação dessas bases com o álcool. O alcóxido formado então reage com o carbono da carbonila do acilglicerídeo, levando à formação de um intermediário tetraédrico, após rearranjo, e gerando uma molécula de mono-éster e um novo acilglicerol, conforme ilustrado na Figura 4 (SUAREZ; MENEGHETTI, 2015).

**Figura 4-** Reação de transesterificação catalisada por uma base homogênea: (i) formação de um alcóxido pela reação do álcool com o hidróxido; (ii) ataque nucleofílico do alcóxido no acilglicerol, gerando um mono-éster e um alcóxido do fragmento glicerol



Fonte: SUAREZ; MENEGHETTI, 2015

Para a síntese de biodiesel, previamente os catalisadores homogêneos são dissolvidos no álcool e, logo após, esta mistura é adicionada à matéria-prima escolhida, iniciando as etapas do mecanismo de transesterificação (OLIVEIRA, 2014). Porém, há uma séria limitação na utilização da rota alcalina no que diz respeito à matéria-prima utilizada no processo, da qual deve-se ter um controle rígido para que se obtenham valores consideravelmente mínimos de ácidos graxos livres e umidade, pois valores altos possivelmente provocarão a saponificação do material, visto que os ácidos graxos livres (presentes em óleos e gorduras, por exemplo) na presença de um catalisador básico reagem e formam sais de ácido graxo – o sabão (SUAREZ; MENEGHETTI, 2015).

A literatura relata diferentes estudos com o intuito de minimização dos efeitos provocados pela utilização de catalisadores básicos na reação de transesterificação do biodiesel (TAKASE et al., 2014; ABDULLAH et al., 2017).

Segundo Suarez e Meneghetti (2015), existem estudos com a utilização de diferentes classes de catalisadores, tais como:

- Bases de Lewis homogêneas ou heterogêneas (onde podemos citar os compostos nitrogenados solúveis)
- Ácidos de Bronsted homogêneos ou heterogêneos (por exemplo, ácidos inorgânicos e resinas sulfonadas, respectivamente)
- Ácidos de Lewis homogêneos ou heterogêneos (como complexos de íons de metais solúveis e complexos ou óxidos de íons de metais insolúveis, respectivamente)
- Enzimas (neste caso, podemos citar as lipases).

A busca por catalisadores alternativos para reação de transesterificação ocorre principalmente para a criação de um processo que evite a formação de sabão e, conseqüentemente, possibilite a utilização de matérias-primas com um grau de pureza menor

e que seja possível a diminuição dos custos de produção. Todavia, atualmente, a rota alcalina homogênea convencional é largamente utilizada em grande parte das produções de biodiesel em escala industrial, não havendo um processo alternativo industrial que seja utilizado de maneira competitiva.

#### *1.4.2 Razão molar álcool:óleo*

Uma das variáveis mais importantes para a conversão em ésteres é a proporção molar de álcool para óleo vegetal (razão A:O) (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006). Segundo Vicente; Martinez e Aracil (2004), como a reação de transesterificação é reversível, o ideal é a utilização de excesso de álcool com a finalidade de deslocamento da reação para o sentido de formação dos produtos, ou seja, para produção de biodiesel e glicerol. Com relação a estequiometria, esta requer um mol de triglicerídeo e três mols de álcool ou alcóxidos para produção de três mols de ésteres e um mol de glicerol.

Preferencialmente, para a reação de transesterificação, o álcool utilizado é o metanol, motivado geralmente pelas vantagens econômicas e de ordem técnico-operacional. A utilização do etanol para a produção do biocombustível no Brasil, por exemplo, é favorecida principalmente pelo alto índice de produção de etanol através da cana de açúcar no país, todavia, a sua utilização no procedimento de purificação do biodiesel é limitada (BARROS; MEDEIROS; PEREIRA, 2013). Para Schuchardt; Serchel; Vargas (1998), quando se está considerando o tipo de álcool utilizado na reação de transesterificação, o uso do metanol é mais vantajoso, pois ocorrerá a separação mais rápida do coproduto da reação. Em contrapartida, a mesma reação quando o etanol é utilizado requer um álcool anidro, além de um material graxo com teor mínimo de umidade para que ocorra a separação do glicerol.

#### *1.4.3 Tempo e temperatura de reação*

O tempo reacional é uma variável fundamental para eficiência na produção de biodiesel que determinará a quantidade de reagentes que serão convertidos em produtos. Mas deve-se ter cautela, pois tempos muito baixos poderão favorecer conversões inferiores e, por outro lado, tempos prolongados resultam em custos operacionais mais elevados e nem sempre influenciam decisivamente no produto final (OLIVEIRA, 2014).

A temperatura normalmente é avaliada como um dos fatores que provocam maior influência tanto nas reações de transesterificação quanto de esterificação. Em geral, a

temperatura pode variar com relação ao tipo de reação utilizada, tipo de catalisador e pressão, dentre outras variáveis (SILVA, 2011). Para Fontes (2012), a variável temperatura afeta a constante das taxas cinéticas, além da constante termodinâmica de equilíbrio da reação, onde temperaturas elevadas deverão influenciar na transferência de massa, decorrente da diminuição da viscosidade.

## 1.5 Otimização multivariada

Estudos onde o intuito está relacionado à otimização de variáveis experimentais são normalmente realizados por meio de procedimentos que envolvem a avaliação do efeito de uma variável por vez, ou seja, o processo de otimização é realizado de maneira univariada. Todavia, estas análises são realizadas frequentemente com um grande número de experimentos e negligencia a interação entre as variáveis, o que de certa forma pode favorecer a obtenção de resultados que não correspondem às condições favoráveis para o ótimo verdadeiro. Tal comedimento favoreceu o aumento da utilização de procedimentos multivariados de otimização experimental, evidenciando a sua utilidade em diferentes áreas de conhecimento (ZAMORA; MORAIS; NAGATA, 2005).

Segundo Ferreira (2015), as etapas principais de otimização por estratégias multivariadas são:

- 1- **Seleção dos fatores envolvidos no processo:** nesta etapa deve ocorrer a avaliação de todos os fatores envolvidos na otimização, mas é necessário entender que a escolha dos fatores deve ser feita através de uma lógica científica, visto que o número de experimentos está diretamente relacionado ao número de fatores.
- 2- **Definição de maneira criteriosa do domínio experimental dos fatores:** a otimização de um procedimento está diretamente relacionada com o domínio experimental dos fatores. Desta forma, preferencialmente os domínios experimentais devem ser determinados com uma lógica científica e “bom senso”.
- 3- **Avaliação preliminar dos fatores no processo:** uma avaliação preliminar dos fatores deve ser realizada com o objetivo de seleção das variáveis que influenciam um determinado processo. Esta etapa geralmente é realizada através de um planejamento fatorial completo de dois níveis, ou quando o número de fatores estudados é elevado, o ideal é a aplicação de um planejamento fatorial fracionário. Resumidamente, este estudo é realizado para que os fatores principais sejam selecionados, para que sejam investigados na etapa posterior, ou seja, para a determinação das condições ótimas para o processo.

**4- Aplicação da metodologia de superfície de resposta:** os fatores significativos estatisticamente para o processo são analisados novamente, porém nesta etapa geralmente utilizam-se planejamentos com maior eficiência que possibilitem estabelecer modelos quadráticos e, conseqüentemente, calcular valores críticos dos fatores na equação obtida.

Segundo Teófilo; Ferreira (2006), a metodologia de superfície de resposta (RSM) tem como objetivo a otimização de experimentos, ou seja, encontrar na região definida pelos fatores uma região denominada como ótima e desta forma descrever e estudar o sistema. A RSM, está dividida em duas etapas: modelagem e deslocamento. Normalmente, a modelagem é realizada através de ajustes de modelos simples de acordo com as respostas obtidas pelo planejamento experimental adotado (planejamentos fatoriais ou planejamentos fatoriais ampliados). O deslocamento é realizado sempre no sentido de maximização de um modelo (função) específicos (DE BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

**5- Validação do modelo:** para o processo de otimização, todos os modelos devem ser validados. Desta forma, os valores críticos obtidos requerem um ajuste entre os dados experimentais e o modelo que foi gerado.

Com o surgimento de uma nova área da química analítica, com a quimiometria, ocorreu o crescimento acelerado de planejamentos experimentais (experimentos planejados estatisticamente), onde a sua utilização inclui diferentes campos de pesquisas no Brasil: Química, Engenharia Química, Engenharia de Alimentos, dentre outros (DE BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2006). Segundo Ferreira et al., (2007), as vantagens das ferramentas quimiométricas são a redução no número de experimentos, menor consumo de reagentes e números reduzidos de trabalhos no laboratório.

Em um planejamento fatorial, por exemplo, é possível o estudo de todas as variáveis experimentais, além dos efeitos de interação destas na resposta desejada (LUNDSTEDT et al., 1998). Para a execução de um planejamento fatorial é necessário, antes de tudo, especificar os níveis em que cada fator será examinado, onde requer a realização de todas as combinações dos níveis de cada fator. Para a análise do efeito de qualquer fator sobre a resposta é necessário a observação de como ocorrerá a variação destas variáveis no resultado, o que implica em ensaios realizados em pelo menos dois níveis desse fator.

Com  $k$  fatores, o planejamento fatorial de dois níveis precisará realizar  $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$  ensaios diferentes, sendo chamado de “planejamento fatorial  $2^k$ ” (DE BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 1996). Os níveis dos fatores quantitativos, normalmente são definidos de acordo com o nível mais baixo (-) e o nível mais alto (+), já para os fatores qualitativos, como não existem valores máximos ou mínimos, a nomeação dos níveis vai de



acordo com critérios estabelecidos pelo próprio experimentalista. Para os sinais dos efeitos de interação de 2ª ordem e de ordem superior entre todas as variáveis envolvidas no sistema, são obtidos através do produto dos sinais de todas as variáveis envolvidas, onde é possível a construção de colunas de sinais para todas as interações existentes e assim elaborar a matriz de coeficientes de contrastes, onde é adicionada uma coluna de sinais + à esquerda (Tabela 3) referente ao cálculo da média das respostas (TEÓFILO; FERREIRA, 2005).

**Tabela 3-** Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial completo  $2^3$

Média	Variáveis			Interações*			
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_{12}$	$x_{13}$	$x_{23}$	$x_{123}$
+	-	-	-	+	+	+	-
+	+	-	-	-	-	+	+
+	-	+	-	-	+	-	+
+	+	+	-	+	-	-	-
+	-	-	+	+	-	-	+
+	+	-	+	-	+	-	-
+	-	+	+	-	-	+	-
+	+	+	+	+	+	+	+

\*  $x_{12}$ ,  $x_{13}$  e  $x_{23}$  são os efeitos de interação de 2ª ordem;  $x_{123}$  é o efeito de interação de 3ª ordem.

Fonte: TEÓFILO; FERREIRA, 2005

Além dos níveis escolhidos, se inclui ainda o nível zero, o centro, onde estará definido a média dos valores de todas as variáveis envolvidas. A utilização de experimentos centrais é incluída em planejamentos fatoriais, pois favorece a minimização dos riscos de falta de relações não lineares entre os intervalos e a determinação de intervalos de confiança através das repetições (LUNDSTEDT et al., 1998).

Para o cálculo dos efeitos e das interações dos fatores podemos utilizar como exemplo a matriz de planejamento fatorial de dois níveis onde os fatores são A e B com interações AB e respostas Y1, Y2, Y3 e Y4 (FERREIRA, 2015), presente na Tabela 4.

**Tabela 4-** Matriz de Planejamento  $2^k$ , com k igual a 2 com os valores decodificados para cada fator

Experimento	Fator A	Fator B	A x B	Resposta
1	+1	+1	+1	Y1
2	+1	-1	-1	Y2
3	-1	+1	-1	Y3
4	-1	-1	+1	Y4

Fonte: FERREIRA, 2015

Para que sejam calculados os efeitos principais dos fatores e das interações da matriz de planejamento da Tabela 4, utilizamos as equações abaixo:

$$\text{Efeito fator A} = \frac{(Y1 - Y3) + (Y2 - Y4)}{2} = \frac{(Y1 + Y2 - Y3 - Y4)}{2} \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{Efeito fator B} = \frac{(Y1 - Y2) + (Y3 - Y4)}{2} = \frac{(Y1 + Y3 - Y2 - Y4)}{2} \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{Efeito fator AB} = \frac{(Y1 - Y2) + (Y4 - Y3)}{2} = \frac{(Y1 + Y4 - Y2 - Y3)}{2} \quad \text{Equação 3}$$

Quando o efeito é positivo, isto quer dizer que a resposta aumenta de acordo com o aumento do fator do nível inferior (-1) para o nível superior (+1), em contrapartida, quando o efeito é negativo, isto nos sugere que a resposta aumentará quando ocorre a diminuição do nível superior (+1) para o nível inferior (-1) (FERREIRA, 2015).

Após a realização de planejamentos experimentais para um estudo inicial das variáveis, os fatores significativos são então selecionados e pode-se executar a otimização do experimento a partir de uma metodologia de análise de superfícies de respostas (TEÓFILO; FERREIRA, 2015). A matriz de Doehlert é um exemplo de planejamento experimental usado como ferramenta quimiométrica para otimização de métodos em várias ciências (FERREIRA et al., 2004).

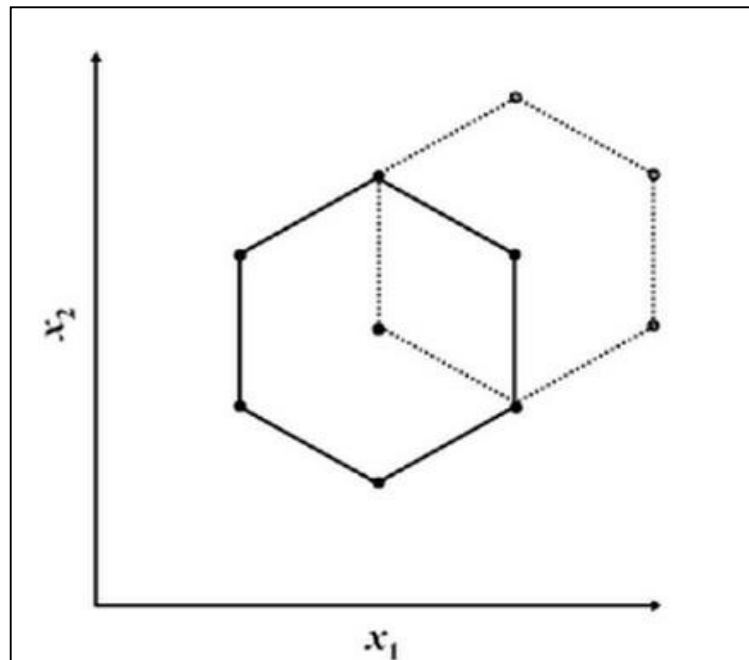
Para os planejamentos experimentais de segunda ordem, a matriz de Doehlert mostra-se uma alternativa atrativa pois, em relação a outras ferramentas como o planejamento composto central e o planejamento Box–Behnken, ocorre a estimativa dos parâmetros do

modelo quadrático; criação de modelos sequenciais, detecção de falta de ajuste do modelo e uso de blocos (FERREIRA et al., 2004).

Os pontos da matriz correspondem aos vértices de um hexágono (Figura 5) gerado de um simplex regular. O número total de pontos experimentais no planejamento por matriz de Doehlert ( $n$ ) é dado pela Equação 4, em que  $k$  é o número de fatores e  $pc$  é o número de experimentos no ponto central (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

$$n = k^2 + k + pc \quad \text{Equação 4}$$

**Figura 5-** Planejamento Doehlert com duas variáveis (—) e com adição de novos experimentos



Fonte: TEÓFILO; FERREIRA, 2006

Para Ferreira (2004), na Matriz de Doehlert ocorre a liberdade na escolha dos fatores, isto porque o número de níveis não é semelhante para todas as variáveis, ou seja, a escolha dos fatores ocorre segundo critérios diferentes. Portanto, com a finalidade de obtenção de mais informação do sistema, é aconselhável escolher a variável que provoque mais efeito como o fator de cinco níveis, já que ocorre a variação dos níveis.

Há uma relação direta entre valores reais e codificados ( $C_i$ ) da matriz experimental e cada planejamento é definido de acordo com essa interação. A relação entre esses valores é dada de acordo com a Equação 5:

$$C_i = \left\{ \frac{X_i - X_i^o}{\Delta X_i} \right\} \alpha \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

- $C_i$  = valor codificado para o nível do fator  $I$ ;
- $X_i$  = valor real em uma experiência;
- $X_i^o$  = valor real para o centro do domínio experimental;
- $\Delta X$ : = etapa de variação do real valor;
- $\alpha$  = limite do valor codificado para cada fator.

As matrizes de Doehlert são pré-estabelecidas. Na Tabela 5 a seguir estão dispostas as matrizes para duas, três e quatro variáveis com seus respectivos valores codificados (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

**Tabela 5-** Matrizes Doehlert com valores codificados para duas, três e quatro variáveis

	2 variáveis		3 Variáveis			4 Variáveis			
	X1a	X2a	X1b	X2b	X3b	X1c	X2c	X3c	X4c
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	1	0	1	0	0	1	0	0	0
3	0,5	0,866	0,5	0,866	0	0,5	0,866	0	0
4	-1	0	0,5	0,289	0,817	0,5	0,289	0,817	0
5	-0,5	-0,866	-1	0	0	0,5	0,289	0,204	0,791
6	0,5	-0,866	-0,5	-0,866	0	-1	0	0	0
7	-0,5	0,866	-0,5	-0,289	-0,817	-0,5	-0,866	0	0
8			0,5	-0,866	0	-0,5	-0,289	-0,817	0
9			0,5	-0,289	-0,817	-0,5	-0,289	-0,204	-0,791
10			-0,5	0,866	0	0,5	-0,866	0	0
11			0	0,577	-0,817	0,5	-0,289	-0,817	0
12			-0,5	0,289	0,817	0,5	-0,289	-0,204	-0,791
13			0	-0,577	0,817	-0,5	0,866	0	0
14						0	0,577	-0,817	0
15						0	0,577	-0,204	-0,791
16						-0,5	0,289	0,817	0
17						0	-0,577	0,817	0
18						0	0	0,613	-0,791
19						-0,5	0,289	0,294	0,791
20						0	-0,577	0,294	0,791
21						0	0	-0,613	0,791

Fonte: TEÓFILO; FERREIRA, 2006

## 1.6 Estado da arte

Na literatura, muitos trabalhos utilizam as ferramentas quimiométricas para planejamento e otimização de experimentos, e nesta seção é feita uma revisão bibliográfica de alguns trabalhos publicados com aplicação planejamento experimental como estratégia de otimização para produção do biodiesel.

Valle et al. (2009) investigaram a produção do biodiesel utilizando a rota etílica com o objetivo de produzir um combustível renovável, visto que o metanol é considerado mais tóxico, e, portanto, pode causar danos ao meio ambiente. Os autores utilizaram ferramentas quimiométricas com a fusão de um planejamento fatorial fracionário e um planejamento experimental de Doehlert para a etapa de otimização. As condições ótimas para os resultados relacionados com o teor de éster alcançaram cerca de 97%. A utilização do planejamento fracionário no trabalho possibilitou a diminuição do número de variáveis em comparação com um planejamento fatorial completo e, além disso, o planejamento de Doehlert mostrou-se eficiente com relação a resposta analisada.

Mendonça et al. (2010) utilizaram técnicas de planejamento e otimização para a produção do biodiesel do sebo bovino, onde os fatores analisados foram temperatura, tempo de reação, concentração de catalisador, razão A:O, e as respostas em estudo foram a pureza e o rendimento do biodiesel. Inicialmente foi realizado um planejamento fatorial completo avaliando os fatores mais importantes para o estudo da pureza do biodiesel. Em seguida, um planejamento Doehlert foi usado com a construção de modelos quadráticos para determinação mais precisa da pureza e do rendimento. A obtenção do rendimento foi cerca de 88,4% e pureza 99,4%.

Ruschel et al. (2016) estudaram o processo de transesterificação do biodiesel em duas etapas (catálise ácida seguida de catálise básica) utilizando a matriz de Doehlert para otimização dos resultados experimentais. O óleo utilizado para as sínteses foi o de soja, os fatores analisados na primeira etapa foram a massa do catalisador e o volume do álcool. As condições ótimas para a conversão ocorreram com a utilização de 0,40g de catalisador e 60mL de metanol, que proporcionaram valores consideráveis de conversão.

Para a produção de biodiesel de babaçu, outros tipos de planejamentos foram utilizados, o que pode ser verificado abaixo:

Kale; Ragit (2017), utilizaram a rota alcalina homogênea com o KOH como catalisador, o tipo de álcool utilizado foi o metanol para a transesterificação do óleo de babaçu. O planejamento escolhido para otimização foi o método de Taguchi, onde os fatores

investigados foram a razão A:O, temperatura, tempo de reação e teor de catalisador. As melhores condições obtidas com rendimentos de até 99,42% foram temperatura a 50°C, 1% em peso de catalisador, razão A:O de 6:1 em um tempo de reação de 1 hora.

Nascimento et al. (2009), otimizaram a síntese de biodiesel de babaçu através do aquecimento por micro-ondas visando a diminuição no tempo reacional, além de rendimentos satisfatórios. O planejamento escolhido foi o composto central com três fatores: tempo de irradiação, concentração de KOH e razão metanol:óleo e, em todos os procedimentos realizados, fixaram a massa do óleo de babaçu em 50g, a potência em 255W (P9) e a temperatura em  $60,0 \pm 10^\circ\text{C}$ . A adaptação do forno de micro-ondas ao processo, possibilitou, de acordo com os autores, a diminuição do tempo reacional em até 10 vezes quando comparado aos métodos convencionais. Os melhores resultados foram obtidos com a razão metanol:óleo de 8,59, 2,19% de KOH e tempo de reação de 70s.

Da Rós et al. (2014), realizaram a síntese de biodiesel de óleo de babaçu por catálise enzimática através de radiação de micro-ondas. Como catalisador do processo utilizaram a lipase *Burkholderia cepacia* imobilizada em  $\text{SiO}_2$  -PVA e o tipo de álcool escolhido foi o etanol. O objetivo principal dos autores é a comparação entre os resultados de aquecimento com o micro-ondas e o método convencional. Para etapa de otimização os autores escolheram o planejamento composto central rotacional, onde as variáveis investigaram foram a razão A:O e o tempo de reação. Os melhores resultados foram alcançados pela formação de biodiesel diretamente influenciado pela interação entre a temperatura e a razão A:O, onde, conseguiram a maximização do rendimento em aproximadamente 100% nas seguintes condições: razão A:O 12:1 a 50°C.

Paiva et al. (2013), estudaram a produção de biodiesel de babaçu assistida por ultrassom. A catálise alcalina foi comparada com a utilização do KOH e NaOH e o etanol foi escolhido como tipo de álcool, principalmente por sua baixa toxicidade quando comparado ao metanol. O planejamento trabalho foi a metodologia de Taguchi, e os fatores escolhidos foram: turbulência, temperatura, razão etanol:óleo, razão catalisador:óleo, tempo de reação e tipo de catalisador. Este trabalho demonstrou a eficiência do KOH como catalisador ideal para síntese de biodiesel, com conversão mais eficiente e processos de purificação mais simplificados. Além disso, a razão etanol:óleo influenciou de maneira direta no processo. As melhores condições experimentais foram obtidas com 30°C com a quantidade em peso de catalisador de 1%.

O uso de técnicas de planejamento experimental e otimização são frequentes na literatura. Apesar das vantagens em relação a outros planejamentos de segunda ordem, a

matriz de Doehlert ainda é pouco usada em relação aos planejamentos composto central e Box-Behnken (FERREIRA et al, 2004).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar as condições experimentais da síntese do biodiesel de babaçu em busca da maximização do rendimento em massa da reação, aplicando técnicas de planejamento experimental como estratégia de otimização multivariada.

### **2.2 Objetivos específicos**

- ❖ Caracterizar, quanto ao índice de acidez, o óleo de babaçu utilizado nas reações de síntese de biodiesel;
- ❖ Com base em uma revisão da literatura, definir qual o melhor método de síntese de biodiesel de acordo com a acidez do óleo e quais os fatores podem afetar o rendimento da síntese;
- ❖ Delinear as sínteses de biodiesel de babaçu por planejamento fatorial completo e por matriz de Doehlert e sintetizar de acordo com os pontos e a sequência dos planejamentos;
- ❖ Realizar o tratamento estatístico dos resultados obtidos para definir as melhores condições experimentais para maximizar o rendimento em massa da síntese.



### 3. METODOLOGIA

Inicialmente foi feito um levantamento bibliográfico sobre o tema para obtenção dos fatores que influenciam na determinação do rendimento da síntese do biodiesel por transesterificação para o desenvolvimento de uma metodologia que possibilitasse o presente estudo correlacionado com diferentes variáveis.

#### 3.1 Caracterização para determinação do teor de ácidos graxos livres presentes no óleo de babaçu e sínteses

Inicialmente, em decorrência da análise minuciosa de todas as etapas reacionais para produção de biodiesel, o índice de acidez do óleo de babaçu (óleo refinado da marca Leve) utilizado na reação de síntese do biodiesel foi determinado, visando definir a rota de síntese que deveria ser utilizada.

O índice de acidez foi determinado de acordo com a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), onde, inicialmente foi preparada uma solução de éter/álcool na proporção 2:1 (v/v), com 60 mL de éter etílico (Isofar) e 30 mL de álcool etílico (Isofar). Para as análises, o procedimento foi feito em triplicata, onde pesou-se uma massa de aproximadamente 2,0 g de óleo babaçu e em cada amostra foram adicionados 25 mL da solução preparada de éter/álcool, para a solubilização da amostra. Em seguida, foram adicionadas duas gotas do indicador fenolftaleína. Posteriormente as amostras foram tituladas com o hidróxido de sódio 0,1 M com fator de correção 0,9505, até o aparecimento da coloração rósea.

O cálculo para determinação do teor de ácidos graxos livres presentes no óleo de babaçu foi realizado conforme a equação abaixo:

$$\text{IA (\% m/m)} = \frac{\text{V}_{\text{base}} \times \text{C} \times \text{f} \times 56,1}{\text{m}} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

- ❖  $\text{V}_{\text{base}}$  = volume médio da base gasto nas titulações (mL);
- ❖  $\text{C}$  = concentração da solução padronizada de hidróxido de sódio ( $\text{mol.L}^{-1}$ );
- ❖  $\text{f}$  = fator de correção da solução padronizada de hidróxido de sódio;
- ❖  $\text{m}$  = massa média das amostras (g).

Após a avaliação do índice de acidez do óleo de babaçu, as sínteses para produção de biodiesel foram realizadas mediante adaptação da metodologia de Ghisi (2011), pois os planejamentos estudados estabeleceram as condições para realização de todos os procedimentos para determinação das variáveis que afetam o rendimento do produto final. Desta maneira, o planejamento fatorial completo foi utilizado para uma exploração inicial dos fatores e, em seguida, utilizou-se o planejamento por matriz de Doehlert para etapa final de otimização, esta escolha está relacionada principalmente à maior eficiência do planejamento por matriz de Doehlert em relação aos demais, o que permite explorar um número maior de níveis com uma quantidade reduzida de experimentos.

Com o total de 34 sínteses (11 do planejamento fatorial completo, 13 do planejamento por matriz de Doehlert, 3 para confirmação do ponto crítico obtido pelo planejamento por matriz de Doehlert e 7 para o planejamento fatorial completo de fatores não convencionais), estabelecidas de acordo com o número de experimento para cada planejamento, foi utilizada uma massa de aproximadamente 50 g de óleo de babaçu para cada procedimento. Como a rota alcalina homogênea foi selecionada para este trabalho, foram utilizadas em todas as sínteses um único tipo de catalisador, o hidróxido de potássio (Synth) com massa fixada em 0,75g. De acordo com a literatura, melhores rendimentos são obtidos quando se utiliza o KOH na reação de transesterificação, além disso, o uso deste catalisador é frequente nas usinas devido à sua mais rápida dissolução em relação ao NaOH (THANE, 2008; ATADASHI, 2013).

E o álcool utilizado em todas as condições estudadas foi o metanol (Sigma). Esta escolha está baseada na recomendação de diferentes autores para o uso de álcoois de cadeia curta para a realização da reação de transesterificação, onde, segundo Dantas (2010), na presença de catalisadores alcalinos a velocidade da reação de transesterificação diminui na seguinte ordem:  $\text{CH}_3\text{OH} > \text{álcool primário} > \text{álcool secundário} > \text{álcool terciário}$ , e, além disso, quando um álcool de cadeia longa é usado para produção de biodiesel, este favorece a solubilidade entre a mistura de ésteres formados (biodiesel) e o subproduto (glicerina), causando dificuldade na etapa de separação das fases e diminuindo o rendimento do produto.

Para este estudo, os volumes de álcool metílico utilizado em cada razão A:O para a transesterificação de 50 g de óleo pode ser observado na Tabela 6. Estes volumes foram estabelecidos de acordo com os níveis variados para o fator razão A:O de toda otimização.

**Tabela 6-** Volume de álcool utilizado em cada síntese

Volume (mL)	
Proporções	Metanol
9:1	28,74
10,5:1	33,54
12:1	38,32
13,5:1	43,12
15:1	47,91
18:1	57,49

Fonte: Autoria própria, 2017

Com as condições experimentais pré-fixadas, as sínteses de biodiesel de babaçu foram realizadas obedecendo as condições estabelecidas no planejamento fatorial completo e na matriz de Doehlert iniciando-se com a secagem do óleo de babaçu em estufa a 80 °C. Posteriormente foi obtida a reação do hidróxido de potássio com o metanol sob agitação constante até a homogeneização completa em uma cuba de ultrassom. Os alcóxidos obtidos foram adicionados ao óleo de babaçu, misturando-se de acordo com o tempo reacional estabelecido para cada síntese sob agitação constante em agitador mecânico, e posteriormente foi colocado em um funil de separação por 24 horas. Ao término desse período, foram feitas lavagens com ácido clorídrico 0,5 % v/v (Merck) e em seguida com água deionizada até a obtenção de pH 7,0 da água de lavagem.

O rendimento de cada síntese foi determinado pela Equação 7, em que  $m_{biodiesel}$  corresponde à massa obtida de biodiesel e  $m_{óleo}$  é a massa de óleo vegetal utilizada.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_{biodiesel}}{m_{óleo}} \times 100\% \quad \text{Equação 7}$$

Com os valores obtidos para o rendimento de biodiesel, posteriormente um tratamento estatístico foi feito utilizando o *software* Statistica 12 para a definição das melhores condições reacionais para produção de biodiesel.

### 3.2 Planejamento experimental

O planejamento fatorial completo  $2^3$  foi estudado como etapa inicial para verificação da influência dos fatores determinados com o rendimento em massa. Os fatores escolhidos bem como as suas variações (níveis) podem ser visualizados na Tabela 7.

**Tabela 7-** Variação de níveis em cada fator escolhido para o planejamento fatorial completo  $2^3$ 

Fator	Níveis		
	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (+1)
<b>Razão A:O</b>	12:1	15:1	18:1
<b>Tempo de reação (min.)</b>	30	90	150
<b>Temperatura (°C)</b>	30	45	60

Fonte: Autoria própria, 2017

Após a escolha dos fatores e as variações dos níveis para cada variável, o planejamento fatorial foi gerado pelo *software* Statistica 12, onde os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar que fatores aleatórios influenciem nos resultados.

A matriz Doehlert foi utilizada para determinação da região definida como ótima para maximização do rendimento em massa da síntese de biodiesel de babaçu. Os fatores e níveis variados (Tabela 8) para este planejamento foram estabelecidos de acordo com os fatores que provocaram influência significativa no planejamento anterior.

**Tabela 8-** Fatores e níveis para a matriz de Doehlert

Níveis codificados do fator 1 (Razão A:O)				
-1	-0,5	0	0,5	1
9	10,5	12	13,5	15
Níveis codificados do fator 2 (Tempo de reação – min.)				
-	-0,866	0	0,866	-
-	15	30	45,00	-

Fonte: Autoria própria, 2017

Com os valores obtidos com o planejamento por matriz de Doehlert o tratamento estatístico foi realizado no Statistica 12. A qualidade do modelo foi determinada pelo método Análise da Variância (ANOVA), onde os cálculos realizados são feitos de acordo com as expressões da Tabela 9.

**Tabela 9-** Expressões para determinação da qualidade do modelo gerado de acordo com a ANOVA

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	$SQ_{Reg} = \sum_i^M \sum_j^{n_i} (\bar{y} - \bar{\bar{y}})^2$	$P - 1$	$MQ_{Reg} = \frac{SQ_{Reg}}{P - 1}$
Resíduos	$SQ_{res} = \sum_i^M \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y})^2$	$N - P$	$MQ_{res} = \frac{SQ_{res}}{N - P}$
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^M \sum_j^{n_i} (\bar{y} - \bar{\bar{y}})^2$	$M - P$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{M - P}$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i^M \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$N - M$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{N - M}$
Total	$SQ_T = \sum_i^M \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{\bar{y}})^2$	$N - 1$	-

Fonte: Adaptado de de Barros Neto, Scarminio e Bruns, 2010

Como etapa final deste trabalho, foi realizado um planejamento fatorial completo com fatores ainda não estudados na literatura, mas que estão presentes na metodologia utilizada para as sínteses de biodieseis. Os novos fatores e níveis estudado encontram-se na Tabela 10.

**Tabela 10-** Fatores e níveis não convencionais para o planejamento fatorial completo para síntese de biodiesel de babaçu

Fator	Níveis		
	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (+1)
Quantidade de água (%)	20	60	100
Tempo de separação (min.)	15	30	45

Fonte: Autoria própria, 2017

O estudo dessas variáveis favorece além da determinação da influência significativa com a resposta de interesse a análise da metodologia utilizada para síntese de biodiesel.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Determinação do índice de acidez**

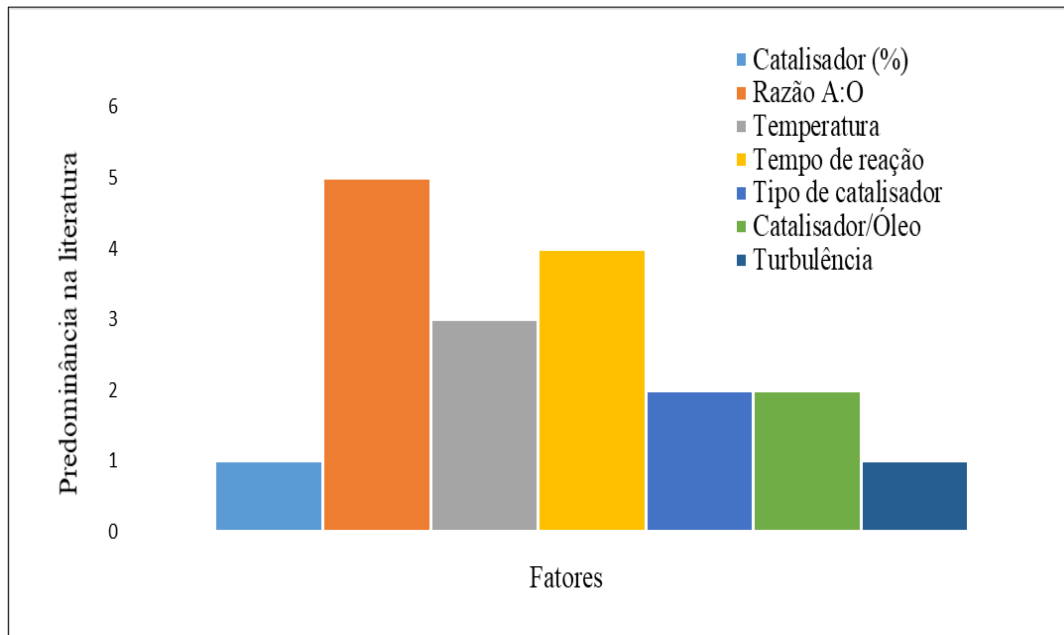
O teor de ácido graxo livre obtido pela Equação 6 foi de 1,33 (mg KOH/g). Com este valor encontrado, as razões molares escolhidas neste estudo, em toda otimização, foram maiores que as convencionalmente encontradas na literatura para produção de biodiesel, ou seja, o excesso de álcool é necessário justamente para “forçar” a reação para o sentido dos produtos (mistura de ésteres) por se tratar de uma reação reversível.

Para Suarez e Meneghetti (2015), o índice de acidez da matéria-prima deve ser mínimo, já que a reação de transesterificação por catálise básica oferece uma limitação, pois requer um maior controle de qualidade da matéria-prima para valores relativamente baixos tanto de ácidos graxos livres quanto de água, tal restrição está relacionada com o favorecimento para formação de sabão.

### **4.2 Resultados obtidos pelo planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup>**

Para o estudo das variáveis experimentais e das interações existentes entre elas que provocam influência significativa no rendimento (resposta de interesse), foi realizado um planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup> com as variáveis independentes razão A:O, tempo de reação e temperatura. Os níveis escolhidos para cada um destes fatores (Tabela 7) foram determinados através da análise de trabalhos que realizam a otimização da síntese de biodiesel de babaçu presentes na seção 1.6 deste trabalho. A Figura 6 evidencia os fatores que são usualmente investigados neste tipo de reação, utilizando como matéria-prima o óleo de babaçu, de acordo com os trabalhos estudados na revisão da literatura.

**Figura 6-** Predominância fatores investigados na otimização da síntese de biodiesel de babaçu de acordo com a literatura



Fonte: Autoria própria, 2017

As variáveis mais predominantes nos trabalhos estudados foram a razão A:O, o tempo de reação e a temperatura e, portanto, estas três variáveis foram selecionadas para serem otimizadas no presente estudo. Os níveis máximos, mínimos e do ponto central de cada fator foram definidos também de acordo com a literatura e podem ser consultados na Tabela 7 na sessão 3.2. Com o planejamento gerado, os fatores, valores codificados (fixados pelo planejamento fatorial completo), as variações dos níveis e os respectivos valores de rendimento, obtidos para cada condição estabelecida, estão presentes na Tabela 11.

**Tabela 11-** Fatores, níveis codificados e rendimentos obtidos para o planejamento fatorial 2<sup>3</sup>

Temperatura	Tempo	Razão A:O	Rendimento (%)
-1	-1	1	88,45
0	0	0	90,26
1	-1	-1	94,21
0	0	0	93,46
1	1	1	90,18
1	1	-1	83,17
-1	-1	-1	92,21
0	0	0	92,17
-1	1	1	91,99
-1	1	-1	79,45
1	-1	1	89,31

Autoria própria, 2017

De acordo com os resultados obtidos, percebe-se rendimentos acima de 90%, mas os rendimentos inferiores a este valor, são decorrentes das diferentes condições estudadas no planejamento, além disso, verificando os valores do ponto central, é notório a proximidade dos rendimentos, logo, nestes ensaios, o erro experimental possivelmente foi menor, o que pode estar relacionado as repetições realizadas nestas condições.

Com o planejamento fatorial completo realizado foi possível determinar de que forma o rendimento em massa é influenciado pelos fatores investigados A etapa realizada posteriormente foi o tratamento estatístico para a avaliação dos efeitos de cada fator sobre a resposta.

#### 4.2.1 Tratamento estatístico para a avaliação dos efeitos de cada fator do planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup>

Para a escolha do modelo que melhor se ajustasse aos resultados obtidos para o rendimento de biodiesel, o tratamento estatístico foi realizado após a análise de cada modelo (linear, quadrático e cúbico), o modelo cúbico permitiu a investigação dos fatores principais, bem como as interações existentes em até três fatores. Os resultados obtidos para este modelo estão presentes na Tabela 12.

**Tabela 12-** Estimativa dos efeitos dos fatores e interações investigados no planejamento fatorial 2<sup>3</sup> fornecidos pelo modelo cúbico

Fator	Efeito	Erro Padrão	Limite de confiança (-95%)	Limite de confiança (+95%)
Média/Intercepto	88,62125	0,569214	86,17212	91,07038
Curvatura	6,68417	2,179922	-2,69528	16,06362
(1) Temperatura	1,1925	1,138427	-3,70576	6,09076
(2) Tempo	-4,8475	1,138427	-9,74576	0,05076
(3) Razão A:O	2,7225	1,138427	-2,17576	7,62076
1x2	-0,2375	1,138427	-5,13576	4,66076
1x3	-1,6675	1,138427	-6,56576	3,23076
2x3	7,0525	1,138427	2,15424	11,95076
1x2x3	-1,0975	1,138427	-5,99576	3,80076

Fonte: Autoria própria, 2017

Quando o efeito de um fator é positivo, ocorre um aumento da resposta do nível inferior (-1) para o nível superior (+1). Em contrapartida, quando o efeito é negativo, haverá

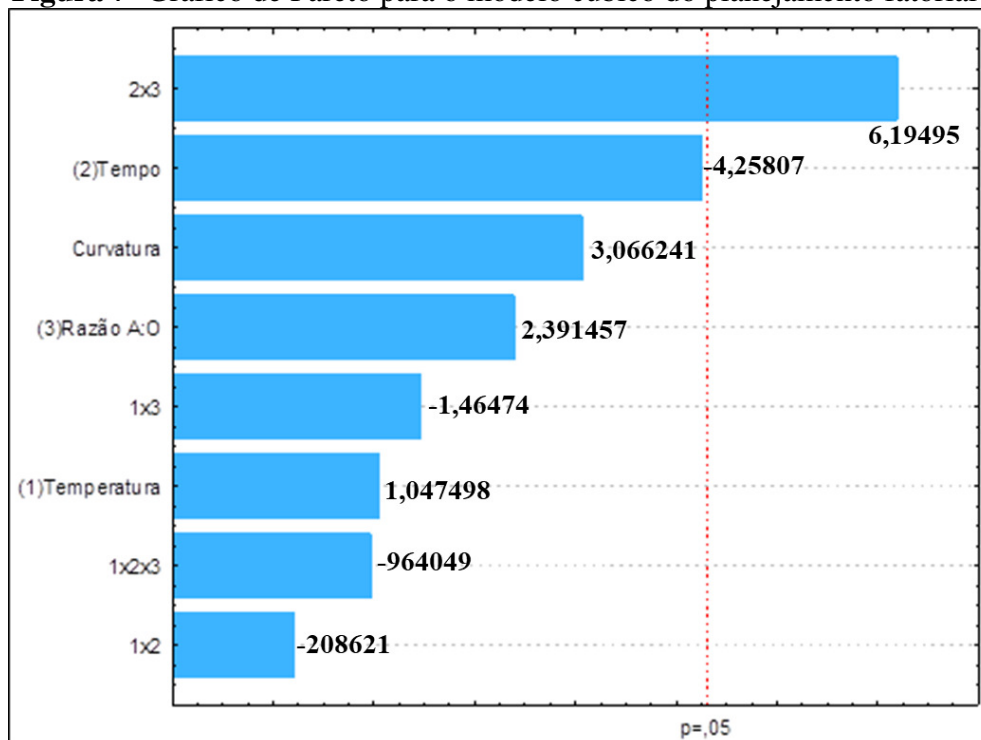


um aumento da resposta quando o fator diminui do nível superior (+1) para o nível inferior (-1) (FERREIRA, 2015).

De acordo com os dados da Tabela 12, a temperatura, cujo efeito foi positivo, provoca um aumento no rendimento em massa da transesterificação em seu nível superior (60 °C). Por outro lado, o tempo de reação teve efeito negativo, o que sugere que o aumento da resposta ocorre no seu nível inferior (30 min.). O fator razão A:O, por sua vez, provoca um aumento no rendimento no seu nível superior (18:1), pois seu respectivo efeito foi positivo.

Para estabelecer quais efeitos são significativos a 95% de confiança, o erro padrão foi calculado considerando as replicatas no ponto central do planejamento fatorial. Apenas os fatores ou interações cujo efeito for maior que o erro padrão multiplicado pelo  $t$  tabelado para dois graus de liberdade serão significativos. Logo, a 95% de confiança, somente a interação entre o tempo de reação e a razão A:O (2x3) foi estatisticamente significativa. Esta conclusão é confirmada através da visualização do Gráfico de Pareto (Figura 7), onde foi possível a observação do efeito padronizado de cada fator sobre a resposta (rendimento em massa).

**Figura 7-** Gráfico de Pareto para o modelo cúbico do planejamento fatorial  $2^3$



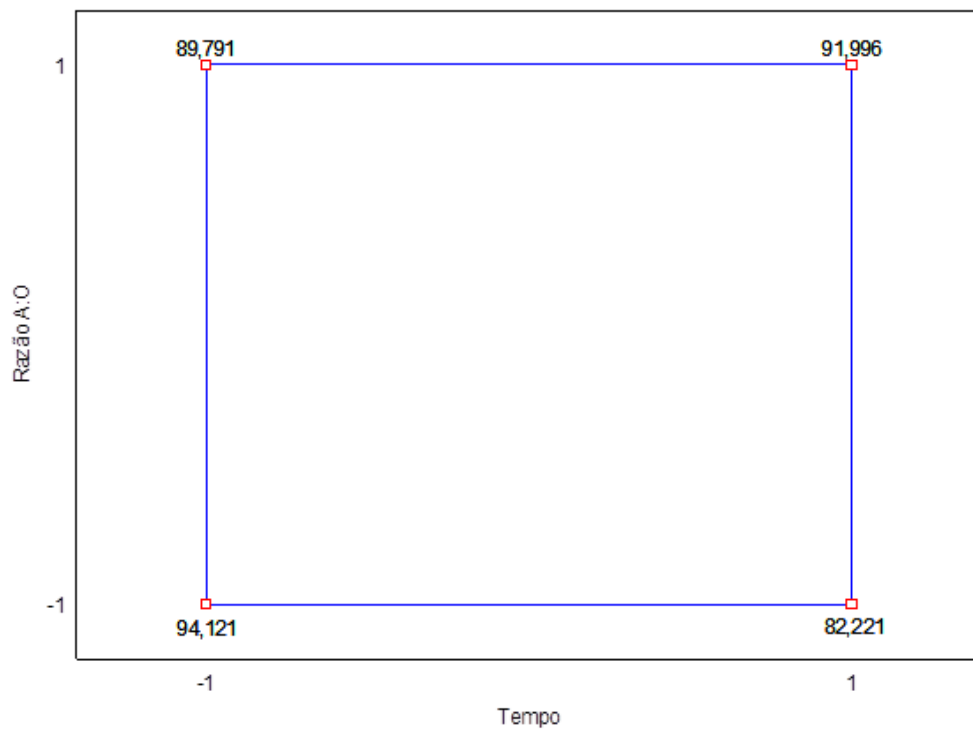
Fonte: Autoria própria, 2017

Segundo Mothé (2005), com a análise do diagrama de Pareto é possível associar os efeitos de cada fator tanto de forma individual, ou de acordo com o modelo adotado, as suas interações, onde a significância do efeito sobre a resposta é tão significativa quanto mais à

direita estiver da linha vermelha, com relação a um nível de 95% de confiança. O Gráfico de Pareto da Figura 7 evidencia que a interação entre as variáveis razão A:O e tempo de reação são significativos a 95% de confiança e que os fatores estudados isoladamente e a interação dos três fatores têm baixa influência sobre a resposta de interesse.

Como a interação entre dois fatores foi significativa, seria inadequado fazer a interpretação isoladamente desses fatores já que um tem influência sobre o efeito do outro. Portanto, o ideal é fazer a interpretação conjunta do efeito do tempo e da razão A:O, o que pode ser feita pelo quadrado da Figura 8.

**Figura 8-** Quadrado representando os valores de rendimento de biodiesel de babaçu estimados pelo modelo cúbico em função dos fatores tempo de reação e razão A:O



Fonte: Autoria própria, 2017

De acordo com as informações obtidas através da visualização da representação geométrica dos fatores relacionados com a resposta, pode-se concluir que os maiores rendimentos ocorrem no nível mínimo (-) tanto para o tempo reacional quanto para razão A:O, ou seja, 30 min. e 12:1, respectivamente.

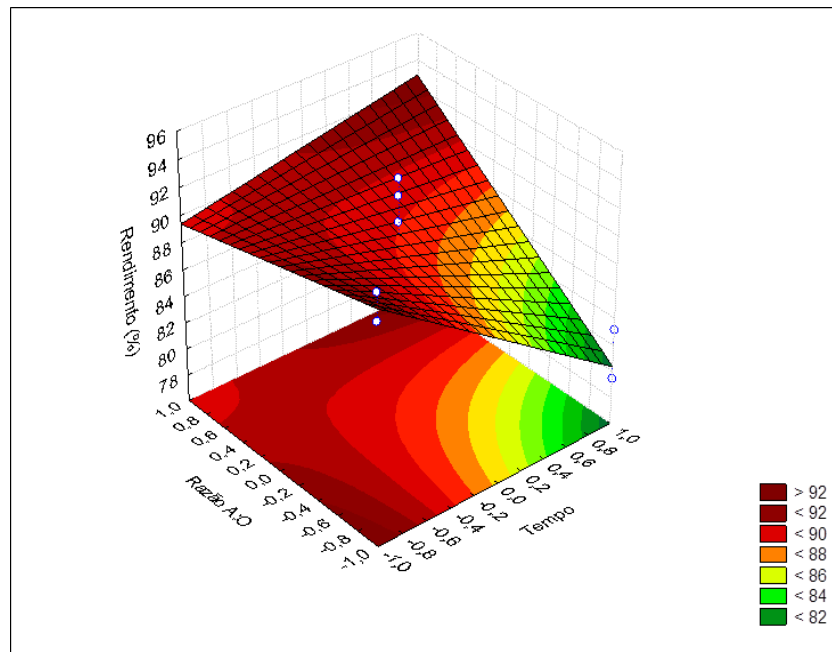
#### 4.2.2 Superfície de resposta para o planejamento fatorial $2^3$

A superfície de resposta, por ser um gráfico tridimensional, só permite representar o efeito de dois fatores, visto que a terceira dimensão corresponde à resposta (rendimento em

massa). Como apenas a interação entre a razão A:O e o tempo provocaram influência estatisticamente significativa no rendimento da reação a 95% de confiança, a superfície de resposta foi representada em função destes dois fatores. Os efeitos da temperatura e das interações dos demais fatores com a temperatura não foram significativos a 95% de confiança. Isso implica dizer que variações da temperatura no intervalo de níveis estudados (de 30 a 60 °C) não afetam significativamente o rendimento em massa da reação. Portanto, para a construção da superfície de resposta da Figura 9, a temperatura foi fixada em 30 °C (temperatura ambiente), o que simplifica o procedimento de síntese pois dispensa aquecimento.

De acordo com a superfície de resposta gerada pelo modelo cúbico ajustado com os resultados do planejamento fatorial completo, é possível perceber uma direção para maximização da resposta estudada nos níveis mínimos dos dois fatores.

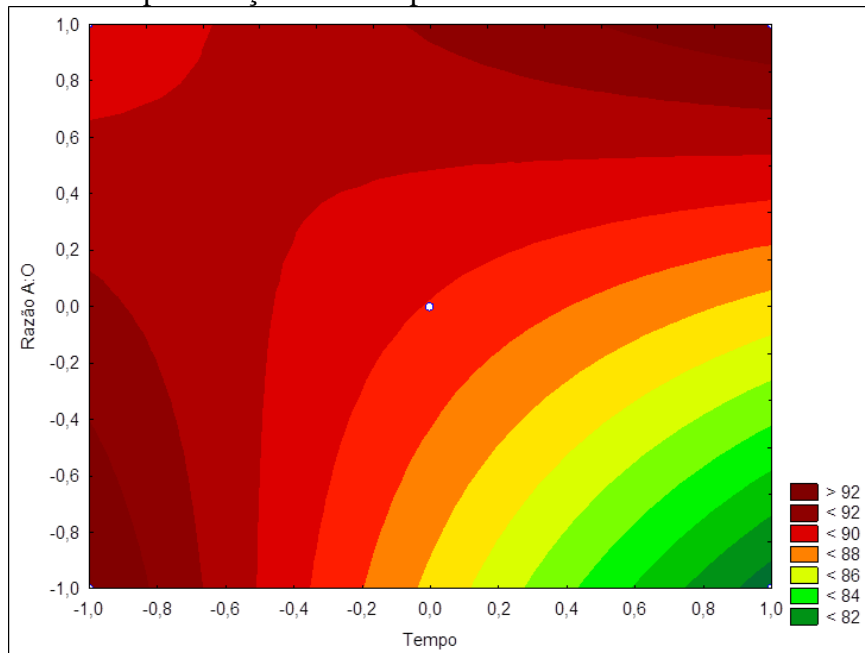
**Figura 9-** Superfície de resposta do rendimento da síntese de biodiesel de babaçu obtida pelo planejamento fatorial completo  $2^3$  pela variação dos fatores tempo e razão A:O com temperatura fixada em 30 °C



Fonte: A autoria própria, 2017

No mapa de contorno da Figura 10, a visualização da direção de crescimento da resposta é mais nítida. Percebe-se que há duas direções de aumento da resposta, mas o maior rendimento ocorre exatamente nos níveis mínimos do tempo e da razão A:O, correspondentes à região de cor vinho no vértice inferior esquerdo da figura, levando a rendimentos maiores que 92%.

**Figura 10-** Mapa de contorno para o planejamento fatorial completo  $2^3$  pela variação dos fatores razão A:O e tempo de reação com temperatura fixada em 30°C



Fonte: Autoria própria, 2017

Com as variáveis significativas nos resultados do planejamento fatorial completo (razão A:O e tempo de reação), a etapa seguinte investiga novamente esses fatores pelo planejamento por matriz de Doehlert em novos níveis para a otimização. A temperatura, a partir desta etapa, foi fixada em 30 °C e, portanto, nos novos experimentos não foi utilizado aquecimento.

### 4.3 Resultados obtidos para o planejamento experimental por matriz de Doehlert

#### 4.3.1 Definição dos domínios experimentais dos fatores

Com as condições que favorecem a maximização do rendimento em massa para produção de biodiesel investigadas no planejamento fatorial completo, foi gerado um novo planejamento acerca dos níveis que levaram à melhor resposta no planejamento  $2^3$ . O planejamento por matriz de Doehlert foi escolhido para a obtenção da região ótima determinada pelas variáveis tempo de reação e razão A:O.

De acordo com o tratamento estatístico realizado, as melhores condições que favorecem o aumento do rendimento são os níveis inferiores dos fatores significativos, sendo o tempo reacional estimado em 30 min. e a razão A:O igual a 12:1. Inicialmente foram

calculados os valores decodificados (experimentais), através da Equação 5, para cada fator, visto que, a matriz de Doehlert é pré-estabelecida de acordo com o número de fatores. A tabela 13 foi construída com a inclusão de 5 pontos centrais, a ordem aleatória para este caso, foi determinada mediante sorteio.

**Tabela 13-** Rendimentos obtidos após as condições estabelecidas pelo planejamento por matriz de Doehlert

<b>Razão A:O</b>	<b>Tempo (min.)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
12:1	30	94,94
12:1	30	94,42
12:1	30	91,84
15:1	30	91,18
13,5:1	45	90,38
9:1	30	92,90
10,5:1	15	94,48
13,5:1	15	90,68
10,5:1	45	95,28
12:1	30	94,20
12:1	30	95,02
15	30	91,57
15	30	90,19
15	30	90,32

Fonte: Autoria própria, 2017

Com os resultados das repetições do ponto central (razão A:O de 12:1 e tempo de 30 min.), verificou-se um valor anômalo nas replicatas com rendimento de 91,84%. Sendo assim, o teste Q foi realizado com intuito de verificar se esse dado poderia estatisticamente ser descartado para a realização do tratamento estatístico. De acordo com Skoog, et al (2006), é necessário o desenvolvimento de critérios para a tomada de decisão se um valor anômalo pode ou não ser rejeitado, ou seja, um valor suspeito não pode ser excluído sem uma justificativa. Para este teste, a equação utilizada é definida da seguinte forma:

$$Q_{\text{calculado}} = \frac{|x_q - x_p|}{f} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

- $x_q$  = Valor questionável
- $x_p$  = Valor mais próximo do valor anômalo
- $f$  = Faixa do conjunto

Como foram realizados cinco experimentos no ponto central, o Q crítico em um nível de confiança de 95% é 0,710, e o valor do Q calculado de acordo com a Equação 8 foi de 0,742. Desta maneira, conclui-se que como o Q calculado é maior que o Q crítico, o dado da amostra com rendimento de 91,84% pode ser rejeitado pois ele é estatisticamente diferente dos demais valores, a 95% de confiança.

#### 4.3.2 Tratamento estatístico para a avaliação dos efeitos de cada fator do planejamento por matriz de Doehlert

Para a análise das respostas obtidas para o rendimento em massa da síntese de biodiesel de babaçu através das condições estabelecidas pelo planejamento por matriz de Doehlert, alguns modelos foram estudados para a escolha do que melhor se ajustasse à resposta de interesse. Mas só serão apresentados os melhores resultados, que foram obtidos pelo modelo com efeitos principais lineares e quadráticos para cada fator isoladamente mais a interação quadrática existentes entre os dois fatores. A tabela seguinte apresenta os valores da estimativa dos efeitos para cada fator e interação.

**Tabela 14-** Efeitos dos fatores investigados através do planejamento por matriz Doehlert fornecidos pelo modelo com efeitos principais lineares e quadráticos para cada fator isoladamente mais a interação quadrática existentes entre os dois fatores para o rendimento em massa do biodiesel de babaçu.

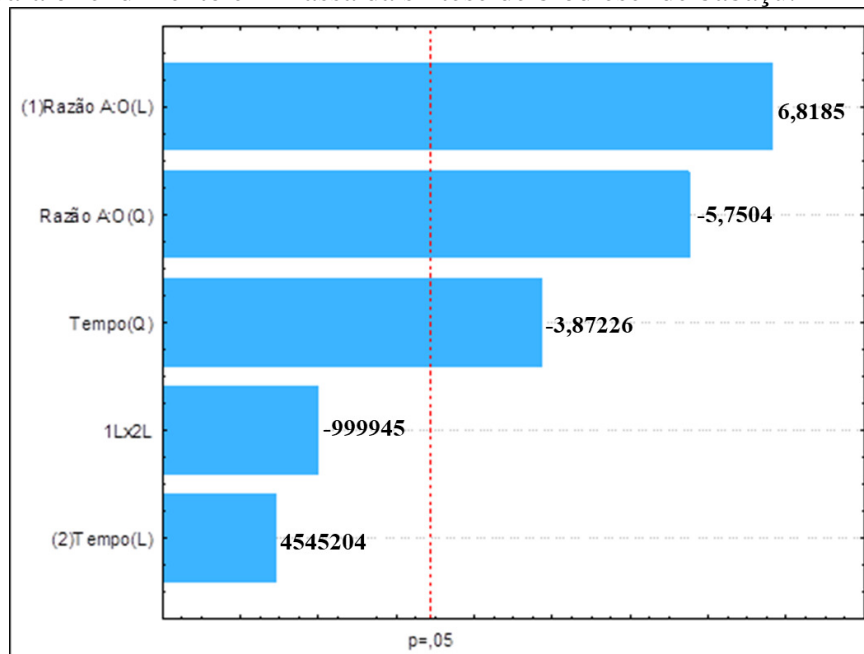
Fator	Efeitos	Erro padrão	Limite de confiança (- 95%)	Limite de confiança (+95%)
Média/Intercepto	94,64500	0,275015	93,97206	95,31794
(1) Razão A:O (Linear)	-3,66000	0,536775	-4,97344	-2,34656
Razão A:O (Quadrático)	-4,63000	0,805162	-6,60016	-2,65984
(2) Tempo (Linear)	0,25000	0,550030	-1,09588	1,59588
Tempo (Quadrático)	-2,72250	0,703077	-4,44287	-1,00213
1L x 2L	-1,10000	1,100061	-3,79175	1,59175

Fonte: Autoria própria, 2017

Os fatores que foram significativos a 95% de confiança foram o termo linear da razão A:O e os termos quadráticos da razão A:O e do tempo, visto que seus respectivos efeitos são superiores à multiplicação do erro padrão pelo  $t$  tabelado para seis graus de liberdade. Os termos quadráticos, por apresentarem sinais negativos, evidenciam que a superfície de resposta apresentará concavidade voltada para baixo, ou seja, há um ponto de máximo.

O gráfico de Pareto confirma os dados obtidos na análise dos efeitos lineares e quadráticos e das interações, onde é possível perceber a significância que os fatores razão A:O e tempo exercem na resposta.

**Figura 11-** Gráfico de Pareto do modelo dos efeitos lineares e quadráticos de cada fator mais interações para o rendimento em massa da síntese de biodiesel de babaçu.



Fonte: Autoria própria, 2017

Os coeficientes de regressão foram estabelecidos segundo as respostas para o rendimento obtidas através do planejamento experimental por matriz de Doehlert, o que possibilitou a elaboração da equação do modelo que melhor se ajustou aos resultados obtidos descrita a seguir.

$$\text{Rendimento}(\%) = 54,83000 + 5,93000A - 0,25722A^2 + 0,51800B - 0,00605B^2 - 0,0122AB \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

- A= Razão A:O

- B= Tempo reacional (min.)
- AB= Interação entre a razão A:O e o tempo reacional

Faz-se necessária a validação da relação existente entre a equação ajustada e a resposta estudada e, para isso, ANOVA foi empregada por ser uma das metodologias mais utilizadas para avaliação do ajuste de um determinado modelo (DE BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2001). As médias quadráticas foram calculadas de acordo com a Equação 9 para elaboração da Tabela 15 e, posteriormente, as significâncias estatísticas da regressão e da falta de ajuste do modelo foram avaliadas.

**Tabela 15-** ANOVA do modelo dos efeitos lineares e quadráticas de cada fator mais interações para o rendimento em massa da síntese de biodiesel de babaçu.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	35,44683	5	7,08937
Resíduos	15,02469	7	2,14638
Falta de ajuste	13,20949	1	13,20949
Erro Puro	1,8152	6	0,30253
Total Soma Quadrática	50,47152	12	4,20596

Fonte: Autoria própria, 2017

Pode-se comparar a razão entre a média quadrática devido a regressão ( $MQ_R$ ) e a média quadrática residual ( $MQ_r$ ) através do teste  $F$  (Equação 10) com o valor tabelado de  $F$  para os graus de liberdade da regressão e dos resíduos. Quando  $F_{Reg} > F_{tabelado}$ , o modelo é estatisticamente significativo de acordo com o nível de confiança estudado. Quanto maior o valor encontrado para esta razão, mais significativo será o modelo e, portanto, estatisticamente melhor (DE BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

$$F_{reg} = \frac{MQ_R}{MQ_r} \quad \text{Equação 10}$$

O  $F_{Reg}$  obtido através da Equação 10 foi de 3,30, um valor inferior ao  $F$  tabelado para 5 e 7 graus de liberdade ( $F_{0,95;5;7} = 3,97$ ) a 95% de confiança. Porém, se  $F_{Reg}$  for comparado ao  $F$  tabelado a 90% de confiança ( $F_{0,90;5;7} = 2,88$ ), pode concluir que a equação obtida foi estatisticamente significativa.



A soma quadrática residual pode ser decomposta em duas partes. Uma parte, o erro puro, é calculada a partir de replicatas de um mesmo nível experimental e é atribuída a erros aleatórios. A outra parte mede a variância dos dados que a regressão não explicou e, portanto, é chamada de falta de ajuste (DE BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 2001). O ideal é que o  $F$  devido à falta de ajuste ( $F_{faj}$ ) fornecido pela divisão entre a média quadrática devido à falta de ajuste ( $MQ_{Faj}$ ) e a média quadrática devido ao erro puro ( $MQ_{ep}$ ) não seja significativa ao ser comparada ao erro puro pelo teste  $F$  (Equação 11).

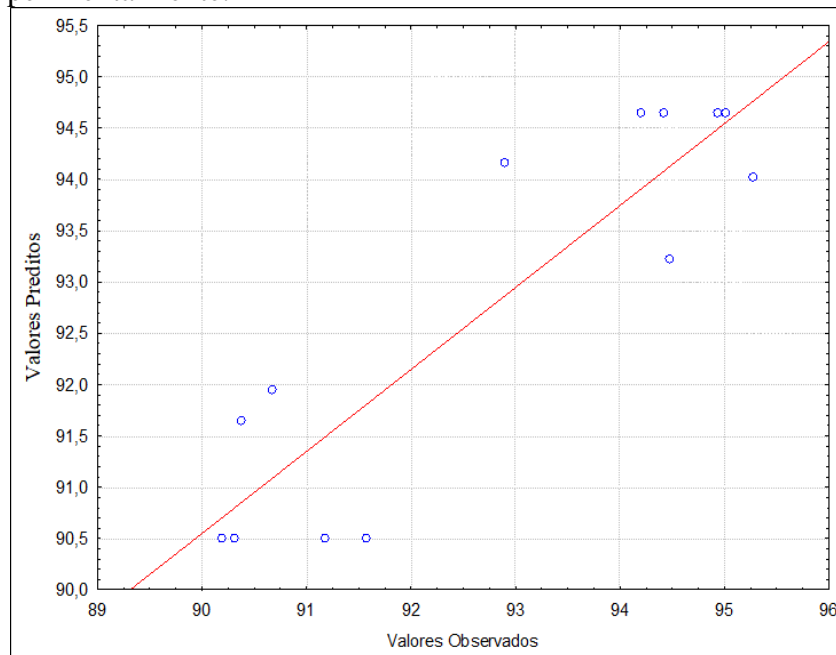
$$F_{faj} = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} \quad \text{Equação 11}$$

O resultado obtido para o  $F_{faj}$  foi 43,66, valor este que, quando comparado ao  $F$  tabelado para 1 e 6 graus de liberdade ( $F_{0,95;1;6} = 5,99$ ), evidencia que a falta de ajuste do modelo foi estatisticamente significativa a 95% de confiança. Contudo, ainda que apresente evidência de falta de ajuste, um modelo não deve ser prontamente descartado antes que seja feita uma análise gráfica para validar essa conclusão. Tal análise pode ser feita pelos gráficos de correlação e de resíduos.

O exame cuidadoso dos resíduos é de fundamental importância para avaliação do ajuste de qualquer que seja o modelo, pois aquele que gera resíduos consideráveis apresenta indícios suficientes para que sua aplicação não seja (DE BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 2001). O gráfico de correlação especifica de que forma os valores preditos pelo modelo estão disposto ao longo da reta quando comparados aos valores observados experimentalmente, quanto mais próximas as amostras estiverem da reta, isto evidencia que os valores preditos pela equação são iguais ou encontram-se próximos dos valores obtidos experimentalmente.

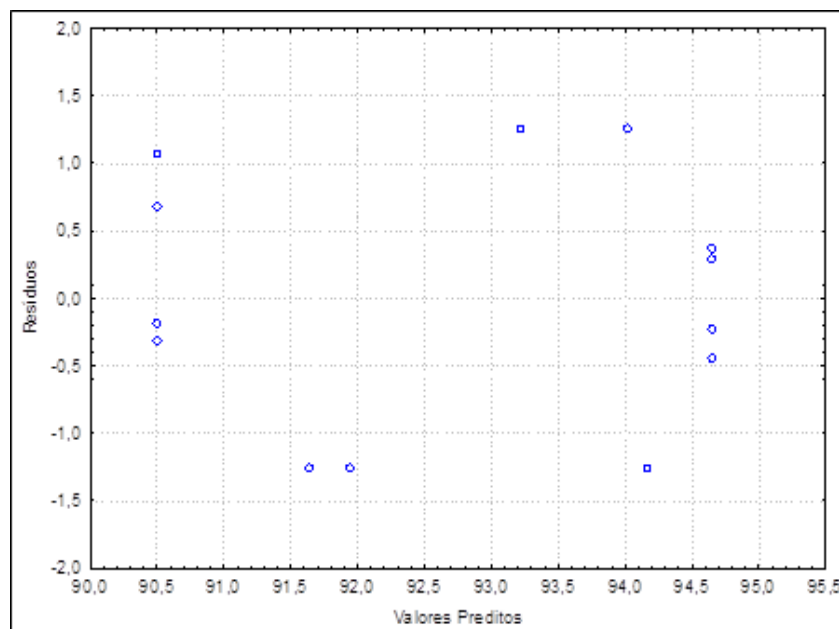
Nas Figuras 12 e 13 são apresentados os gráficos de correlação e resíduos, respectivamente.

**Figura 12-** Gráfico de correlação dos valores preditos pela equação do modelo e os valores observados experimentalmente.



Fonte: Autoria própria, 2017

**Figura 13-** Gráfico da relação entre os valores preditos pela equação do modelo e os resíduos gerados.



Fonte: Autoria própria, 2017

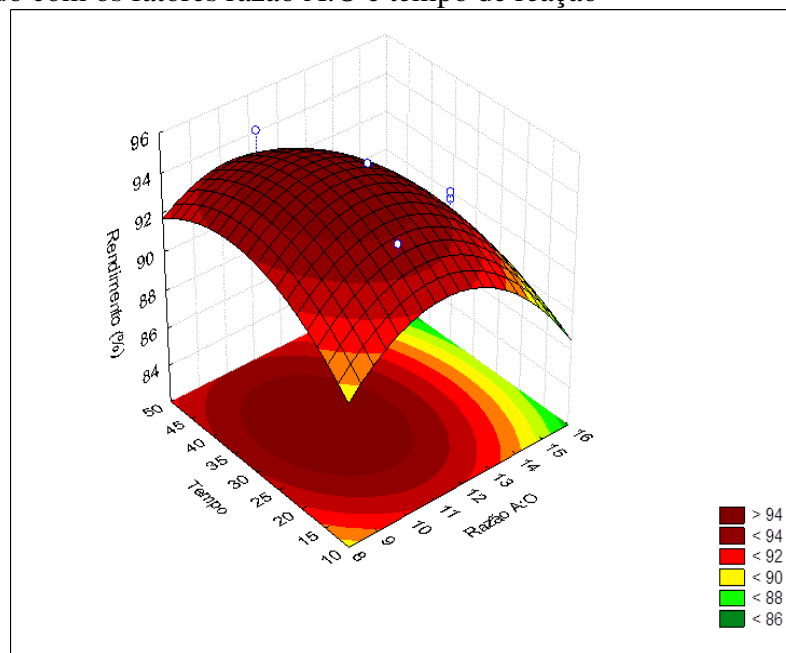
De acordo com o gráfico de correlação (Figura 12) é possível perceber que, como as amostras encontram-se próximas da reta, ou seja, os resultados dos valores de rendimento em massa da transesterificação preditos pela equação são bem próximos dos valores observados experimentalmente. Além disso, no gráfico de resíduos da Figura 13 observa-se que os

resíduos encontram-se aleatoriamente distribuídos quando relacionados com os valores preditos pela equação do modelo e têm valores de até  $\pm 1,25\%$ , o que pode ser considerado um erro baixo em relação aos valores de rendimento que foram obtidos experimentalmente (maiores que 90%).

#### 4.3.3 Avaliação da superfície de resposta para o planejamento experimental por matriz de Doehlert

De acordo com a superfície de resposta (Figura 14), pode-se perceber que o aumento da resposta ocorre em sua região central.

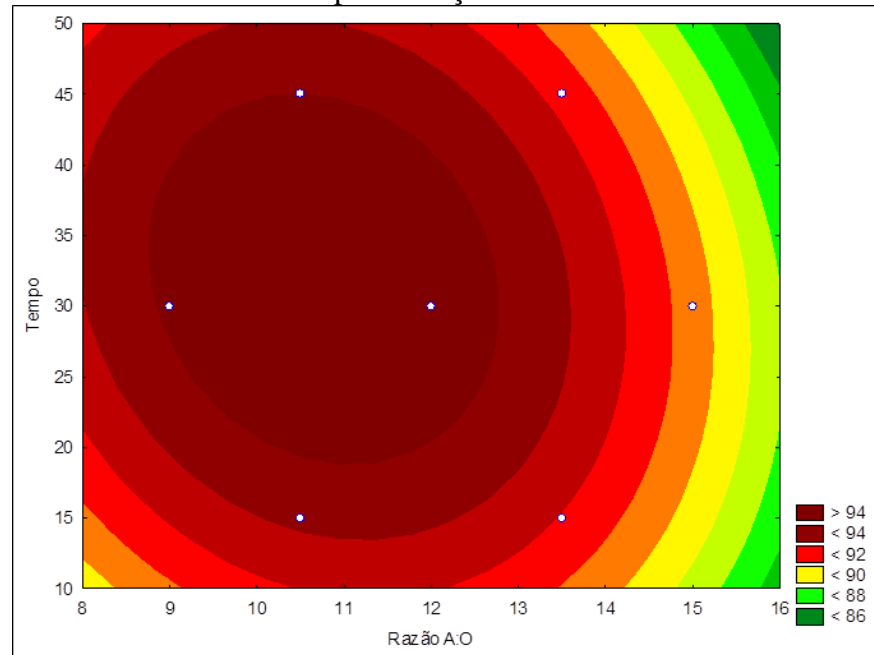
**Figura 14-** Superfície de resposta para o rendimento em massa da síntese de biodiesel de babaçu de acordo com os fatores razão A:O e tempo de reação



Fonte: A autoria própria, 2017

Com mapa de contorno (Figura 15), é possível perceber que os maiores rendimentos ocorrem justamente na área de cor vinho, com a obtenção de rendimentos superiores a 94%.

**Figura 15-** Mapa de contorno para o rendimento em massa da síntese de biodiesel de babaçu de acordo com os fatores razão A:O e tempo de reação



Fonte: Autoria própria, 2017

De acordo com o tratamento estatística realizado, através da Equação 9 ajustada e validada com as respostas obtidas para o rendimento em massa da síntese de biodiesel de babaçu foi possível estabelecer a região ótima para a maximização da resposta. No ponto crítico, as condições experimentais que levam ao maior rendimento são razão A:O igual a 10,75:1 e tempo de 32 min.

Com as condições do ponto crítico, três novas sínteses foram realizadas cujos resultados podem ser conferidos na Tabela 16.

**Tabela 16-** Rendimentos obtidos para as sínteses de biodiesel de babaçu no ponto crítico de máxima resposta.

Sínteses	Rendimento (%)
1	94,44
2	94,51
3	94,24
Média	94,40
Desvio padrão	0,14

Fonte: Autoria própria, 2017

Os resultados da Tabela 16 confirmam que, com as melhores condições as estabelecidas após o tratamento estatístico, é possível obter em média um rendimento de 94,40% em massa para a síntese de biodiesel de babaçu. Fixando-se estas condições, uma

nova etapa da otimização foi realizada, desta vez para avaliar os fatores que não são estudados convencionalmente na literatura para o aumento do rendimento na produção de biodiesel.

## 5. Planejamento experimental para fatores não convencionais que afetam a síntese de biodiesel

Após o levantamento bibliográfico para seleção dos fatores que são normalmente utilizados em trabalhos onde a variável dependente é o rendimento em massa para síntese de biodiesel, foram encontradas semelhança entre os fatores e níveis investigados. Desta maneira, a presente seção evidencia o estudo com novos fatores, aqueles ainda não analisados em trabalhos científicos.

O planejamento escolhido para esta avaliação foi o fatorial completo  $2^2$ , onde os fatores escolhidos foram: quantidade de água na etapa de lavagens dos biodiesel e tempo de separação (decantação) para as lavagens. As variações dos níveis escolhidos estão presentes na Tabela 10

Após a escolha dos níveis, com o planejamento fatorial foram estabelecidas as condições experimentais para execução dos procedimentos para as sínteses, onde os rendimentos foram determinados (Tabela 17).

**Tabela 17-** Condições experimentais estabelecidas para o planejamento fatorial completo para os fatores não convencionais e os rendimentos obtidos

Quantidade de água	Tempo de Separação	Rendimento
20	45	94,29
100	15	94,57
20	15	94,65
60	30	94,58
100	45	94,84
60	30	94,46
60	30	93,54

Fonte: Autoria própria, 2007

Os rendimentos obtidos de acordo com cada condição estabelecida pelo planejamento experimental evidenciam proximidade entre os valores obtidos experimentalmente. O tratamento estatístico foi realizado para investigação da influência destas variáveis no rendimento em massa. Além disso, de acordo com os resultados foi possível estabelecer uma metodologia para obtenção de biodiesel com o tempo mais reduzidos.

5.1.1 *Tratamento estatístico para a avaliação dos efeitos dos fatores não convencionais para síntese de biodiesel de babaçu.*

Após a análise de alguns modelos polinomiais, optou-se pelo modelo cúbico para o tratamento estatístico dos resultados obtidos.

Os dados da estimativa dos efeitos (Tabela 18) de cada fator e da interação entre eles demonstram que não houve influência estatisticamente significativa dos fatores e nem da interação entre eles, a 95% de confiança, ou seja, os valores dos efeitos são inferiores à multiplicação entre o  $t$  tabelado (para 2 graus de liberdade) e o erro padrão.

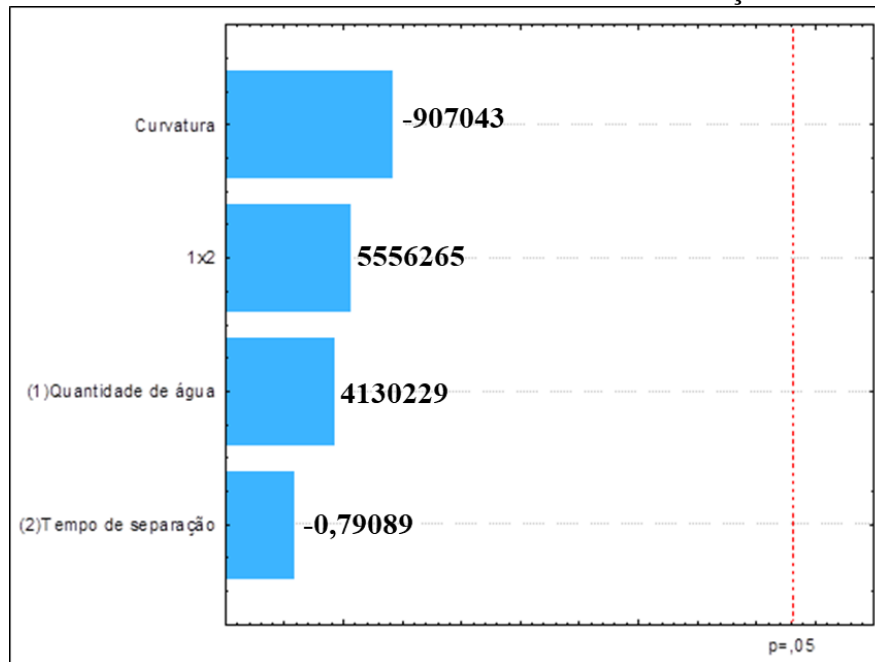
**Tabela 18-** Efeitos dos fatores não convencionais investigados através do planejamento fatorial completo fornecidos pelo modelo que avalia até três interações entre variáveis.

Fator	Efeitos	Erro Padrão	Intervalo de Confiança (-95%)	Intervalo de Confiança (+95%)
Média/Intercepto	94,58750	0,284488	93,36345	95,81155
Curvatura	-0,78833	0,869125	-4,52788	2,95121
(1)Quant. de água	0,23500	0,568976	-2,21310	2,68310
(2)Tempo de separação	-0,04500	0,568976	-2,49310	2,40310
1 by 2	0,31500	0,568976	-2,13310	2,76310

Fonte: Autoria própria, 2017

Através da visualização do gráfico de Pareto é possível perceber que não houve nenhum fator significativo quando verificamos a não proximidade dos fatores a linha vermelha a 95% de confiança.

**Figura 16-** Gráfico de Pareto para os fatores não convencionais investigados através do planejamento fatorial completo fornecidos pelo modelo que avalia até três interações entre variáveis para o rendimento em massa da síntese de biodiesel de babaçu.

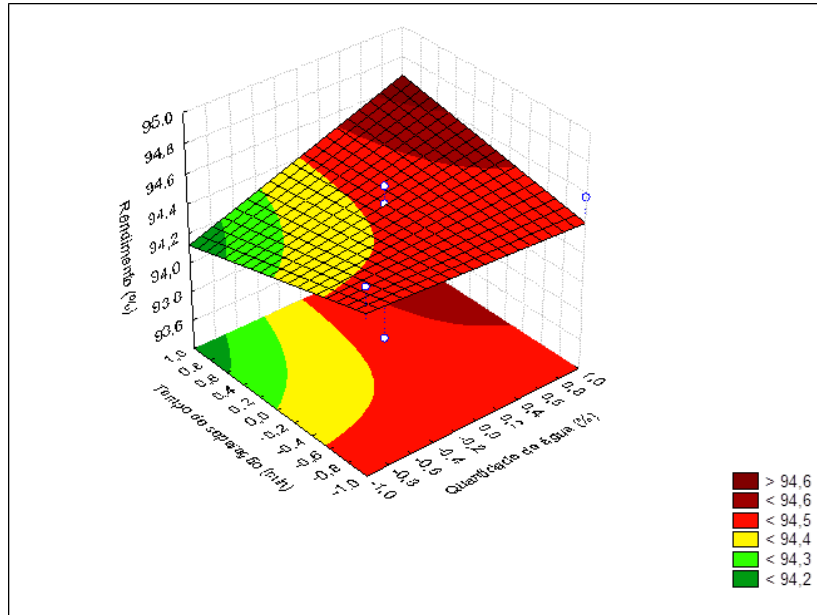


Fonte: Autoria própria, 2017

### 5.1.2 Superfície de resposta para os fatores não convencionais para síntese de biodiesel de babaçu.

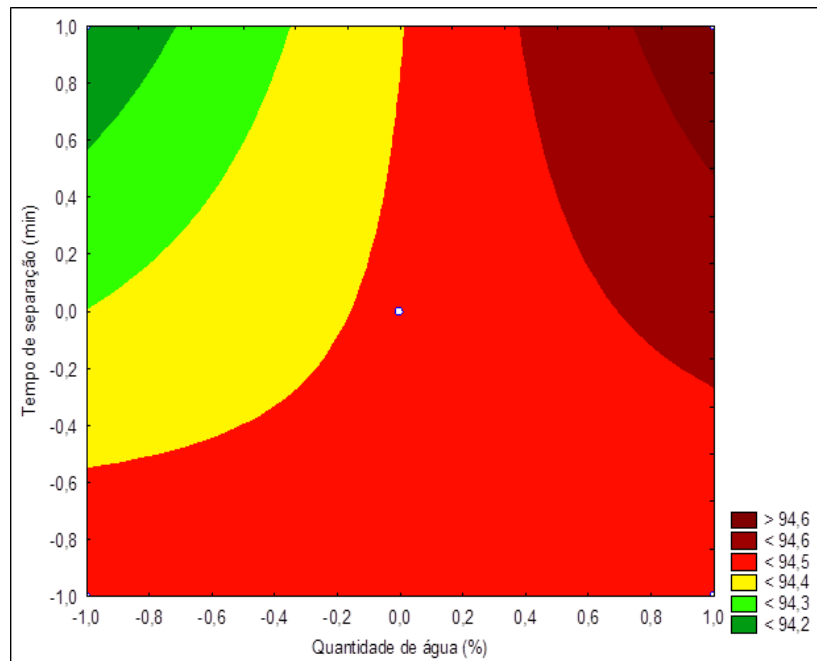
A superfície de resposta para este novo planejamento ilustra uma direção de maximização do rendimento em massa, que ocorre em seus níveis máximos, o que pode ser confirmado pela visualização do mapa de contorno na região inferior de cor vinho.

**Figura 17-** Superfície de resposta para síntese de biodiesel de babaçu com fatores não convencionais



Fonte: Autoria própria, 2017

**Figura 18-** Mapa de contorno para síntese de biodiesel de babaçu com fatores não convencionais



Fonte: Autoria própria, 2017

Os resultados dos rendimentos para as condições experimentais fornecidas pelo planejamento fatorial completo para os fatores não convencionais demonstram que em todas condições estudadas, consegue-se rendimentos satisfatórios, superiores a 94%. Além disso, uma vez que os fatores quantidade de água e tempo de decantação não afetam



significativamente os resultados das sínteses, é possível escolher quaisquer condições dentro dos intervalos de níveis estudados, o que pode ser confirmado pelo tratamento estatístico que evidencia a não significância dos fatores averiguados.

Logo, é possível reduzir tanto o tempo de realização da metodologia para produção de biodiesel quanto a quantidade de resíduos gerados para a lavagem, visto que o tempo de separação entre as lavagens de 15, 30 e 45 min. e as quantidades de água 20, 60 e 100% (para uma síntese com 50 g de óleo) propiciam resultados semelhantes de rendimento.

## 6. CONCLUSÃO

O planejamento fatorial completo para exploração preliminar dos fatores permitiu a seleção das variáveis que provocam influência significativa no rendimento em massa de acordo com o tratamento estatístico executado, sendo as condições ótimas estabelecidas no menor tempo reacional (30 min) e a menor razão A:O (12:1).

A matriz de Doehlert associado à metodologia da superfície de resposta se mostraram eficientes ferramentas para avaliar a influência dos fatores selecionados pelo planejamento fatorial completo, sendo esta etapa utilizada com o objetivo de maximizar o rendimento da reação de transesterificação do biodiesel. As definições do ponto crítico para o aumento da resposta foram estudados de acordo a análise dos modelos que melhor se ajustaram aos resultados obtidos e pelo método da ANOVA foi possível definir a significância estatística devido a regressão e pela falta de ajuste.

As melhores condições que propiciam o aumento significativo no rendimento da síntese de biodiesel de babaçu, dentro dos níveis de variação dos fatores estudados, foram obtidos com a razão A:O de 10,7,5:1 e o tempo reacional de 32 minutos, sendo esta condição do ponto crítico confirmada pela realização em triplicata das condições estabelecidas, com rendimentos acima de 94%.

Além dos fatores comumente investigados na literatura por diferentes autores, este trabalho avaliou outras variáveis que não foram estudadas anteriormente em trabalhos científicos, onde os resultados permitem a elaboração de uma metodologia para produção de biodiesel com o tempo de execução menor, pois rendimentos satisfatórios foram alcançados com 15 minutos para o tempo de decantação entre as lavagens realizadas e os resíduos provenientes das lavagens do produto podem ser menores, pois as sínteses dos biodieseis com um percentual de 20% de água (com relação a massa de óleo), foram alcançados rendimentos superiores a 94% como os demais.

## 7. REFERÊNCIAS

- ABIOVE. *Biodiesel: oportunidades e desafios no longo prazo*. 2016
- ABDULLAH, S. H. Y. S.; HANAPI, N. H. M.; AZID, A.; UMAR, R.; JUAHIR, H.; KHATOON, H.; ENDUT, A. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 70, p. 1040-1051, 2017.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (BRASIL). *Resolução ANP nº 45, de 25.8.2014* - DOU 26.8.2014.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (BRASIL). *Biodiesel*. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>. 2017.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. Parâmetros físico-químicos para os processos de produção de biodiesel. Brasília, DF: CNPq 2015.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. The Effects of Catalysts in Biodiesel Production: A review. *Journal of industrial and engineering chemistry*, v. 19, n. 1, p. 14-26, 2013.
- ASTM D 874: 2008. *Standard Test Method for Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives*. 2008
- BARRETO, E. J. F; GONZALEZ, W. A. *Biodiesel e óleo vegetal in natura: soluções energéticas para a Amazônia*. LPT, MME, 2008.
- BARROS, E.; MEDEIROS, J. F.; PEREIRA, N. C. *Análise das propriedades físico-químicas do óleo de soja degomado visando a produção de biodiesel*. VIII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar. ed.Cesumar. 2013.
- BRASIL. Percentual obrigatório de biodiesel no óleo diesel passa para 8%. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2017/03/percentual-obrigatorio-de-biodiesel-no-oleo-diesel-passa-para-8>. Acesso: 17 de outubro de 2017.
- BRAUN, J. V.; SANTOS, V. O. B.; FONTOURA, L. A. M.; PEREIRA, J. E. S. *Validação de metodologia analítica por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama para a determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel de óleo de canola e de soja com acetato de hexadecila como padrão interno*. 9º Simpósio de Biocombustíveis. 2016.

BIODIESELBR. *Vantagens do Biodiesel*. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/vantagens/vantagens-biodiesel.htm>. Acesso em: 20/04/2016.

CHAROENCHAITRAKOOL, M.; THIENMETHANGKOON, J. Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process. *Fuel Processing Technology*, v. 92, n. 1, p. 112-118, 2011.

CHING, W. H.; RODRIGUES, C. W. Cartilha biodiesel. São Paulo, *SEBRAE*, 2010.

DANTAS, M. B. *Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento durante Armazenamento*. 2010. 115 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2010.

DA RÓS, P. C. M.; SILVA, W. C. E.; GRABAUSKAS, D.; PEREZ, V. H.; DE CASTRO, H. F. Biodiesel from babassu oil: Characterization of the product obtained by enzymatic route accelerated by microwave irradiation. *Industrial Crops and Products*, v. 52, p. 313-320, 2014.

DE BARROS, B. N.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Planejamento e otimização de experimentos*. Editora da UNICAMP, 1995.

DE BARROS B. N.; SCARMINIO S. I.; BRUNS R. E., Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, *Editora Unicamp*, Campinas, SP. 2001.

DE BARROS B.N.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. *Química Nova*, 2006.

DOSSIÊ, óleos. *Food Ingredients Brasil*, v.31, p.38-55, 2014.

EN 14103:2003; *Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl esters contents*, *European Committee for Standardization: Brussels*, 2003.

FANGRUI, M.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource technology*, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.

FACCINI, C. S. *Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja*. 2008. p.81. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2008.

FERREIRA, S. L. C.; DOS SANTOS, W. N. L. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry. *Talanta*, v. 63, n. 4, p. 1061-1067, 2004.

FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, H. S.; MATOS, G. D.; DAVID, J. M.; BRANDÃO, G. C.; DA SILVA, E. G. P.; PORTUGAL, L. A.; DOS REIS, P. S.; SOUZA, A. S.; DOS SANTOS, W. N. L. Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica chimica acta*, v. 597, n. 2, p. 179-186, 2007.

FERREIRA, S. L. C. Introdução às técnicas de planejamento de experimentos. *Editora Vento Leste, Salvador*, 2015.

FONTES, M. M. *Otimização da síntese de biodiesel a partir do óleo das sementes de algodoeiro*. p. 76. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande. 2012.

JAGADALE, S. S., JUGULKAR, L. M.(2012) Review of Various Reaction Parameters and Other Factors Affecting on Production of Chicken Fat Based Biodiesel, *International Journal of Modern Engineering Research*, 2(2), 407-411.

KALE, P. T.; RAGIT, S. S. Optimization of Babassu (*Orbignya sp*) biodiesel Production from babassu oil by Taguchi Technique and Fuel Characterization. *International Journal of Petroleum Science and Technology*, v. 11, n. 1, p. 35-50, 2017.

KORN, M. D. G. A.; DOS SANTOS, D. S. S.; WELZ, B.; VALE, M. G. R.; TEXEIRA, A. P.; LIMA, D. D. C.; FERREIRA, S. L. C. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels—a review. *Talanta*, v. 73, n. 1, p. 1-11, 2007.

LEITE, R. C. D. C.; LEAL, M. R. LV. *O biocombustível no Brasil*. Novos estudos-CEBRAP, n. 78, p. 15-21, 2007.

LIMA, R. D. *Estudo Em Tempo Real Da Absorção Uv-Vis E Fluorescência Dos Fluoróforos Presentes Em Óleo Vegetal E Biodiesel De Soja Em Função Da Temperatura E Do Processo De Transesterificação*. 2014. 74 p. Dissertação (Mestrado em Química). – Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande. 2014.

LIMA, J. R. D. O.; DA SILVA, R. B.; DA SILVA, C. C. M.; DOS SANTOS JR, J. R.; MOURA, E. M.; DE MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. *Quim. Nova*, v. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; DA CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v.32, n.6, p.1596-1608, 2009.

LUNDSTEDT, T.; SEIFERTA, E.; ABRAMOB, L.; THELINC, B.; NYSTRÖMA, A.; PETTERSENA, J.; BERGMANA, R. Experimental design and optimization. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, v. 42, n. 1, p. 3-40, 1998.

MAIA, J. E. F.; DE FRANÇA, K. C.; NUNES, A. O. Biocombustível como alternativa energética. In: *IX Congresso de Iniciação Científica do IFRN*. 2013.

MARQUES, M. V.; NACIUK, F. F.; MELLO, A. M. D. S.; SEIBEL, N. M.; FONTOURA, L. A. M. Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno. *Química Nova*, v. 33, n. 4, p. 978-980, 2010.

MASIERO, G; LOPES, H. Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas da América Latina e da Ásia. *Revista Brasileira de Política Internacional*, v. 51, n. 2, 2008.

MEDEIROS, M. A. D. O. Avaliação do ponto de névoa, fluidez e entupimento do óleo diesel combustível. 2004. p.70. Monografia (Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2004.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006

MENDONÇA, D. R.; ANDRADE, H. M. C.; GUIMARÃES, P. R. B.; VIANNA, R. F.; MENEGHETTI, S. M. P.; PONTES, L. A. M.; TEXEIRA, L. S. G. Application of full Factorial design and Doehlert matrix for the optimisation of beef tallow methanolysis via homogeneous catalysis *Fuel Processing Technology*, v. 92, n. 3, p. 342-348, 2011.

MOTHÉ, C.G.; CORREIA, D.Z.; CASTRO, B.C.S.; CAITANO, M. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de mamona. *Revista Analytica*, v. 19, p. 40-44, 2005.

MUNARI, F.; CAVAGNINO, D.; CADOPPI, A. Determinação de glicerina livre e total em biodiesel b100 conforme métodos oficiais. *Revista Analytica*. n.39. p. 60-67. 2009.

NASCIMENTO, U. M.; VASCONCELOS, A. C. S. AZEVEDO, E. B.; SILVA, F. C. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas. *Eclética Química*, v. 34, n. 4, p. 37-48, 2009.

NETO, P. R. C. ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química nova*, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

OLIVEIRA, D. V. *Estudo da influência da agitação e da quantidade de catalisador na produção de biodiesel a partir do óleo de soja e etanol*. 2014. p.68. Monografia (Bacharel em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2014

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P dos. Biodiesel: possibilidades e desafios. *Química Nova na Escola*, v. 28, p. 3-8, 2008.

PAIVA, E. J. M.; DA SILVA, M. L. C. P. BARBOZA, J. C. S.; DE OLIVEIRA, P. C. DE CASTRO, H. F.; GIORDANI, D. S. Non-edible babassu oil as a new source for energy production—a feasibility transesterification survey assisted by ultrasound. *Ultrasonics sonochemistry*, v. 20, n. 3, p. 833-838, 2013.

PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: Uma aventura Tecnológica em um País Engraçado*, Unigráfica: Fortaleza, 2003.

PINTO, A. C.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M. TORRES, E. A.; LOPEZ, W. A.; PEREIRA, P. A. D. P.; ANDRADE, J. B. *Biodiesel: an overview*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. *Rev. Virtual Quim*, v. 5, n. 1, p. 2-15, 2013.

RIBEIRO, M. D.; CARELA, G. C.; FLUMIGNAN, D. L. Determinação e quantificação do teor de ésteres em biodiesel provenientes de matérias-primas de baixa qualidade por cromatografia gasosa. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 6, n. 1, 2017.

RUSCHEL, C. F. C.; FERRÃO, M. F.; DOS SANTOS, F. P.; SAMIOS, D. Otimização do processo de transesterificação em duas etapas para produção de biodiesel através do planejamento experimental Doehlert. *Química nova*. São Paulo. Vol. 39, n. 3 (2016), p. 267-272, 2016.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, n. 3, p. 199-210, 1998.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. *Fundamentos de química analítica*. Reverté, 1997.

SILVA, D.; FERREIRA, P. R.; FREITAS, D.; STELLA, T. F. *Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível*. *Ciência Rural*, v. 38, n. 3, p. 843-851, 2008.

SILVA, A. S. *Avaliação de catalisadores de NiO e MoO<sub>3</sub>, suportados em mcm-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão*. p. 140. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2011.

SILVA, G. F.; CAMARGO, F. L.; FERREIRA, A. L. O. Application of response surface methodology for optimization of biodiesel production by transesterification of soybean oil with ethanol. *Fuel Processing Technology*, v. 92, n. 3, p. 407-413, 2011.

TARIQ, M.; ALI, S.; KHALID, N. Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 8, p. 6303-6316, 2012.

TAKASE, M. et al. *Biodiesel production from non-edible silybum marianum oil using heterogeneous solid base catalyst under ultrasonication*. *Ultrasonics sonochemistry*. v. 21, n. 5, p. 1752-1762, 2014.

THANE, P. Breaking away from potassium hydroxide. *Biofuel*. 2008

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 338, 2006.

TEIXEIRA, C. V.; COLAÇO, M. J.; CALADEIRA, A. B. *Viscosidade e desempenho de misturas diesel / biodiesel em um motor monocilíndrico*. CIT. Disponível em: [http://rmct.ime.eb.br/arquivos/RMCT\\_1\\_tri\\_2013/RMCT\\_007\\_E4A\\_11.pdf](http://rmct.ime.eb.br/arquivos/RMCT_1_tri_2013/RMCT_007_E4A_11.pdf) 2003.

UBRABIO, F. G. V. *O Biodiesel e sua Contribuição ao Desenvolvimento Brasileiro: Fundação Getúlio Vargas and União Brasileira do Biodiesel*; 2010. 2013.

VALLE, P. W. P. A.; REZENDE, T. F.; SOUZA, R. A.; FONTES, I. C. P.; PASA, V. M. D. Combination of fractional factorial and Doehlert experimental designs in biodiesel production: ethanolysis of *Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* stokes.

oil catalyzed by sodium ethoxide. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 10, p. 5219-5227, 2009.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, v. 92, p.297-305, 2004.



VIEGAS, I. M. A. Estabilidade oxidativa de biodieseis por planejamento de misturas e modelagem polinomial. 2016. p.100. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís. 2016.

VIOMAR, A. *Estudo das variáveis da produção de biodiesel*. 2013. p.91. Dissertação (Pós-Graduação em Bioenergia) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava-PR. 2013.

VILELA, L. A. N. *Valorização de óleos de peixe para a produção de biodiesel*. 2010. p.51. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal. 2010.

ZAMORA, P. P.; MORAIS, J. L. D.; NAGATA, N. Why multivariate optimization? *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 10, n. 2, p. 106-110, 2005.