

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE MISTURAS DE BIODIESEL MAMONA  
E AMENDOIM COM O USO DO ULTRASSOM**

**RAMON FREIRE DA SILVA**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA**

**CAMPINA GRANDE-PB**

**FEVEREIRO DE 2016**

# **OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE MISTURAS DE BIODIESEL MAMONA E AMENDOIM COM O USO DO ULTRASSOM**

**RAMON FREIRE DA SILVA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias da Universidade Estadual da Paraíba/Embrapa Algodão, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Agrárias / Área de Concentração: Energias Renováveis e Biocombustíveis.

**Orientador: Prof. Dr. José Germano Veras Neto**

**Coorientador: Prof. Dr. Alberto Soares de Melo**

**CAMPINA GRANDE- PB**


**FEVEREIRO DE 2016**


## OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE MISTURAS DE BIODIESEL MAMONA E AMENDOIM COM O USO DO ULTRASSOM


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias da Universidade Estadual da Paraíba/Embrapa Algodão, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Agrárias / Área de Concentração: Energias Renováveis e Biocombustíveis.

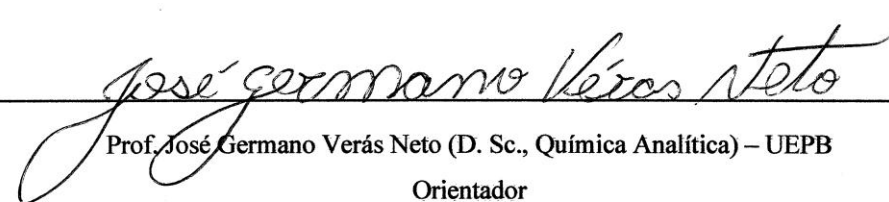
Aprovada em 18 de Fevereiro de 2016

Banca examinadora

  
Prof. Carlos Henrique Salvino Gadelha Meneses (D. Sc., Biotecnologia Vegetal) – UEPB

  
Prof.ª Maria Betania Hermenegildo dos Santos (D. Sc., Química Analítica) – UFPB

  
Prof. Alberto Soares de Melo (D. Sc., Recursos Naturais) – UEPB  
Coorientador

  
Prof. José Germano Verás Neto (D. Sc., Química Analítica) – UEPB  
Orientador

**Minha família pelo apoio e carinho nos momentos difíceis aos quais passei e em especial as minhas duas tias Maria D'Iurdes e Sônia Maria que faleceram provenientes de câncer durante o curso de mestrado.**

**Dedico.**

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela saúde, inteligência, vitalidade e principalmente por me guiar nas horas mais difíceis;

A minha família pelo apoio incondicional, paciência e incentivo;

Aos meus amigos pela parceria dentro e fora da vivência acadêmica, em especial ao meu amigo e colega de trabalho Celson, pelos momentos de aprendizado de vida e conhecimento científico;

Aos colegas do Laboratório de Quimiometria e Química Analítica pela convivência e oportunidade de crescimento profissional;

A coordenação do Programa do Mestrado, em especial ao Professor Alberto Sores pelo apoio no desenvolvimento da pesquisa e ao Professor Paulo Diniz pelo auxílio em busca do conhecimento;

Aos professores do Programa pelo conhecimento compartilhado e construído durante o curso de mestrado, em especial ao meu orientador Professor Germano Verás pela paciência, discussões, e principalmente pela oportunidade de deslumbrar novos horizontes tanto científico como pessoal;

Ao Programa de Mestrado em Ciências Agrárias UEPB/EMBRAPA ALGODÃO pela oportunidade de aprimoramento profissional;

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Amendoim .....</b>	<b>3</b>
2.1.1. Origem.....	3
2.1.2. Caracterização botânica .....	4
2.1.3. Importância Econômica .....	5
2.1.4. Característica do óleo de amendoim .....	6
<b>2.2. Mamona .....</b>	<b>8</b>
2.2.1. Origem .....	8
2.2.2. Caracterização botânica .....	8
2.2.3. Importância econômica .....	9
2.2.4. Característica do óleo de mamona .....	10
<b>2.3. Biodiesel .....</b>	<b>13</b>
<b>2.4. Transesterificação .....</b>	<b>17</b>
2.4.1. Fatores que influenciam a reação de transesterificação .....	18
2.4.1.1. Catalisador .....	18
2.4.1.2. Temperatura .....	20
2.4.1.3. Tempo de reação .....	20
2.4.1.4. Velocidade de agitação .....	21

2.4.1.5. Razão álcool/óleo .....	21
<b>2.5. Sistema de ultrassom .....</b>	<b>22</b>
<b>2.6. Delineamento Box e Behnken .....</b>	<b>23</b>
<b>2.7. Metodologia de superfície de resposta .....</b>	<b>24</b>
<b>4. 0. OBJETIVOS .....</b>	<b>27</b>
<b>4.1. Objetivo Geral .....</b>	<b>27</b>
<b>4.2. Objetivos específicos .....</b>	<b>27</b>
<b>5.0. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>28</b>
<b>5.1. Local do experimento .....</b>	<b>28</b>
5.1.1 Equipamentos e vidrarias .....	28
5.1.2. Reagentes .....	29
<b>5.3. Cálculo da massa molar dos óleos .....</b>	<b>29</b>
<b>5.4. Otimização da síntese do biodiesel .....</b>	<b>29</b>
5.5.1. Delineamento Box Behnken .....	30
<b>5.6. Análise estatística .....</b>	<b>31</b>
<b>5.7. Síntese do biodiesel .....</b>	<b>32</b>
5.7.1. Extração e Purificação do óleo .....	32
5.7.2. Rota etílica .....	32
5.7.3. Processo de purificação do biodiesel .....	33
5.7.4. Cálculo do rendimento mássico do biodiesel .....	34
<b>6.0. RESULTADO E DISCUSSÃO .....</b>	<b>35</b>
<b>6.1. Primeiro Delineamento Box e Behnken .....</b>	<b>35</b>
6.1.1. Cálculos dos efeitos dos fatores .....	36
6.1.2. Coeficientes de regressão .....	38
6.1.3. Análise de Variância (ANOVA) .....	39
6.1.4. Valores observados versus preditos .....	40

<b>6.2. Segundo Delineamento Box e Behnken</b> .....	40
6.2.1. Cálculos dos efeitos dos fatores .....	42
6.2.2. Coeficientes de regressão .....	43
6.2.3. Análise de variância .....	44
6.2.3. Valores observados versus preditos .....	45
<b>6.7. Superfície de Resposta</b> .....	46
<b>6.5. Cálculo da condição ótima experimental</b> .....	50
<b>7.0. CONCLUSÕES</b> .....	51
<b>8.0. REFERÊNCIAS</b> .....	52



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de ácidos graxos constituintes do óleo de amendoim. Adaptado de (CARRÍM e CARRELI, 2010) .....	5
Tabela 2: Estimativa de área, produtividade e produção de amendoim (primeira e segunda safras) em abril de 2015. Adaptado de (CONAB, 2015) .....	7
Tabela 3: Tipos de ácidos graxos constituintes do óleo de mamona. Adaptado de (ARANSIOLA et al., 2014) .....	10
Tabela 4: Estimativa de área, produtividade e produção de mamona (primeira e segunda safras) em abril de 2015 (CONAB, 2015) .....	11
Tabela 5: Influência de diferentes catalisadores em função de parâmetros de reação. Adaptado de (BERNARDO et al., 2015) .....	19
Tabela 6: Matriz do Delineamento Box Behnken para $K = 3$ e 3 pontos centrais .....	24
Tabela 7: Níveis da matriz experimental do Delineamento Box Behnken (Primeiro Delineamento) .....	30
Tabela 8: Níveis da matriz experimental do Delineamento Box Behnken (Segundo Delineamento) .....	30
Tabela 9: Matriz do Delineamento Box Behnken .....	31
Tabela 10: Matriz do primeiro delineamento Box Behnken e os seu respectivos rendimentos .....	35
Tabela 11: Coeficientes de regressão para o rendimento mássico do biodiesel de mamona com amendoim .....	38
Tabela 12: Análise de Variância (ANOVA) .....	39
Tabela 13: Matriz do segundo Delineamento Box Behnken e os seu respectivos rendimentos .....	41

Tabela 14: Coeficientes de regressão para o rendimento mássico do biodiesel de mamona com amendoim .....	43
Tabela 15: Análise de Variância (ANOVA) .....	46

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais países produtores de grãos de amendoim safra 2014/2015 .....	6
Figura 2: Principais países produtores de grãos de mamona no ano de 2013 .....	11
Figura 3: Prognóstico do potencial técnico de bioenergias em 2050 .....	14
Figura 4: Principais países produtores de biodiesel no ano de 2013.....	14
Figura 5: Produção mensal nacional de biodiesel acumulado em agosto de 2015 .....	15
Figura 6: Distribuição regional de biodiesel em agosto de 2015.....	15
Figura 7: Participação das principais matérias primas utilizadas na produção de biodiesel em agosto de 2015 .....	16
Figura 8: Equação geral para uma reação de transesterificação .....	17
Figura 9: Representação geométrica do Delineamento Box Behnken com $k = 3$ e 1 ponto Central .....	23
Figura 10: Sistema de refluxo conjugado a um balão de duas vias e acoplado a um sistema de aquecimento e tempo controlado, utilizando banho de ultrassom .....	32
Figura 11: Processo de lavagem do biodiesel de mamona e amendoim .....	33
Figura 12: Estufa de circulação de ar forçada e biodiesel de mamona e amendoim .....	33
Figura 13: Dessecador com sílica, envasamento e rotulação de biodiesel .....	34
Figura 14: Diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel de mamona .....	37
Figura 15: Valores preditos vs Valores observados .....	40
Figura 16: Diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel de amendoim ....	42
Figura 17: Valores preditos vs Valores observados .....	45

Figura 18: Superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel de mamona e amendoim em função da proporção mamona/amendoim e catalisador .....	46
Figura 19: Superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel de mamona e amendoim em função da razão álcool/óleo e catalisador .....	47
Figura 20: Superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel de mamona e amendoim em função da razão álcool/óleo e proporção mamona/amendoim .....	49

## RESUMO

Silva, Ramon Freire da. Universidade Estadual da Paraíba / Embrapa Algodão, Fevereiro, 2016. **OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE MISTURAS DE BIODIESEL MAMONA E AMENDOIM COM O USO DO ULTRASSOM** . José Germano Vêras Neto. Alberto Soares de Melo

O biodiesel é uma alternativa para produção de combustível renovável na matriz energética nacional, tem origem em grãos oleaginosos a exemplo da mamona e amendoim que são plantas cultivadas por agricultores familiares no semiárido nordestino. No trabalho, objetivou-se otimizar via etílica, catálise básica, utilizando sistema de ultrassom a síntese de biodiesel de mamona e amendoim. Inicialmente utilizou-se o delineamento Box Behnken  $2^3$  com 12 pontos fatoriais (+1 e -1), para estimativa do erro experimental foram utilizados 3 pontos centrais (0), totalizando 15 experimentos. Foram analisadas três variáveis independentes concentração de catalisador, proporção mamona/amendoim, razão álcool/óleo em função do rendimento mássico de biodiesel. Analisou-se os efeitos das variáveis e a significância por meio do teste *t-student* e análise de variância a 95% de probabilidade. Objetivando-se otimizar as condições reacionais de síntese utilizou-se um segundo delineamento Box Behnken  $2^3$  com 12 pontos fatoriais, 3 pontos centrais com três variáveis independentes: concentração de catalisador, proporção mamona/amendoim e razão álcool/óleo, adequando-se os níveis de acordo com a influência das variáveis do delineamento anterior. A condição ótima experimental foi determinada utilizando-se metodologia de superfície de resposta. O sistema de ultrassom é viável para síntese de biodiesel de mamona e amendoim, pois utilizou-se um tempo de reação e temperatura baixos 60 minutos e 40°C respectivamente, sem comprometer o rendimento mássico do biodiesel. O delineamento estabeleceu como ótimo experimental as condições: concentração de catalisador 1,06%, proporção mamona/amendoim 32,6/67,4 e razão álcool/óleo 22,95:1. Nessas condições experimentais o rendimento máximo teórico calculado foi 91,83%. Após aplicação das condições teóricas observou-se um rendimento 91,56% existindo pequena diferença entre os rendimentos de 0,27%.

Palavras-chaves: rendimento mássico, box behnken, ultrassom, energia renovável.

## ABSTRACT

Silva, Ramon Freire da. Universidade Estadual da Paraíba / Embrapa Algodão, February, 2016.  
**METHODOLOGY FOR RESPONSE SURFACE OPTIMIZATION OF BIODIESEL BLENDS SYNTHESIS CASTOR BEANS AND PEANUT.** José Germano Vêras Neto. José Germano Vêras Neto. Alberto Soares de Melo

Biodiesel is an alternative to renewable fuel production in the national energy matrix comes from oilseeds such as the castor bean and peanuts which are plants grown by farmers in semi-arid northeast. In the paper aimed to optimize via ethyl, basic catalysis using ultrasound system biodiesel synthesis of castor beans and peanuts. Initially we used the designs Box Behnken  $2^3$  with 12 factorial points (+1 and -1), to estimate the experimental error were used three central points (0), totaling 15 experiments. They were analyzed three independent variables catalyst concentration, proportion castor beans/peanut, molar ratio alcohol:oil due to the mass yield of biodiesel. We analyzed the effects of the variables and the significance using the Student test and analysis of variance to 95% probability. Aiming to optimize the reaction conditions of synthesis used a second Box Behnken  $2^3$  design with 12 factorial points, three central points with three independent variables: catalyst concentration, castor bean/peanut proportion and molar ratio alcohol / oil, adapting the levels under the influence of variables from the previous design. The experimental optimum condition was determined using response surface methodology. The ultrasound system is feasible for biodiesel synthesis castor beans and peanuts, because we used a reaction time and temperature under 60 minutes and 40°C respectively, without compromising the mass yield of biodiesel. The design has set a great experimental conditions: catalyst concentration 1.06%, proportion castor bean/peanut 32.6/67.4 and molar ratio alcohol/oil 22.95:1. In these experimental conditions the maximum theoretical yield calculated was 91,83%. After application of the theoretical conditions was observed a 91,56% yield small difference exists between 0,27% yields.

Keywords: mass yield, Box Behnken, ultrasound, renewable energy

## 1.0. INTRODUÇÃO

Desde o século passado, os combustíveis derivados do petróleo tem sido a principal fonte de energia mundial. Entretanto, a Agência Internacional de Energia (IEA) estima que as reservas de petróleo estão em declínio, ainda que as existentes até ao momento sejam suficientes para mais 30 ou 40 anos, mantendo-se os mesmos níveis de consumo atuais. Ademais, o petróleo está geograficamente mal distribuídas no planeta, nações importadoras tornam-se dependentes dos países da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), o que gera vulnerabilidade e insegurança (RIBEIRO e REAL, 2006).

Energias renováveis independem de origem fóssil e são alternativas para a matriz energética mundial. No Brasil, a matriz energética direciona a um consumo de 42% de fontes renováveis (MAPAA, 2015). Dentre essas, derivados de cana-de-açúcar 15,4%, hidráulica e eletricidade 13,8%, lenha e carvão vegetal 9,1%, lixo e outras fontes renováveis 4,1% (LIMA et al., 2015). Na produção de combustíveis renováveis destacam-se o bioetanol, biogás e biodiesel (SOUZA et al., 2010, LIMA et al., 2015). O biodiesel destaca-se entre os combustíveis renováveis e apresenta-se no cenário mundial atual como real alternativa aos combustíveis fósseis. Ele é produzido a partir de fontes renováveis, biodegradável, ausente de enxofre e compostos aromáticos e a sua utilização pode reduzir significativamente a emissão de poluentes, sendo um substituto viável ao diesel petrolífero (CHAVALPARIT, 2009). Contudo, essa fonte de energia possui ação qualitativa e quantitativa na redução do efeito estufa e da chuva ácida (DAROCH et al., 2013). É importante ressaltar que por ser miscível ao diesel petrolífero, o biodiesel pode ser utilizado na forma de misturas (blendas) associado ao diesel de petróleo sem qualquer comprometimento do desempenho do motor (VERÁS et al., 2010).

Para estimular a produção de biodiesel no país, o congresso brasileiro transformou a medida provisória Nº 214/04 na lei nº. 11.097, criando o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). O programa previa a utilização parcial de 2% de biodiesel no diesel fóssil

até 2007 e a obrigatoriedade de uso nesta concentração para todo o diesel comercializado no país, a partir de 2008. Este percentual aumentou para 5% em 2013, chegando a 7% em 2014 (OSAKI e BATALHA, 2011).

Os programas de incentivo ao biodiesel no Brasil têm priorizado oleaginosas adaptadas às condições edafoclimáticas regionais, as quais propiciem geração de renda e emprego de mão de obra, promovendo inclusão social e desenvolvimento econômico na cadeia produtiva nacional. Regionalização da matéria prima para produção, gerando alternativa de renda para médios e pequenos agricultores familiares por meio de programa sustentável faz parte das diretrizes do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (MDA, 2015). Estudos desenvolvidos pelos Ministérios: Desenvolvimento Agrário (MDA), Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Ministério da Integração Nacional (MI) e Ministério das Cidades (MC) denotam que a cada 1% de substituição de óleo diesel por biodiesel produzido com a participação da agricultura familiar pode ser criados em torno de 45 mil empregos no campo, com uma renda média anual de aproximadamente R\$ 4.900,00 por emprego (PEIXOTO, 2008). Segundo Carvalho et al., (2015) os biocombustíveis possibilitam a manutenção do homem no campo e o desenvolvimento sócioeconômico nas áreas urbanas, criando empregos nas indústrias que atuam na produção de biodiesel no Brasil. A agricultura familiar pela sua característica de diversidade produtiva pode contribuir de maneira sólida com matérias primas na produção de biodiesel.

A otimização de fatores relacionados à síntese de biodiesel contribui para esse fortalecimento da cadeia produtiva, atuando em duas vertentes: no aumento de rendimento de biodiesel (produtividade), elevando a eficiência do processo de produção; e na redução de custos de produção, aumentando a viabilidade econômica da atividade produtiva do biodiesel. Vários trabalhos recentes estão sendo desenvolvidos na área de otimização das condições reacionais de produção, utilizando planejamento experimental e metodologia de superfície de resposta com o intuito de determinar as condições favoráveis de operação, objetivando uma maior conversão de ésteres de forma a favorecer uma elevada taxa em rendimento mássico da reação (KIRROLIA et al., 2014; ABDULLA e RAVINDRA, 2015; MELO et al., 2015; RESHAD et al., 2015). Assim sendo, o trabalho propõe à otimização do processo produtivo do biodiesel proveniente de duas espécies de oleaginosas adaptadas as condições edafoclimáticas do semiárido: mamona e amendoim, via rota etílica, catálise básica e sistema de ultrassom, utilizando delineamento Box Behnken associado à metodologia de superfície de resposta.



## 2.0. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Amendoim

#### 2.1.1. Origem

Na idade antiga o amendoim era fonte de alimentação para o homem, bem como nos dias atuais. Achados arqueológicos encontrados na costa árida do Peru, datados de 3.800 a 2.900 a. C, evidenciam a utilização da espécie (*Arachis hypogaea*), a qual é cultivada hoje (FREITAS et al., 2005).

O amendoim é originário da América do Sul, na região compreendida entre latitudes de 10 e 30 ° Sul, com provável centro de origem na região que vai do noroeste da Argentina ao Sul da Bolívia. O amendoim cultivado (*A. hypogaea*) integra o gênero *Arachis*, juntamente com mais de 80 espécies silvestres, anuais e perenes, que ocorrem no Brasil, no Paraguai, na Bolívia, na Argentina e no Uruguai (FREITAS et al., 2005). O maior número de espécies ocorre no Brasil, num total de 63, sendo que 46 destas são exclusivamente brasilienses.

Freitas et al., (2005) relata que os indígenas difundiram essa planta para as diversas regiões da América Latina, América Central e México. Na época das colônias americanas, foi introduzido na Europa no século XVIII. Posteriormente, no século XIX, difundiu-se do Brasil para África, e do Peru para Filipinas, China, Japão e Índia. Atualmente é alimento básico na China e na Índia.

### 2.1.2. Caracterização botânica

O amendoim cultivado, *A. hypogaea*, é uma dicotiledônea, pertencente à família Leguminosae, subfamília Faboideae, gênero *Arachis*. Esta espécie é subdividida em duas subespécies, *A. hypogaea* L. subespécie *hypogaea*, cujos genótipos pertencem ao grupo Virgínia e *A. hypogaea* L. subespécie *fastigiata*, com os genótipos pertencentes aos grupos Valência e Spanish (JUDD et al.,1999).

É uma espécie herbácea, anual, pubescente, ramificada, de porte ereto ou rasteiro. O sistema radicular é constituído por raiz pivotante, com raízes laterais, formando um conjunto bastante ramificado e profundo, permitindo a exploração de umidade do solo, normalmente não disponível a outras culturas anuais. Entretanto, podem atingir grande profundidade, em torno de 60% das raízes estão distribuídas nos primeiros 30 cm do solo (KRANS et al., 1980). A parte aérea da planta apresenta uma haste principal, onde são emitidos ramos primários, secundários e terciários. Nas variedades de porte ereto, a haste principal cresce verticalmente atingindo em torno de 50 a 60 cm de altura. A arquitetura da planta é constituída basicamente da haste principal, dos ramos primários que também crescem verticalmente e poucos ramos secundários ou terciários. Nas variedades com porte rasteiro, a haste principal também é vertical, porém curta, atingindo 20 a 30 cm de comprimento. Os ramos primários crescem horizontalmente e espalham-se pelo solo, emitindo alternadamente gemas reprodutivas ou ramificações secundárias e terciárias.

As folhas são alternas, com pecíolos longos, compostas por quatro folíolos ovalados, dispostos em pares (CENTURION e CENTURION, 1998).

As flores são amarelas, emitidas nas axilas das folhas em inflorescências, agrupadas em número variável ao longo do ramo principal ou também dos ramos secundários, conforme a variedade ou o tipo vegetativo. Todas são potencialmente férteis e hermafroditas e autógamas (CRIAR e PLANTAR, 2012). Normalmente abre-se uma flor por vez em cada axila. As primeiras, geralmente aparecem um mês após a sementeira (CENTURION e CENTURION, 1998).

Os frutos são vagens ou legumes estruturalmente deiscentes, mas funcionalmente indeiscentes, uniloculadas, estranguladas, de cor palha, com superfície reticulada. A casca representa 25 a 30% do peso dos frutos secos, os quais, tem como principal constituinte a celulose e são pobres nutricionalmente (CENTURION e CENTURION, 1998).

### 2.1.3. Importância Econômica

O amendoim é uma das oleaginosas mais apreciadas no mundo. O maior produtor mundial de grãos de amendoim é a China com 16000 mil toneladas anuais, seguidos de Índia, Nígeria e Sudão com 5400, 3000, 1870 mil toneladas respectivamente (Figura 1).

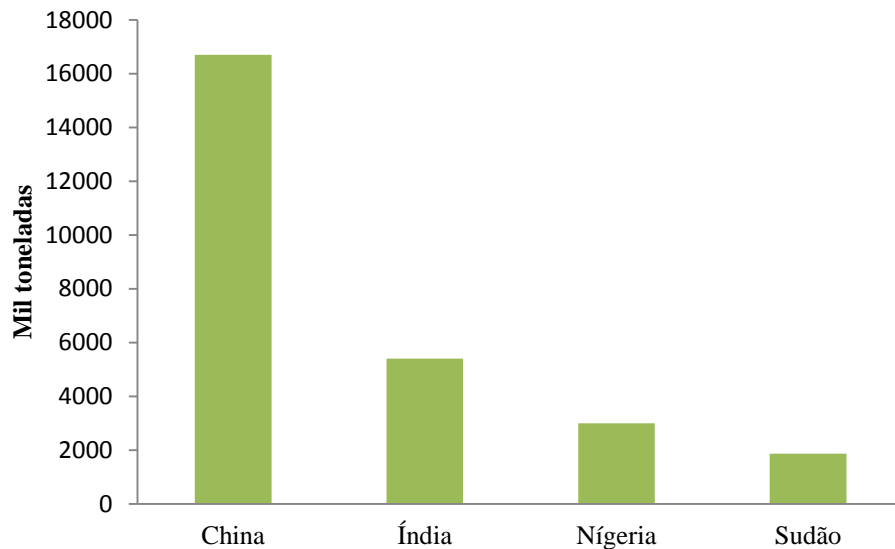


Figura 1: Principais países produtores de grãos de amendoim safra 2014/2015. Adaptado de (USDA, 2015).

Até o início dos anos 70, o Brasil foi um dos mais importantes produtores dessa cultura (FREITAS et al., 2005). Segundo o 7º levantamento de abril da CONAB (2015) o qual compara as safras 2014/2015, o Brasil produziu 337,7 mil toneladas de amendoim (*A. hypogaea*) em uma área de 109,9 mil hectares. Ainda segundo os dados da CONAB (2015) na região Nordeste, a produção de amendoim foi 6,7 mil toneladas em uma área plantada 7,1 mil hectares. Na Paraíba a produção foi 0,6 mil toneladas, em uma área plantada 0,8 mil hectares.

Tabela 1: Estimativa de área, produtividade e produção de amendoim (primeira e segunda safras) em abril de 2015. Adaptado de (CONAB, 2015).

REGIÃO/UF	ÁREA (mil ha)			PRODUTIVIDADE (kg/ha)			PRODUÇÃO (mil t)		
	Safra 13/14	Safra 14/15	VAR%	Safra 13/14	Safra 14/15	VAR %	Safra 13/14	Safra 14/15	VAR %
	(a)	(b)	(b/a)	(c)	(d)	(d/c)	(e)	(f)	(f/e)
<b>NORTE</b>	<b>0,8</b>	<b>2,6</b>	<b>225,0</b>	<b>3.556</b>	<b>3.736</b>	<b>5,1</b>	<b>2,8</b>	<b>9,7</b>	<b>246,4</b>
TO	0,8	2,6	225,0	3.556	3.736	5,1	2,8	9,7	246,4
<b>NORDESTE</b>	<b>3,9</b>	<b>7,1</b>	<b>82,1</b>	<b>1.215</b>	<b>957</b>	<b>(21,3)</b>	<b>4,8</b>	<b>6,7</b>	<b>39,6</b>
CE	1,0	1,0	-	1.154	914	(20,8)	1,2	0,9	(25,0)
PB	0,3	0,8	166,7	319	807	153,0	0,1	0,6	500,0
SE	1,3	1,3	-	1.740	1.605	(7,8)	2,3	2,1	(8,7)
BA	1,3	4,0	207,7	945	787	(16,7)	1,2	3,1	158,3
<b>CENTRO-OESTE</b>	<b>0,4</b>	<b>0,2</b>	<b>(50,0)</b>	<b>2.500</b>	<b>2.529</b>	<b>1,2</b>	<b>1,0</b>	<b>0,5</b>	<b>(50,0)</b>
MT	0,4	0,2	(50,0)	2.500	2.529	1,2	1,0	0,5	(50,0)
<b>SUDESTE</b>	<b>94,8</b>	<b>94,7</b>	<b>(0,1)</b>	<b>3.126</b>	<b>3.247</b>	<b>3,9</b>	<b>296,4</b>	<b>307,4</b>	<b>3,7</b>
MG	2,6	2,7	3,8	3.680	3.680	-	9,6	9,9	3,1
SP	92,2	92,0	(0,2)	3.110	3.234	4,0	286,8	297,5	3,7
<b>SUL</b>	<b>5,4</b>	<b>5,3</b>	<b>(1,9)</b>	<b>1.998</b>	<b>2.524</b>	<b>26,3</b>	<b>10,8</b>	<b>13,4</b>	<b>24,1</b>
PR	2,2	2,3	4,5	2.408	2.620	8,8	5,3	6,0	13,2
RS	3,2	3,0	(6,3)	1.716	2.450	42,8	5,5	7,4	34,5
<b>NORTE/NORDESTE</b>	<b>4,7</b>	<b>9,7</b>	<b>106,4</b>	<b>1.614</b>	<b>1.702</b>	<b>5,5</b>	<b>7,6</b>	<b>16,4</b>	<b>115,8</b>
<b>CENTRO-SUL</b>	<b>100,6</b>	<b>100,2</b>	<b>(0,4)</b>	<b>3.063</b>	<b>3.207</b>	<b>4,7</b>	<b>308,2</b>	<b>321,3</b>	<b>4,3</b>
<b>BRASIL</b>	<b>105,3</b>	<b>109,9</b>	<b>4,4</b>	<b>2.998</b>	<b>3.074</b>	<b>2,5</b>	<b>315,8</b>	<b>337,7</b>	<b>6,9</b>

Segundo Santos et al., (2012) no país, aproximadamente 50% da produção do amendoim é voltado para ao mercado de consumo *in natura* e 40% para os mercados de confeitaria e óleo-química. Os autores ainda realizaram um estudo na última década onde demonstraram a potencialidade do amendoim para a produção de biodiesel: a área de cultivo de amendoim no Brasil na última década reduziu em torno de 18%. Entretanto, houve um aumento de produtividade 40% e a produção a nível nacional representou um aumento aproximado 15%. Essa tendência é observada nas últimas duas safras 2013/2014 e 2014/2105, onde elevou-se a produtividade 2,5% e a produção 6,9%, ambas a nível nacional (Tabela 1). O amendoim é muito susceptível ao mal armazenamento sendo acometido por fungos, os principais gêneros são *Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizopus* e *Mucor*, onde são encontrados em armazéns, depósitos e silos (SILVA e MARTINS,

2014). A comercialização do amendoim contaminado por esses fungos voltado para produção de biodiesel, pode ser uma alternativa ao agricultor familiar para geração de renda.

#### 2.1.4. Característica do óleo de amendoim

Oliveira et al., (2008) indica a produção de biodiesel como uma das alternativas sustentáveis para o constante aumento da necessidade de combustíveis, sendo este produzido principalmente por transformações químicas inseridas na biomassa, produzida principalmente por espécies vegetais. Nesse contexto, o amendoim é uma das oleaginosas mais promissoras pelo fato de apresentar altos índices de ácidos graxos (ARRUDA et al., 2015). Cerca de 40 a 50% da composição das sementes do amendoim são compostas por de óleo (OLIVEIRA et al., 2013; LUQUI et al., 2015), apresenta rendimento de óleo 788 Kg ha<sup>-1</sup> (MAPA, 2015a).

Segundo Silva et al., (2010) no amendoim, os ácidos oléico e linoléico são os ácidos graxos constituintes do óleo em maior proporção, seguidos do palmítico, esteárico e behênico. Outros ácidos são encontrados em proporções reduzidas. Os ácidos oléico e linoléico representam em torno de 80% do total de ácidos graxos presentes no óleo (Tabela 2), assim sendo, os principais determinantes da sua qualidade. As linhagens rasteiras LGoPE-06 e LViPE-06 são mais indicadas para o segmento de agroenergia, devido ao teor médio de ácido oléico 57%, tal característica potencializa a tolerância no processo de rancinificação do biodiesel (FREIRE et al., 2010). Considerando-se a produtividade em sementes e em óleo com uma média superior a 51%, as variedades BRS Pérola Branca e LViPE-06 destacam-se como os genótipos mais promissores para o mercado oleoquímico (SANTOS et al., 2012).

Tabela 2: Tipos de ácidos graxos constituintes do óleo de amendoim. Adaptado de (CARRÍM e CARRELI, 2010).

<b>Ácidos graxos (% ou g 100<sup>-1</sup> lipídeo)</b>	
Palmítico (C16:0)	10,95
Esteárico (C18:0)	1,95
Araquídico (C20:0)	1,35
Behênico (C22:0)	2,70
Lignocérico (C24:0)	1,39
Oléico (C18:1)	48,63
Linoléico (C18:2)	32,05

A qualidade do biocombustível é intrínseca as características químicas (tamanho da cadeia carbônica, grau de saturação e tipos de grupos químicos) dos ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais. Cadeias carbônicas longas, possuem maior número de cetanos, maior lubrificidade, maior ponto de névoa e entupimento. Quanto às insaturações, número reduzido de ligações duplas propiciam maior cetanagem, aumentando a qualidade de combustão. Entretanto, um número muito elevado de cetanos ocasiona um aumento no ponto de névoa e entupimento (GOMES, 2009). O transporte e armazenagem de combustíveis com elevado grau de insaturações são menos estáveis favorecendo a oxidação, degradação e polimerização do combustível (GOMES, 2009).

Contudo, ácidos graxos monoinsaturados (oleicos e ricinoléicos) são considerados melhores para a produção do biodiesel, por resultar em um equilíbrio adequado na constituição dos óleos (STANSEL et al., 2012; REDEL-MACÍAS et al., 2012; ELICKER et al., 2015).

## **2.2. Mamona**

### **2.2.1. Origem**

Acredita-se que a mamoneira tem seu centro de origem na Etiópia, no continente africano (MOSHKIN, 1986), entretanto, alguns estudiosos indicam o continente asiático como provável centro de origem (BUZZETT, 1999). Existem relatos de que sementes dessa espécie foram encontradas em sarcófagos egípcios há mais de 4.000 anos, sendo possivelmente cultivada para fins medicinais (OLSNES, 2004).

Nacionalmente, alguns autores consideram que a espécie tenha sido introduzida durante a colonização portuguesa com a finalidade de utilização dos óleos extraído dos grãos para iluminação de vias públicas e lubrificação de eixos de carroça (AZEVEDO e BELTRÃO, 2007).

### **2.2.2. Caracterização botânica**

A mamona (*Ricinus communis* L) é uma oleaginosa que pertence ao grupo das Angiospermas, Ordem Malpighiales, Família Euphorbiaceae e gênero monoespecífico *Ricinus* L. (BREMER et al., 2009). A espécie é polimórfica e possui seis subespécies e 25 variedades botânicas que apresentam uma grande variação em diversas características como tamanho e cor de sementes, cor de folhas, cor de caule e características do óleo (MILANI et al., 2006). A mamoneira

apresenta porte arbustivo ou arbóreo, podendo chegar a 15 m de comprimento. Seu ciclo varia de anual a semiperene com plantas podendo chegar a viver por dez anos (MILANI et al., 2009).

O caule é cilíndrico e pode atingir até 30 cm de diâmetro na base, podendo variar quanto à rugosidade, presença de cera, cor e nós, sendo bem definidos com cicatrizes foliares. Sua cor pode ser verde, vermelha, rosa ou arroxeada e é nodoso, geralmente fistuloso (RODRIGUES et al., 2002; MILANI et al., 2009).

As folhas são simples e alternas e medem de 15 a 40 cm (RODRIGUES et al., 2002). São palmatiformes podendo ter de sete a onze lobos com lâmina foliar de até 20 cm com margens denticulatas (MILANI et al., 2009). Os pecíolos são longos e cilíndricos, podendo chegar a 60 cm de comprimento e até 2 cm de diâmetro, providos de glândulas epidérmicas e estípulas grandes, ovais e amareladas unidas em volta das gemas. O pecíolo insere-se na região central do limbo onde encontra-se duas formações de glândulas (RANA et al., 2012). As folhas variam em cor, quantidade de glândulas, cerosidade e profundidade dos lóbulos (MILANI et al., 2009).

A inflorescência ocorre no ápice do ramo principal e nos ramos laterais de forma gradativa de acordo com o surgimento dos ramos. É uma cima dicásica com as flores femininas na parte superior e as masculinas na parte inferior, podendo ocorrer também apenas flores femininas ou avermelhadas tripartidas (RODRIGUES et al., 2002). As flores masculinas contêm filetes ramificados em estames indefinidos e as anteras possuem tecas globulares separadas com muitos lóculos de pólen. O pólen é expelido por deiscência das anteras e dispersado pelo vento (RODRIGUES et al., 2002).

Os frutos são do tipo cápsula tricoca com aparência globosa, variando a forma externa de lisa a muito papilosa. A deiscência também varia, podendo ser deiscentes, semideiscentes e indeiscentes. As sementes possuem carúncula, têm forma ovóide achatada e são variáveis em tamanho e cor, o tegumento é liso, lustroso, espesso e delicado. A germinação é epígea e os cotilédones são fotossintetizantes (RODRIGUES et al., 2002; MILANI et al., 2009).

### **2.2.3. Importância Econômica**

O Brasil foi o principal país produtor mundial de mamona até 1986. Atualmente é o terceiro maior produtor, ficando atrás da Índia e Moçambique (FAO STATISTICS, 2013). A produção mundial de grãos de mamona em 2013 foi 1,8 milhões de toneladas; sendo que a Índia é o maior produtor com 10,9 mil toneladas (Figura 2).

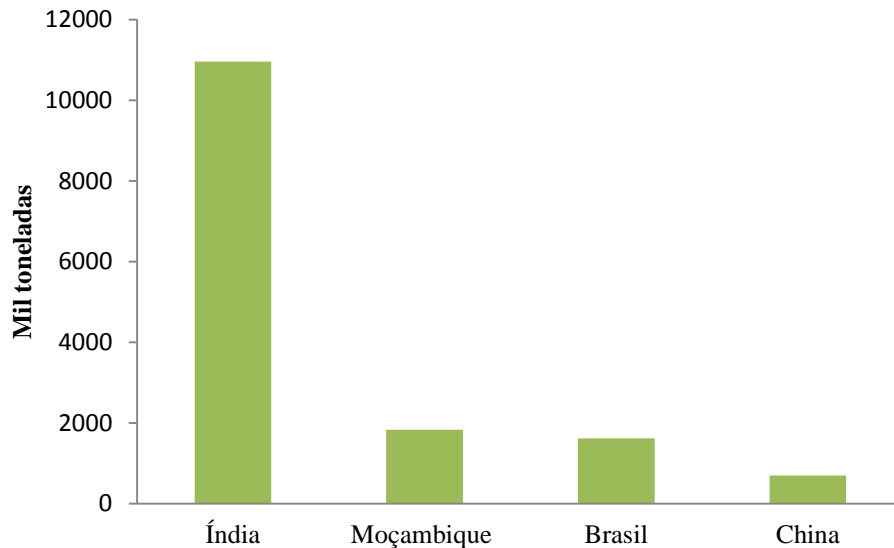


Figura 2: Principais países produtores de grãos de mamona no ano de 2013. Adaptado de (FAO STATISTICS, 2013).

Segundo o 7º levantamento de abril da CONAB (2015), o qual compara a safra 2013/2014 com 2014/2015, o Brasil produziu 61,3 mil toneladas de mamona em uma área plantada de 90,3 mil hectares. No Nordeste a produção foi de 61,1 mil toneladas em uma área plantada de 89,5 mil hectares, como destaque no nordeste e no Brasil temos o estado da Bahia que concentra 90,37% da produção nacional, produzindo 55,4 mil toneladas em uma área plantada de 77,8 mil hectares (Tabela 3). Segundo o MAPA (2015b) o valor bruto da produção agropecuária (VBP) 2015 é o mais alto da série histórica, desse montante as lavouras representam R\$ 311,8 bilhões, e a mamona foi um dos principais responsável para a elevação deste indicador, observando-se um aumento de 95,1%.

Tabela 3: Estimativa de área, produtividade e produção de mamona (primeira e segunda safras) em abril de 2015 (CONAB, 2015).

REGIÃO/UF	ÁREA (mil ha)			PRODUTIVIDADE (kg/ha)			PRODUÇÃO (mil t)		
	Safra13/14	Safra14/15	VAR. %	Safra 13/1	Safra 14/15	VAR. %	Safra 13/14	Safra 14/15	VAR. %
	(a)	(b)	(b/a)	(c)	(d)	(d/c)	(e)	(f)	(f/e)
<b>NORDESTE</b>	<b>98,6</b>	<b>89,5</b>	<b>(9,2)</b>	<b>439</b>	<b>683</b>	<b>55,4</b>	<b>43,3</b>	<b>61,1</b>	<b>41,1</b>
PI	0,7	0,6	(18,0)	300	805	168,3	0,2	0,5	150,0
CE	11,2	9,9	(11,5)	284	468	64,8	3,2	4,6	43,8
PE	4,9	1,3	(73,6)	334	452	35,3	1,6	0,6	(62,5)
BA	81,8	77,7	(5,0)	468	713	52,4	38,3	55,4	44,6



Tabela 03, Cont.;

<b>SUDESTE</b>	<b>2,5</b>	<b>0,8</b>	<b>(68,0)</b>	<b>506</b>	<b>306</b>	<b>(39,5)</b>	<b>1,3</b>	<b>0,2</b>	<b>(84,6)</b>
MG	2,4	0,8	(66,7)	450	306	(32,0)	1,1	0,2	(81,8)
SP	0,1	-	(100,0)	1.848	-	(100,0)	0,2	-	(100,0)
<b>SUL</b>	<b>0,2</b>	<b>-</b>	<b>(100,0)</b>	<b>622</b>	<b>-</b>	<b>(100,0)</b>	<b>0,1</b>	<b>-</b>	<b>(100,0)</b>
PR	0,2	-	(100,0)	622	-	(100,0)	0,1	-	(100,0)
<b>NORTE/NORDESTE</b>	<b>98,6</b>	<b>89,5</b>	<b>(9,2)</b>	<b>439</b>	<b>683</b>	<b>55,4</b>	<b>43,3</b>	<b>61,1</b>	<b>41,1</b>
<b>CENTRO-SUL</b>	<b>2,7</b>	<b>0,8</b>	<b>(70,4)</b>	<b>515</b>	<b>306</b>	<b>(40,5)</b>	<b>1,4</b>	<b>0,2</b>	<b>(85,7)</b>
<b>BRASIL</b>	<b>101,3</b>	<b>90,3</b>	<b>(10,9)</b>	<b>441</b>	<b>679</b>	<b>54,0</b>	<b>44,7</b>	<b>61,3</b>	<b>37,1</b>

O óleo da mamona tem grande variabilidade de utilização influenciando na sua importância para a indústria. Ele pode ser usado na fabricação de tintas e isolantes, serve como lubrificante na aeronáutica, base na manufatura de cosméticos, drogas farmacêuticas e em vários processos industriais (SANTOS et al., 2014).

PETROBRAS (2009) afirma que a utilização da mamona para produção de biodiesel é viável, pois a cultura apresenta grande rusticidade (capacidade de adaptação às características edafoclimáticas do semiárido nordestino), boa qualidade e alto rendimento de óleo. Ademais, sua torta é muito valorizada para aplicação como fertilizante e o seu manejo é amplamente conhecido pela agricultura familiar.

Nunes et al., (2014) menciona que o cultivo de mamona para produção de biodiesel, possui fomentos do governo federal (Selo Combustível Social). Este selo é uma identificação concedida pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário aos produtores de biodiesel que promovem a inclusão social e o desenvolvimento regional por meio da geração de emprego e renda, onde os beneficiários são os agricultores familiares enquadrados nos critérios do (PRONAF) Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar (CASTELLANELLI e CUNHA, 2015).

#### 2.2.4. Característica do óleo de mamona

Os grãos de mamona apresentam teor de óleo variando em 44 a 55% de massa seca dos grãos (PAES et al., 2015), apresenta rendimento de óleo 4700 Kg ha<sup>-1</sup> (MAPAa, 2015). Cerca de 90% do óleo presente na semente da mamona é composto por ácido ricinoléico (ARANSIOLA et al., 2014) (Tabela 4). O ácido ricinoléico é um ácido graxo com propriedades singulares, por ser

muito denso, possuir grande viscosidade e estabilidade, além do fato de ser o único óleo na natureza solúvel em álcool (LIMA, 2007).

Tabela 4: Tipos de ácidos graxos constituintes do óleo de mamona. Adaptado de (ARANSIOLA et al., 2014).

<b>Ácidos graxos (% ou g Kg<sup>-1</sup> KOH)</b>	
Palmítico (C16:0)	1,10
Estearíco (C18:0)	3,10
Ricinoléico (18:1)	89,60
Oléico (C18;1)	4,90
Linoléico (C18:2)	1,30

Diferentemente de outros óleos vegetais que perdem viscosidade em altas temperaturas e se solidificam em baixas temperaturas, permite larga faixa de condições de temperatura, possui também estabilidade a oxidação. Não muda as suas características em variações bruscas de temperatura, razão da possibilidade de seu emprego em diversos equipamentos mediante vastas condições climáticas (RAMEZANI et al., 2010). É um óleo bastante estável em variadas condições de pressão e temperatura (RAMANJANEYULU et al., 2013). Ademais, o uso desse óleo reduz a emissão de poluentes (SINGH et al., 2013).

Entretanto, o uso do óleo de mamona como biodiesel é restrito devido a algumas de suas propriedades como a alta viscosidade (240 a 300 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) e a grande quantidade de água (0,15 a 0,30%) (SCHOLZ e SILVA, 2008). Além disso, a separação da glicerina do óleo é difícil, o que faz com que o processo de produção de biodiesel a partir do óleo de mamona seja mais oneroso do que outras matérias primas para produção de biodiesel, cerca de 1,20 US\$ kg<sup>-1</sup> de grãos (SANTANA et al., 2010; BERMAN et al., 2011).

### **2.3. Biodiesel**

O biodiesel é um combustível líquido de origem renovável, biodegradável, que pode ser produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais e óleos de origem microbiana: microalgas, leveduras e bactérias (ABBASZAADEH et al., 2012). A legislação vigente por meio da resolução ANP N°7, de 19/03/2008 define biodiesel como sendo um combustível composto de áquil ésteres

de ácidos graxos de cadeias longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais (CARVALHO et al., 2015). Na sua forma pura ou como aditivo ao combustível diesel, o biodiesel pode ser usado para melhorar suas propriedades. Embora o biodiesel apresente uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel fóssil, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque (OLIVEIRA et al., 2012).

O primeiro motor a diesel criado por Rudolf Diesel foi desenvolvido inicialmente para funcionar com óleos vegetais. Em 1900 durante a Exposição Mundial de Paris o motor foi apresentado funcionando com óleo de amendoim, entretanto o uso de óleos vegetais foi superado pelo óleo diesel derivado de petróleo que naquela época era mais viável técnica e economicamente. Atualmente, aspectos ambientais têm sido tratados com mais relevância, o que proporcionou a inserção novamente de combustíveis de origem renováveis na matriz energética mundial (BIODIESELBR, 2013).

O biodiesel emite menos poluente que o diesel petrolífero por ser biodegradável e praticamente livre de enxofre e compostos aromáticos (BIODIESELBR, 2013). Carvalho et al., (2015) ainda menciona outras vantagens técnicas: tem alto número de cetano proporcionando melhor qualidade de injeção; possui teor médio de oxigênio em torno de 11 % conferindo estabilidade a oxidação; possui maior viscosidade cinemática e maior ponto de fulgor que o diesel convencional. Filho et al., (2012) avaliando as mudanças de combustível de diesel mineral para biodiesel observaram que houve uma redução nas emissões dos dióxidos de nitrogênio e de enxofre, bem como nas emissões de hidrocarbonetos, tais reduções são extremamente importantes no contexto ambiental.

Smeets et al., (2007) apresenta um prognóstico do potencial de bioenergias no ano de 2050 em todo o mundo (Figura 3). A América Latina possui grande potencial na produção de bioenergias nas vertentes: sistema de produção animal, conversão e eficiência e nível de tecnologia. Contudo, necessita da utilização de irrigação para abranger a produção de bioenergias.

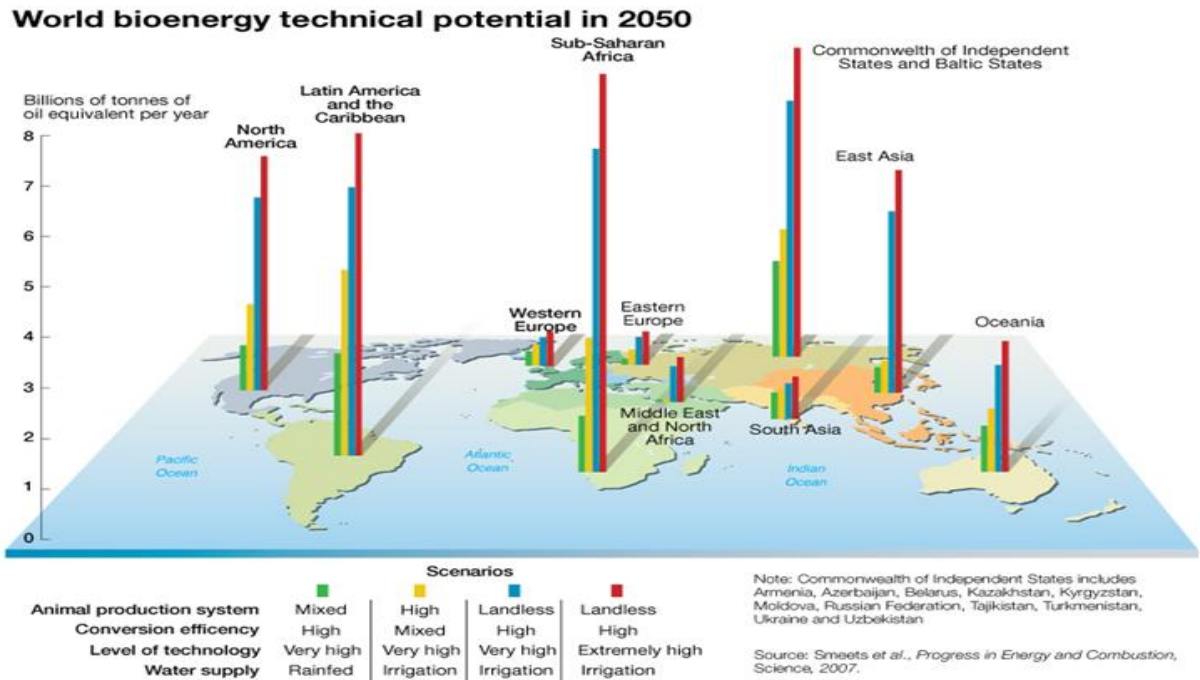


Figura 3: Prognóstico do potencial técnico de bioenergias no mundo em 2050. Adaptada da coleção Millennium Ecosystem Assessment. Disponível em: <http://www.millenniumassessment.org/en/GraphicResources.aspx>. Acesso em: 20 de abril de 2015.

Segundo o boletim N° 92 de setembro de 2015 do Departamento de Combustíveis Renováveis – DCR, no ano de 2014, os Estados Unidos foram o maior produtor mundial de biodiesel (4,7 milhões de m<sup>3</sup>). O Brasil, ocupa o segundo lugar seguido da Alemanha, (com semelhantes 3,4 milhões de m<sup>3</sup>), completando a lista temos a Indonésia, Argentina, França, Tailândia e China. A oferta mundial de biodiesel em 2014 foi 29,7 milhões de m<sup>3</sup> (Figura 4).

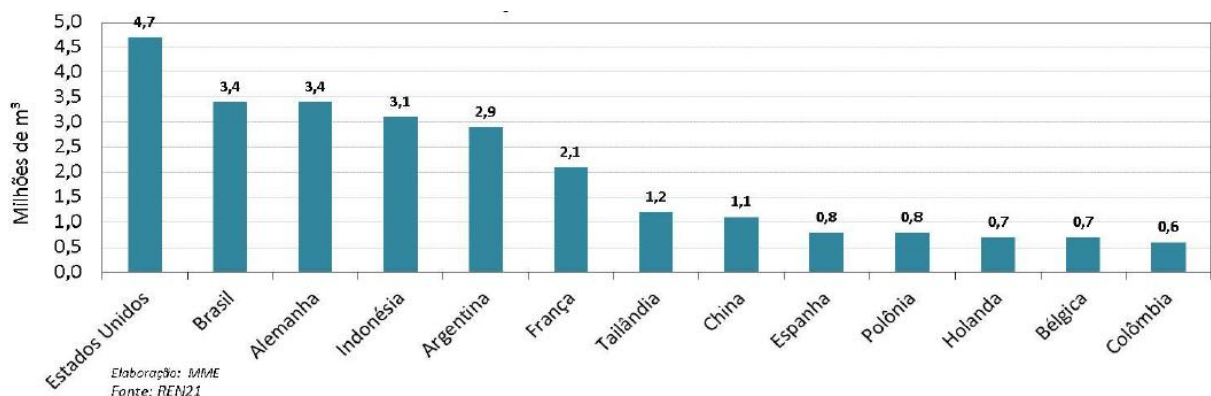


Figura 4: Principais países produtores de biodiesel no ano de 2014. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732805/Boletim+DCR+n%C2%BA+92++setembro+de+2015.pdf/bf693a36-94c7-4f87-9f27-6f2dc2258491>. Acesso em: 24 de novembro de 2015.

Dados divulgados pela ANP mostram que a produção nacional de biodiesel, em agosto de 2015, foi de 344 mil m<sup>3</sup>. No acumulado do ano, a produção atingiu 2.617 mil m<sup>3</sup>, um acréscimo de 23,3% em relação ao mesmo período de 2014, o qual correspondeu a 2.122 mil m<sup>3</sup> (Figura 5). A produção regional, em agosto de 2015, apresentou a seguinte distribuição: 46,6% Centro-Oeste, 38,1% Sul, 5,1% Sudeste, 9,3% Nordeste e 0,9% Norte (Figura 6) (BRASIL, 2015).

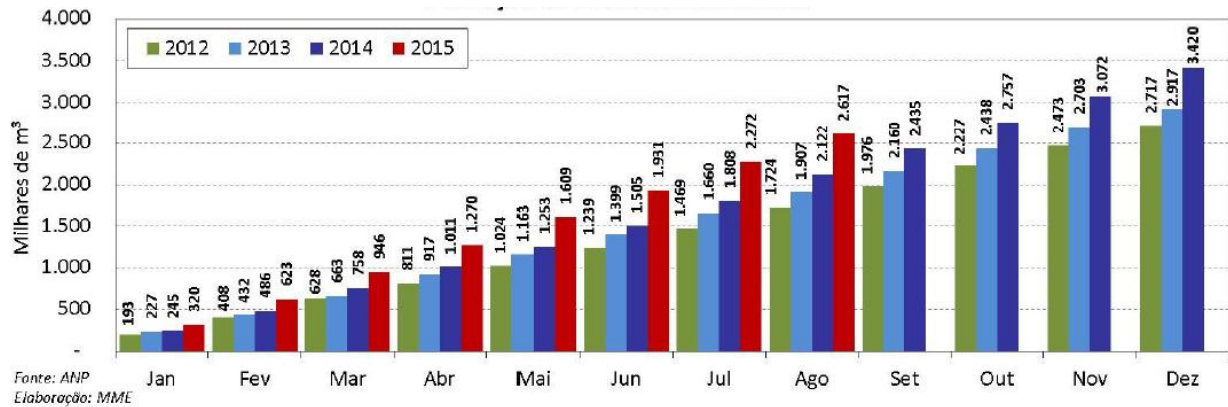


Figura 5: Produção mensal nacional de biodiesel acumulada em agosto de 2015. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732805/Boletim+DCR+n%C2%BA+92++setembro+de+2015.pdf/bf693a36-94c7-4f87-9f27-6f2dc2258491>. Acesso em: 24 de novembro de 2015.

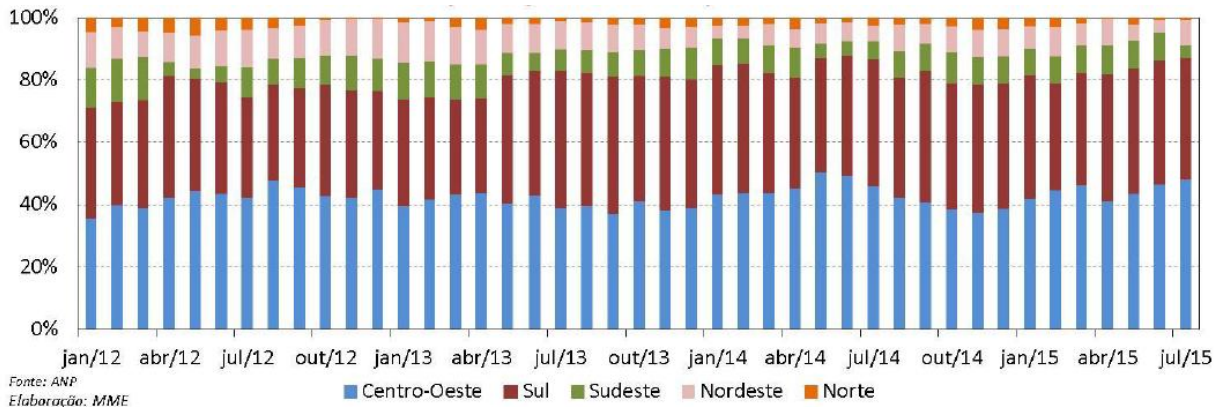


Figura 6: Distribuição regional de biodiesel em agosto de 2015. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732805/Boletim+DCR+n%C2%BA+92++setembro+de+2015.pdf/bf693a36-94c7-4f87-9f27-6f2dc2258491>. Acesso em: 24 de novembro de 2015.

No Brasil a mistura entre o diesel e o biodiesel é representada pela letra B mais o número da quantidade de biodiesel na mistura, atualmente é obrigatório à adição de 7% de biodiesel ao diesel, ou seja, é usado o B7. Foi publicada no Diário Oficial da União, 25 de setembro de 2014,

a Lei Nº 13.033, originária da conversão da Medida Provisória nº 647, que eleva a mistura de biodiesel ao diesel de 5% para 6% a partir de julho de 2014 e, ainda para 7% em 1 de novembro do mesmo ano. Desde a implementação da mistura de 6% em julho de 2014, verificou-se forte crescimento da produção de biodiesel no país: no primeiro mês da entrada em vigor da elevação para 6% do teor deste biocombustível, a produção cresceu 26%, atingindo o recorde mensal 302 mil m<sup>3</sup>, maior produção mensal registrada até o ano de 2014 (BRASIL, 2014).

Nas matérias primas nacionais, existem diversas alternativas que podem ser utilizadas para produção do biodiesel. Entre as gorduras animais com mais destaque temos: sebo bovino, os óleos de peixes, frango e a banha de porco. Óleos e gorduras residuais usados no processo doméstico, comercial ou industrial também são reutilizados como matéria-prima (GUIMARÃES et al., 2014; RODRIGUES et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2015a). Em relação aos óleos vegetais destacam-se a mamona, amendoim, dendê, girassol, babaçu, pinhão manso, nabo forrageiro, graviola, nim e a soja. No acumulado no ano de 2015 até o mês de agosto, a participação das três principais matérias-primas foi: 78,3% soja, 18,3% gordura bovina e 1,2% algodão. As demais matérias primas foram: mamona, amendoim, fritura, girassol, dentre outros e somam 1,0% (Figura 7) (BRASIL, 2015).



Figura 7: Participação das principais matérias primas utilizadas na produção de biodiesel em agosto de 2015. Disponível em: <http://www.aprobio.com.br/BoletimDCR86marco2015.pdf>. Acesso em: 24 de novembro de 2015.

A capacidade instalada autorizada a operar comercialmente em agosto de 2015 ficou em 7.279 mil m<sup>3</sup> ano (607 mil m<sup>3</sup> mês), dessa capacidade, 91% são referentes às empresas detentoras do Selo Combustível Social. Aproximadamente cem mil famílias são contempladas pelo Programa Nacional de Biodiesel (BRASILb, 2015).

O principal critério de qualidade do biodiesel é atender a um padrão apropriado. No Brasil este padrão é estabelecido pela Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis

(ANP), na Resolução Nº 14 de 11 de maio de 2012. O biodiesel deve ser puro, fatores relacionados ao processo de produção influenciam na qualidade do biodiesel a exemplo da matéria-prima, ácidos graxos remanescentes, catalisador e/ou álcool residual (COSTA et al., 2000; CARVALHO et al., 2015). Processos que envolvem aquecimentos e lavagens podem ser utilizados para remoção de vestígios de água e álcool para garantir a qualidade final do biodiesel (KNOTHE, 2004).

## 2.4. Transesterificação

Segundo Venkanna e Reddy (2009) a transesterificação é um processo que envolve uma reação entre um triglicerídeo e álcool na presença ou ausência de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres, etílicos ou metílicos, denominado biodiesel e como subproduto glicerol. A reação de transesterificação está apresentada na (Figura 8):

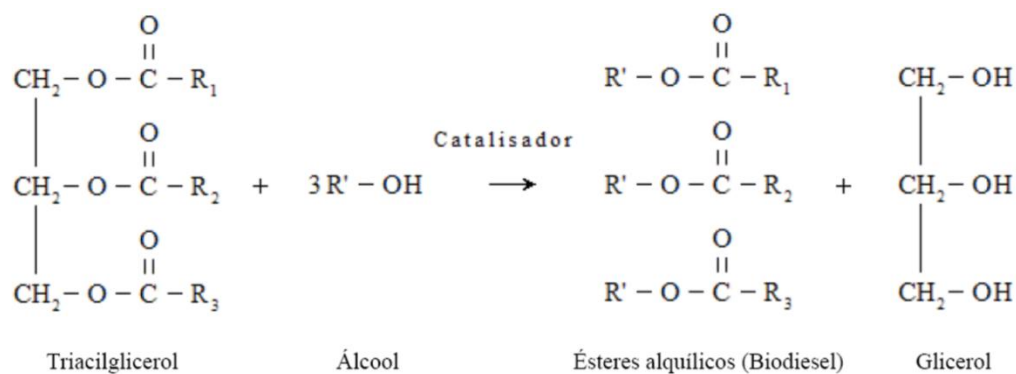


Figura 8: Equação geral para uma reação de transesterificação (DIB, 2010).

Observa-se que o processo reacional envolve três reações consecutivas e reversíveis (VERDUGO et al., 2011). No primeiro passo, há a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos. Em seguida, ocorre a conversão dos diglicerídeos em monoglicerídeos, que por sua vez são convertidos em glicerol, liberando uma molécula de éster etílico (se o álcool utilizado for o etanol) para cada etapa anterior.

A razão molar (RM) estequiométrica de álcool e óleo na transesterificação é de 3:1 (três mols de álcool para um mol de óleo), porém, um amplo excesso de álcool, usualmente 6:1 ou 12:1, é utilizado para deslocar o equilíbrio químico a fim de maximizar a produção de ésteres graxos (CORDEIRO et al., 2011).

Dentre as possibilidades, a catálise básica é o método mais usual, devido a sua eficiência durante o processo reacional, ocorrendo de maneira mais rápida, com maior rendimento,

seletividade durante o processo reacional e menores problemas com relação à corrosão dos equipamentos (FERRARI et al., 2005). Em outra visão, o processo de catálise ácida apresenta um rendimento muito elevado em ésteres, entretanto as reações costumam ser lentas, precisando de temperaturas acima de 100 °C e mais de 3 horas para alcançar a conversão completa. Ademais, a contaminação com ácidos residuais pode gerar corrosão nos motores, sendo necessária a eliminação completa desses ácidos, o que implica em muitas etapas de purificação (GOMES, 2009).

Além do catalisador, a transesterificação ocorre na presença de um álcool de cadeia curta, etanol ou metanol, sendo mais utilizado o metanol. Alguns autores (VERAS et al., 2010; FONTES, 2012), entretanto preferem a utilização do etanol, proveniente de fonte renovável. Dessa forma, produtos provenientes de ésteres etílicos, são considerados sustentáveis, por permitir uma produção de um combustível totalmente agrícola, classificando o biodiesel como renovável (THIRU et al., 2011). A principal desvantagem da etanólise é a baixa reatividade do etóxido. Quando o álcool reage com catalisadores homogêneos básicos, alcóxidos que são o catalisador real de reação são formados. Se for utilizado etanol em vez de metanol, eleva-se o comprimento da cadeia de carbono o que ocasiona uma diminuição na nucleofilicidade, consequentemente redução da reatividade do etóxido em comparação com o metóxido (SRIDHARAN e MATHAI, 1974; ISSARIYAKUL e DALAI, 2014).

O processo de transesterificação é o mais utilizado para síntese de biodiesel, tal afirmação é comprovada observando-se diversos trabalhos (KOUTSOUKI et al., 2015; LEE et al., 2015; PULLEN e SAEED, 2015).

#### **2.4.1. Fatores que influenciam a reação de transesterificação**

##### **2.4.1.1. Catalisador**

Os catalisadores utilizados na transesterificação compreendem os catalisadores homogêneos (alcalinos e ácidos) e heterogêneos (zeólitas e lipases) sendo o primeiro tipo citado o mais empregado (RAMOS, 2011). A catálise alcalina apresenta condições reacionais mais favoráveis para síntese de biodiesel como menor temperatura de reação, elevada seletividade e alto percentual de conversão (SUAREZ et al., 2007). Além disso, pequenas quantidades de catalisadores são empregadas na reação (SERIO et al., 2006). Entretanto, sua utilização apresenta como limitações: formação de sabão, proveniente da neutralização dos ácidos graxos,



emulsificação do éster e do glicerol produzido, interferência dos ácidos graxos livres e presença de água na reação, além de requerer etapas de purificação para os produtos finais, tais características influenciam diretamente no rendimento de reação (VICENTE et al., 2004; BERNARDO et al., 2015). A reutilização do catalisador devido ao caráter de dissolução das bases iônicas e o processo de purificação dos ésteres demanda um grande volume de água. Tal fato exige a realização de várias operações unitárias de purificação que aumentam o investimento de capital e, portanto, encarecem o processo (SUAREZ et al., 2007). Diferentes parâmetros são influenciados pelo tipo de catalisador presente na reação (Tabela 5):

Tabela 5: Influência de diferentes catalisadores em função de parâmetros de reação. Adaptado de (BERNARDO et al., 2015).

	<b>Álcalis</b>	<b>Ácidos</b>	<b>Lipases</b>
<b>Temperatura de reação</b>	60-70 °C	55-80 °C	30-40 °C
<b>Ácidos graxos Livres</b>	Produtos saponificados	Ésteres	Ésteres
<b>Água</b>	Interferência no rendimento	Interferência no rendimento	Sem interferência no rendimento
<b>Rendimento de ésteres</b>	Normal	Normal	Alto
<b>Recuperação de glicerol</b>	Difícil	Difícil	Fácil
<b>Purificação dos ésteres</b>	Sucessivas lavagens	Sucessivas lavagens	Produtos purificados
<b>Custo de produção do catalisador</b>	Baixo custo	Baixo custo	Alto custo

### 2.4.1.2. Temperatura

A temperatura normalmente apresenta-se como a variável de maior influência para as reações de transesterificação e esterificação. A temperatura utilizada no processo pode variar em função do tipo de reação utilizada, esterificação ou transesterificação, catalisador, pressão e entre outras variáveis empregadas (SILVA, 2011).

A temperatura afeta a constante termodinâmica de equilíbrio da reação e também a constante das taxas cinéticas. Elevadas temperaturas favorecem a transferência de massa devido à diminuição da viscosidade. No processo reacional de catálise alcalina vários autores mencionam que a temperatura não deva exceder 60°C, pois pode acelerar a saponificação dos glicérides antes da alcoólise completa, temperaturas ambientes são mais propícias para um melhor rendimento de reação (AMARO et al., 2011, BERNADO et al., 2015). Segundo Leung et al., (2006) a temperatura não deve exceder o ponto de ebulição dos reagentes. Além disso, altas temperaturas favorecem a formação da reação de saponificação.

Rahimi et al., (2014) avaliaram as condições de reação da síntese de biodiesel de soja em microrreator, utilizando hidróxido de potássio como catalisador e metanol para a síntese, a temperatura ideal avaliada foi 60°C para o rendimento máximo de biodiesel 89%.

Kumar e Sureshkumar (2015) avaliaram as condições de reação para otimização da síntese de biodiesel de *Manilkara zapota L*, utilizando hidróxido de potássio como catalisador e metanol para a síntese, a temperatura de reação ideal avaliada foi 50°C, para o rendimento máximo de biodiesel 94,83%.

### 2.4.1.3. Tempo de reação

O tempo de reação influencia diretamente no rendimento em ésteres, decorrente das condições adotadas no processo, quando ocorre aumento no tempo de reação a taxa de conversão de esteres alquílicos eleva-se (BERNADO et al., 2015). Vários autores observaram que a conversão do triacilglicerol em ésteres de ácidos graxos, por meio de catálise alcalina ocorre, em geral, após 1 hora, com rendimentos em torno de 90 a 98% (MEHER et al., 2006; BERNADO et al., 2015). Leung et al., (2006) observaram que em processo reacionais muito longos acarretam a hidrólise do biodiesel, influenciando diretamente no rendimento da reação.

FERNADES et al., (2015) sintetizaram biodiesel de soja, via transesterificação metílica, utilizando óxido misto CaO-CeCO<sub>2</sub>, em reator batelada à 64°C, obtiveram o maior rendimento de 85,8% usando 10 horas de tempo de reação.

SARVER et al., (2015) otimizaram as condições reacionais de biodiesel de gergelim, via metílica com uso do ultrassom, usando hidróxido de bário como catalisador, obtiveram o maior rendimento 98,6% no tempo de reação de 40,3 minutos.

#### **2.4.1.4. Velocidade de agitação**

Na reação de transesterificação e esterificação os reagentes, inicialmente, formam duas fases distintas, uma vez que o etanol e metanol são parcialmente imiscíveis com os triacilglicerídeos ou ácidos graxos. A velocidade de agitação no processo de transesterificação é um parâmetro importante, pois durante a mistura de óleo/ álcool a miscibilidade é limitada, dessa forma, a agitação torna os produtos mais miscíveis entre si durante a reação (SILVA, 2011).

Ram et al., (2015) otimizaram as condições reacionais de síntese de biodiesel de karanja (*Pongamia pinnata*), via metílica, catálise básica, usando reator de biodiesel, obtiveram o maior rendimento 91%, no tempo de reação 105 minutos a 450 rpm.

Ullah et al., (2015) sintetizaram biodiesel de óleo residual de cozinha, via metílica, utilizando ácido iônico líquido como catalisador, obtiveram o rendimento 95,65%, no tempo de reação 60 minutos a 600 rpm.

#### **2.4.1.5. Razão álcool/óleo**

A quantidade de álcool é um dos fatores que mais influenciam no rendimento da reação. A estequiometria da reação requer 3 mols do álcool utilizado para 1 mol do triacilglicerol, obtendo-se como produto, 3 mols de ésteres alquílicos de ácidos graxos, além de 1 mol do glicerol como subproduto (VICENTE et al., 2004). O processo de transesterificação é um processo reacional de equilíbrio, contudo por apresentar um caráter reversível necessita-se da utilização de álcool em excesso, para que o equilíbrio da reação seja alterado e sature o sistema reacional favorecendo a formação de ésteres. O aumento da razão molar álcool: triacilglicerol não afeta as propriedades físico-químicas, como: índice de acidez, saponificação, índice de iodo e teor de peróxido dos ésteres produzidos (BERNARDO et al., 2015).

Entretanto, o excesso de álcool influencia diretamente na separação das fases (fase superior – ésteres/ fase inferior – glicerina), devido ao aumento de solubilidade dos produtos no meio reacional e com a presença da glicerina, a reação tende a deslocar-se para o sentido dos reagentes, reduzindo a conversão de óleo em biodiesel (MEHER et al., 2006). O excesso de álcool resulta em uma maior conversão de ésteres em um intervalo de tempo mais curto, entretanto, faz com que a recuperação do glicerol seja mais difícil (MAKAREVICIENE et al., 2015a).

Bernardo et al., (2015) relata que os álcoois primários e secundários de cadeia alifática (1-8 carbonos) usados no processo de transesterificação são: metanol, etanol, propanol e butanol. Sendo o metanol e etanol os mais utilizados nos processos de sínteses.

Bouaid et al., (2015) otimizaram a síntese de biodiesel de óleo de babaçu, via metílica, catálise básica, obtiveram o maior rendimento 99,85% na razão molar 6:1 álcool/óleo.

Olutoye et al., (2016) sintetizaram por meio de transesterificação metílica, biodiesel de óleo residual de cozinha, utilizando bário modificado montmorilonílico (BMK10) como catalisador, obtiveram o maior rendimento 83,38% na razão molar 12:1 álcool/óleo.

## **2.5. Sistema de ultrassom**

O processo de produção de biodiesel utilizando ultrassom é uma alternativa ao processo convencional de produção, o qual utiliza-se agitação mecânica. O sistema de ultrassom origina cavitações (formação, aumento e implosão de bolhas no meio reacional) aumentando a miscibilidade entre os reagentes, fornecendo energia necessária para a reação, reduzindo o tempo e a quantidade de reagentes, aumentando o rendimento e a seletividade da mesma (YU et al., 2010). O mecanismo desta melhoria está relacionada com os efeitos físicos e químicos do ultrassom sobre a reação. Os efeitos químicos referem-se a formação dos radicais H, OH, HO<sub>2</sub> onde são produzidos em soluções aquosas. Os efeitos físicos referem-se a emulsificação em que a micro turbulência gerada devido ao movimento radial de bolhas, cria uma atmosfera íntima a mistura dos reagentes imiscíveis. Devido a isso, área interfacial entre os reagentes eleva-se, originando cinética de reação mais rápida (MOSTAFAEI et al., 2015).

A irradiação de ultrassom foi estudada tanto para produção de biodiesel utilizando enzimas, como a Novozym 435 (YU et al., 2010), quanto o uso de catalisadores ácidos ou básicos (MAHAMUNI e ADEWUYI, 2009).

YU et al., (2010) estudaram a produção de biodiesel com óleo de soja e metanol em sistema de ultrassom utilizando como catalisador a enzima Novozym 435. Nas condições ótimas 50% da energia ultrassônica (500 W e frequência de irradiação de 40 kHz), 50% de vibração, teor de água

de 0,5%, razão molar de 1:1 álcool terc-amil/volume de óleo, razão molar 6:1 metanol/óleo, 6% de Novozym 435 e 40 °C, obtiveram rendimentos em ésteres metílicos de ácidos graxos 96%.

Segundo Zanatta e Rosa (2014) o uso de um sistema de ultrassom permite conversões mais elevadas, para os ésteres etílicos de até 87,9% para o óleo de soja e 75,2% para o óleo de macaúba, demonstrando, assim, o potencial da utilização do ultrassom para este sistema de reação.

Fayyazi et al., (2015) avaliaram a síntese de biodiesel produzido com óleo residual de cozinha utilizando dois métodos de produção (método de ultrassom e convencional) ambos obtiveram rendimentos próximos de 94,80%. A síntese utilizando o método de ultrassom reduziu o tempo de reação em 87,50%, propiciando redução de energia e custo de produção.

## 2.6. Delineamento Box Behnken

O delineamento Box Behnken é utilizado para analisar experimentos com  $k \geq 3$  fatores. Tendo como principal vantagem a redução do número de experimentos para analisar um maior número de fatores. Segundo Lima e Filho (2010) o DBB possui uma característica importante, pois é considerado um delineamento esférico por apresentar “pontos arestas” (Figura 9), assim todos os pontos estão a uma distância  $\sqrt{2}$  do centro do planejamento. Silva (2014), descreve o DBB como sendo um delineamento em blocos incompletos para tratamentos não estruturados, com  $2^k$  onde  $k$  = número de fatores. Em cada bloco os tratamentos são substituídos por níveis  $-\alpha_i$  ou  $+\alpha_i$ , com  $i = 1,2$  e os tratamentos ausentes são fixos em 0. A matriz do Delineamento Box Behnken com três variáveis independentes e três pontos centrais está exposta na (Tabela 6).

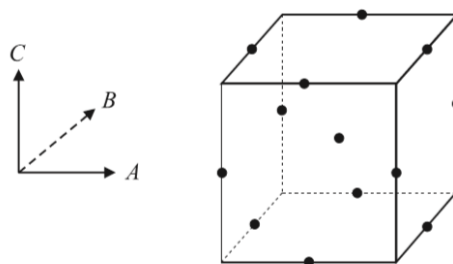


Figura 9: Representação geométrica do Delineamento Box Behnken com  $k = 3$  e 1 ponto Central (LIMA e FILHO, 2010).

Tabela 6: Matriz do Delineamento Box Behnken para  $K = 3$  e 3 pontos centrais.

Ensaio	$K_1$	$K_2$	$K_3$
1	-	-	0
2	+	-	0
3	-	+	0
4	+	+	0
5	-	0	-
6	+	0	-
7	-	0	+
8	+	0	+
9	0	-	-
10	0	+	-
11	0	-	+
12	0	+	+
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Vários trabalhos estão sendo desenvolvidos associando o Delineamento Box Behnken à metodologia de superfície de resposta para otimização das condições reacionais de reação na produção de biodiesel (KIRROLIA et al., 2014; XU et al., 2014; ORAMAHI et al., 2015).

## 2.7. Metodologia de superfície de resposta

Segundo Myers e Montgomery (2009) a Metodologia de Superfícies de Resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas que são utilizadas para modelar e analisar problemas nos quais a resposta de interesse é influenciada por muitas variáveis; essa por sua vez deve alcançar um valor ótimo; a forma de relacionamento entre a variável dependente e as variáveis independentes é desconhecida. Portanto, o primeiro passo dentro da metodologia MSR é encontrar uma aproximação razoável para o verdadeiro relacionamento entre a variável dependente e o conjunto de variáveis independente. Usualmente, emprega-se um polinômio de baixa ordem (1);

$$E(Y) = \pi = \pi_0 + \sum_{i=1}^k \left[ \frac{\delta \eta}{\delta x_i} \right]_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \left[ \frac{\delta^2 \eta}{\delta x_i \delta x_j} \right] + \dots \quad (1)$$

Onde 0 indica a avaliação na origem.

Se os termos de maior ordem forem ignorados, a expansão produzirá (2):

$$\pi = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i \quad (2)$$

Se forem mantidos os termos de segunda ordem (3):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j} \sum \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (3)$$

Se houver curvatura no processo, então um polinómio de ordem superior deve ser utilizado, tal como o modelo de segunda ordem (4),

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \sum \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (4)$$

Onde:

- y: Resposta de interesse;
- x<sub>i</sub>: Variáveis independentes;
- β<sub>i</sub>: Coeficientes a serem estimados;
- k: Número de variáveis independentes;
- ε: Erro experimental.

A generalidade dos modelos de superfície de resposta utiliza um destes modelos. Muito provavelmente um modelo polinomial não será uma aproximação razoável do modelo real em todo o espaço experimental, mas pelo menos para uma determinada região ele funcionará muito bem (MONTGOMERY, 2001). Para estimar os parâmetros lineares e quadráticos (β) do modelo polinomial emprega-se o método dos mínimos quadrados, que também pode ser escrito em forma matricial.

Na maioria dos experimentos assume-se inicialmente que o modelo linear é adequado; entretanto, para se confirmar se existe ou não falta de ajuste, deve-se utilizar pontos experimentais extras, denominados de pontos centrais. Segundo BOX et al., (1951) tal procedimento consiste em adicionar ao fatorial completo, pontos que sejam intermediários aos níveis dos fatores. Serão adicionados tantos pontos centrais quantos forem os K fatores do experimento. Os pontos centrais são utilizados para avaliar a existência de curvatura. Se a resposta média obtida com os *nf* pontos

fatoriais  $\bar{Y}_f$  for significativamente diferente da média formada pelos  $nc$  pontos centrais  $\bar{Y}_c$ , então, pode se caracterizar uma região de curvatura significativa. Segundo (MONTGOMERY, 2001) a soma de quadrados para curvatura é dada por:

$$SS_{QP} = \frac{(nf \times nc)(\bar{y}_f - \bar{y}_c)^2}{nf + nc} \quad (5)$$

O Erro quadrático médio e o teste de hipóteses são respetivamente:

$$MS_E = \frac{sse}{nc-1} = \frac{\sum_{i=1}^{nc} (y_i - \bar{y})^2}{nc-1} \quad (6)$$

$$H_0: \sum_{i=1}^k \beta_{ii} = 0 \quad \text{vs} \quad H_1: \beta_{ii} \neq 0 \quad (7)$$

Se a Soma Quadráticas dos Pontos (SSQP) for maior do que o Erro Quadrático Médio (MSE) haverá evidência suficiente para rejeitar à hipótese nula de que os coeficientes quadráticos são nulos.

O teste para a significância do modelo é realizado como um procedimento de ANOVA: calculando-se a razão entre a média quadrática dos termos de regressão e a média quadrática do erro, encontra-se a estatística F; se F for maior que F crítico, então o modelo é adequado (MONTGOMERY, 2001).

Gunawan et al., (2005) afirma que esse é um método estatístico eficaz para a otimização de variáveis, sendo amplamente utilizada em estudos de otimização, sobretudo com a finalidade de determinar as condições ótimas operacionais.

Segundo Reis (2010) a metodologia de superfície de resposta pode ser entendida como uma combinação de técnicas de planejamento de experimentos, análise de regressão e métodos de otimização para construção e exploração de modelos empíricos, usados para desenvolvimento, melhoria e otimização de processos.

O processo de modelagem é realizado ajustando-se os modelos matemáticos, lineares ou quadráticos. A modelagem ocorre em busca do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, sendo o caminho onde a resposta varia de forma mais pronunciada (BARROS et al., 2003).

A metodologia de superfície de resposta está sendo muito utilizada atualmente no processo de otimização das condições de reação para síntese de biodiesel (TAN et al., 2014; NANDIWALE et al., 2015; ATMANLI et al., 2015).



## **4.0. OBJETIVOS**

### **4.1. OBJETIVO GERAL**

- Otimizar as condições reacionais no processo produtivo do biodiesel de mamona e amendoim, utilizando delineamento fatorial associado à metodologia de superfície de resposta.

### **4.2. Objetivos específicos**

- Agregar valor à cadeia produtiva do biodiesel, com estudo sobre otimização do processo de produção de biodiesel das misturas dos óleos de mamona e amendoim.

- Sintetizar biodiesel usando óleo de mamona e amendoim por meio da reação de transesterificação, via catálise básica, com álcool etílico.

- Utilizar aparelho de ultrassom para a síntese do biodiesel objetivando avaliar a viabilidade no processo produtivo.

- Avaliar as variáveis que exercem maior influência sobre o rendimento mássico do biodiesel etílico de mamona e amendoim usando delineamento Box Behnken.

- Construir um modelo estatisticamente válido que correlacione as variáveis independentes com a variável dependente do delineamento estatístico.

## **5.0. MATERIAL E MÉTODOS**

### **5.1. Local do experimento**

O experimento foi conduzido no LQAQ (laboratório de Química Analítica e Quimiometria), Complexo Integrado de Pesquisa TRÊS MARIAS, Campina Grande – PB, UEPB.

### **5.2. Obtenção do óleo**

O óleo foi obtido a partir da extração mecânica de grãos de mamona, cultivar BRS Energia e grãos de amendoim, cultivar AGP III. A mamona foi adquirida em campo experimental de consórcio mamona com amendoim no Campus IV Catolé do Rocha-PB, UEPB. Os grãos de amendoim foram adquiridos em casa comercial no centro de Campina Grande – PB.

### **5.3. Materiais**

#### **5.3.1 Equipamentos e vidrarias**

Os equipamentos e vidrarias utilizadas para condução do experimento foram: prensa hidráulica de 15 toneladas, centrífuga, estufa de circulação de ar forçado, condensador, dessecador, balão de vidro de duas vias, funil de separação de fases, lavadora ultrassônica -UNIQUE modelo Ultrasonic cleaner.

### 5.3.2. Reagentes

Os reagentes utilizados para condução do experimento foram: álcool etílico (99,5%) – marca NEON, hidróxido de potássio – marca VETEC, óleo de mamona e amendoim.

### 5.4. Cálculo da massa molar dos óleos

A massa molar do óleo de mamona e amendoim foi calculada baseando-se nas quantidades e tipos de ácidos graxos presentes no óleo de mamona e amendoim, (Tabela 1 e 3) respectivamente. Utilizando-se o modelo (8):

$$MM_{\text{óleo}} = [3 \sum (\% \text{ ac.graxos}) (MM_{\text{ac.graxos}}) +] MM_{\text{g}} - 3 (MM_{\text{água}}) \quad (8)$$

Onde:

MM óleo: Massa molar do óleo ( $\text{g mol}^{-1}$ ).

% ac.graxos: Quantidade de cada ácido graxo presente na molécula;

MM ac.graxos: Massa molar de cada ácido graxo presente na molécula ( $\text{g mol}^{-1}$ );

MM g: Massa molar do glicerol;

MM água: Massa molar das três moléculas de água perdidas na formação dos triacilglicerídios;

Segundo Pighinelli et al., (2008) os valores de massa molar do glicerol é  $92 \text{ g mol}^{-1}$  e das três moléculas de água é  $54 \text{ g mol}^{-1}$ , assim sendo, os valores de massa molar do óleo de mamona e amendoim são:  $925 \text{ g mol}^{-1}$  e  $800,77 \text{ g mol}^{-1}$  respectivamente. Utilizando esses valores e as razões determinadas pelo delineamento experimental, foi possível calcular a massa de etanol para cada razão álcool/ óleo.

### 5.5. Otimização da síntese do biodiesel

O processo de otimização foi realizado *a priori* por meio do Delineamento Box Behnken (DBB),  $2^3$  com três variáveis independentes: concentração de catalisador, proporção mamona/amendoim e razão álcool/óleo. As variáveis temperatura, velocidade de agitação e tempo de reação foram constantes. *A posteriori* foi realizado um segundo planejamento Delineamento

Box Behnken (DBB)  $2^3$ , mantendo-se as variáveis independentes do primeiro planejamento com adequação dos níveis experimentais, objetivando-se a melhoria do modelo estatístico e otimização das condições reacionais. A maximização das condições reacionais foi realizada utilizando metodologia de superfície de resposta (MSR).

### 5.5.1. Delineamento Box Behnken

Foram realizados dois Delineamentos Box Behnken  $2^3$  com 12 pontos fatoriais (+1 e -1), para estimativa do erro experimental foram utilizados 3 pontos centrais (0), totalizando 15 experimentos. Os níveis experimentais iniciais foram determinados baseando-se em ensaios preliminares e na experiência do grupo de estudo – LQAQ, em síntese e otimização das condições reacionais de biodiesel (APOLINÁRIO et al., 2013; FERNANDES et al., 2011; VERAS et al., 2010). No segundo Delineamento Box Behnken as variáveis independentes foram mantidas e os níveis adequados após à análise de significância dos fatores observadas no primeiro delineamento.

Os níveis da matriz experimental do primeiro e segundo Delineamento Box Behnken estão exibidos nas (tabelas 7 e 8), respectivamente.

Tabela 7: Níveis da matriz experimental do Delineamento Box Behnken (Primeiro Delineamento).

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
<b>Catalisador (%)</b>	0,5	0,75	1,0
<b>Proporção Mamona/amendoim (%)</b>	30/70	50/50	70/30
<b>Razão álcool/óleo</b>	5:1	10:1	15:1

Tabela 8: Níveis da matriz experimental do Delineamento Box Behnken (Segundo Delineamento).

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
<b>Catalisador (%)</b>	1,08	1,33	1,58
<b>Proporção Mamona/amendoim (%)</b>	10/90	20/80	30/70
<b>Razão álcool/óleo</b>	17,8:1	22,8:1	27,8:1

Os níveis das matrizes experimentais foram utilizados para desenvolver os Delineamentos Box Behnken (Tabela 9):

Tabela 9: Matriz do Delineamento Box Behnken.

<b>Ensaio</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Proporção mamona/amendoim</b>	<b>Razão álcool/óleo</b>
1	-	-	0
2	+	-	0
3	-	+	0
4	+	+	0
5	-	0	-
6	+	0	-
7	-	0	+
8	+	0	+
9	0	-	-
10	0	+	-
11	0	-	+
12	0	+	+
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

### 5.6. Análise estatística

Os dados foram submetidos ao teste *t - Student* para estimativa dos efeitos das variáveis independentes a 95% de probabilidade. Ainda por meio do mesmo teste foi avaliada a significância dos coeficientes de regressão e construção do modelo matemático. O modelo foi validado por meio de análise de variância, teste - *F* a 95% de probabilidade. Utilizando o modelo matemático foi plotado o gráfico de superfície de resposta para definição das faixas ótimas operacionais. As análises estatísticas foram realizadas utilizando o software STATISTICA 9.0.

## 5.7. Síntese do biodiesel

### 5.7.1. Extração e Purificação do óleo

O óleo foi extraído mecanicamente em uma prensa hidráulica de 15 toneladas, em seguida degomado (separação de óleo da goma), adicionando-se 10% de água deionizada ao óleo puro, o material foi levado ao banho de ultrassom, o qual encontra-se em banho maria à 65°C durante 30 minutos. Prosseguindo a purificação, o óleo foi transferido para centrifugação por 10 minutos em rotação de 2000 rpm, objetivando-se a sedimentação da fase sólida (goma restante) e separação final do óleo por filtração.

### 5.7.2. Rota etílica

A síntese do biodiesel foi realizada em sistema de refluxo conjugado a um balão de duas vias e acoplado a um sistema de banho de ultrassom com aquecimento e tempo controlado (Figura 10). Foram utilizadas 50 mL de óleo, temperatura de 40°C, tempo de reação (60 min), etanol e hidróxido de potássio (volume e concentração, respectivamente) ambos quantificados baseando-se nos níveis dos delineamentos (Tabelas 7 e 8).



Figura 10: Sistema de refluxo conjugado a um balão de duas vias e acoplado a um sistema de aquecimento e tempo controlado, utilizando banho de ultrassom.

### 5.7.3. Processo de purificação do biodiesel

Transcorrido o tempo de repouso de 24 horas, iniciou-se a lavagem do biodiesel com água destilada a aproximadamente 80 °C e pH 6.5 (Figura 11), objetivando-se a retirada dos resíduos de glicerina, álcool e catalisador presentes nas amostras.



Figura 11: Processo de lavagem do biodiesel de mamona e amendoim.

Após o processo de lavagem o biodiesel foi levado à estufa de circulação de ar forçada a 105 °C por 2 horas para eliminação do excesso de água (Figura 12).



Figura 12: Estufa de circulação de ar forçada, biodiesel de mamona e amendoim.

O biodiesel foi resfriado em dessecador com sílica, durante 30 minutos para eliminação de resíduos de álcool e água restante presentes na amostra (Figura 13A). Após a dessecagem a massa do biodiesel sintetizado foi quantificada, em seguida envasada e rotulada (Figura 13B).

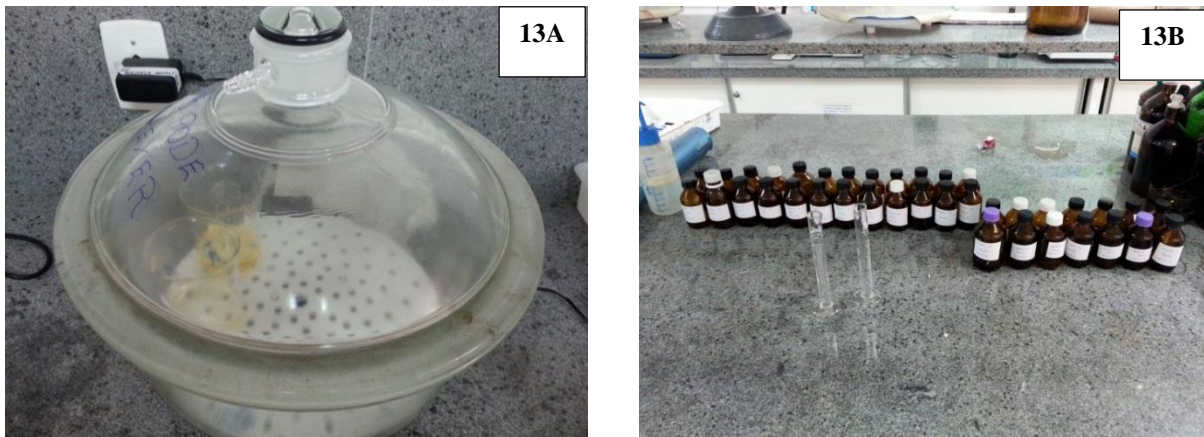


Figura 13: Dessecador com sílica, envasamento e rotulação de biodiesel.

#### 5.7.4. Cálculo do rendimento mássico

O rendimento mássico (R) foi expresso utilizando o modelo (9).

$$R (\%) = \frac{Mb}{Mg} \times 100 \quad (9)$$

Onde:

R: Rendimento mássico do biodiesel (%).

Mb: Massa do biodiesel transesterificado (g).

Mg: Massa do óleo (g).



## 6.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. Primeiro Delineamento Box Behnken

A otimização visando elevar o rendimento mássico do biodiesel realizou-se *a priori* utilizando o Delineamento Box Behnken (DBB), objetivando-se avaliar a significância dos fatores de síntese que afetam o rendimento. O Delineamento Box Behnken constitui-se: 12 pontos fatoriais (+1 e -1), 3 pontos centrais (0) para estimar o erro experimental, totalizando 15 ensaios. As variáveis independentes do delineamento foram: concentração de catalisador, proporção mamona/amendoim e razão álcool/óleo (Tabela 7). As variáveis temperatura (40 °C), potência do ultrassom (155 Watts RMS) e tempo de reação (60 min) foram mantidas constantes. Os níveis das variáveis independentes estão expostos na (Tabela 7). Na condução do experimento a ordem de execução foi realizada aleatoriamente por meio de sorteio. O processo de transesterificação foi conduzido de acordo com a (Tabela 10).

Tabela 10: Matriz do primeiro delineamento Box Behnken e os seu respectivos rendimentos.

Ensaio	Catalisador (%)	Proporção mamona/amendoim	Razão álcool/óleo	Rendimento (%)
1	-	-	0	93,80
2	+	-	0	90,54
3	-	+	0	97,91
4	+	+	0	92,05
5	-	0	-	97,93
6	+	0	-	91,19

Tabela 10, Cont;

7	-	0	+	91,33
8	+	0	+	92,85
9	0	-	-	90,17
10	0	+	-	94,03
11	0	-	+	90,31
12	0	+	+	93,81
13	0	0	0	93,44
14	0	0	0	93,75
15	0	0	0	93,22

Os valores de rendimento mássico foram obtidos por meio da equação (9), com os mesmos, possibilitou-se a observação da inexistências de valores discrepantes *outliers*. Os maiores valores de rendimentos foram obtidos nos ensaios 3 e 5 (97,91 e 97,93% respectivamente), Makareviciene et al., (2015b) encontraram rendimentos semelhantes acima 96%, sintetizando biodiesel de microalgas com etanol, utilizando lipases como catalisador na concentração 8% e em 24 horas de tempo de reação. Os valores de rendimentos nos pontos centrais foram próximos, ensaios 13, 14, 15 com uma variação máxima de 0,53% entre os ensaios, qualificando a condução do experimento.

### 6.1.1. Cálculos dos efeitos dos fatores

Baseando-se nos resultados de rendimento mássico (Tabela 10), avaliou-se o efeito das variáveis independentes (concentração de catalisador, proporção mamona/amendoim e razão álcool/óleo), por meio da análise estatística do teste *t-Student*, no intervalo de confiança de 95 % de probabilidade. Para os efeitos principais, interações e erro padrão, os valores foram calculados em função do rendimento mássico para o biodiesel da mistura mamona e amendoim (Figura 14).

Segundo Cavalcante et al., (2010) no Diagrama de Pareto a contribuição de cada efeito é indicado pelas barras horizontais e a linha vertical corresponde a  $p = 0,05$ , assim sendo, indica qual a magnitude do efeito para a significância matemática. As variáveis que apresentaram efeitos positivos indicam o aumento de seus níveis ocasionará a elevação do rendimento em massa, e os valores negativos de forma inversa. Observa-se (Figura 14) que os componentes lineares e quadráticos da variáveis independentes foram significativas, exceto o componente quadrático da variável proporção e a interação proporção com a razão, as quais não foram significativas de acordo com o teste *t-Student* ao nível de 95% de probabilidade. O catalisador é a variável que mais influência no rendimento, seguido de razão molar e proporção, Oliveira et al., (2015b) otimizando a síntese do óleo residual de fritura, transesterificação alcalina, via metílica, observaram que a variável com maior influência para o rendimento do biodiesel, foi a concentração de catalisador, seguido de razão molar álcool/óleo e temperatura, corroborando com a influencia das condições reacionais observadas no trabalho.

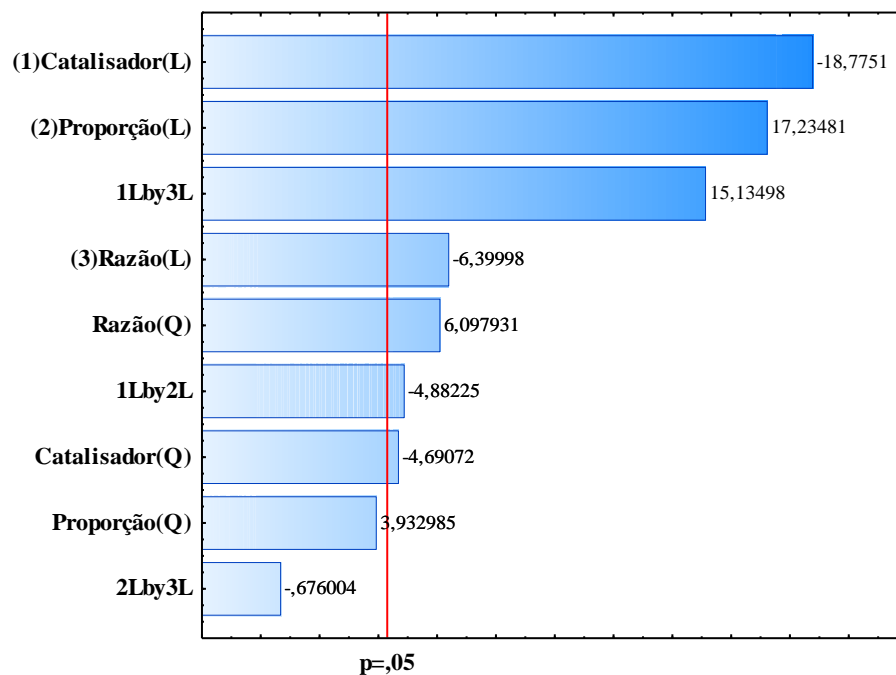


Figura 14: Diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel de mamona com amendoim.

### 6.1.2. Coeficientes de regressão

Os resultados obtidos na matriz experimental DBB (Tabela 10), foram submetidos à análise de regressão. A (Tabela 11) representa os coeficientes de regressão dos fatores e suas respectivas interações.

Tabela 11: Coeficientes de regressão para o rendimento mássico do biodiesel de mamona com amendoim.

<b>Fatores</b>	<b>Coef.</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t<sub>cal</sub> (2)</b>	<b>Valor p</b>	<b>-95% de C Conf.</b>	<b>+95% de Conf.</b>
<b>Média*</b>	93,13	0,12	728,11	0,000	92,58	93,68
<b>Catalisador (L)*</b>	-1,76	0,09	-18,77	0,002	-2,17	-1,36
<b>Catalisador (Q)*</b>	0,69	0,13	5,00	0,037	0,09	1,28
<b>Proporção (L)*</b>	1,62	0,09	17,23	0,003	1,21	2,02
<b>Razão (L)*</b>	-0,60	0,09	-6,40	0,023	-1,00	-0,19
<b>Razão (Q)*</b>	-0,80	0,13	-5,81	0,028	-1,39	-0,20
<b>1 por 2*</b>	-0,65	0,13	-4,88	0,039	-1,22	-0,07
<b>1 por 3*</b>	2,01	0,13	15,13	0,004	1,44	2,58

\* significativo ao intervalo de confiança de 95% por meio do teste *t-Student*.

Os coeficientes foram construídos apenas com as variáveis significativas por meio do teste *t-Student* a 95% de probabilidade. Segundo Costa et al., (2015) o teste de Student é um teste de hipóteses, onde para que os cálculos dos efeitos sejam significativos matematicamente a 95% de probabilidade, necessita-se de o valor p calculado, seja menor que o valor tabelado em módulo.

Baseando-se nos coeficientes de regressão, observa-se que apenas a variável proporção no componente quadrático e a interação proporção com a razão, não foi significativa. Entretanto, os demais coeficientes de regressão foram significativos a 95% de probabilidade.

A validação do modelo matemático (10) foi realizada utilizando análise de variância (ANOVA).

$$Y = -1,76C + 0,69C^2 + 1,62P - 0,60R - 0,80R^2 - 0,65CP + 2,01CR + 93,13 \quad (10)$$

Onde:

Y: Rendimento mássico de biodiesel (%)

C: Catalisador (%)

P: Proporção mamona/amendoim

R: Razão álcool/óleo

### 6.1.3. Análise de Variância

Objetivando-se validar o modelo construído, os resultados experimentais obtidos foram submetidos à análise de variância.

Tabela 12: Análise de Variância (ANOVA).

<b>Fatores</b>	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>Média quadrática</b>	<b>F valor</b>	<b>P valor</b>
<b>Catalisador (L)*</b>	24,99	1	24,99	352,50	0,002
<b>Catalisador (Q)*</b>	1,77	1	1,77	25,08	0,037
<b>Proporção (L)*</b>	21,06	1	21,06	297,03	0,003
<b>Razão (L)*</b>	2,90	1	2,90	40,95	0,023
<b>Razão (Q)*</b>	2,39	1	2,39	33,78	0,028
<b>1 por 2*</b>	1,69	1	1,69	23,83	0,039
<b>1 por 3*</b>	16,24	1	16,24	229,06	0,004
<b>Falta de ajuste<sup>ns</sup></b>	6,32	5	1,26	17,83	0,059
<b>Erro Puro<sup>ns</sup></b>	0,14	2	0,07		
<b>Total SS</b>	77,84	14			

\* significativo ao intervalo de confiança de 95% por meio do teste - *F*.

Observa-se (Tabela 12) que apenas a variável proporção no componente quadrático e a interação proporção com razão não foi significativa a 95% de probabilidade de acordo com o teste-*F*. Entretanto, os demais coeficientes de regressão e suas respectivas interações foram significativos. A falta de ajuste não foi significativa, indicando que o modelo está ajustado, o que qualifica o modelo para efeito de predição.

#### 6.1.4. Valores observados versus preditos

Observa-se a aleatorização na distribuição dos pontos em torno da reta (Figura 15), indicando que os desvios positivos e negativos encontram-se na mesma magnitude, não havendo um comportamento tendencioso no modelo, o mesmo comportamento foi observado Fontes (2012) e Lee et al., (2015). Neto et al., (2015) relatam que o coeficiente de determinação indica a proporção da variabilidade de um conjunto de dados responsável pelo modelo estatístico. O coeficiente de determinação  $R^2$  obtido para o modelo foi 0,9169 e o  $R^2$  ajustado foi 0,8339, assim sendo, o modelo explica 91,69% da variação no rendimento mássico do biodiesel de mamona.

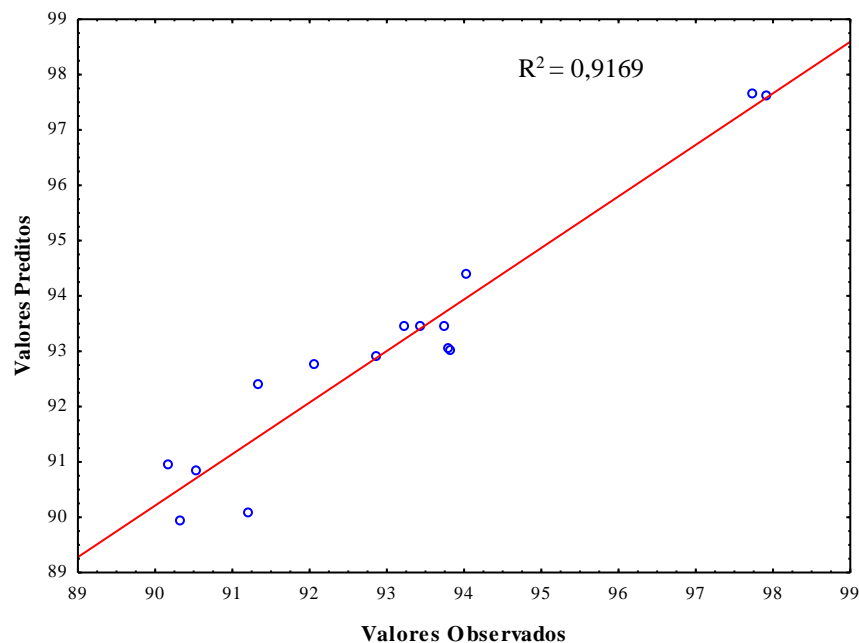


Figura 15: Valores preditos vs Valores observados.

## 6.2. Segundo Delineamento Box Behnken

A otimização *a posteriori*, realizou-se após avaliação da influência nas variáveis independentes no rendimento mássico do biodiesel (Figura 14), adequando-se os níveis e mantendo as variáveis independentes do primeiro DBB, objetivando-se melhorar o modelo de predição. A maximização das condições de síntese para o rendimento mássico de biodiesel, ocorreu utilizando o segundo DBB associado à metodologia de superfície de resposta. Os resultados de rendimento do segundo DBB estão expostos na (Tabela 13).

Tabela 13: Matriz do segundo Delineamento Box Behnken e os seu respectivos rendimentos.

Ensaio	Catalisador (%)	Proporção mamona/amendoim	Razão álcool/óleo	Rendimento (%)
1	-	-	0	87,97
2	+	-	0	85,52
3	-	+	0	88,50
4	+	+	0	81,05
5	-	0	-	86,99
6	+	0	-	86,79
7	-	0	+	85,04
8	+	0	+	76,43
9	0	-	-	87,45
10	0	+	-	88,31
11	0	-	+	88,23
12	0	+	+	87,83
13	0	0	0	86,10
14	0	0	0	86,48
15	0	0	0	86,25

Os valores de rendimento mássico foram obtidos por meio da equação (9), ao analisar a (Tabela 13) observa-se que o (ensaio 8) apresenta rendimento de magnitude diferente dos demais, entretanto, o ensaio foi repetido e conferido obtendo-se resultado próximo do mesmo valor. Os

maiores valores de rendimentos foram obtidos nos ensaios 3, 10 e 11 (88,50; 88,31; 88,23, respectivamente), Silva et al., (2015) encontraram rendimentos inferiores 84%, sintetizando biodiesel de coco ,via metílica, catálise básica na concentração 1,5% e temperatura 50°C. Valores de rendimentos nos pontos centrais foram próximos, ensaios 13, 14, 15 com uma variação máxima de 0,38% entre os ensaios, justificando a boa condução do experimento.

### 6.2.1. Cálculos dos efeitos dos fatores

Com base nos resultados de rendimento mássico (Tabela 13), avaliou-se o efeito das variáveis independentes (concentração de catalisador, proporção mamona/amendoim e razão álcool/óleo), por meio da análise estatística do teste *t-Student*, no intervalo de confiança 95%.

A Figura 16 representa o diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel de mamona com amendoim. Observa-se que os componentes lineares e quadráticos da variáveis independentes foram significativas, exceto o componente quadrático da variável razão, a qual não foi significativa de acordo com o teste *t-Student* ao nível de 95% de probabilidade. O catalisador é a variável que mais influencia no rendimento, seguido de razão e proporção, Silva et al., (2015) sintetizaram biodiesel de coco,via metílica, catálise básica e observaram influencia semelhante, onde as variáveis que mais influenciaram no rendimento, foram concentração de catalisador seguido de razão molar álcool/óleo . As interações foram significativas, exceto as interações: componente linear da variável catalisador com o componente quadrático da variável proporção e componente linear da variável proporção com o componente linear da variável razão, ambos ainda de acordo com o teste *t-student* ao nível de 95% de probabilidade.



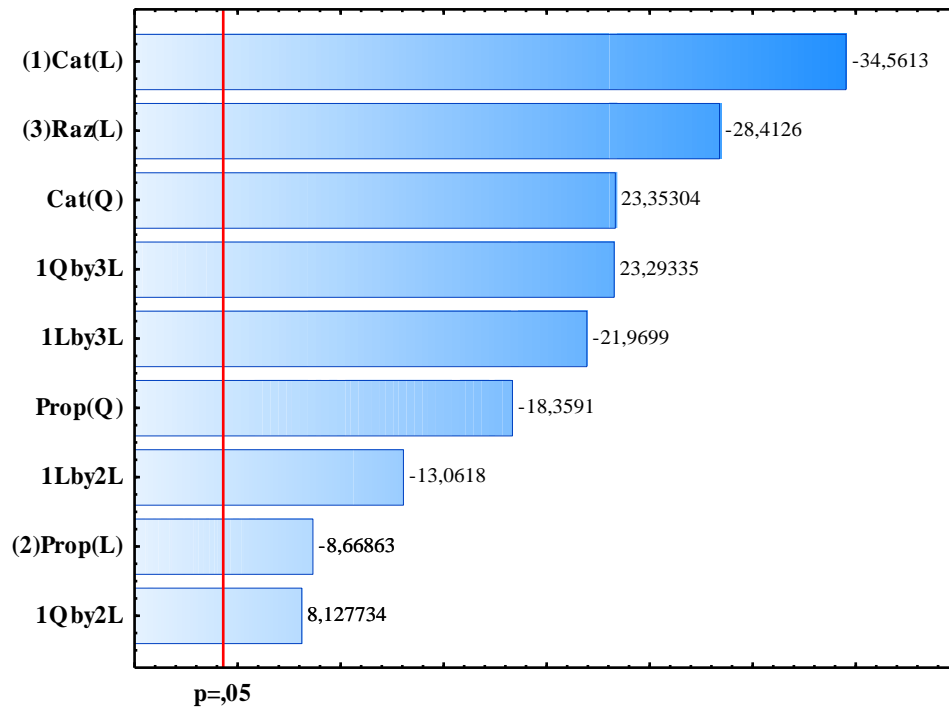


Figura 16: Diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel de mamona com amendoim.

### 6.2.2. Coeficientes de regressão

Os resultados obtidos na matriz experimental DBB (Tabela 13), foram submetidos à análise de regressão. A (Tabela 14) representa os coeficientes de regressão dos fatores e suas respectivas interações.

Tabela 14: Coeficientes de regressão para o rendimento mássico do biodiesel de mamona e amendoim.

Fatores	Coef.	Erro padrão	t <sub>cal</sub> (2)	Valor p	-95% de C Conf.	+95% de Conf.
<b>Média*</b>	86,19	0,09	937,45	0,000	85,79	86,58
<b>Catalisador (L)*</b>	-2,33	0,06	-34,56	0,000	-2,62	-2,04
<b>Catalisador (Q)*</b>	-2,31	0,09	-23,35	0,001	-2,74	-1,89
<b>Proporção (L)<sup>ns</sup></b>	0,11	0,09	1,20	0,352	-0,29	0,52
<b>Proporção (Q)</b>	1,82	0,09	18,35	0,002	1,39	2,25
<b>Razão (L)*</b>	0,07	0,09	0,78	0,515	-0,33	0,48

Tabela 14, Cont;

<b>1L por 2L*</b>	-1,25	0,09	-13,06	0,005	-1,66	-0,83
<b>1Q por 2L*</b>	-1,10	0,13	-8,12	0,014	-1,68	-0,51
<b>1L por 3L*</b>	-2,10	0,09	-21,96	0,002	-2,51	-1,69
<b>1Q por 3L*</b>	-3,15	0,13	-23,29	0,001	-3,73	-2,57

\* significativo ao intervalo de confiança de 95% por meio do teste *t-student*.

Baseando-se nos coeficientes de regressão, observa-se que apenas a variável proporção no componente linear não foi significativa a 95% de probabilidade. Para os coeficientes de regressão das interações todas foram significativas.

O modelo matemático (11) foi construído utilizando apenas as variáveis significativas a 95% de probabilidade; sua validação foi realizada utilizando análise de variância (ANOVA).

$$Y = - 2,33C - 2,31C^2 + 0,11P + 1,82P^2 + 0,07R - 1,25CP - 1,10C^2P - 2,10CR - 3,15C^2R + 86,19 \quad (11)$$

Onde:

Y: Rendimento mássico de biodiesel (%)

C: Catalisador (%)

P: Proporção mamona/amendoim

R: Razão álcool/óleo

### 6.2.3. Análise de Variância

Objetivando-se validar o modelo construído, os resultados experimentais obtidos foram submetidos à análise de variância.

Tabela 15: Análise de Variância (ANOVA).

<b>Fatores</b>	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>Média quadrática</b>	<b>F valor</b>	<b>P valor</b>
<b>Catalisador (L)*</b>	43,75	1	43,75	1194,48	0,000
<b>Catalisador (Q)*</b>	19,97	1	19,97	545,36	0,001
<b>Proporção (L)*</b>	2,75	1	2,75	75,14	0,013
<b>Proporção (Q)*</b>	12,34	1	12,34	337,05	0,002
<b>Razão (L)*</b>	29,57	1	29,57	807,27	0,001
<b>1L por 2L*</b>	6,25	1	6,25	170,61	0,005
<b>1Q por 2L*</b>	2,42	1	2,42	66,06	0,014
<b>1L por 3L*</b>	17,68	1	17,68	482,67	0,002
<b>1Q por 3L*</b>	19,87	1	19,87	542,58	0,001
<b>Falta de ajuste<sup>ns</sup></b>	0,61	3	0,20	5,57	0,155
<b>Erro Puro<sup>ns</sup></b>	0,07	2	0,03		
<b>Total SS</b>	144,96	14			

\* significativo ao intervalo de confiança de 95 % por meio do teste - *F*.

Observa-se (Tabela 15) que apenas a variável razão no componentente quadrático não foi significativa a 95% de probabilidade de acordo com o teste- *F*. Ademais, as interações: catalisador linear com proporção linear; catalisador quadrático com proporção linear; catalisador linear com razão linear; catalisador quadrático com razão linear foram significativos por meio do teste - *F* a 95% de probabilidade. A falta de ajuste não foi significativa, indicando que o modelo está ajustado, o que qualifica o modelo para efeito de predição.

#### 6.2.4. Valores observados versus preditos

Observa-se a aleatorização na distribuição dos pontos em torno da reta (Figura 17), indicando que os desvios positivos e negativos encontram-se na mesma magnitude. Observa-se ainda que os pontos de predição estão próximo da reta qualificando o modelo experimental. O coeficiente de determinação  $R^2$  obtido para o modelo foi 0,9952 e o  $R^2$  ajustado foi 0,9867, assim sendo, o modelo explica 99,52% da variação no rendimento mássico do biodiesel de mamona e

amendoim. O alto valor do coeficiente de determinação (0,9952), confirma que o modelo polinomial quadrático foi adequado para explicar a relação entre a resposta real e as variáveis significativas, constatação semelhante foi relatado por Marzuki et al., (2015) no modelo estatístico desenvolvido para otimização de biodiesel de *Candida rugosa*. Entretanto, Colonelli e Silva (2014) concluíram que o modelo polinomial linear foi adequado para otimizar as condições reacionais para a síntese de biodiesel com óleo de Macaúba. Comparando o coeficiente de determinação do modelo (10) 0,9169 com o coeficiente do modelo (11) 0,9952, observa-se um aumento considerável 7,83% na capacidade de predição, justificando uma melhora no modelo.

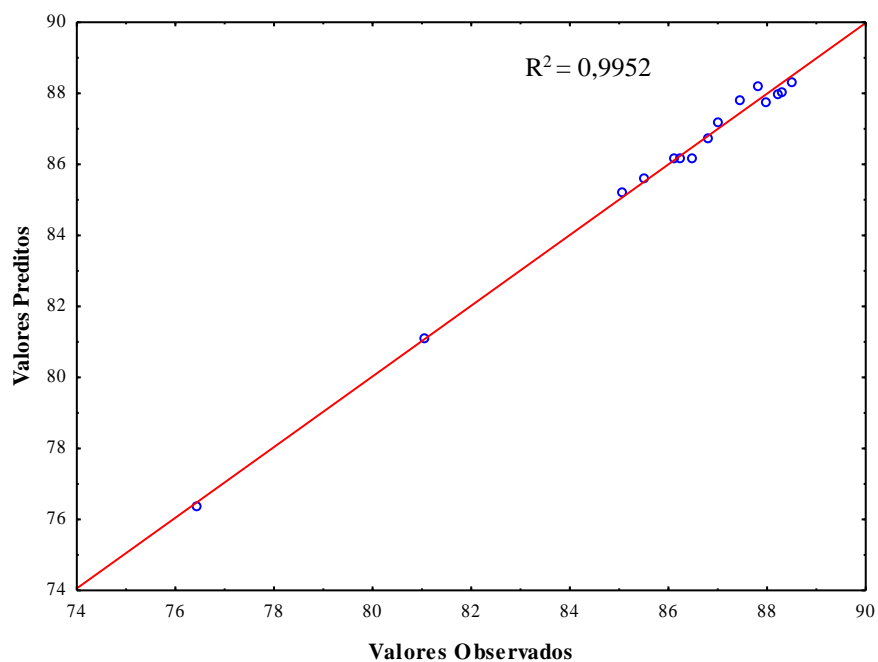


Figura 17: Valores preditos vs Valores observados.

### 6.3. Superfície de Resposta

Os gráficos de superfície de resposta possibilitam por meio da sua estrutura tridimensional ao longo de uma região de efeitos individuais e de interação de cada fator, analisar a variável resposta (ELIAS e DON, 2015), ou seja, rendimento mássico de biodiesel. Para a construção dos gráficos de superfície de resposta foi utilizada os coeficientes de regressão (Tabela 14).

Proporção Mamona/Amendoim (X) / Catalisador (Y)

$$Z = 86,19 - 2,33X - 2,31X^2 + 0,11Y + 1,82Y^2 - 1,25XY - 1,1X^2Y \quad (12)$$

O gráfico de superfície de resposta (Figura 18), representa a interação da proporção mamona/amendoim com catalisador em função de rendimento mássico de biodiesel e foi utilizada para determinar o ponto do ótimo operacional.

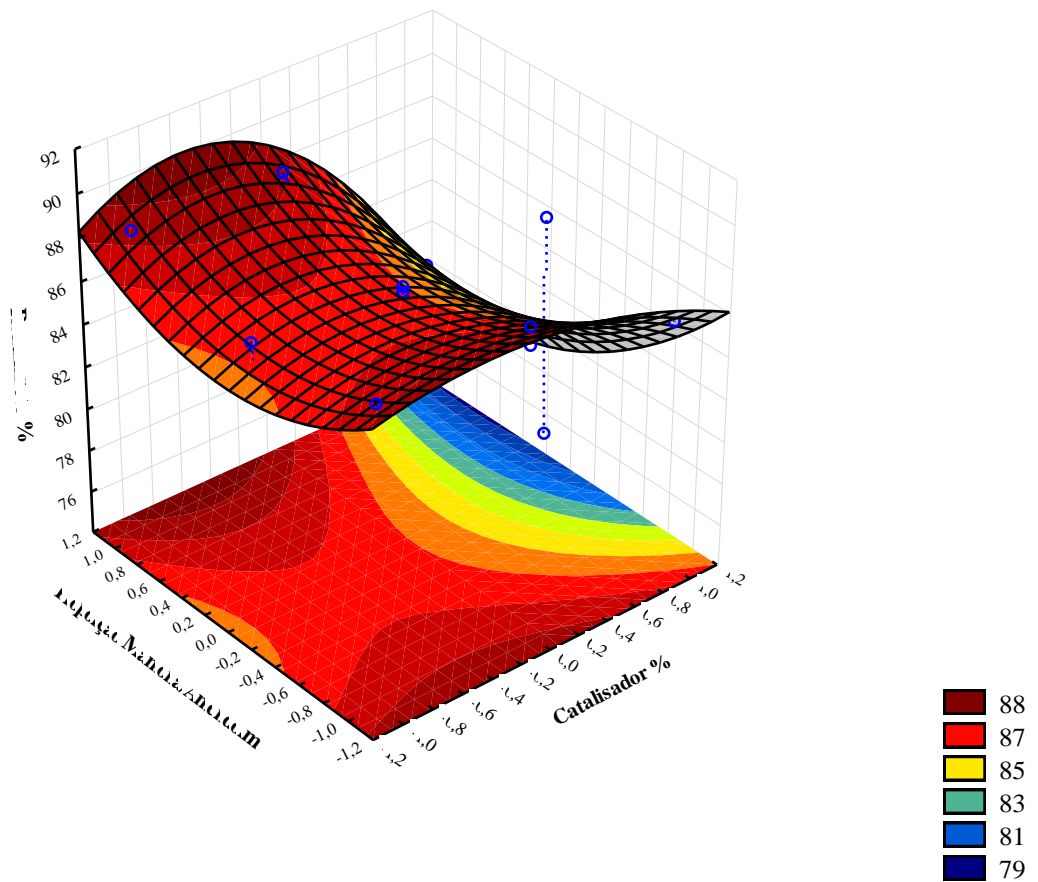


Figura 18: Superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel de mamona com amendoim em função da proporção mamona/amendoim e catalisador.

O aspecto não linear do gráfico pode ser explicado pelo o efeito da interação entre as variáveis independentes. Observa-se que o maior valor de conversão de ésteres etílicos aproximadamente 92%, ocorre em concentrações inferiores a 1% na massa de reação, Souza (2015) relata que alta concentração de catalisador favorece ao processo de saponificação,

dificultando o processo de separação, reduzindo o rendimento mássico de biodiesel e em proporção mamona/amendoim aproximadamente 30/70, a proporção é corroborada pela PETROBRÁS (2009), onde é relatado que o óleo de mamona é viável até 30% na mistura com outro óleo para produção de biodiesel.

Razão álcool/óleo (X) / Catalisador (Y)

$$Z = 86,19 - 2,33X - 2,31X^2 + 0,07Y - 2,10XY - 3,15X^2Y \quad (13)$$

A Figura 19 representa o gráfico de superfície de resposta, utilizada na determinação do ponto do ótimo operacional. Foram utilizadas como variáveis independentes a razão álcool/óleo e catalisador e como variável dependente o rendimento mássico.

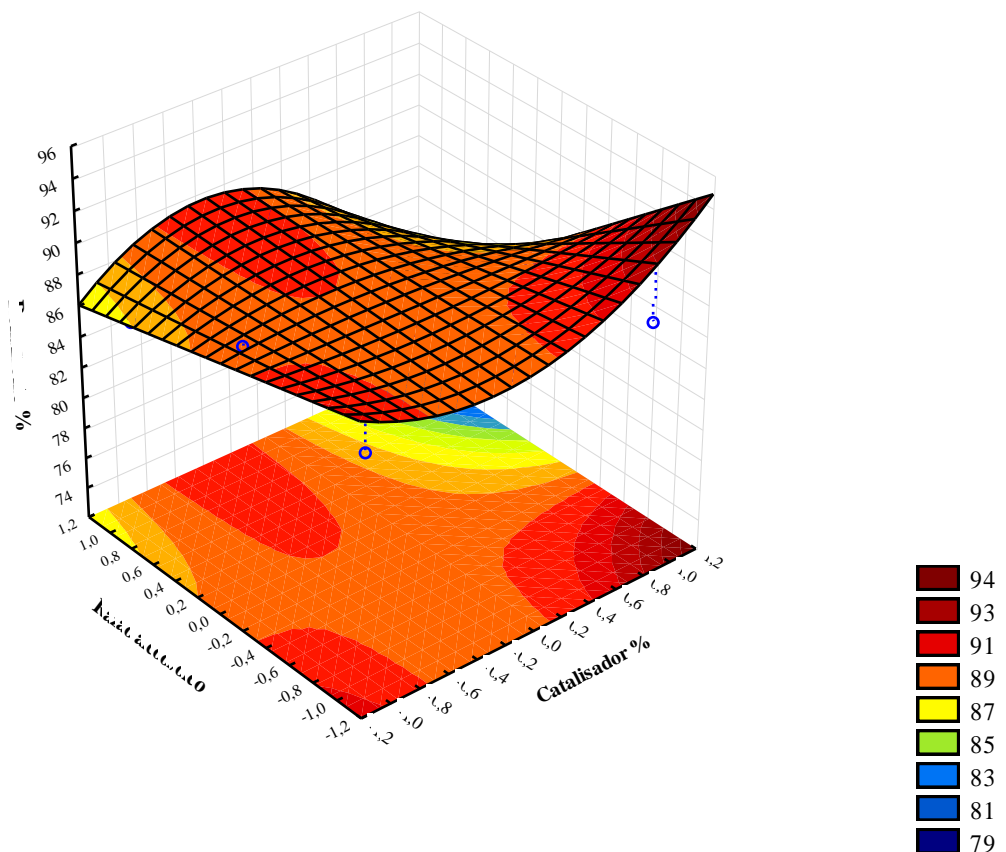


Figura 19: Superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel de mamona com amendoim em função da razão álcool/óleo e catalisador.

Observa-se que o maior valor de conversão de ésteres etílicos aproximadamente 92% ocorre em concentração próxima 1,5% concentração de catalisador na massa de reação e razão álcool/óleo próximo de 18:1 (Figura 19). Velickovic et al., (2013) trabalhando com transesterificação etílica em girassol para produção de biodiesel, concluíram que o maior rendimento foi obtido em altas razões álcool/óleo e altas concentrações de catalisador. Comportamento semelhante foi observado por Tortola et al., (2015) onde trabalharam também com transesterificação etílica em girassol para produção de biodiesel, os maiores rendimentos foram obtidos em concentração de catalisador (hidróxido de potássio) entre 0,85 a 1,5% em massa de reação. A ocorrência do processo de saponificação na síntese de biodiesel resultando na redução do rendimento, depende além da concentração de catalisador de outras variáveis como temperatura e razão de álcool/óleo (VELICKOVIC et al., 2013).

Proporção Mamona/Amendoim (X) / Razão álcool/óleo (Y)

$$Z = 86,19 + 0,11Y + 1,82Y^2 + 0,07X \quad (14)$$

O gráfico de superfície de resposta (Figura 20), representa a interação da proporção mamona/amendoim com a razão álcool/óleo em função de rendimento mássico de biodiesel e foi utilizada para determinar o ponto do ótimo operacional.

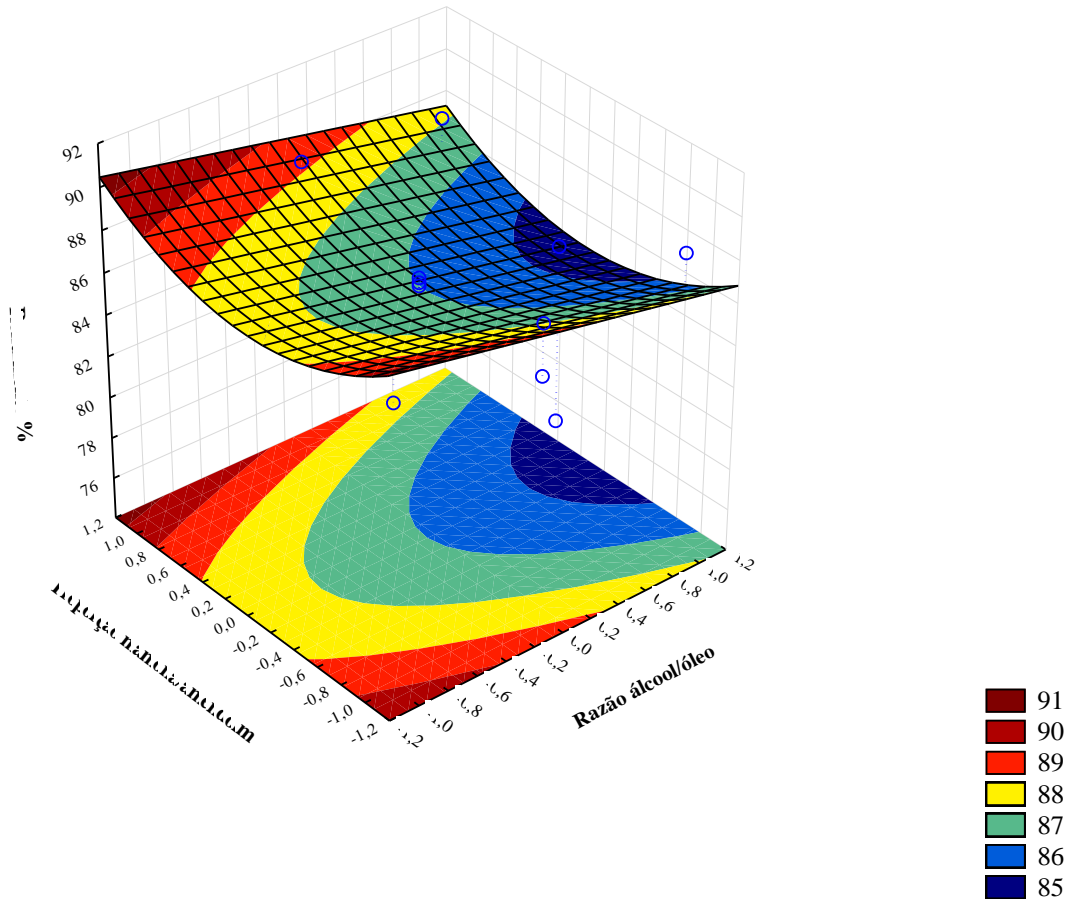


Figura 20: Superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel de mamona com amendoim em função da razão álcool/óleo e proporção mamona/amendoim.

Observa-se o comportamento antagônico dos óleos de mamona e amendoim em relação à razão álcool/óleo os maiores valores de conversão de ésteres etílicos aproximadamente 90% ocorre nos níveis de razão álcool/óleo 17,8:1 e 27,8:1 variando em função da proporção mamona/amendoim (Figura 20).

A variação no comportamento dos óleos em função do álcool, atribui-se ao tipo e quantidades dos ácidos graxos constituintes dos óleos. Segundo Santana, (2015) a razão molar estequiométrica de álcool/óleo na transesterificação é 3:1, entretanto, um amplo excesso de álcool é utilizado para deslocar o equilíbrio químico a fim de maximizar a produção de ésteres graxos. O autor ainda relata que o excesso de álcool dificulta a separação por gravidade do glicerol, levando a uma diminuição da conversão em biodiesel. Portanto, a afirmação justifica a análise da razão molar álcool/óleo para maximização das condições reacionais na produção de biodiesel.



#### 6.4. Cálculo da condição ótima experimental

O ponto ótimo calculado indicado pelo delineamento, obteve-se por meio do modelo estatístico (12). A equação foi escalonada para definir valores teóricos para as variáveis independentes: catalisador, proporção mamona/amendoim, razão álcool/óleo em função de rendimento mássico de biodiesel.

O delineamento estabeleceu como ótimo experimental as condições:

Concentração de catalisador 1,06%, Jain et al., (2016) otimizaram a síntese de biodiesel com óleo de *Jatropha*, via catálise básica (KOH) concentração 1%, para rendimento 96%, Saba et al., (2016) sintetizaram biodiesel de girassol, via metílica, usando (KOHZSM5) zeólito na concentração 18% para rendimento 95%, ambos usaram concentrações de catalisador próximo ao máximo identificado no trabalho 1,06%.

Proporção mamona 32,6% e amendoim 67,4%, Lobato et al., (2015) sintetizaram biodiesel por meio da mistura dos óleos mamona e soja, via metílica, catálise básica concluíram que a melhor proporção foi 20% mamona e 80% soja para um rendimento 98%; razão álcool/óleo 22,95:1, tanto o trabalho de Lobato et al., (2015) quanto a proporção ideal identificada no trabalho mamona 32,6% e amendoim 67,4% são semelhantes ao que determina a PETOBRÁS (2009), onde relata que o óleo de mamona misturado com outros óleos é viável até 30% para produção de biodiesel.

Razão álcool/óleo 22,95:1, Araújo et al., (2015) sintetizaram biodiesel de soja, via catálise básica (NaOH), agitação mecânica, utilizando razão molar álcool/óleo 24:1, para um rendimento 97,4%, razão álcool/óleo próxima a indentificada no trabalho 22,9:1. Farobie et al., (2015) sintetizaram biodiesel de canola, via catálise básica, em reator espiral, pressão 20 MPa, temperatura 30°C, razão álcool/óleo 40:1, para um rendimento 93,7%, essa razão determinada pelos autores é 57,25% maior que a razão indentificada no trabalho.

Contudo, nessas condições experimentais o rendimento máximo teórico calculado foi 91,83%. Após aplicação das condições teóricas observou-se um rendimento 91,56%, existindo pequena diferença entre os rendimentos 0,27%.

## 7.0. CONCLUSÕES

O sistema de ultrassom é viável para síntese de biodiesel de mamona e amendoim, pois utilizou-se níveis de temperatura e tempo de reação baixos, 40°C e 60 minutos respectivamente, sem comprometer o rendimento mássico do biodiesel.

A mistura dos óleos de mamona com amendoim para produção de biodiesel é viável, pois sua mistura em via etílica propiciou um elevado rendimento 91,83%.

A variável reacional que mais influencia o rendimento mássico da mistura dos óleos de mamona e amendoim para produção de biodiesel, é a concentração de catalisador, seguido da razão álcool/óleo e proporção mamona/amendoim.

O modelo polinomial quadrático foi adequado para explicar a relação entre a variável reposta e as variáveis independentes do sistema reacional para produção de biodiesel.

O delineamento estabeleceu como ótimo experimental as condições: concentração de catalisador 1,06%, proporção mamona/amendoim 32,6/67,4 e razão álcool/óleo 22,95:1. Nessas condições experimentais o rendimento máximo teórico calculado foi 91,83%. Após aplicação das condições teóricas observou-se um rendimento 91,56%, existindo pequena diferença entre os rendimentos de 0,27%.

## 8.0. REFERÊNCIAS

ABBASZAADEH, A.; GHOBADIAN, B.; OMIDKHAH, M.R; NAJAFI, G. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Convers Manag**, v. 42, n. 63, p. 138-148, 2012.

ABDULLA, R.; RAVINDRA, P. Process optimization for biodiesel production from crude *Jatropha curcas* oil with immobilized lipase using response surface methodology. **Journal of Applied Science and Agriculture**, v. 10, n. 3, p. 17-20, 2015.

APOLINÁRIO, A. C.; SILVA, D. T.C. , SOUZA, C. M. P.; SOARES, B. S. A.; VÉRAS, G.; DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, J. A. Optimization of Sunscreen Emulsions Using a Factorial Design Study. **Lat. Am. J. Pharm**, v. 32, n. 6, 2013.

ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V., OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F.; IKHU-OMOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: state of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p 276-297, 2014.

ARAÚJO, A.; GOUVÊA, C.; COSTA, A. D. Estudo da relação molar ideal na transesterificação etanol: óleo. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v.3, n.1, p. 102-107, 2015.

ARRUDA, I. M.; MODA-CIRINO, V.; BURATTO, J. S.; FERREIRA, J. M. Crescimento e produtividade de cultivares e linhagens de amendoim submetidas a déficit hídrico. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 45, n. 2, p. 146-154, 2015.

ATMANLI, A.; YUKSEL, B.; İLERI, E.; KARAOGLAN, A. D. Response surface methodology based optimization of diesel–n-butanol–cotton oil ternary blend ratios to improve engine performance and exhaust emission characteristics. **Energy Conversion and Management**, v. 90, p. 383-394, 2015.

AMARO, H. M.; GUEDES, C.; MALCATA, F. X. Advances and perspectives in using microalgae to produce biodiesel. **Applied Energy**, v.88, p. 3402–3410, 2011.

AZEVEDO, D. M. P.; BELTRÃO, N. E. M. **O agronegócio da mamona no Brasil**. Ver. Amp. Campina Grande: Embrapa Algodão; Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2. ed, 2007.

BARROS, N. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Unicamp, 2003.

BERMAN, P.; NIZRI, S.; WIESMAN, Z. Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel, **Biomass and Bioenergy**, v.35, p. 2861-2866, 2011.

BERNARDO, J. S.; OLIVEIRA, J. W. P.; FAGUNDES, F. P. Otimização das variáveis reacionais no processo de obtenção do biodiesel de soja. **Tecnologia & Informação**, v. 2, p.7-17, 2015.

BIODIESELBR. **O maior portal sobre biodiesel do mundo. 2013**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com>>. Acesso em: 24 de outubro 2014.

BOUAID A, BOULIFI, N. E.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL J. Biodiesel Production from Babassu Oil: A Statistical Approach. **Chemical Engineering & uoJ Process Technology**, v. 6, 2015.

BOX, G.E.P.; WILSON, K. B. The Experimental Attainment of Optimum Conditions. **J. R. statist. Soc**, 1951.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis**, n. 74, mar. 2014. Disponível em: <http://www.biomercado.com.br/imagens/publicacao/arquivo94.pdf>. Acesso em: 12 de jun. 2015.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Boletim mensal dos Combustíveis Renováveis**, n. 92, set. 2015. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732004/Boletim+DCR+n%C2%BA+92++setembro+de+2015.pdf/61e3e65a-bf34-4bd6-9f88-610cd42aaf74>. Acesso em: 24 de nov. 2015.

BREMER, B.; BREMER, K.; CHASE, M., FAY, M.; REVEAL, J.; SOLTIS, D.; STEVENS, P. An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants: APG III. **Botanical Journal of the Linnean Society**. 2009.

BUZZETI, A. R. Falta estímulo à produção de mamona. **Óleos & Grãos**, v. 8, n. 47, p. 39-45, 1999.

CALVALCANTE, K.S.B.; PENHA, M.N.C.; MENDONÇA, K.K.M.; LOUZEIRO, H.C.; VASCONCELOS, A.C.S.; MACIEL, A.P.; SOUZA, A.G.; SILVA, F.C. Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). **Fuel**, v. 89, 2010.

CARRÍM, M. E.; CARRELLI, A. A. Peanut oil: Compositional data. **European Journal of Lipid and Science Technology**, Weinheim, v. 112, n. 7, p. 697-707, 2010.

CARVALHO, N. L.; BORTOLINI, J. G.; BARCELLOS, A. L. Biocombustíveis: uma opção para o desenvolvimento sustentável. **Revista gestão e desenvolvimento em contexto**, v. 2, n. 1, p. 32-50, 2015.

CASTELLANELLI, C. A.; CUNHA, L. M. Land grabbing: uma abordagem inicial nos aspectos sociais do programa nacional de produção e uso de biodiesel no brasil. **eumed.net**, 2015. Disponível em: < <http://www.eumed.net/rev/cccsc/2015/03/land-grabbing.html>>. Acesso em: 25 de nov. 2015.

CENTURION, M. A. P. C.; CENTURION J. F. **Cultura do amendoim**. . Apostila. Jaboticabal: FCAV – UNESP, v. 1, p. 1-24, 1998.

CHAVALPARIT, O.; ONGWANDEE, M. Optimizing Electrocoagulation Process For The Treatment Of Biodiesel Wastewater Using Response Surface Methodology. **Journal of Environmental Sciences**. v. 21, p. 307-377, 2009.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento de safra brasileira: sétimo levantamento da safra 2014/2015**. Abril, 2015. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15\\_04\\_10\\_09\\_22\\_05\\_boletim\\_graos\\_abril\\_2015.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_04_10_09_22_05_boletim_graos_abril_2015.pdf)>. Acesso em 24 de jun. 2015.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, Paraná, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

COSTA N, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, GIULIANO, 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.

COSTA, R. P.; KHALIL, T. C.; SANTOS, A. P.; ANDRADE, D. F. D.; D'AVILA, L. A. Determination of biodiesel content in diesel using the colorimetric assay for hydroxamic acid. **Química Nova**, v. 38, p. 563-569, 2015.

CRIAR E PLANTAR: **Amendoim. Generalidades**, 2012. Disponível em: <<http://www.criareplantar.com.br>>. Acesso em: 24 de out. 2014.

DAROCH, M.; GENG, S.; WANG, G. Recent advances in liquid biofuel production from algal feedstocks. **Applied Energy**, v. 102, n. 1, p. 1371–1381, 2013.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. Ilha Solteira, 2010, 114f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista.

ELIAS, N. H.; DON, M. M. Optimization of culture conditions for bioethanol fermentation in oil palm fronds juice concentrates via Box-Behnken design. **Sustainable Environment Research**, v. 25, n.5, 2015.

ELICKER, C.; FLORES, C. P.; SANTOS, M. A. Z.; COLEPICCOLO, P. N.; PEREIRA, C. M. Estudo da Utilização da Biomassa de Cianobactérias como Matéria-Prima para a Síntese de Biodiesel Através da Reação de Esterificação In Situ. **Revista Virtual de Química**, 2015.

FAO Statistics. Production and trade. **Castor beans**. 2013. Disponível em: <<http://faostat.fao.org>>. Acesso em: 24 de out. 2014.

FAROBIE, O.; SASANAMI, K.; MATSUMURA, Y. A novel spiral reactor for biodiesel production in supercritical ethanol. **Applied Energy**, v. 147, p. 20-29, 2015.

FAYYAZI, E.; GHOBADIAN, B.; NAJAFI, G.; HOSSEINZADEH, B.; MAMAT, R.; HOSSEINZADEH, J. An ultrasound-assisted system for the optimization of biodiesel production from chicken fat oil using a genetic algorithm and response surface methodology. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 26, p. 312-320, 2015.

FERNANDES, D. D. S.; GOMES, A. A.; COSTA, G. B.; SILVA, G. W. B.; VÉRAS, G. Determination of biodiesel content in biodiesel/diesel blends using NIR and visible spectroscopy with variable selection. **Talanta**, v. 87, p. 30-34, 2011.

FERNANDES, R.; OLIVEIRA, C. R.; MARTINS, M.; CARDOSO, V.; REIS, M. Produção de biodiesel por catálise heterogênea usando óxido misto CaO-CeO<sub>2</sub> como catalisador. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v.1, n.3, p. 1608-1613, 2015.

FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, V. S.; SEABIO, A. Biodiesel de Soja: Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-química e Consumo em Gerador de Energia. **Química Nova**. v. 28, n. 1, p. 19-23. 2005.

FONTES, M. M. de. **Otimização da síntese de biodiesel a partir do óleo das sementes de algodoeiro**. Campina Grande, 2012. 77f. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias, Universidade Estadual da Paraíba / Embrapa Algodão.

FREIRE, R. M. M.; SANTOS, R. C.; ZAGONEL, G. F.; COSTA, B. J. Relação oléico/linoléico de linhagens avançadas de amendoim, João Pessoa, PB, 2010. In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA E I SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, João Pessoa, PB **Anais...** Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010. p. 1764-1767.

FREITAS, S. M.; MARTINS, S. S.; NOMI, A. K.; CAMPOS, A. F. Evolução do Mercado brasileiro de amendoim. In: SANTOS, R. C. **O agronegócio do amendoim no Brasil**. 1. ed. Campina Grande: Embrapa Algodão, p. 451, 2005.

JAIN, A.; SHEREKAR, V. S.; VORA, K. Optimisation of Parameters for the Production of Biodiesel from Jatropha Oil. In. International Mobility Conference, 1., 2016. No. 2016-28-0144, Thecnal paper.

GOMES, M. M. R. **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo de peixe**. Rio de Janeiro, 2009. 97f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro–UFRJ, Escola de Química–EQ, 2009.

GUIMARÃES, R.; LOBO, B. B.; NUNES, D.; AMARAL, E. C.; MORAES, A. C. Avaliação de tipos de pré-tratamento de óleo usado de fritura para produção de biodiesel. **Revista de Extensão e Iniciação Científica SOCIESC-REIS**, v. 1, n. 1, 2014.

GUNAWAN, E. R., BASRI, M., ABD RAHMAN, M.B., SALLEH, A.B., ABD RAHMAN, R.N.Z. Study on response surface methodology (RSM) of lipase-catalyzed synthesis of palm-based wax esters. *Enzym. Microb. Technol.* v. 37, p. 739-744. 2005.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 31, p. 446-471, 2014.

JUDD, W. S.; CAMPBELL, C. S.; KELLOGG, E. A.; STEVENS, P. F. Plant systematics: a phylogenetic approach. Massachusetts. **Ecologia Mediterranea**, v. 25, n. 2, p. 215, 1999.



KIRROLIA, A.; BISHNOI, N. R.; SINGH, R. Response surface methodology as a decision-making tool for optimization of culture conditions of green microalgae *Chlorella* spp. for biodiesel production. **Annals of Microbiology**, v. 64, n. 3, p. 1133-1147, 2014.

KNOTHE, G.J.A. Determination of the fatty acid profile by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 106, p. 1743-1747, 2004.

KOUTSOUKI, A. A.; TEGOU, E.; KONTAKOS, S.; KONTOMINAS, M. G.; POMONIS, P. J.; MANOS, G. In situ transesterification of cynara cardunculus l. Seed oil via direct ultrasonication for the production of biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 134, p. 122-129, 2015.

KRANS, W. M.; HOHMANN, C. L.; BIANCHINI, A. Amendoim. In: \_\_\_\_\_. **Manual agropecuário para o Paraná**, Paraná: Londrina, 1980, p.121-128.

KUMAR, R. S.; SURESHKUMAR, K.; VELRAJ, R. Optimization of biodiesel production from *Manilkara zapota* L, seed oil using Taguchi method. **Fuel**, v. 140, p. 90-96, 2015.

LEE, S. L.; WONG, Y. C.; TAN, Y. P.; YEW, S. Y. Transesterification of palm oil to biodiesel by using waste obtuse horn shell-derived CaO catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 93, p. 282-288, 2015.

LEUNG, D.Y.C.; KOO, B.C.P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 250-256, 2006.

LIMA, C.N.; FILHO, J.S.S.B. Escolha de Tratamentos Otimizados na Construção de Fatoriais Fracionários. **Revista Brasileira Biometria**, São Paulo, v. 38, n.3, p. 1-14, 2010.

LIMA, E. P. Estudo da estrutura e função da ricina e de tecnologia para o uso da torta de mamona como alimento animal. In: \_\_\_\_\_. **Congresso de Pesquisa e inovação da rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica**. ed. 2, João Pessoa: Connepi, 2007.

LIMA, M. T. D. S. L.; SOUZA, M. C.; FLORES, T. S.; SILVA, N. G. C, DIAMANTINO, H. D.; BARROSO, L. A.; MACEDO, M. H. M. Sobre a Situação Energética Brasileira: De 1970 a 2030. **Ciencia & Natura**, v. 37, p. 06-16, 2015.

LUQUI, L. L.; ZÁRATE, N. A. H.; VIEIRA, M. C.; FACCIN, F. C.; SALLES, N. A.; TORALES, E. P. Produção dos amendoins Virginia (Marrom e Pintado), cultivados com cama de frango em cobertura do solo. **Cadernos de Agroecologia**, v. 9, n.4, 2015.

LOBATO, A. K. C. L.; ALMEIDA, D. F.; COSTA, T. S. M.; SANTOS, I. T. V.; ALMEIDA, S. Q.; PONTES, L. A. M.; TEIXEIRA, L. S. G. Application of full factorial design in the evaluation of biodiesel production from mixtures of castor and soybean oils. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 9, n.2, p. 73-83, 2015.

MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G.; **Energy Fuels**. v. 23, p. 2757. 2009.

MAKAREVICIENE, V.; SINKUNIENE, D.; SENDZIKIENE, E. Optimisation of enzymatic transesterification of linseed oil and pork lard mixture with ethanol using response surface methodology. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 7, n. 5, p. 53119, 2015a.

MAKAREVICIENE, V.; GUMBYTĖ, M.; SKORUPSKAITĖ, V.; NAVAŠINSKAITĖ, M. Biodiesel fuel production from microalgae oil by applying enzymatic transesterification with ethanol. In . International scientific conference. **Rural Development**, 2015b.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Anuário Estatístico da Agroenergia 2014**. 2015a. Disponível em: <[http://www.agricultura.gov.br/arq\\_editor/anuario\\_agroenergia\\_WEB\\_small.pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/anuario_agroenergia_WEB_small.pdf)>. Acesso em 25 de nov. 2015.

MAPA – Ministério de agricultura, pecuária e abastecimento, Novembro, 2015b. Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br/comunicacao/noticias/2015/11/valor-da-producao-agropecuaria-de-2015-de-rs-487-bilhoes-e-o-mais-alto-da-serie-historica>>. Acesso em: 17 nov. 2015.

MARZUKI, N. H. C.; HUYOP, F.; ABOUL-ENEIN, H. Y.; MAHAT, N. A.; WAHAB, R. A. Modelling and optimization of *Candida rugosa* nanobioconjugates catalysed synthesis of methyl oleate by response surface methodology. **Biotechnology & Biotechnological Equipment**, v. 29, n.6, p. 1113-1127, 2015.

MDA - Ministério do desenvolvimento Agrário. **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB)**, 2015. Disponível em: <<http://www.mda.gov.br/sitemda/secretaria/saf-biodiesel/legisla%C3%A7%C3%A3o>> Acesso em: 17 out. 2015.

MEHER L.C.; VIDYA S. D.; NAIK S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification. **Renewable Sustainable Energy**, v.10, n. 3, p. 248-268, 2006.

MELO, J.; CAVALCANTI, J.; SILVA, F.; SILVA, J.; SOUZA, T. Otimização operacional em planta piloto para a produção de biodiesel usando álcool proveniente de manipueira. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v.1, n.2, p. 8293-8300, 2015.

MILANI, M.; DANTAS, F. V.; MACEDO, F. C. O. Catálogo de acessos do BAG Mamona da Embrapa Algodão In: \_\_\_\_\_. **Documentos 193**. 1. ed. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2009, p. 66.

MILANI, M.; MIGUEL, J, S. R.; OLIVEIRA, E. C. S.; NÓBREGA, M. B. M.; COSTA, M. N. 2006. Caracterização Taxonômica de Acessos de Mamona (*Ricinus Communis* L.) do Banco Ativo de Germoplasma da Embrapa Algodão. In: \_\_\_\_\_. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**. ed. 67. Campina Grande: Embrapa algodão. 2006, p. 17.

MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of Experiments. **John Wiley & Sons**, New York, v. 5, p. 170, 2001.

MOSHKIN, V.A. Castor. **Amerind Publishing Co**, New Dehli, p. 1-315, 1986.

MOSTAFAEI, M.; GHOBADIAN, B.; BARZEGAR, M.; BANAKAR, A. Optimization of ultrasonic assisted continuous production of biodiesel using response surface methodology. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 27, p. 54-61, 2015.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. Response Surface Methodology. In: SOUZA, V. C.; LORENZI, H. 5. ed. São Paulo: **Instituto Plantarum**, 2009. p. 364-374.

NANDIWALE, K. Y.; GALANDE, N. D.; BOKADE, V. V. Process optimization by response surface methodology for transesterification of renewable ethyl acetate to butyl acetate biofuel additive over borated USY zeolite. **RSC Advances**, v. 5, n. 22, p. 17109-17116, 2015.

NETO, M. M.; JUNIOR, E. F. C.; ROMANO, S. M. V.; MORALES, V.; JUNIOR, O. E. G. Análise de redes para prospecção de indicadores da produção de biodiesel no Brasil. **Energia na Agricultura**, v. 29, n. 4, p. 306-316, 2015.

NUNES, E. D. S.; JUSTO, W. R.; RODRIGUES, R. E. D. A. Efeito da produção de biodiesel na economia e no emprego formal na agricultura. **Revista de Política Agrícola**, v. 23, n. 2, p. 51-68, 2014.

OLIVEIRA, M. F.; SILVA, L. C.; ABREU, M. A.; FILHO, A. S. M. G.; FARIAS, A. C. M., BARBOSA, C. R. F.; MEDEIROS, J. T. N. Avaliação experimental da sensibilidade do biodiesel b5 em motores diesel utilizado em frotas de ônibus urbano e interurbano. **Holos**, v. 3, 2012.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: possibilidades e desafio. **Química nova na escola**, São Paulo, n. 28, p. 3-8, 2008.

OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, W.L.P. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Redes**, v. 1, p. 497, 2013.

OLIVEIRA, S.; DALCOLLE, J.; FERREIRA, L.; PEREIRA, N. Obtenção de ésteres etílicos a partir da produção de blendas provenientes do reaproveitamento dos resíduos: sebo bovino e óleo de fritura. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v.1, n. 2, p. 7674-7681, 2015a.

OLIVEIRA, C. D. J.; MIYASHIRO, C. S.; TELEKEN, J. G.; MEIER, T. R. W.; PARISOTTO, E. I. B.; CREMONEZ, P. A. Efeitos das condições reacionais de transesterificação alcalina a partir de óleos residuais. **Revista Tecnológica**, v. 24, n. 1, p. 119-129, 2015b.

OLSNES, S. The history of ricin, abrin and related toxins. **Toxicon, Elmsford**. v. 44, p. 361-370, 2004.

OLUTOYE, M. A.; WONG, S. W., CHIN, L. H.; AMANI, H.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Synthesis of fatty acid methyl esters via the transesterification of waste cooking oil by methanol with a barium-modified montmorillonite K10 catalyst. **Renewable Energy**, v. 86, p. 392-398, 2016.

ORAMAHI, H. A.; DIBA, F.; YOSHIMURA, T. Optimization of Production of Lignocellulosic Biomass Bio-oil from Oil Palm Trunk. **Procedia Environmental Sciences**, v. 28, p. 769-777, 2015.

OSAKI, M.; BATALHA, M. O. Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: realidade e desafio. **Organizações Rurais & Agroindustriais**, v. 13, n. 2, 2011.

PAES, J. B.; SOUZA, A. D.; LIMA, C. R.; SANTANA, G. M. Rendimento e Características Físicas dos Óleos de Nim (*Azadirachta indica*) e Mamona (*Ricinus communis*). **Floresta e Ambiente**, v. 22, n. 1, p. 134-139, 2015.

PEIXOTO, R. C. D. A Rede Paraense de Agricultura Familiar e Biodiesel. **Bol. Mus**, v. 3, n. 3, p. 375-384, 2008.

PETROBRÁS - Petróleo Brasileiro S. A. **A mamona na produção do biodiesel**, Junho, 2009. Disponível em: < <http://fatosedados.blogspetrobras.com.br/2009/06/09/a-mamona-na-producao-do-biodiesel/>>. Acesso em: 04 nov. 2015.

PIGHINELLI, A. L. M. T.; PARK, K. J.; RAUEN, A. M.; BEVILAQUA, G.; FILHO, J. A. G. Otimização da prensagem a frio de grãos de amendoim em prensa contínua tipo expeller. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 66-71, 2008.

PULLEN, J.; SAEED, K. Investigation of the factors affecting the progress of base-catalyzed transesterification of rapeseed oil to biodiesel FAME. **Fuel Processing Technology**, v. 130, p. 127-135, 2015.

RAM, S. D; PRAKASH, J.; DHIMAN, S. K.; LAL, A.; KUMAR, A. Optimization of Production and Quality Assessment of Biodiesel from Karanja Vegetable Oil. **Optimization**, v. 2, n. 5, 2015.

RAMANJANEYULU, A.V.; VISHNUVARDHAN REDDY, A.; MADHAVI A. The impact of sowing date and irrigation regime on castor (*Ricinus communis* L.) seed yield, oil quality characteristics and fatty acid composition during post rainy season in South India. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 25-31, 2013.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v.3, n. 5, p. 385-405, 2011.

RAMEZANI, K.; ROWSHANZAMIR, S.; EIKANI, M. H. Castor oil transesterification reaction: a kinetic study and optimization of parameters. **Energy**, v. 35, n. 10, p. 4142-4148, 2010.

RAHIMI, M.; AGHEL, B.; ALITABAR, M.; SEPAHVAND, A.; GHASEMPOUR, H. R. Optimization of biodiesel production from soybean oil in a microreactor. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 599-605, 2014.

RANA, M., DHAMIJA, H., PRASHAR, B., SHARMA, S. *Ricinus communis* L. – A Review. **International Journal of PharmTech Research**, v.4, n. 4, p. 1706-1711, 2012.

REDEL-MACÍAS, M. D.; PINZI, S.; RUZ, M. F.; CUBERO-ATIENZA, A. J.; DORADO, M. P. Biodiesel from saturated and monounsaturated fatty acid methyl esters and their influence over noise and air pollution. **Fuel**, v. 97, p.751, 2012.

REIS, M. F. T. **Micelas Reversas Formadas por Surfactante/Solvente Orgânico/Água: Estudo Termodinâmico e Aplicação para Extração de Proteínas da Semente de Jaca**. Itapetinga, 2010. 74.f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

RESHAD, A. S.; TIWARI, P. G.; VAIBHAV, V. Extraction of oil from rubber seeds for biodiesel application: Optimization of parameters. **Fuel**, v. 150, p. 636-644, 2015.

RIBEIRO, S. K.; REAL, M. V. *Novos Combustíveis*, Rio de Janeiro: **Editora E-papers**, 2006.

RODRIGUES, G. T.; ALMEIDA, G. M.; ALVES, R. D. S. V.; OLIVEIRA, H. S. N. Estudo da viabilidade econômica de implantação de uma indústria de produção de biodiesel utilizando óleo de cozinha saturado no município de campos dos goytacazes. **PerspectivasOnline**, v.17, n. 5, p. 2007-2010, 2014.

RODRIGUES, R. F. O.; OLIVEIRA, F.; FONSECA, A. M. As folhas de Palma Christi – *Ricinus communis* L. Euphorbiaceae Jussieu: Revisão de conhecimentos. **Revista Lecta**. v. 20, p.183-194, 2002.

SABA, T.; ESTEPHANE, J.; EL KHOURY, B.; EL KHOURY, M.; KHAZMA, M.; EL ZAKHEM, H.; AOUD, S. Biodiesel production from refined sunflower vegetable oil over KOH/ZSM5 catalysts. **Renewable Energy**, v. 90, p. 301-306, 2016.

SANTANA, J.S; FARIAS, A. C.M; SANTANA, J.S; BARBOSA, C.R.F; MEDEIROS, J. T. N. Estudo tribológico de óleos biodegradáveis de coco e de rícino através de ensaios abrasivos. **HOLOS**. n. 26, v. 4, p. 88-98. 2010.

SANTANA, S. E. Otimização do processo de conversão de óleo de fritura em biodiesel. *Revista Eletrônica Eng Tech Science*, v. 3, n. 1, p. 50-76, 2015.

SANTOS, R.C.; FREIRE, R.M.M.; LIMA, L.M.; ZAGONEL, G.F.; COSTA, B.J. Produtividade de grãos e óleo de genótipos de amendoim para o mercado oleoquímico. **Revista Ciência Agronômica**, v.43, n.1, p.72-77. 2012.

SANTOS, F. F. P. D.; ALMEIDA, F. D. L.; MOTA, F. D. A. D. S.; RIOS, M. A. D. S.; LIMA, A. A. D. S. Análise de superfície de resposta dos blends do óleo de mamona e babaçu. **GEINTEC-Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 4, n.3, p. 1139-1149, 2014.

SARVE, A.; SONAWANE, S. S.; VARMA, M. N. Ultrasound assisted biodiesel production from sesame (*Sesamum indicum* L.) oil using barium hydroxide as a heterogeneous catalyst: Comparative assessment of prediction abilities between response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN). **Ultrasonics sonochemistry**, v. 26, p. 218-228, 2015.

SCHOLZ, V.; SILVA, J.N. DA; Prospects and risks of the rise of castor oil as a fuel. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p. 95-100. 2008.

SERIO, M.D.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R. SANTACESARIA, E. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 3009-3014, 2006.

SILVA, C. B.; MARTINS, J. D. C. Aflatoxina em amendoim. **Revista Engenho**, v. 9, 2014.

SILVA, C. R.C.; VASCONCELOS, F. M. T.; MELO, R. M. C. A.; NUNES, L. L.; FREIRE, R. M. M.; FILHO, P. A. M.; SANTOS, R. C. Seleção de genótipos de amendoim para produção de óleo e proteína, João Pessoa, PB, 2010. In: IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, 2010, João Pessoa, PB, **Anais...** Campina grande: Embrapa Algodão, 2010. p. 1768-1771.

SILVA, ADRIANO SANT'ANA. **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO<sub>3</sub>, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão.** Campina Grande, 2011. 118f. Tese (Doutorado em Engenharia de processos) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande.

SILVA, M. A. S. **Critérios compostos para delineamentos ótimos robustos.** São Paulo, 2014. 95f. Dissertação de Mestrado- Programa de Pós-Graduação em Biometria – Programa de Pós graduação em Biometria, Universidade Estadual de São Paulo.

SILVA, P.; GALVÃO, E.; CARVALHO, R.; SILVA, S.; ROSAL, a. Estudo da síntese de biodiesel de óleo de coco bruto. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 9672-9679, 2015.

SINGH, B.; SINGH, K.; RAO, G.R.; CHIKARA, J.; KUMAR, D.; MISHRA, D.K.; SAIKIA, S.P.; PATHRE, U.V.; RAGHUVANSHI, N.; RAHI, T.S.; TULI, R. Agro-technology of *Jatropha curcas* for diverse environmental conditions in India. **Biomass and Bioenergy**, v.48, p.191-202, 2013.



SMEETS, E. M.; FAAIJ, A. P.; LEWANDOWSKI, I. M.; TURKENBURG, W. C. A bottom-up assessment and review of global bio-energy potentials to 2050. **Progress in Energy and combustion science**, v. 33, p. 56-106, 2007.

SOUZA, S.P.S.; PACCA, S.; ÁVILLA, M.T.; BORGES, J.L.B. Greenhouse gas emissions and energy balance of palm oil biofuel. **Renewable Energy**, v.35, p. 2552-2561, 2015.

SRIDHARAN, R.; MATHAI, I. M. Transesterification reaction. **J Sci Ind res**, v. 33, p. 178-86, 1974.

STANSEL, G. R.; GRAY, V.M.; SYM, S. D. Microalgal fatty acid composition: implications for biodiesel quality. **Journal of Applied Phycology**, v. 24, p. 791, 2012.

SUAREZ, P. A., MENEGHETTI, S. M. P., MENEGHETTI, M. R., & WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

TAN, Z.; FANG, M.; DU, H.; SONG, L.; REN, D.; TANG, X.; LIANG, X. Production of biodiesel catalyzed by *Candida rugosa* lipase at interface of w/o microemulsion system. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.25, n.9, p. 1704-1711, 2014.

THIRU, M.; SANKH, S.; RANGASWAMY, V. Process for biodiesel production from *Cryptococcus curvatus*. **Bioresource Technology**. v. 102, p. 10163-10776. 2011.

TORTOLA, D.; SANTANA, H.; REIS, É.; TARANTO, O. Reação de transesterificação do óleo de girassol e etanol para a produção de biodiesel em microreatores. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 3, p. 1583-1588, 2015.

ULLAH, Z.; BUSTAM, M. A.; MAN, Z. Biodiesel production from waste cooking oil by acidic ionic liquid as a catalyst. **Renewable Energy**, v. 77, p. 521-526, 2015.

USDA - United States Department of Agriculture. **World Agricultural Production:** Circular Series WAP 8-15, Ago, 2015. Disponível em: <[http://www.docsunrise.com/preview/365it5iG0gwKtW\\_WwhZt9gbbxEsXWA6HQP\\_loTWulx8/United-States-Department-of-Agriculture-Foreign-Agricultural-Service-Circular-Series-WAP-8-15-August-2015-European-Corn-Further-Reduced-From.html?query=Usda-Foreign-Agricultural-Service-2014](http://www.docsunrise.com/preview/365it5iG0gwKtW_WwhZt9gbbxEsXWA6HQP_loTWulx8/United-States-Department-of-Agriculture-Foreign-Agricultural-Service-Circular-Series-WAP-8-15-August-2015-European-Corn-Further-Reduced-From.html?query=Usda-Foreign-Agricultural-Service-2014)>. Acesso em: 04 nov. 2015.

VELICKOVIC, A.; STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z. B.; VELJKOVIC, V. B. Application of the full factorial design to optimization of base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. **Fuel**, v. 104, p. 433-442, 2013.

VENKANNA, B.K.; REDDY, C.V. Biodiesel production and optimization from *Calophyllum inophyllum* linn oil (honne oil) – A three stage method. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5122-5125, 2009.

VERAS, G.; GOMES, A. A.; SILVA, A. C.; BRITO, A. L. B.; ALMEIDA, P. B. A.; MEDEIROS, E. P. Classification of biodiesel using NIR spectrometry and multivariate techniques. **Talanta**, v. 83, n. 2, p. 565-568, 2010.

VERDUGO, C.; LUNA, D.; POSADILLO, A.; SANCHO, E.D.; RODRÍGUEZ, F.B.; LUQUE, R.; MARINAS, J.M.; ROMERO, A.A. Production Of A New Second Generation Biodiesel With A Low Cost Lipase Derived From *Thermomyces Lanuginosus*: Optimization By Response Surface Methodology. **Catalysis Today**, v, 167, 2011.

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

XU, W.; GAO, L.; WANG, S.; XIAO, G. Biodiesel production in a membrane reactor using MCM-41 supported solid acid catalyst. **Bioresource technology**, v. 159, p. 286-291, 2014.

YU, D.; TIAN, L.; WU, H.; WANG, S.; WANG, Y.; MA, D.; FANG, X. Ultrasonic irradiation with vibration for biodiesel production from soybean oil by Novozym 435. **Process Biochem**, v. 45, p. 519, 2010.

ZANATTA, J.; ROSA, C. Produção enzimática de biodiesel utilizando diferentes óleos vegetais como substratos em sistema de ultrassom. **Vivências**, v. 10, n. 18, p. 205-217, 2014.