



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRO-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
MESTRADO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS**

MARCELO MARQUES DE FONTES

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE
ALGODÃO (*Gossypium hirsutum L.*)**

CAMPINA GRANDE- PB

2012

MARCELO MARQUES DE FONTES

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE
ALGODÃO (*Gossypium hirsutum L.*)**

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 Véras Neto

CAMPINA GRANDE- PB

2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL-UEPB

F683o Fontes, Marcelo Marques de.
 Otimização da síntese de biodiesel a partir do óleo das sementes de algodoeiro [manuscrito] / Marcelo Marques de Fontes. – 2012.
 77 f. : il. color.

Digitado
Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias),
Centro de Ciências Humanas e Agrárias, Universidade Estadual da Paraíba, 2012.

“Orientação: Prof. Me. José Germano Véras Neto,
Departamento de Química”

1. Biodiesel. 2. Algodão. 3. Energia renovável. I.
Título.

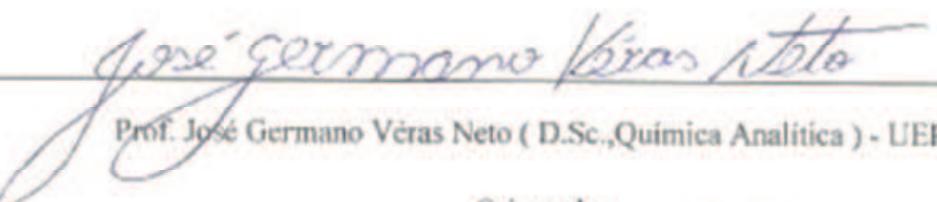
21. Ed. CDD 662. 669

MARCELO MARQUES DE FONTES

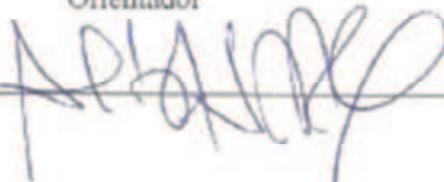
OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE ALGODÃO (*Gossypium hirsutum L.*)

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.

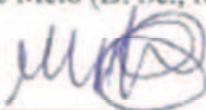
Aprovada em 27 de junho de 2012


Prof. José Germano Véras Neto (D.Sc., Química Analítica) - UEPB

Orientador



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



Profº. Marta Maria da Conceição (D. Sc., Físico-Química)– UFCG

CAMPINA GRANDE- PB

JULHO DE 2012

**A minha família, por sempre
terem se dedicado e me ajudado
ao máximo.**

Dedico.

Agradecimentos

A Deus, pela vida, pela saúde e discernimento para fazer este mestrado.

Aos meus pais, Maria de Fátima e Paulo Fernando, e irmãos Nadja Marques e José Paulo, por sempre se dedicarem ao máximo na hora que sempre precisei, eternamente agradecido.

Ao Prof. Dr. José Germano Véras Neto pela confiança depositada durante os dois anos de curso, por todos os seus ensinamentos, pelas oportunidades de sempre aprender um pouco mais e principalmente por construir uma amizade verdadeira.

A todos os amigos(as) do Laboratório de Química Analítica e Quimiometria (LQAQ), David, Gean, Priscila, Valber, Clediano, Katiane, Adriano, Alan e Gildo pelos momentos únicos convividos durante o período de mestrado e pela amizade construída.

A todos os amigos (as) do Laboratório de Desenvolvimento e Ensaios em Medicamentos (LABDEM), Deysiane, Eveline, Ravelly, Thiago, Felipe, Fernando, Monik, Laianne, Elaine e principalmente a Prof. Dr. Ana Cláudia Medeiros.

Aos companheiros (as) de curso Vandrê, Dalva, Juliara, Lucimara, Ivom, Ferraz, Alexon, Talita, Samara, Elizandra, Angélica, Flávia, Wesley e Fabiane pela amizade construída.

Aos professores do curso de Química Industrial, Licenciatura em Química e do Mestrado pelo incentivo e compreensão.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias da UEPB pela oportunidade.

E ao CNPq pela bolsa de estudo concedida.

LISTA DE FIGURAS

Figuras	Pag.
Figura 1. Representação da reação de transesterificação	22
Figura 2. Sistema de refluxo.....	39
Figura 3. Processo de formação do etóxido de potássio.....	39
Figura 4. Processo de transesterificação do biodiesel de algodão	40
Figura 5. Processo de decantação da glicerina	40
Figura 6. Processo de purificação.....	41
Figura 7. Processo de tratamento térmico do biodiesel de algodão	42
Figura 8. Dessecção do biodeisel do óleo de algodão	42
Figura 9. Diagrama de Pareto para o rendimento mássico dobiodiesel de algodão	49
Figura 10. Diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel do óleo do caroço de algodão.....	52
Figura 11. Gráficos de valores observados verus predito.....	55
Figura 12. Diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel do óleo do caroço de algodão.....	58
Figura 13. Gráfico valores observados versus preditos.....	61
Figura 14. Gráfico de superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel do óleo do caroço de algodão em função da razão álcool/óleo e temperatura	62
Figura 15. Gráfico de superfície de contorno do rendimento mássico do biodiesel do óleo do caroço de algodão em função da razão álcool/óleo e temperatura	63
Figura 16. Gráfico de superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel do óleo do caroço de algodão em função da razão álcool/óleo e tempo	64

LISTA DE TABELA

Tabelas	Pag.
Tabela 1. Produtividade de algodão em caroço(kg/h) relacionado com a safra de 2010/2011 e a safra de 2011/junho de 2012.....	17
Tabela 2. Conjunto de sinais para gerar a matriz de Plackett- Burman.....	27
Tabela 3. Matriz saturada de Plackett-Burman para k= 11 e n=12.....	27
Tabela 4. Matriz de planejamento.....	36
Tabela 5. Matriz saturada do tipo Plackett-Burman.....	36
Tabela 6. Matriz experimental composto central rotacional.....	37
Tabela 7. Teor de ácidos presentes no óleo de algodão.....	45
Tabela 8. Cálculo da massa molar médio do óleo de algodão.....	46
Tabela 9. Análise físico-química do óleo de algodão.....	47
Tabela 10. Matriz de Planejamento, com resultados das medidas de relação mássica biodiesel por óleo	49
Tabela 11. Matriz de planejamento com os resultados em rendimento mássico para o biodiesel do óleo do caroço de algodão.....	50
Tabela 12. Cálculo dos efeitos para o rendimento mássico do biodiesel do óleo do caroço de algodão.....	51
Tabela 13. Coeficientes de regressão dos fatores e suas interações.....	53
Tabela 14. Análise de Variância.....	54
Tabela 15. Matriz experimental DCCR fatorial 2^3 para o biodiesel do óleo de caroço de algodão.....	56
Tabela 16. Cálculo dos efeitos para o rendimento mássico do biodiesel do óleo do caroço de algodão.....	57
Tabela 17. Coeficientes de regressão para o rendimento mássico do biodiesel do óleo do caroço de algodão.....	59
Tabela 18. Análise de Variância.....	60

ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de Variância, do inglês Analysis of Variance

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA - Agencia Nacional de Vigilância Sanitária

DCC - Delineamento Composto Central

DCCR Delineamento Composto Central Rotacionado

Mb - Masa do produto final transesterificado

Mo - Massa do óleo do caroço do algodão

MSR - Metodologia de Superfície de Resposta

NC - Número de Cetano

R - Rendimento Mássico

RESUMO

Fontes, Marcelo Marques . Universidade Estadual da Paraíba / Embrapa Algodão, Agosto, 2012. **OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DAS SEMENTES DE ALGODEIRO.** José Germano Véras Neto.

O biodiesel é um combustível proveniente de fontes renováveis, como por exemplo, óleos vegetais e gordura animal. Dentre as principais fontes lipídicas encontra-se o algodão, que é considerado a terceira fonte com potencial produtivo de biodiesel, no Brasil. Objetivou-se com este trabalho otimizar o processo de produção de biodiesel de algodão utilizando cinco variáveis independentes: tempo de reação, teor do catalisador, razão álcool/óleo, velocidade de agitação reacional e temperatura da reação. Foi empregado um planejamento saturado do tipo PlackettBurman com a finalidade de selecionar as variáveis com maiores efeitos, dos quais foram escolhidos tempo de reação, razão álcool/óleo e temperatura. Com a seleção das variáveis, empregou-se um planejamento fatorial completo 2^3 , com delineamento inteiramente casualizado, com 5 repetições no ponto central. Entretanto, a equação utilizada para descrever o processo, através da avaliação da análise de variância, entretanto o planejamento apresentou falta de ajuste. Posteriormente, foi empregado um delineamento composto central rotacional (DCCR), constituído de um fatorial 2^3 , com 5 repetições no ponto central e 6 pontos axiais, totalizando 19 experimentos. Para o processo de rendimento mássico, ao nível de 95% de confiança com um $R^2 = 98,97\%$, o maior rendimento obtido foi alcançado quando os fatores razão álcool/óleo de 9:1, temperatura de 30°C e tempo de reação de 48 minutos, de 93,38%. Através do escalonamento da equação, obtida pelo DCCR, planejamento estabeleceu como ótimo experimental as seguintes condições: tempo de reação 13,85 minutos, temperatura 17,98°C e razão álcool/óleo 6,66:1. Nessas condições experimentais o rendimento máximo calculado foi de 94,89 % e o observado de 94,52 %.

Palavras-Chaves: Biodiesel, Planejamento Experimental, Algodão, Energia Renovável

ABSTRACT

Fontes, Marcelo Marques . Universidade Estadual da Paraíba / Embrapa Algodão, August, 2012. **OPTIMIZATION OF BIODIESEL SYNTHESIS FROM OIL OF COTTON SEEDS.** José Germano Véras Neto.

Biodiesel is a fuel from renewable sources, such as vegetable oils and animal fat. Among the main lipid sources are cotton, which is considered the third source with potential biodiesel production in Brazil. The objective of this work was to optimize the production process of cotton biodiesel using five independent variables: reaction time, catalyst content, alcohol / oil ratio, reaction agitation speed and reaction temperature. A saturated PlackettBurman type planning was used to select the variables with the greatest effects, from which reaction time, alcohol / oil ratio and temperature were chosen. With the selection of variables, a complete factorial design 2³ was used, with a completely randomized design, with 5 replications at the central point. However, the equation used to describe the process, through the analysis of variance analysis, however, the planning presented a lack of adjustment. Afterwards, a central rotational composite (DCCR) design was used, consisting of a factorial 2³, with 5 repetitions at the central point and 6 axial points, totaling 19 experiments. For the mass yield process, at the 95% confidence level with R² = 98.97%, the highest yield was obtained when the factors alcohol / oil ratio of 9: 1, temperature of 30°C and reaction time of 48 minutes, 93.38%. Through the scheduling of the equation, obtained by the DCCR, planning established as optimum experimental the following conditions: reaction time 13.85 minutes, temperature 17.98°C and alcohol / oil ratio 6.66: 1. Under these experimental conditions the maximum yield calculated was 94.89% and the observed 94.52%.

Key Words: Biodiesel, Experimental Planning, Cotton, Renewable Energy

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Algodão	14
2.2 Biodiesel	15
2.3 Vantagens do biodiesel	16
2.4 Propriedades físico-química do biodiesel	17
2.4.1 Propriedades físicas	17
2.4.1.1 Viscosidade.....	17
2.4.1.2 Densidade	17
2.4.1.3 Lubricidade.....	20
2.4.1.4 Ponto de fulgor	20
2.4.1.5 Poder calorífico.....	18
2.4.1.6 Número de cetano.....	18
2.4.2 Propriedades químicas	219
2.4.2.1 Teor de enxofre.....	219
2.4.2.2 Teor de água	21
2.4.2.3 Índice de iodo	21
2.4.2.4 Índice de acidez	21
2.5 Trasesterificação	22
2.6 Fatores que influenciam a reação de transesterificação	21
2.6.1 Catalisador	21
2.6.2 Temperatura.....	22
2.6.3 Tempo de reação.....	22
2.6.4 Velocidade de agitação.....	23
2.6.5 Razão álcool/óleo	23
2.7 Planejamento experimental	23
2.8 Planejamento Plackett Burman	24
2.9 Planejamento fatorial	27
2.10 Delineamento composto central	29
2.11 Metodologia de superfície de resposta	30
3. OBJETIVOS	32
3.1 Objetivo Geral.....	32

3.2 Objetivo específico	32
4. METODOLOGIA.....	33
4.1 Material	33
4.2 Reagentes	33
4.2 Otimização da síntese do biodiesel	33
4.4 Planejamento fracionado do tipo Plackett Burman	33
4.5 Delineamento composto central rotacional (DCCR)	35
4.6 Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).....	35
4.7 Síntese do biodiesel	38
4.7.1 Obtenção do biodiesel	38
4.7.2 Rota etílica.....	38
4.7.3 Processo de purificação	40
4.8 Cálculo do rendimento mássico	40
4.9 Análise Físico-Química do Óleo da Semente de Algodoeiro.....	40
4.9.1 Indice de Ácidez	40
4.9.2 Indice de Saponificação.....	40
4.9.3 Densidade	40
4.9.3 Indice de Refração	40
4.10 Análise Estatística.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1 Cálculo da massa molar média do óleo da semente de algodoeiro	40
5.2 Análise físico-química do óleo da semente de algodoeiro	45
5.3 Cálculo da razão molar gordura:metanol	45
5.4 Planejamento Plackett-Burman	46
5.5 Planejamento experimental 2^3	48
5.5.1 Cálculo dos efeitos dos fatores	49
5.5.2 Análise de variância (ANOVA)	51
5.5.3 Valores observados versus preditos.....	54
5.6 Delineamento composto central rotacional (DCCR)	53
5.6.1 Cálculo dos efeitos dos fatores	55
5.6.2 Coeficientes de regressão	56
5.6.3 Análise de variância.....	57
5.6.4 Superfície de resposta	59
5.6.5 Cálculo da condição ótima experimental.....	62
6 CONCLUSÃO.....	63
REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

Com a revolução industrial, os combustíveis fósseis tornaram-se o principal insumo da matriz energética mundial. Entretanto, projeções futuras demonstram que, ao longo do tempo, tal fonte tende a se esgotar devido ao caráter não renovável. Além do que o consumo gradativo dessas fontes petrolíferas vem ocasionando danos irreparáveis ao meio ambiente, desde o processo de extração até o consumo direto.

Tashtoush et al. (2004) afirmaram que a maneira de minimizar o uso e os danos causados pelas fontes petrolíferas é a utilização de fontes renováveis de energia. Nos últimos anos, as fontes renováveis apresentaram-se expressivas na matriz energética mundial, por serem menos agressivas ao meio ambiente (ANTOLÍN et al., 2002; SENGO et al., 2010). Como fontes renováveis destacam-se: bioetanol, óleos vegetais, gordura animal, energia eólica, solar e uso de biomassa (BALABIN, 2011; BALABIN et al., 2011).

Dentre as fontes citadas, os óleos vegetais podem ser utilizados como combustível devido a características similares ao diesel de petróleo, além disso, a grande disponibilidade de matéria prima faz com que os óleos vegetais sejam uma fonte bem promissora. Porém, o uso de óleos vegetais “in natura” apresentam inconvenientes que podem causar danos aos motores de ciclo diesel, tais como: a obstrução do filtro de óleo e bicos injetores, diluição parcial do combustível no lubrificante, comprometimento da durabilidade do motor, perda de potência, elevado ponto de névoa, entre outros (QUINTELLA et al., 2009).

Raposo (2010) afirma que para viabilizar o uso dos óleos vegetais em motores de combustão do ciclo diesel é necessário submeter a processos como: pirólise, microemulsificação, diluição, esterificação, craqueamento, transesterificação com etanol ou metanol, entre outros, que tem por finalidade melhorar a sua utilização como combustível.

Dentre as rotas, a transesterificação é o processo mais utilizado, que envolve a reação de triacilgliceróis com um álcool de cadeia curta na presença de uma base ou ácido forte, como catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, denominado de biodiesel, e como subproduto da reação o glicerol (EMIL et al., 2010).

O biodiesel destaca-se, por ser 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 de petróleo (ANTOLÍN, et al., 2002; BROUAIID, 2007; CHAVALPARIT, 2009).

Deve-se ressaltar que por apresentar propriedades semelhantes ao diesel de petróleo, o biodiesel pode ser utilizado na forma de misturas (blendas) associado ao diesel de petróleo sem qualquer comprometimento do desempenho do motor (BALABIN, 2011; BALABIN et al., 2011).

Durante o processo de produção do biodiesel, a transesterificação é uma reação reversível, dessa forma, convém utilizar excesso de álcool, para aumentar o rendimento mássico da reação, evitando que ocorra a formação de glicerina e interferentes, que venham a prejudicar a qualidade do combustível (DOMINGOS, 2008). Além da razão álcool/óleo a reação é influenciada por: tipo de álcool, tipo de catalisador, teor de catalisador, temperatura de reação, pressão, tempo de reação e pureza de reagentes (GHADGE, 2006; DOMINGOS et al., 2008; LÔBO et al., 2009).

A otimização desses fatores é importante durante o processo de produção, a fim de maximizar o rendimento de biodiesel, e, portanto, minimizar os custos operacionais de produção. Diversos autores vêm utilizando o processo de otimização, aliado ao planejamento experimental e metodologia de superfície de resposta com finalidade de determinar as condições favoráveis de operação, visando uma maior conversão de ésteres de forma a favorecer uma elevada taxa em rendimento mássico da reação (ANTOLÍN et al., 2002; OGNJANOVIC, 2008; OLIVEIRA et al., 2010; GUI, 2011; OMAR, 2011).

Segundo Moura (2008), vários estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de aperfeiçoar a síntese do biodiesel, para cada oleaginosa que se propõe como matéria prima. Partindo dessa premissa, o trabalho propõe a otimização do processo de produção do biodiesel proveniente das sementes de algodoeiro, via rota etílica, utilizando um delineamento composto central rotacional.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Algodão

O algodoeiro (*Gossypium hirsutum* L.) é considerado uma das espécies mais antigas cultivadas no mundo. Data-se desde 3000 anos a.C e, o com cultivo dessa, destinada a fabricação de tecido (MELO, 2004). Segundo Ballaminut (2010), atualmente são cultivados no mundo dois tipos diferentes de algodão: o arbóreo e o herbáceo. O algodão arbóreo é aquele que parece uma árvore mediana, de cultivo permanente. Já a espécie herbácea (*Gossypium hirsutum* L.r. *latifolium* Hutch) é um arbusto de cultivo anual, uma entre as 50 espécies já classificadas e descritas do gênero *Gossypium*. Das 50 espécies classificadas, 17 são endêmicas da Austrália, seis do Havaí, e uma no Nordeste Brasileiro. Cerca de 90% das fibras de algodão comercializadas no mundo são provenientes da espécie *Gossypium hirsutum* (COUTO, 2008).

A planta pertence à família das *Malvaceae*, sendo considerada uma das mais importantes culturas exploradas no Brasil e no mundo, com ampla aplicação industrial, no qual sua fibra, o principal produto, da qual possui mais de 400 aplicações (AMORIM et al., 2009, BELTRÃO et al., 2010).

Relacionado ao aspecto fisiológico, a planta apresenta metabolismo fotossintético C3, com elevada taxa de fotorrespiração. Caracteriza-se por ser uma planta heliófila, e apresenta crescimento inicial muito lento, com taxa de crescimento baixo (MEDEIROS et al., 2008).

Constitui uma planta tropical, não sendo recomendada plantação em altitudes superiores a 1500 m, temperatura ideal para o cultivo é de 25°C e necessita de precipitações pluviométricas em torno de 500 mm a 1500 mm anuais (HANSEN, 2005).

O solo para o cultivo deve ser de textura média, drenado, rico em matéria orgânica, fértil e pH de 6,00 a 7,00. É uma planta de extrema adaptação desde que se cultivada em condições variáveis de solo deve-se efetuar-se devidas correções com adubos químicos, principalmente com os fosfatados (EMBRAPA, 2009).

Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento, Conab, (2012), a área plantada de algodão no país para a safra de 2011/ junho de 2012, encontra-se em 1.398.4 mil hectares. A tabela abaixo representa a produtividade de algodão em caroço (kg/h) relacionado com a safra de 2010/2011 e a safra de 2011/junho de 2012 na região do Nordeste, segundo dados da Conab (2012).

Tabela 1. Produtividade de algodão em caroço (kg/h) relacionado com a safra de 2010/2011 e a safra de 2011/junho de 2012.

Região	Safra 10/11 (kg/h)	Safra 11/12 (kg/h)	Variação (%)
MA	3.930	3.780	- 3,8
PI	3.780	3.675	- 2,8
CE	1.010	430	- 57,4
RN	567	692	+ 22,0
PB	869	633	- 27,2
PE	720	695	- 3,5
AL	320	296	- 7,5
BA	3.975	3.510	- 11,7

Fonte : Conab (2012).

Através da tabela 1, verifica-se que na região Nordeste a maior produtividade foi observada na região do Maranhão com 3.780 kg/h de algodão em caroço, seguido do Piauí com 3.675 kg/h e a Bahia com 3.510 kg/h. A região da Paraíba ocorreu uma queda da produtividade da safra de 2010/2011 a 2011/2012, devido principalmente às condições climáticas observadas nesse período.

Como o grão do algodão não é considerado o produto principal, pode ser destinado à produção de ração animal ou óleo comestível. O óleo de algodão é a terceira matéria prima mais importante para a produção do biodiesel nacional contribuindo, em média, com 5 % da produção nacional de biodiesel. Entre outros aspectos, o biodiesel a base de óleo de algodão encontra-se entre os mais baratos se comparado com o de soja, mamona e girassol (ROYO, 2010).

Com a adoção do grão do algodão como fonte lipídica para a produção de biodiesel, o semiárido Brasileiro pode ser beneficiado, visto que, segundo Beltrão (2010), a cultura do algodão foi e continua sendo uma das principais atividades de grande importância socioeconômica da região, seja na oferta de matéria-prima para a indústria têxtil e oleaginosa, seja na geração de emprego e renda.

2.2 Biodiesel

Diversificar a matriz energética mundial encontra-se entre os maiores desafios que se enfrenta atualmente. O uso elevado de combustíveis derivados de petróleo vem causando danos drásticos ao meio ambiente, desde o seu processo de extração até a sua utilização, além de gerar uma grande quantidade de CO₂ emitido no meio ambiente durante a sua queima, favorecendo o efeito estufa e o aquecimento global, mostrando a necessidade por utilização de fontes alternativas.

O biodiesel tornou-se cada vez mais importante devido a diminuição das reservas mundiais de petróleo, apesar da descoberta no Brasil de um grande depósito a cerca de 6 Km de profundidade no mar, camada do pré-sal. Além disso, em relação ao diesel convencional, seus produtos de combustão têm níveis reduzidos de partículas, monóxido de carbono, óxidos de enxofre, hidrocarbonetos e fuligem (DU, 2004; REYES,2006).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis- ANP embasada na resolução 42 de 24/11/2004, definiu o biodiesel como um combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais, e óleos de cozinha reciclado (CHEN, 2008; PAPADOPoulos et al., 2010).

A transesterificação é o processo mais amplamente adotado para produção de biodiesel, consiste em uma reação química na qual a gordura ou o óleo de óleo reage com um álcool (metanol ou etanol), usando um catalisador alcalino (em geral NaOH ou KOH) para produzir ésteres alquílicos (biodiesel) e glicerina (HALIM, 2009).

2.3 Vantagens do biodiesel

O Brasil, devido a sua disponibilidade territorial, condições climáticas favoráveis, elevada taxa de áreas não agricultáveis com capacidade produtiva, constitui um potencial para a exploração da biomassa para fins alimentícios, energéticos e químicos (PARENTE et al., 2003), notadamente o bioálcool, já consolidado no país, e o biodiesel.

A expansão na utilização do biodiesel no Brasil traz benefícios econômicos, sociais e ambientais. O maior uso de biodiesel favorece a agregação de valor às matérias-primas oleaginosas, o desenvolvimento da industrial além da ampliação de geração de emprego e renda em sua cadeia produtiva, com caráter nitidamente social, com enfoque na agricultura familiar (PINTO et al., 2005; GERIS et al., 2007; FREITAS et al., 2006).

No cenário ambiental, o biodiesel apresenta vantagens claras sobre os combustíveis convencionais, por serem provenientes de fontes renováveis, biodegradáveis, não tóxicos e pode reduzir significativamente a emissão de CO₂ e SOX durante o processo de combustão (ANTOLÍN et al., 2002).

Em relação ao aspecto econômico, a utilização do biodiesel em substituição dos combustíveis fósseis possibilita a redução das importações e utilização do petróleo (MEIRELLES, 2003). Por dispor de solo e clima adequados o cultivo de oleaginosas, assegura a demanda interna por biocombustíveis, além de gerar mais empregos no campo e na indústria com a criação de novos parques industriais no Brasil, de forma a favorecer o desenvolvimento econômico do país.

2.4 Propriedades físico-química do biodiesel

As especificações adotadas pelo Brasil, que indicam o controle de qualidade do biodiesel, são estabelecidas pelo Regulamento Técnico ANP No 4/2012 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas para a comercialização do produto em todo o território nacional.

2.4.1 Propriedades físicas

2.4.1.1 Viscosidade

É uma propriedade fluidodinâmica responsável pelo processo de escoamento do combustível. Essa propriedade influencia diretamente na operação de injeção e circulação dos combustíveis, principalmente em baixas temperaturas (CUNHA, 2008).

2.4.1.2 Densidade

A densidade é determinada pela razão entre a massa e o volume de uma determinada substância à temperatura e pressão estabelecidas (KNOTHE, 2004; DEMIRBAS, 2008). Essa característica exerce influência em processo como a injeção do combustível e a preparação deste para a ignição automática (KNOTHE, 2004; SORIANO, 2005; DEMIRBAS, 2008).

2.4.1.3 Lubricidade

A lubricidade é uma medida do poder de lubrificação de uma substância, sendo uma função de várias de suas propriedades físicas, destacando a viscosidade e a tensão superficial (DIB, 2010).

2.4.1.4 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual o combustível, ao ser aquecido em condições controladas, gera uma quantidade de vapores suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar. Esta propriedade não exerce influência direta no funcionamento dos motores, no entanto está relacionada à inflamabilidade e serve como indicativo das precauções que devem ser tomadas durante o manuseio, transporte e armazenamento do combustível. Com respeito ao biodiesel, a especificação do ponto de fulgor tem como objetivo limitar a quantidade de álcool residual presente nesse biocombustível (LÔBO, 2009).

2.4.1.5 Poder calorífico

O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado. O poder calorífico do biodiesel é muito próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral. A diferença média em favor do óleo diesel do petróleo situa-se na ordem de 5 %. Entretanto, com uma combustão mais completa, o biodiesel possui um consumo específico equivalente ao diesel mineral (DIB, 2010).

2.4.1.6 Número de cetano

A escala, denominada de número de cetano (NC) é conceitualmente semelhante à escala de octanagem utilizada para a gasolina e foi estabelecida para descrever a qualidade de ignição do petrodiesel e seus componentes. O número de cetano está relacionado com a velocidade de ignição do combustível/biocombustível que corresponde ao período entre o início da injeção de combustível e o início da combustão (ALVES, 2008).

2.4.2 Propriedades químicas

2.4.2.1 Teor de enxofre

Como os óleos vegetais e as gorduras de animais não possuem enxofre, o biodiesel é completamente isento desse elemento. Os produtos derivados do enxofre são bastante danosos ao meio ambiente (os SOx são um dos precursores da chuva ácida), ao motor e seus componentes. Depreende-se que o biodiesel é um combustível limpo, enquanto o diesel mineral, possuindo alto teor de enxofre, danifica a flora, a fauna, o homem e o motor (DIB, 2010).

2.4.2.2 Teor de água

É a quantidade de água não combinada na amostra, pois a existência de uma porcentagem mínima de água caracteriza-o como um produto de melhor qualidade com maior durabilidade. Está relacionada com a estabilidade, qualidade e composição (CECHI, 2003).

2.4.2.3 Índice de iodo

O índice de iodo indica o grau de insaturação do biodiesel, considerando que o iodo reage com as duplas ligações; verifica-se que quanto maior o grau de insaturação, maior será proporcionalmente o índice de iodo e reciprocamente, quanto maior a quantidade de iodo adicionada, maior o número de duplas ligações (LÔBO, 2009)

2.4.2.4 Índice de acidez

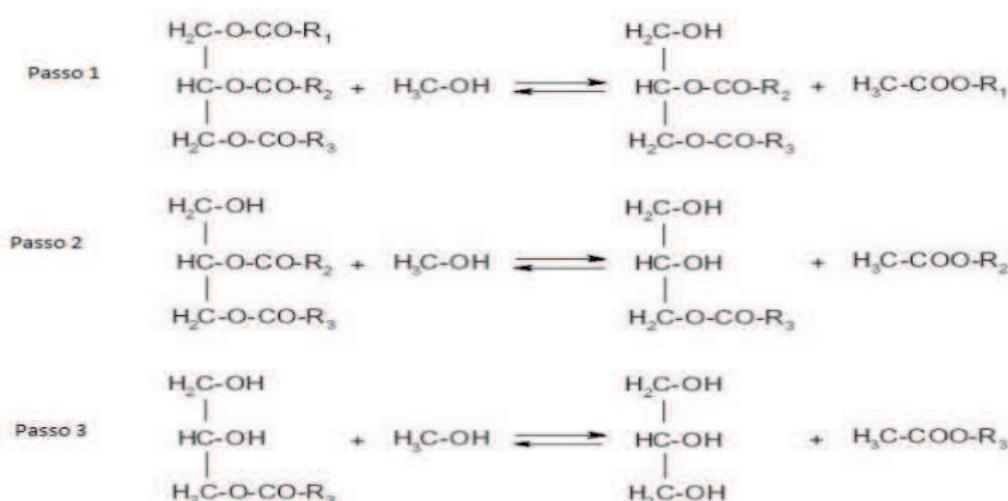
Índice de acidez corresponde a massa de hidróxido de potássio, em miligramas, gasta na neutralização dos ácidos livres presentes em um grama de amostra de óleo, essa determinação está relacionada com o grau de deterioração e conservação do óleo (SERAVALLI, 2004).

2.5 Transesterificação

Segundo Venkanna (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.

De modo geral a reação de transesterificação de uma óleo vegetal é representada conforme a Figura 1.

Fig. 1. Representação da reação de transesterificação.



Fonte: Geris et al., (2007).

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 monoglycerídeos, 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 reação exige no mínimo uma quantidade de matéria três vezes maior de álcool do que óleo para que a reação ocorra. Entretanto, sempre é utilizado um excesso de álcool para que a reação seja deslocada para a formação dos produtos, ésteres etílicos ou metílicos, de forma a aumentar o rendimento da reação, minimizando a formação de produtos indesejáveis (SINHA, 2008).

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 (KHAN, 2002, FERRARI et al., 2005).

Por outro lado, 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. Além disso, 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. Alguns autores preferem a utilização do etanol, proveniente também de fonte renovável. Dessa forma, produtos provenientes de ésteres etílicos, são mais adequados, por permitir uma produção de um combustível totalmente agrícola, renovável classificando o biodiesel como 100% renovável (THIRU, 2011).

2. 6 Fatores que influenciam a reação de transesterificação

2.6.1 Catalisador

Os catalisadores utilizados na transesterificação compreendem os catalisadores homogêneos (alcalinos e ácidos) e heterogêneos (zeólicas, lipases) sendo o primeiro tipo citado o mais empregado (SILVA, 2010).

A produção de biodiesel utilizando catalisadores homogêneos alcalinos se destaca por apresentar elevada seletividade e alto percentual de conversão (SUAREZ et al., 2007), além disso, pequenas quantidades de catalisadores são empregadas na reação (SERIO et al., 2008).

Entretanto, sua utilização apresenta como limitações à formação de sabão, proveniente da neutralização dos ácidos graxos, 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).

Conforme a revisão da literatura, não existe a condição ideal para generalizar o tipo e a concentração do catalisador a ser utilizado na síntese do biodiesel. A condição é modificada conforme os aspectos reacionais tais como tempo de reação, agitação, temperatura e tipo de óleo (ENCINAR et al., 2007; SUAREZ et al., 2007).

2.6.2 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 empregada (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. 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.

A conversão de ésteres foi observada por Sengo et al. (2010), na otimização da produção de biodiesel de cardo (*Cynara cardunculus L.*) ao proceder a temperatura nos níveis de 26 a 94,7°C. Os resultados obtidos indicaram que na temperatura de 94,7°C estudada, observou-se uma melhor conversão. Jeong et al. (2009) observaram o rendimento de 98,6%, nas seguintes condições de reação otimizadas: temperatura de 65°C, quantidade de catalisador de 1,26 %, razão molar metanol/óleo de 7,5:1 e tempo de reação de 20 minutos.

2.6.3 Tempo de reação

O tempo de reação é avaliado como um fator que influencia diretamente no rendimento em ésteres, decorrente das condições adotadas no processo. Leung et al. (2006) observaram que em processo reacionais longos ocorre a hidrólise do biodiesel, influenciando diretamente no rendimento da reação. Tiwari et al. (2007) estudaram o processo de otimização da síntese do biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) com 88 minutos, nas condições adotada pelos autores, a reação atingiu 99% em teor de éster.

Nascimento et al. (2009) ao estudarem o processo de otimização do biodiesel de óleo de babaçu através do aquecimento por microondas verificaram que a influência do tempo de reação necessita da redução dessa variável para que o rendimento seja elevado. As condições ótimas adotadas no estudo foram observadas em: razão óleo:metanol, 8,59:1 concentração de KOH, 2,19%, tempo de irradiação, 70 segundos, dando rendimento de 99 %.

Chitraet et al. (2005), estudaram a otimização do óleo de pinhão manso, verificaram que o rendimento máximo de ésteres metílicos de 98% foi obtido quando nas condições experimentais utilizou-se o tempo de reação mínima de 90 min.

2.6.4 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).

Bambase et al. (2007), estudaram a síntese do biodiesel de óleo de girassol com rotação de 200 e 600 rpm. Observaram com a diminuição da intensidade da agitação ocorria limitações no processo de transferência de massa.

2.6.5 Razão álcool/óleo

A quantidade de álcool é um fator que influencia diretamente no rendimento da reação. Apesar da relação estequiométrica de 3:1 (três mols de álcool para um mol de triglicerídeo), pelo fato da reação de transesterificação apresentar um caráter reversível necessita-se a utilização de álcool em excesso, para que o equilíbrio da reação seja perturbado e favoreça a formação de ésteres.

Entretanto, o excesso de álcool também favorece a solubilidade da glicerina, dificultando o processo de separação da mesma. Logo, com a presença da glicerina no meio a reação tende a deslocar a reação para o sentido dos reagentes, reduzindo a conversão de óleo em biodiesel (MEHER et al., 2006).

Jeong et al. (2009), estudaram o processo de otimização do biodiesel proveniente de fonte animal como matriz. No processo os autores trabalharam com um experimento fatorial envolvendo a temperatura de reação, quantidade de catalisador, e óleo para metanol razão molar. Através do experimento, ao empregar uma razão álcool/óleo de 7,5:1, ocorreu à conversão máxima de óleo para biodiesel de 98,6 %, decorrente das condições otimizadas.

2.7 Planejamento experimental

Em qualquer área de pesquisa está-se interessado em saber quais variáveis são importantes em algum estudo que se esteja realizando, assim como limites inferior e superior de valores/condições dessas variáveis (CALADO, 2003). Portanto, a procura pelas variáveis

que desempenham aspectos negativos e positivos durante qualquer unidade processual é importante para o bom andamento e o desenvolvimento da mesma.

Diante dessa premissa, a utilização do planejamento experimental, aliada a ferramentas estatísticas, torna-se um processo de otimização viável por minimizar o número de experimentos (NORIEGA et al., 2005). Assim, o pesquisador pode utilizar em etapas preliminares, antecedendo a execução do processo propriamente dito, determinar variáveis que exercem influência no processo, tendo como resultado a redução do tempo, custo operacional, redução de experimento e melhoria do rendimento processual (CALADO, 2003).

Portanto o planejamento é uma alternativa usada para definir um teste, ou uma série de testes, nos quais são realizadas alterações planejadas nas variáveis ou fatores de entrada do processo, que permitem identificar e avaliar os efeitos das mudanças na variável de saída, também denominada resposta ou variável dependente (GONÇALVES, 2009).

Segundo Calado (2003), existem três princípios básicos que conduzem o planejamento experimental: a replicação, tem por finalidade estimar o erro experimental; aleatoriedade, garante a distribuição equânime de todos os fatores não considerados; e a blocagem que é utilizada para aumentar a precisão experimental.

Calado (2003), afirma que antes de realizar o processo experimental, é necessário conhecer o objeto de estudo, de modo a dar subsídio para escolha das variáveis envolvidas no desenvolvimento experimental, escolha das variáveis utilizadas, variação das faixas das variáveis utilizadas, escolha dos níveis para essa variação, determinação da variável resposta e escolha do tipo de planejamento experimental

2.8 Planejamento Plackett Burman

Segundo Neto (2003), em ensaios com número elevado de fatores, um experimento 2^k , onde K é o número de fatores investigados, torna-se inviável o desenvolvimento experimental devido ao elevado número de experimentos. Com sete fatores, um planejamento completo iria exigir 128 ensaios e a informação necessária para descrever o processo é obtida, normalmente, em um número menor de ensaios, correspondendo, a uma fração do planejamento completo.

Em experimentos com o número elevado de fatores convém à utilização de planejamento do tipo saturado. Entre os modelos de planejamento, encontram-se o planejamento saturado de Plackett-Burman, o qual permite o estudo dos efeitos principais de

cada variável de forma individual, admitindo-se que os efeitos de interação sejam desprezíveis (PLACKETT & BURMAN, 1946).

A matriz saturada proposta por Robin L. Plackett e J. P. Burman trata de uma classe de planejamento fracionário que emprega 12, 20, 24, 28, ensaios para investigar concomitantemente até 11, 19, 24, 27, ... fatores (NETO, 2003).

Este modelo é empregado com eficiência em pesquisas exploratórias, pois com “n” experimentos permite-se investigar “n-1” fatores e utilizam-se fatores ditos como “fantasmas”, os quais fazem o papel de variáveis inertes que tem por finalidade estimar o erro relacionado aos contrastes (NETO, 2003).

Através desse planejamento, formula-se a matriz saturada de Plackett-Burman, a qual consiste em escrever o conjunto de sinais como coluna (ou linha) e gerar, sucessivamente, novas colunas (ou linhas). Quando todas as colunas forem preenchidas, correspondendo ao total de variáveis, uma linha, contendo só sinal negativo ou positivo, deve ser adicionado ao final do planejamento.

A tabela abaixo representa o conjunto de sinais para gerar a matriz de Plackett-Burman para o caso de $k=11$ e $n=12$ fatores.

Tabela 2. Conjunto de sinais para gerar a matriz de Plackett- Burman

K= 11 n=12 + + - + + + - - - + -

Tabela 3. Matriz saturada de Plackett-Burman para k= 11 e n=12

Antunes et al., (2007), utilizaram o planejamento Plackett-Burman no processo de purificação de glicerina, que visou apresentar um estudo exploratório de condições de tratamento do glicerol de biodiesel por meio das variáveis tempo de decantação, temperatura de aquecimento, tempo de aquecimento e pH final da acidificação de um processo. Foram utilizados 8 experimentos, através do qual observou-se que a variável temperatura de aquecimento foi a única significativa, nas condições experimentais, ao processo com 95% de confiança.

Ceni et al., (2011), utilizaram o planejamento no processo de transesterificação enzimática do benzoato de metila e glicerol a 1-benzoato de glicerol em solvente orgânico. O objetivo do trabalho foi apresentar a produção de transesterificação enzimática de benzoato de glicerol sob irradiação de ultra-som, utilizando uma lipase imobilizada comercial, Novozym 435. Em primeiro lugar, uma avaliação preliminar foi realizada em 2, 4 e 6 horas, à temperatura constante de 50°C, foi utilizado o benzoato de metila para razão molar de 1:1 de glicerol e 5,5% em peso da concentração de enzima. Após a análise dos resultados, foi aplicado o planejamento para selecionar as variáveis conforme o efeito da mesma. Após a análise verificou que apenas a concentração enzimática e razão molar foram significativas a 95% de confiança.

Lerin et al., (2011), estudaram a otimização dos parâmetros reacionais: temperatura, concentração enzimática, volume do solvente, razão molar e potência do ultrasom, para a síntese de palmitato de ascorbila catalisada pela lipase *Candida antarctica* em diferentes solventes orgânicos sob irradiação ultrasom. Com os resultados pode-se verificar que nas condições experimentais as variáveis razão molar e temperatura foram significativas a 95% de confiança.

Rigueira (2011) estudou um método de análise de aminas no leite a partir de espécies de produtos lácteos diferentes. O planejamento Plackett-Burman foi usado para analisar os principais fatores, tempo, número de extrassão e concentração do ácido, que afetam a recuperação de aminas a partir de leite quando é utilizado usado o ácido tricloroacético e ácido salicílico.

2.9 Planejamento fatorial

Experimentos em esquemas fatoriais são aqueles que envolvem combinações entre níveis de dois ou mais fatores, onde cada combinação entre os níveis e fatores é tida como um experimento.

Um experimento fatorial é representado por N^K , onde K é o número de fatores em estudo, cada qual com N níveis. Em um experimento com dois níveis e três fatores, teremos 2³ experimentos, 8 experimentos fatoriais (CALADO, 2003; NETO, 2003; RODRIGUES, 2009).

Em planejamentos com variáveis experimentais de dois níveis, é comum a utilização de código com sinais (+) e (-), que é apenas convencional. Segundo Neto (2003), o planejamento possibilita a avaliação dos efeitos principais, a mudança na resposta devido à alteração do nível de um dos fatores, mas também das interações, que é o efeito que a alteração do nível de um fator tem no impacto de outro fator na resposta (CALADO, 2003; NETO, 2003; RODRIGUES, 2009).

Montgomery (2011) afirma que o seu princípio básico permite variar de uma só vez todos os níveis de todas as variáveis, discretas ou contínuas (chamadas de fatores), a cada experiência, de maneira programada e racional.

Segundo Lara (2008), esse planejamento é aplicado quando se têm por interesse determinar as variáveis experimentais e as interações entre e variáveis que têm influência significativa sobre as diferentes respostas de interesse. Esse tipo de planejamento é bastante utilizado em processos complexos, onde são empregadas várias variáveis em um único sistema reacional.

Montgomery (2011), relata algumas vantagens na utilização do experimento fatorial, são essas:

- Apresentam mais eficiência se comparado com experimentos que usam apenas um fator;
- Apontam efeitos principais e interações entre os fatores;
- Conseguem estimar o efeito de um fator em diferentes níveis de outros fatores, aumentando os limites de validade da análise dos experimentos.

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que

realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo (RODRIGUES, 2005; MOURA, 2008).

Ferreira (2010), afirma que trabalhos utilizando planejamento fatorial vêm sendo muito utilizado com intuito de estabelecer condições ótimas para produção de biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais. Nesses trabalhos, o processo é utilizado a fim de se obter uma maior pureza no produto final ou um maior rendimento, com a finalidade de otimizar o meio. Em geral as variáveis utilizadas são tipo de catalisador, temperatura, razão álcool/óleo, pressão, velocidade de agitação e tempo.

Oganjanovic et al., (2009), aplicaram a técnica de planejamento no processo de obtenção de biodiesel do óleo de girassol via rota metílica. Os parâmetros utilizados foram temperatura, porcentagem enzimática e razão álcool/óleo. A eficiência de conversão nas condições ideais foi obtida com a temperatura de 45°C, porcentagem enzimática de 3 % e razão molar de 3:1 alcançando um rendimento de 99 %. Domingos et a., (2009), aplicaram um planejamento na síntese do biodiesel de *Raphanus sativus* (L. Var). A metodologia de superfície de resposta foi utilizada para determinar a condição ideal para a etanólise. Três variáveis foram utilizadas para validar o processo as variáveis independentes razão álcool/óleo, teor de catalisador e temperatura. Nas condições otimizadas foi alcançado um rendimento mássico de 94.5 %, com as seguintes condições experimentais: teor de catalisador 0,6 %, razão álcool/óleo 11.7:1 e temperatura 38°C.

Gui et al., (2009) propuseram um delineamento experimental no processo de síntese de biodiesel. A síntese foi otimizada utilizando como variáveis independentes o tempo de reação, temperatura e razão álcool/óleo. Nas condições otimizadas foi obtido 79,2 % em peso, nas condições: temperatura 349°C, tempo de reação 30 minutos e razão álcool/óleo de 33:1.

Zhang et al.,(2010), utilizaram um experimento fatorial com 23 , incluindo 12 pontos fatoriais e 3 pontos centrais. Os fatores utilizados foram razão molar, teor de catalisador e tempo de reação. As condições ótimas foram razão álcool/óleo 11,69:1, teor de catalisador 2,52 % e tempo de reação 2,45 horas, nessas condições foi alcançado uma conversão de biodiesel de 96 %.

Kafuku (2010) objetivou otimizar, via rota metílica, o processo de produção de biodiesel. Os parâmetros utilizados foram teor de catalisador, temperatura, velocidade de agitação, tempo de reação e razão álcool/óleo. A eficiência de conversão nas condições ideais foi obtida com 1 % de catalisador, temperatura 60°C, velocidade de agitação 400 rpm, tempo de agitação 60 minutos e 30 % de metanol atingindo a conversão de 88 %.

Rashid et al. (2011) propuseram a otimização, via rota metílica, empregando a metodologia de superfície de resposta à síntese de biodiesel. Foram estudados os fatores razão álcool/óleo, teor de catalisador, temperatura e tempo de reação. As condições apontadas pelas superfícies de resposta, nas condições ideais, foram razão álcool/óleo 6,4:1, teor de catalisador de 0,80 %, temperatura de 55°C e tempo de reação 71,08 minutos atingindo um rendimento de 94,30 %

2.10 Delineamento composto central

Os planejamentos compostos foram apresentados como uma evolução dos planejamentos 3^k . Segundo Lima (2010), o delineamento composto central (DCC), introduzido por Box & Wilson (1951), é considerado como um dos delineamentos mais populares para o ajuste de modelos de superfície de resposta. A classe de planejamento rotacionável mais usado para ajustar modelos que compreendam efeitos de primeira ordem (linear), de interação e de segunda ordem (quadrático) é o planejamento composto central, considerado como ótimo (MATEUS, 2011).

Segundo Mateus (2011), o planejamento composto central apresenta características interessantes para a busca do ponto que dê a resposta ótima, que são: um número menor de tratamentos em relação aos fatoriais completos e pode ser realizado sequencialmente, de forma a caminhar no sentido da otimização do sistema.

Segundo Neto (2003) o planejamento composto central é dividido em três partes:

- Uma parte chamada de fatorial (ou cúbica), contendo um total de n_{fat} pontos coordenadas como (x_1, \dots, x_k) , para todos os $i=1, \dots, k$;
- Uma parte axial (ou estrela), formada por $n_{ax} = 2k$ pontos com todas as coordenadas nulas exceto uma, que é igual a um certo valor α (ou $-\alpha$);
- Um total de n_{centr} ensaios realizados no ponto central, onde, é claro, $x_1 = \dots = x_k = 0$.

Neto (2003) afirma que para realizar o planejamento composto central é necessário estabelecer diretrizes em cada parte do planejamento, sendo necessário decidir quantos e quais os pontos cúbicos, calcular o valor estabelecido por α e por fim quantas repetições no ponto central utilizar.

A técnica atualmente é utilizada associada à análise de superfície de resposta, com intuito de determinar as condições ótimas operacionais, fornecendo informações segura do processo, minimizando ou maximizando (VAZ, 2009).

2.11 Metodologia de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta é uma técnica utilizada com a finalidade de obter a otimização de um meio reacional. Essa metodologia foi desenvolvida por Box e Wilson em 1951 (BOX, 1978) e aplicada, primeiramente, no campo da Engenharia Química (NETO, 2003).

Segundo Gunawan et al.,(2005), 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 desenvolver, melhorar e otimizar processos.

O processo de modelagem é realizado ajustando-se os modelos matemáticos, lineares ou quadráticos, relacionando com os resultados obtidos. 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 (NETO, 2003; RISSO et al., 2006).

O emprego do planejamento fatorial associado à metodologia de superfície de resposta no processo de obtenção de biodiesel atualmente vem sendo muito empregado (SILVA, 2006). Li (2007), estudou a metanólise do óleo de soja para estudar o efeito de terc-butanol, a quantidade de metanol, teor de água e biomassa seca da célula imobilizada no rendimento do biodiesel (éster metílico). Foi obtida uma equação polinomial quadrática para o rendimento de éster metílico. Nas condições ótimas operacionais foi obtido um rendimento de 72 %.

Omar (2011), propôs a otimização da síntese do biodiesel, via rota etílica, a partir de óleo de palma. Foram estudados o tempo de reação, teor de catalisador, temperatura e razão álcool/óleo para verificação da porcentagem em ésteres metílicos. As condições ótimas para obter 79,9 % de conversão foram razão molar 29:1, teor de catalisador 2,7 %, tempo de reação 87 minutos e temperatura de 115,5°C.

Farella et al. (2010), estudaram o processo de otimização da síntese do biodiesel do óleo de canola. Foram utilizadas as varáveis porcentagem de catalisador, temperatura e tempo. O processo evidenciou que as melhores condições de funcionamento foi obtida quando utilizou-se a porcentagem de KOH 0,6 % m/m, da temperatura de 50°C e tempo de reação 90 minutos.

Zabeti et al., (2010), propuseram a produção de biodiesel utilizando a alumina como suporte na catálise heterogênea. O estudo visava a otimização de ésteres metílicos obtidos a partir do óleo de dendê. Foram utilizadas as seguintes variáveis: razão álcool/óleo, teor de catalisador e temperatura. As condições ótimas foram obtidas quando utilizou-se: razão álcool/óleo de 12:1, porcentagem de catalisador de 6% e temperatura de reação de 65°C, obtendo um rendimento de 91 %.

Lee et al., (2011), propuseram o processo de otimização para a produção de biodiesel do óleo de pinhão manso. Verificou-se que a produção de biodiesel alcançou um nível ótimo de 93,55 % de rendimento quando utilizada as seguintes condições: tempo de reação de 3,44 horas, teor de catalisador de 3,70 % e temperatura de reação de 115,87°C.

Cavalcante et al., (2010), propuseram a otimização da síntese de biodiesel empregando a metodologia de superfície de resposta empregando um delineamento composto central rotacional. As variáveis empregadas foram: tempo de reação variáveis, quantidade de catalisador e razão álcool:óleo. O maior rendimento foi obtido usando uma razão álcool/óleo de 11:1, 1,75 % de KOH e um tempo de reação de 90 min.

Yuan et al., (2008), propuseram a síntese de biodiesel, com a finalidade de otimizar as variáveis razão álcool/óleo, porcentagem de catalisador, tempo de reação e temperatura. Os resultados mostraram que a concentração de catalisador e tempo de reação foram as variáveis inertes e pouca variação no seu valor iria alterar a conversão. As condições ótimas observadas foram razão álcool/óleo 6:1, porcentagem de catalisador 1 %, tempo de reação 65 minutos e temperatura de 45°C, obtendo um rendimento de 84,05 %.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

- Otimizar as condições reacionais do processo de obtenção do biodiesel etílico a partir do óleo dos grãos de algodoeiro, via catálise básica.

3.2 Objetivo específico

- Sintetizar, por meio da reação de transesterificação, via catálise básica, ésteres etílicos a partir do óleo dos grãos de algodoeiro, segundo planejamento experimental;
- Avaliar as variáveis que exercem maior influência sobre o rendimento mássico do biodiesel etílico de algodão por meio planejamento saturado do tipo Plackett-Burman;
- Após a aplicação do planejamento saturado do tipo Plackett-Burman, utilizar o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), para o processo de produção do biodiesel etílico através das variáveis selecionadas;
- Determinar as condições ideais do processo aplicando a metodologia de superfície de respostas;
- Estudar a qualidade do ajuste do modelo através do coeficiente de determinação (R^2), empregando a análise de variância (ANOVA) no intervalo de 95% de confiança;
- Descrever uma equação polinomial, estatisticamente significativa, que forneça a relação entre as variáveis independente e dependente.

4. METODOLOGIA

4.1 Material

Para o desenvolvimento do experimento utilizou-se os seguintes equipamentos: balão de vidro de duas vias, chapa aquecedora munida de agitação, termômetro digital, estufa de circulação de ar forçado, condensador de refluxo, bêqueres, pipeta volumétrica, pisseta, vidro de relógio, funil de decantação, espátula e bastão de vidro, erlenmeyer, refratômetro de ABBE e um densímetro digital Mettler Toledo Densito 30PX.

4.2 Reagentes

Álcool etílico absoluto, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, ácido clorídrico, fenolftaleína, éter de petróleo e o óleo de algodão.

4.3 Otimização da síntese do biodiesel

O processo de otimização foi dividido em duas etapas: a primeira consistiu-se na seleção das variáveis independentes: tempo de reação, temperatura, teor de catalisador, velocidade de agitação, razão óleo/álcool, através do planejamento Plackett Burman. A segunda versa sobre a maximização do processo reacional, empregando um planejamento composto central rotacional e um estudo por análise de superfície de resposta.

4.4 Planejamento fracionado do tipo Plackett Burman

Para a primeira etapa da pesquisa foi utilizado um planejamento saturado do tipo Plackett-Burman com 11 variáveis ($N = 11$) e, consequentemente 12 experimentos ($K = 12$), com a finalidade de selecionar as variáveis que influenciam, de forma mais significativa o processo de obtenção do biodiesel de algodão.

As variáveis independentes selecionadas foram: temperatura, teor de catalisador, tempo de reação, razão álcool/óleo e velocidade de agitação. As demais seis variáveis foram variáveis *dummy*. A matriz experimental serviu para direcionar a aplicação do experimento, Tabela 4

Tabela 4. Matriz de Planejamento.

Fatores	Níveis	
	-1	+1
Temperatura (ºC)	35	55
Teor de Catalisador (%)	1	1.5
Tempo de reação (min)	45	75
Razão álcool/óleo	5:1	7:1
Velocidade de agitação (rpm)	50	90

Dessa forma os experimentos foram conduzidos conforme a matriz de saturada do tipo Plackett-Burman N = 11 e K = 12, obtendo-se como variável dependente o rendimento mássico do biodiesel de algodão. A Tabela 5 representa a matriz saturada do tipo Plackett-Burman.

Tabela 5. Matriz saturada do tipo Plackett-Burman.

Ensaios	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-
3	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+
4	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-
5	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-
6	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-
7	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+
8	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+
9	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+
10	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-
11	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+
12	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+

Com os resultados obtidos pelo planejamento, efetuou-se a análise da influência dos parâmetros em função das duas respostas. Para tanto determinou-se parâmetros que apresentam influência estatística significativa por meio do Diagrama de Pareto e análise de variância (ANOVA) no intervalo de 95% de confiança.

4.5 Delineamento composto central rotacional (DCCR)

Foi realizado um delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^3 aliado à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). As variáveis selecionadas foram: temperatura, tempo de reação e razão molar. Para as variáveis velocidade de agitação e teor de catalisador, foram mantidos em 600 rpm e 1,0 %, respectivamente. Os níveis das variáveis foram alterados a partir dos resultados do delineamento anterior, Tabela 6.

Para a realização do delineamento foram utilizados 8 pontos fatoriais (+1 e -1), 6 pontos axiais ($+\sqrt{2}$ e $-\sqrt{2}$) e 5 pontos centrais (0), no intuito de estimar o erro experimental, conforme a Tabela 6.

Tabela 6. Matriz experimental composto central rotacional.

Fatores	Níveis				
	$-\sqrt{2}$	-1	0	+1	$+\sqrt{2}$
Tempo de reação (min)	38.80	45.00	60.00	75.00	81:20
Temperatura (ºC)	23.80	30.00	45.00	60.00	66:20
Razão álcool/óleo	2.96:1	4:1	6.5:1	9:1	10.04:1

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para verificar a significâncias das variáveis independentes do sistema. Posteriormente, através do teste F, foi avaliada a significância dos coeficientes de regressão, sendo obtido um modelo matemático, estatisticamente válido, utilizado para predizer o rendimento mássico do biodiesel do óleo de algodão. Através do modelo matemático, foi plotado o gráfico de superfície de resposta obtido para definir as faixas ótimas operacionais de cada variável.

4.6 Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

Os dados experimentais obtidos pelo delineamento composto central rotacional, foram analisados por meio da metodologia de superfície de resposta (MSR) e gráfico de superfície de contorno, com finalidade de maximizar as variáveis independentes. A superfície de resposta foi construída a partir da equação de regressão, em que X_1 , X_2 e X_3 são classificadas como as variáveis referentes aos fatores, B_0 , B_1 , B_2 e B_3 , que são variáveis que discriminam os efeitos lineares dos fatores, B_{11} , B_{22} e B_{33} , são variáveis que discriminam os efeitos quadráticos e B_{12} , B_{13} e B_{14} são variáveis que discriminam os efeitos das interações duas a duas, Equação 1.

$$Y = B_0 + \sum_{i=1}^2 B_i X_i + \sum_{i=1}^2 B_{ii} X_i^2 + \sum \sum_{i < j=1}^2 B_{ij} X_i X_j$$

A equação polinomial foi avaliada conforme os coeficientes de regressão foram avaliados significativamente pelo teste F a 95% de confiança.

4.7 Síntese do biodiesel

4.7.1 Obtenção do biodiesel

O biodiesel foi obtido a partir do óleo refinado dos grãos de algodoeiro, adquirido no comércio local de Campina Grande-PB, via rota etílica e catálise básica homogênea.

4.7.2 Rota etílica

A síntese do biodiesel foi realizada em um sistema de refluxo conjugado a um balão de duas vias e acoplado a um sistema de aquecimento e rotação controlado, Figura 2.

Fig. 2. Sistema de refluxo.



Para a preparação do biodiesel, inicialmente foi mensurado o hidróxido de potássio, em uma balança analítica, e em um balão de duas vias foi adicionado o álcool etílico absoluto. Posterior às operações, dissolveu-se o hidróxido de potássio no álcool, obtendo o etóxido de potássio, conforme a Figura 3.

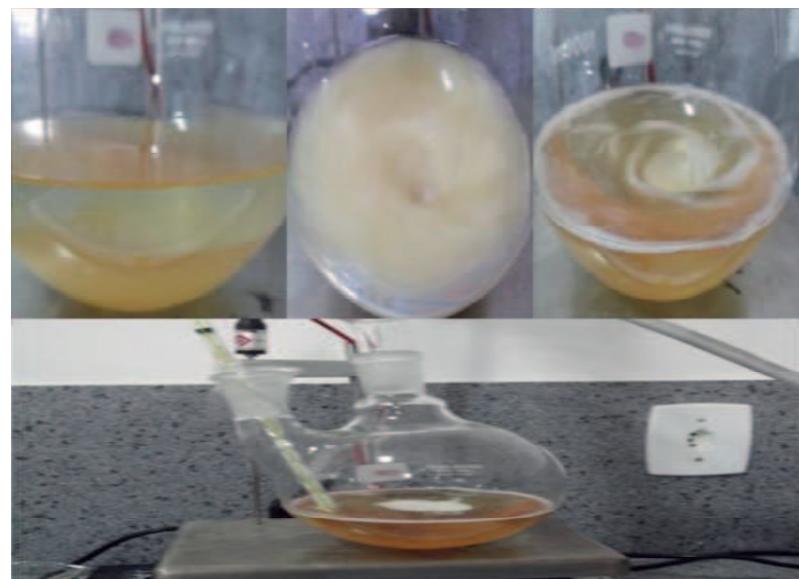
Fig. 3. Processo de formação do etóxido de potássio.



Com a formação do etóxido, foi adicionado o óleo, previamente aquecido até a temperatura desejada, ao sistema, em agitação e temperatura controladas até o fim do tempo reacional, conforme o planejamento experimental, Figura 4. Após o tempo reacional, a

mistura foi transferida para um funil de decantação, onde foi conduzida a separação da glicerina do biodiesel após 24 horas de tempo de decantação.

Fig. 4. Processo de transesterificação do biodiesel de algodão.



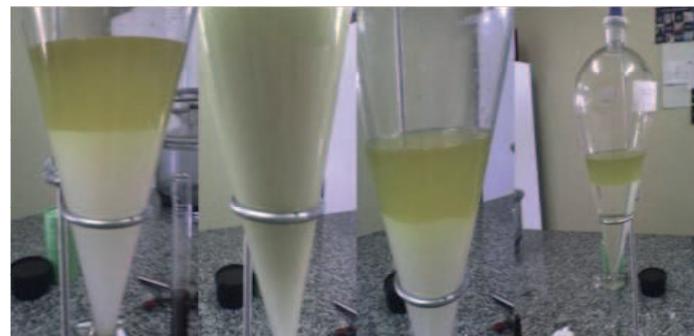
4.7.3 Processo de purificação

Transcorrido o tempo de repouso, Figura 5, o processo de purificação iniciou-se com a lavagem do biodiesel com água destilada, aproximadamente a 80°C, que tem por finalidade a retirada da glicerina, álcool e hidróxido de potássio presente no sistema. A lavagem só será dita completa quando foi alcançado o pH 7,0 e no sistema não encontrar-se resquícios de glicerina. Posteriormente o biodiesel foi deixado em repouso durante o período de 24 horas, com o intuito de decantar possíveis resquícios de glicerina, caso exista, Figura 6.

Fig. 5. Processo de decantação da glicerina.



Fig. 6. Processo de purificação



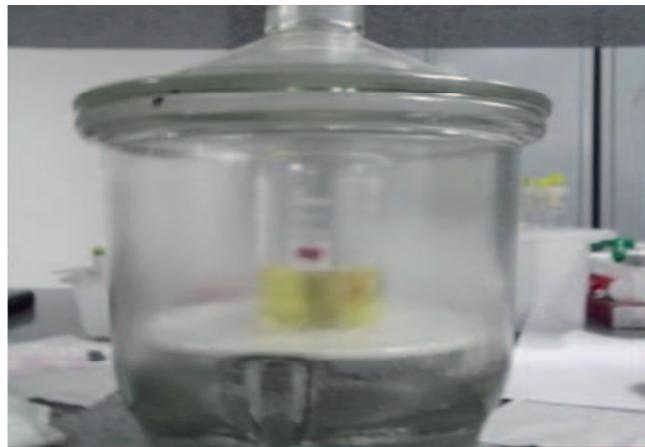
Após a lavagem, o biodiesel contido no balão de decantação foi condicionado em um béquer e submetido ao processo de tratamento térmico, em estufa de circulação de ar forçada mantida a 120°C durante 80 minutos, Figura 7.

Fig. 7. Processo de tratamento térmico do biodiesel de algodão.



Com o processo térmico foi possível eliminar pequenas quantidades de álcool e água no sistema. Posteriormente, o biodiesel foi resfriado em um dessecador, durante 30 minutos, Figura 8. Por fim, a massa transesterificada é mensurada em uma balança analítica e posteriormente envasada e rotulada.

Fig 8. Dessecação do biodiesel do óleo de algodão.



4.8 Cálculo do rendimento mássico

O rendimento mássico (R) foi expresso na equação 2, no qual baseia-se na razão entre a massa do produto final transesterificado (Mb), biodiesel, dividido pela massa do óleo de caroço de

$$R = \frac{Mb}{Mo} \times 100\%$$

4.9 Análise Físico-Química do Óleo da Semente de Algodeiro

4.9.1 Índice de Acidez

Na determinação do índice de acidez, inicialmente pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer de 125 mL e em seguida adicionou-se 25 mL da solução de éter/álcool (2:1), previamente neutralizada com hidróxido de sódio a 0,1 mol/L. Posteriormente foi adicionada na amostra duas gotas de fenolftaleína 1% e titulou-se com hidróxido de sódio a 0,1 mol/L, até o ponto de equivalência.

Para calcular o índice de acidez foi utilizada a equação 3, abaixo:

$$IA = \frac{V \times M \times MM}{P}$$

Onde:

IA: Índice de acidez;

M: Concentração em quantidade de matéria do NaOH, 44 MM:

Peso molecular do NaOH;

P: Massa da amostra.

4.9.2 Índice de Saponificação

Na determinação do índice de saponificação, pesou-se inicialmente 2 g da amostra em um erlenmeyer de 125 mL e, em seguida, adicionou-se 25 mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 %. Realizado a operação, utilizou-se um sistema de refluxo, com aquecimento e adaptou-se o erlenmeyer, durante 30 minutos de aquecimento. Logo após adicionou-se 4 gotas de fenolftaleína a 1% e em seguida titulou-se a quente com ácido clorídrico a 0,5 mol/L até o ponto de equivalência.

Para calcular o índice de saponificação foi utilizada a equação 4, abaixo:

$$IS = \frac{V \times 28}{P}$$

Onde :

IS : Índice de saponificação;

V = Volume gasto na titulação;

P : Massa da amostra; 28: mg de KOH neutralizados por 1mL de HCL a 0,5 mol/L utilizado.

4.9.3 Densidade

A densidade foi determinada utilizando-se o densímetro digital Mettler Toledo, Densito 30PX.

4.9.4 Índice de Refração

O índice de refração foi determinado utilizando o refratômetro de ABBE, com a correção a 20°C.

4.10 Análise Estatística

As matrizes de dados codificadas, os cálculos dos coeficientes de regressão, diagrama de Pareto, o modelo matemático para representação dos dados experimentais, análise de variância (ANOVA), gráfico de valores previstos versus valores observados, gráficos de superfície de resposta e curvas de níveis foram construídos utilizando o programa STATISTICA 9.0.

5. RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 Cálculo da massa molar média do óleo da semente de algodoeiro

A determinação da composição dos ácidos graxos do óleo da semente de algodoeiro foi realizada conforme a revisão de literatura (CARVALHO, 2009; VASCONCELOS, 2009; FERREIRA, 2009). A Tabela 7 representa a composição dos ácidos graxos do óleo da semente do algodão.

Tabela 7. Teor de ácidos presentes no óleo da semente de algodoeiro.

Ácido Graxo	Fórmula Molecular	Porcentagem (%)	Referência (%)	Massa molar (g/mol)
Mirístico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,036	0,40 - 2,00	228,394
Palmístico	C ₁₆ H ₃₈ O ₂	23,991	17,00 - 31,00	242,326
Esteárico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	2,954	0,5 - 2,00	260,328
Oléico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	14,45	13,00 - 44,00	282,312
Linoléico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	56,621	33,00 - 59,00	280,474
Linolênico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	0,204	0,10 - 2,10	278,456
Araquídico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0,274	< 0,70	312,568
Láurico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0,340	< 0,10	200,318
Behênico	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	0,132	< 0,50	340,626
Palmitoleato	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0,490	< 0,10	254,3792
Lignocérico	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	0,086	< 0,50	368,684

Verificou-se que os resultados encontram-se dentro das faixas preestabelecida pela ANVISA (2005). No óleo da semente de algodoeiro, observou-se que o ácido graxo mais expressivo foi o linoléico com 56,621% e o menos expressivo foi o behênico com 0,132 %, Tabela 7.

Na determinação da massa molar média foi utilizada a equação 5 proposta por PIGHINELLI (2007).

$$MM_{\text{óleo}} = 3 \left[[\sum (\text{Fáctido graxo}) \times (MM_{\text{ácido graxo}})] + (MM_{\text{glicerol}} - 3(MM_{\text{água}})) \right]$$

Onde:

MM_{glicerol} = Massa molar do glicerol (g/mol);

$MM_{água}$ = Massa molar das três moléculas de água perdidas na formação do triglicerídeos (g/mol);

$F_{ácido\ graxo}$ = Fração do ácido graxo existente na molécula;

$MM_{ácido\ graxo}$ = Massa molar de cada ácido graxo existente na molécula (g/mol)

$MM_{óleo}$ = Massa molar do óleo (g/mol).

Para Pighinelli (2007), a massa molar utilizada do glicerol para o cálculo foi 92 g/mol e para as três moléculas de água, 54 g/mol. A tabela abaixo segue o cálculo da massa molar média do óleo da semente de algodoeiro.

Tabela 8. Cálculo da massa molar médio do óleo da semente de algodoeiro.

Ácido Graxo	Fração	Massa molar	Fração por massa
		(g/mol)	molar (g/mol)
Mirístico	0,00036	228,394	1,038210
Palmístico	0,23991	242,326	58,13643
Esteárico	0,02954	260,328	7,690080
Oléico	0,14540	282,312	41,04810
Linoléico	0,56621	280,474	158,8071
Linolênico	0,00204	278,456	0,568050
Araquídico	0,00274	312,568	8,564363
Láurico	0,00340	200,318	0,681080
Behênico	0,00132	340,626	0,449626
Palmitoleato	0,00490	254,3792	1,246460
Lignocérico	0,00860	368,684	3,170682
Total	0,9999	2594,625	281,40018

Onde:

$$MM_{óleo} = 3 [(\sum(F_{ácido\ graxo}) \times (MM_{ácido\ graxo})) + (MM_{glicerol} - 3(MM_{água}))]$$

$$MM_{óleo} = 3 (280,40018\text{g/mol}) + 92\text{ g/mol} - 3 \times (18\text{ g/mol})$$

$$MM_{óleo} = 879,20054\text{ g/mol}$$
 do óleo do caroço de

5.2 Análise físico-química do óleo da semente de algodoeiro

Foi realizada a caracterização físico química do óleo da semente de algodoeiro para os parâmetros índice de acidez, índice de saponificação, densidade e índice de refração, conforme a Tabela 9..

Tabela 9. Análise físico-química do óleo de algodão.

Parâmetros	Óleo de algodão	Referência
Índice de acidez (mg KOH/g)	1,15	< 0,3 g ácido oleico/100g
Índice saponificação (mg KOH/g)	197,30	189-198
Densidade (g/cm ³)	0,919	0,915-0,923
Índice de refração	1,472	1,458-1,466

Segundo Albuquerque (2006), a reação de transesterificação é influenciada diretamente pela qualidade da matéria prima, sendo o ideal utilizar óleos com acidez inferior a 2 mgKOH/g de óleo e umidade inferior a 0,5 %, pois para percentuais acima desse valor referido ocorrerá a formação de produtos indesejáveis, influenciando diretamente na qualidade final do produto.

Dantas (2006), ao estudar a composição do óleo da semente de algodão pode verificar que o índice de acidez e o de saponificação foram de 1,23 mg KOH/G de óleo e 190 mg KOH/g de óleo, essa diferença entre os parâmetros pode ser explicado pelo grau de conservação do óleo. Em relação ao ácido oleico o índice de acidez apresentou 0,058 g ácido oleico/100g dentro da faixa aceitada pela ANVISA (2005), assim como o índice de acidez, saponificação e densidade, entretanto o índice de refração encontrou fora da normativa.

5.3 Cálculo da razão molar gordura:metanol

Segundo Lôbo (2009), para que a transesterificação ocorra é a reação necessita de 1 mol da fonte lipídica para cada 3 mols de álcool, para que seja formado 3 mols de ésteres (etílicos ou metílicos) e 1 mol de glicerina.

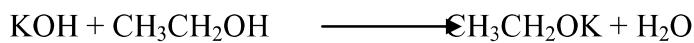
Óleo de algodão + Etanol \longrightarrow Biodiesel + Glicerina

$$879,20054\text{gg} \quad + 3 \times (46,06)$$

$$100 \text{ g} \quad Y$$

$$Y = 15,71655 \text{ g de etanol}$$

Portanto, a razão molar 1:3, corresponde a 100 g do óleo de algodão/15,71655 g de etanol. O Hidróxido de potássio adicionado ao meio reacional foi em média 1 g de KOH, de grau de pureza 84,5%. A base é consumida pelos ácidos graxos livres presente no óleo , e como o mesmo possui uma acidez total de 1,15 mg KOH/1 g de óleo (ou 0,115 g KOH/100 g de óleo), apenas 0,730 g (0,845 g - 0,123 g) de KOH participaram da reação.



$$51,1 \text{ g} \quad 46,06 \text{ g}$$

$$0,730\text{g } X$$

$$X = 0,658\text{g de etanol}$$

Desse modo, a quantidade de álcool que realmente deverá corresponder a razão molar óleo:etanol 1:3 será de 100:16,37455, ou seja, para transesterificar 100 g de óleo é necessário no mínimo 19,3157 g (15,71655 + 0,658) de etanol.

5.4 Planejamento Plackett-Burman

Foi elaborado um planejamento experimental Plackett-Burman, com os fatores: velocidade de agitação, razão álcool/óleo, tempo de reação, quantidade de catalisador KOH e temperatura da reação. A matriz saturada de Plackett-Burman utilizada foi a de N = 12 e K = 11, sendo 5 variáveis e 6 variáveis dummy. Vale ressaltar que a execução dos experimentos foi conduzida em ordem aleatória, por meio de sorteio. A Tabela 10 representa a matriz de planejamento nos níveis escolhidos, com os valores obtidos por meio da relação mássica entre o biodiesel e o óleo da semente de algodoeiro.

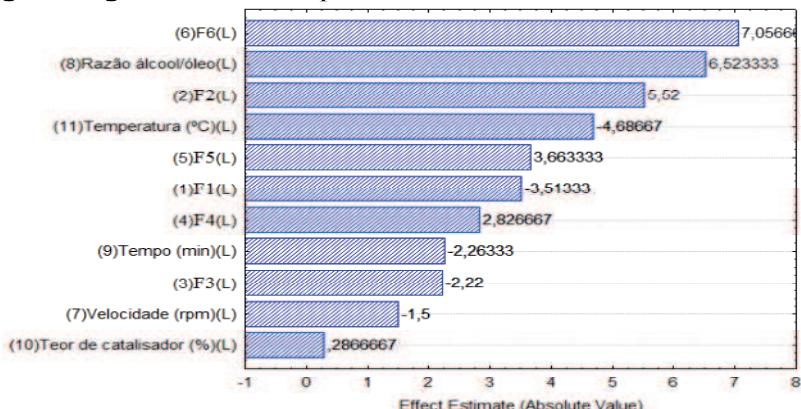
Tabela 10. Matriz de Planejamento, com resultados das medidas de relação mássica biodiesel por óleo.

Ensaios	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Rendimento (%)
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	73,09
2	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	90,13
3	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	81,05
4	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	80,50
5	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	83,06
6	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-	97,78
7	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	90,17
8	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+	90,33
9	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+	93,87
10	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-	84,48
11	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	93,95
12	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+	80,75

Observa-se que o maior rendimento em massa foi obtido quando utilizou-se uma velocidade de 90 rpm, razão álcool/óleo de 7:1, tempo de 75min, quantidade de catalisador de 1 % e temperatura de 55°C e o menor rendimento foi observado quando utilizou os menores níveis para as variáveis em estudo.

Com os resultados expressos na Tabela 10, utilizando o programa Statistica, obteve-se os valores dos efeitos de cada parâmetro sobre o rendimento em massa. Efetuou-se a análise da influência dos parâmetros em função das duas respostas. Para tanto foi necessário determinar quais parâmetros realmente apresentaram influência estatística significativa e isso pode ser observado por meio do Diagrama de Pareto, Figura 9.

Fig 9. Diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel de algodão.



Com os resultados expressos na Tabela 11, foram selecionadas as variáveis que apresentaram o maior efeito no meio reacional: Razão álcool/óleo (6,52), temperatura (-4,69) e tempo (-2,26). Por convenção, durante o processo de transesterificação, foi conveniente utilizar um teor de catalisador de 1 %, pois para valores abaixo desse referencial a reação de transesterificação favorecerá a saponificação do óleo, este fator foi observado por Bouaind (2007) e a velocidade de agitação de 600 rpm..

5.5 Planejamento experimental 2³

Por meio da seleção de variáveis independentes, pelo planejamento saturado do tipo Plackett-Burman, foi realizado um experimento factorial 2³ com as variáveis: Tempo de reação, Temperatura e Razão álcool/óleo. Nesse estudo o nível de agitação foi mantido em 600 rpm e foi convencionado utilizar o teor de hidróxido de potássio, como catalisador, no nível de 1 %. O processo de transesterificação foi conduzido de acordo com a Tabela 11.

Tabela 11. Matriz de planejamento com os resultados em rendimento mássico para o biodiesel do óleo do caroço de algodão.

Ensaios	Razão	Temperatura	Tempo (min)	Rendimento
	álcool/óleo	(°C)		(%)
1	-	-	-	83,17
2	-	-	+	92,51
3	-	+	-	84,25
4	-	+	+	82,58
5	+	-	-	92,67
6	+	-	+	92,93
7	+	+	-	83,14
8	+	+	+	93,85
9	0	0	0	90,37
10	0	0	0	90,03
11	0	0	0	90,01
12	0	0	0	90,16
13	0	0	0	90,12

Os valores de rendimento mássico foram obtidos através da equação 2, verificando-se que não existem resultados anômalos. O maior valor de rendimento mássico foi obtido no experimento 8, seguido dos experimentos 5 e 6 que tiveram valores próximos ao máximo. O mesmo processo foi observado por Zhang (2010), quando utilizou níveis elevados de razão álcool/óleo pode alcançar o rendimento mássico de 95,06 %, para os níveis mais baixos a reação de transesterificação não favoreceu a conversão de ésteres, influenciando diretamente no rendimento mássico.

5.5.1 Cálculo dos efeitos dos fatores

Com base nos resultados de rendimento mássico, Tabela 11, foi possível avaliar o efeito das variáveis independentes (Tempo de reação, Temperatura e Razão álcool/óleo), através da análise estatística do teste t-student, no intervalo de confiança de 95%. Para os efeitos principais, interações e erro padrão, os valores foram calculados em função do rendimento mássico para o biodiesel algodão, Tabela 12.

Tabela 12. Cálculo dos efeitos para o rendimento mássico do biodiesel de algodão.

Fatores	Coefic.	Erro padrão	t _{cal} (4)	Valor p	- 95 % de Conf.	+ 95% de Conf.
Médias	88,91	0,039	2263,14	0,000	88,80	89,01
Efeitos Principais						
Razão	4,66	0,10	46,56	0,000	4,39	4,94
Temperat. (°C)	-4,36	0,10	-43,58	0,000	-4,64	4,09
Tempo (min)	5,01	0,10	50,10	0,000	4,74	5,29
1by2	-0,14	0,10	-1,45	0,22	-0,42	0,13
1by3	0,83	0,10	8,28	0,001	0,55	1,11
2by3	0,06	0,10	0,62	0,57	-0,22	0,34

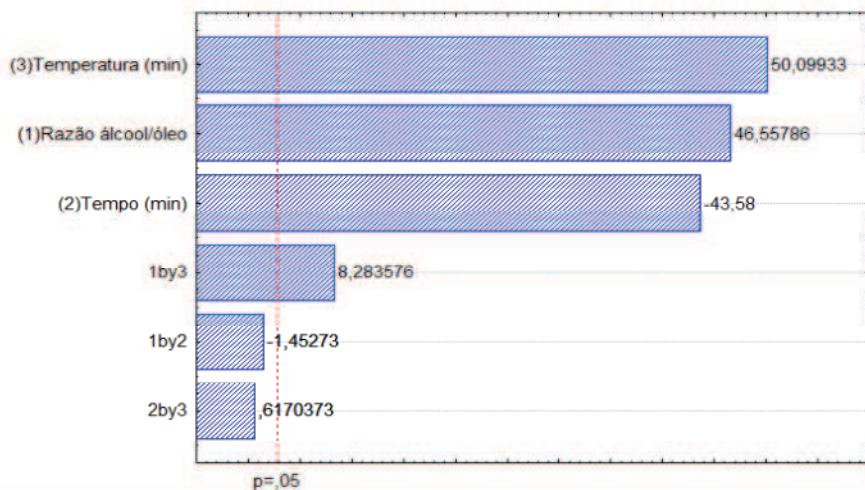
A Tabela 12 foi elaborada para estudar o efeito das variáveis independentes e suas interações. Segundo Moura (2008), para que seja tomada a decisão de que os efeitos calculados sejam estatisticamente significativos, o valor de p, correspondente, deve ser menor do que o valor tabelado, em módulo, ao nível de 95%. Observa-se nos resultados que as variáveis independentes tiveram os seus efeitos significativos, entretanto as

interações razão álcool/óleo X temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e razão álcool/óleo X tempo (min) não foram significativos

O diagrama de Pareto corrobora com os resultados obtidos na Tabela 11. A figura mostra os efeitos lineares e de primeira ordem sobre rendimento de biodiesel puro e absoluto no intervalo de confiança de 95 % (CAVALCANTE et al., 2010).

Segundo Cavalcante et al., (2010), a magnitude de cada efeito é indicado pelas barras horizontais e a linha vertical corresponde a $p = 0,05$ o que indica qual a intensidade do efeito para ser estatisticamente significativo. As variáveis que apresentaram efeitos positivos indicam que o aumento de seus níveis proporcionará a elevação do rendimento em massa, e os valores negativos de forma inversa. A Figura 10 representa o diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel do óleo da semente de algodoeiro.

Fig. 10. Diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel do óleo do caroço de algodão.



O diagrama de Pareto mostra os valores dos efeitos estimados para as variáveis: tempo, razão álcool/óleo, temperatura e interações em relação ao rendimento mássico do biodiesel do óleo do caroço de algodão. Com o gráfico, possibilita a visualização dos efeitos das variáveis, julgando-se os mesmos são estatisticamente significativos no intervalo de confiança de 95 %. Verificou-se que as variáveis independentes foram significativas, entretanto as interações razão álcool/óleo X tempo (min) e tempo (min) X temperatura ($^{\circ}\text{C}$) não foram significativas, conforme o teste t-student ao nível de 95 % de confiança.

O efeito mais expressivo foi observado na variável temperatura ($^{\circ}\text{C}$), 50,10, como o efeito é positivo, com a elevação desse nível irá favorecer com a elevação do rendimento

mássico do biodiesel do óleo de algodão, o mesmo ocorrerá com a razão álcool/óleo. Entretanto o efeito para a variável tempo (min) foi negativo, -43,58, dessa forma é necessário que ocorra a diminuição do nível para que favoreça a elevação do rendimento mássico.

5.5.2 Análise de variância (ANOVA)

Foi obtido por meio dos coeficientes de regressão um modelo matemático que represente o comportamento dos resultados experimentais, Tabela 13.

Tabela 13. Coeficientes de regressão dos fatores e suas interações.

Fatores	Coef	Erro	t_{cal} (4)	Valor	-95% de	+95% de
	.	padrão		p	Conf.	Conf.
MÉDIA	88,9		2263,1			
	1	0,04	4	0,00	88,80	89,01
Razão	2,33	0,05	46,56	0,00	2,19	2,47
Tempo (min)	-2,18	0,05	-43,58	0,00	-2,32	-2,04
Temperatur a (°C)	2,51	0,05	-50,09	0,00	2,37	2,65
1by2	-0,07	0,05	-1,45	0,22	-0,21	0,07
1by3	0,41	0,05	8,28	0,001	-0,28	0,55
2by3	0,03	0,05	0,62	0,057	-0,11	0,17

Para a construção do modelo foi levado em conta apenas as variáveis significativas a 95% de confiança, sendo que a validação do modelo foi realizada através da análise de variância (ANOVA), conforme a Equação 6.

$$Y = 2,33R - 2,18Tp + 2,51T + 0,41RT + 88,91$$

Onde:

R= Razão álcool/óleo;

TP= Tempo;

T= Temperatura.

Visando avaliar o modelo adquirido aos resultados experimentais obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), a qual encontra-se na Tabela 14.

Tabela 14. Análise de Variância.

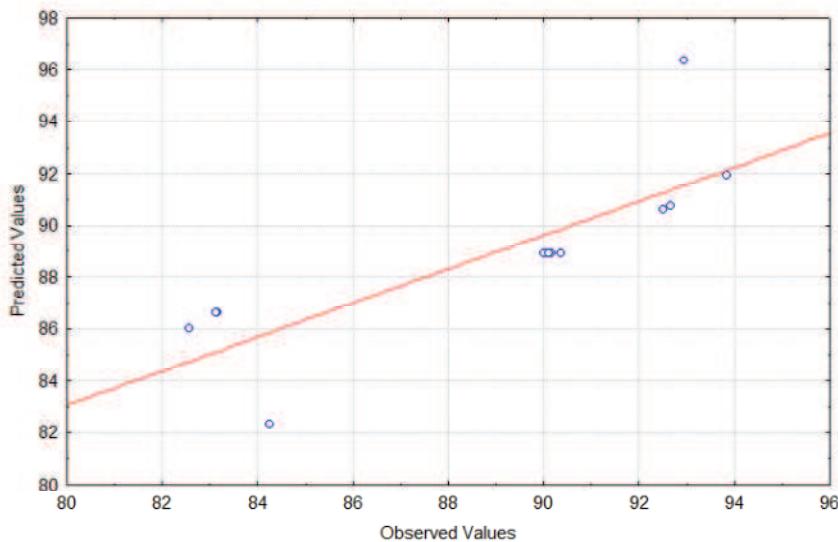
Fatores	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Fcal	p
Razão álcool/óleo	43,49	1	43,49	2167,63	0,000001
Tempo (min)	38,1030	1	38,10	1899,22	0,000002
Temperatur a (°C)	50,36	1	50,36	2509,94	0,000001
1by2	0,0423	1	0,042	2,11	0,219951
1by3	1,38	1	1,38	68,62	0,001159
2by3	0,0076	1	0,0076	0,38	0,570600
Falta de ajuste	69,85	2	34,93	1740,89	0,000001
Erro puro	0,0802	4	0,02		
Soma total	203,31	12			

Por meio dos resultados observados, conta-se que razão álcool/óleo, tempo de reação, temperatura e a interação razão álcool/óleo e temperatura foram significativos, conforme o teste F, com o limite de confiança de 95%.

5.5.3 Valores observados versus preditos

O coeficiente de determinação obtido para o modelo foi 0,6560, indicando que 65,60 % da variação do rendimento mássico do biodiesel pode ser explicado pelo modelo. Verifica-se a falta de ajuste do modelo, no qual pode ser observado na Figura 11, valores observados versus preditos e observado pela Tabela 15.

Fig 11. Gráficos de valores observados verus preditos



5.6 Delineamento composto central rotacional (DCCR)

Devido o aspecto linear não foi capaz de explicar o modelo, foi necessário ampliá-lo empregando um delineamento composto central rotacional (DCCR), em um experimento fatorial 2^3 com as variáveis: Tempo de reação, Temperatura e Razão álcool/óleo, sendo que os níveis foram alterados, com a finalidade de estudar o efeito das mesmas no rendimento mássico do biodiesel do óleo de caroço de algodão durante o processo de transesterificação etílica via catálise básica. Esse delineamento foi empregado por Lee (2011), Omar (2011) e Ghadge (2006) para o processo de produção de biodiesel por ser um planejamento tido como ótimo e por oferecer uma melhor explicação para a determinação do ponto ótimo experimental.

Nesse estudo o nível de agitação foi mantido em 600 rpm e foi utilizado o hidróxido de potássio como catalisador no nível de 1 %. O planejamento constou de 19 experimentos sendo 8 experimentos fatoriais, 6 experimentos axiais e 5 experimentos no ponto central. O processo de transesterificação foi realizado conforme a Tabela 15, com resultados.

Tabela 15. Matriz experimental DCCR fatorial 2^3 para o biodiesel de algodão.

Experimentos	Razão	Temperatura	Tempo	Rendimento
	álcool/óleo	(°C)	(min)	(%)
1	-1	-1	-1	92,96
2	-1	-1	+1	88,76
3	-1	+1	-1	86,88
4	-1	+1	+1	86,53
5	+1	-1	-1	93,38
6	+1	-1	+1	87,76
7	+1	+1	0	92,94
8	+1	+1	0	90,46
9	$-\sqrt{2}$	0	0	90,18
10	$+\sqrt{2}$	0	0	92,99
11	0	$-\sqrt{2}$	0	91,29
12	0	$+\sqrt{2}$	0	88,96
13	0	0	$-\sqrt{2}$	93,11
14	0	0	$+\sqrt{2}$	88,66
15	0	0	0	91,39
16	0	0	0	91,50
17	0	0	0	91,81
18	0	0	0	91,90
19	0	0	0	91,41

Os valores de rendimento mássico foram obtidos através da Equação 2, verificando que não existem resultados anômalos. O maior valor de rendimento mássico foi obtido no experimento 5, seguido dos experimentos 1, 7 e 10 que tiveram valores próximos a este máximo. Em condições distintas, ao empregar o DCCR, Lee (2011) pode observar que o rendimento máximo foi observado quando foi empregado o ponto fatorial, com o rendimento de 91,00 %.

5.6.1 Cálculo dos efeitos dos fatores

Com base nos resultados de rendimento mássico, Tabela 16, foi possível avaliar o efeito das variáveis independentes (Tempo de reação, Temperatura e Razão álcool/óleo), através da análise estatística do teste t-student, no intervalo de confiança de 95 %. Para os efeitos principais, interações e erro padrão, os valores foram calculados em função do rendimento mássico para o biodiesel de óleo do caroço de algodão.

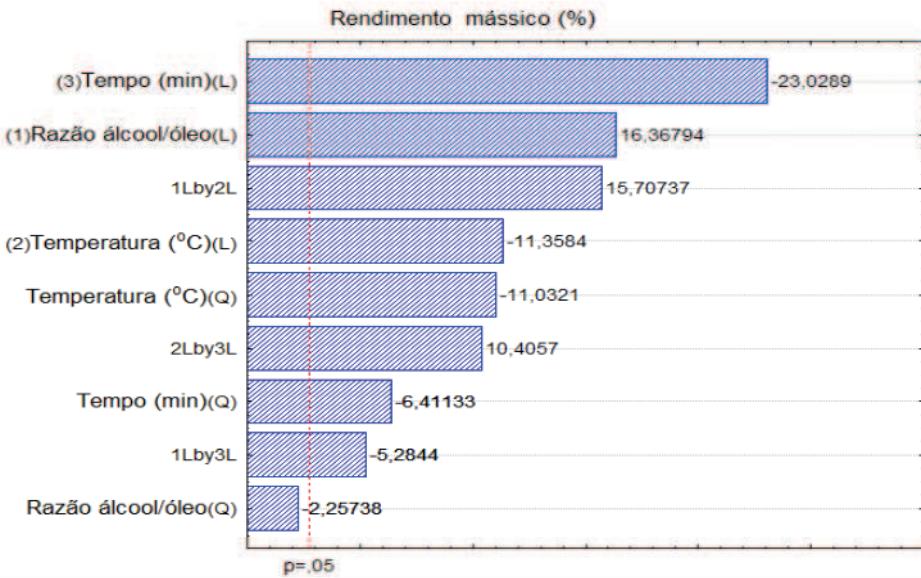
Tabela 16. Cálculo dos efeitos para o rendimento mássico do biodiesel de algodão.

Fatores	Coefi.	Erro padrão	t _{cal} (4)	Valor p	-95% de Conf.	+95% de Conf.
Médias	91,70	0,100	905,15	0,00000	91,41	91,98
Efeitos principais						
Razão (L)	2,24	0,14	16,37	0,00008	1,86	2,62
Razão(Q)	-0,37	0,16	-2,26	0,08693	-0,82	0,08
Temperatura(L)	-1,56	0,14	-11,36	0,00034	-1,94	-1,18
Temperatura(Q)	-1,81	0,16	-11,03	0,00038	-2,27	-1,36
Tempo(L)	-3,16	0,14	-23,03	0,00002	-3,54	-2,78
Tempo(Q)	-1,05	0,16	-6,41	0,00304	-1,51	-0,59
1L by 2L	2,64	0,17	15,71	0,00009	2,17	3,10
1L by 3L	-0,89	0,17	-5,28	0,00615	-1,35	-0,42
2L by 3L	1,75	0,17	10,41	0,00048	1,28	2,21

Através da Tabela 16, verifica-se que os efeitos foram estatisticamente significativos para o modelo linear e suas interações, entretanto, no modelo quadrático, o efeito, para a variável independente, razão álcool/óleo não foi significativa, conforme o teste t-student ao nível de 95 % de confiança.

Os resultados do gráfico de Pareto corroboraram com os valores observados na Tabela 16. A Figura 12 representa o diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel de algodão.

Fig 12. Diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel de algodão.



Observa-se que o tempo (L e Q), temperatura (L e Q) e razão álcool/óleo (L) foram significativos no intervalo de confiança de 95 %. Entretanto, a variável que apresentou a maior influência no sistema foi o tempo para o modelo linear. Verifica-se que a sua influência foi negativa tanto para o modelo linear e quadrático, indicando que com a diminuição do tempo de reação ocorrerá uma elevação no rendimento mássico. A mesma explicação pode-se ser adotada para a temperatura (L e Q), portanto, a razão álcool/óleo apresentou o efeito positivo, indicando que com a sua elevação poderá influenciar de forma positiva no rendimento mássico do biodiesel de algodão.

5.6.2 Coeficientes de regressão

Os resultados obtidos na matriz experimental DCCR fatorial 2^3 para o biodiesel de algodão, Tabela 15, foram submetidos à análise de regressão. A Tabela 17 representa os coeficientes de regressão dos fatores e suas interações.

Tabela 17. Coeficientes de regressão para o rendimento mássico do biodiesel de algodão.

Fatores	Coef.	Erro padrão	t _{cal} (4)	Valor p	-95% de Conf.	+95% de Conf.
Médias	95,76	2,121	45,13	0,000	89,87	101,65
Razão álcool/óleo(L)	-0,03	0,24	-0,16	0,88	-0,71	0,63
Razão álcool/óleo(Q)	-0,02	0,013	-2,26	0,087	-0,066	0,0068
Temperatura(L)	-0,15	0,042	-3,55	0,024	-0,27	-0,033
Temperatura(Q)	-0,004	0,00036	-11,03	0,00038	-0,00504	-0,0030
Tempo (min)(L)	0,078	0,049	1,57	0,19	-0,059	0,21
Tempo (min)(Q)	-0,002	0,00036	-6,41	0,0030	-0,0033	-0,0013
1L by 2L	0,035	0,0022	15,71	0,00009	0,029	0,041
1L by 3L	-0,011	0,0022	-5,28	0,0061	-0,018	-0,0056
2L by 3L	0,004	0,00037	10,40	0,00048	0,0028	0,0049

Com os resultados dos coeficientes de regressão, observa-se que a razão álcool/óleo e tempo, para a variável linear, não foram significativas. O mesmo ocorreu para razão álcool/ óleo, modelo linear, entretanto para a temperatura (L), temperatura (Q), tempo (Q) e interações foram significativas a 95% de confiança.

5.6.3 Análise de variância

Após a construção do modelo quadrático, foi utilizada a análise de variância (ANOVA), Tabela 18, para a validação do mesmo. Para a construção do modelo foi levado em conta apenas as variáveis significativa a 95% de confiança, conforme a Equação 7.

$$Y = -0,015T - 0,004T^2 - 0,002TP^2 + 0,035RT - 0,011RTP + 0,003TTP + 95,25$$

Onde:

TP = Tempo

T = Temperatura

R = Razão

Tabela 18. Análise de variância.

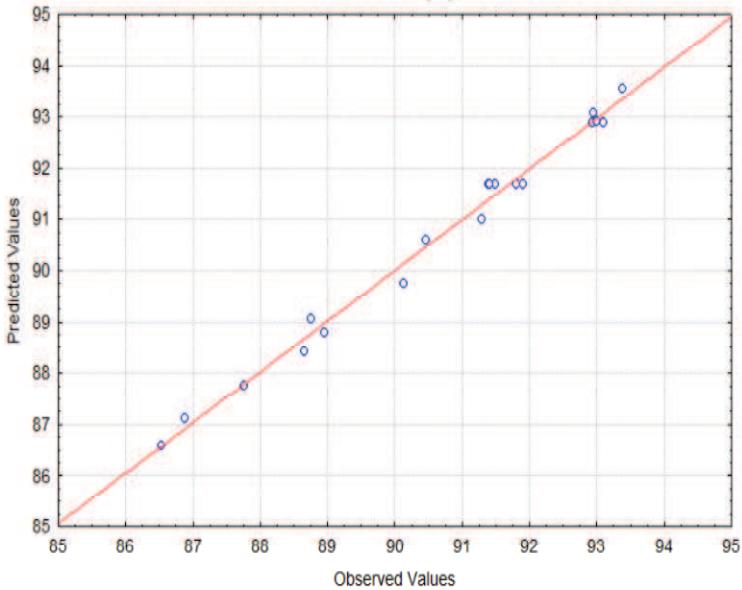
Fatores	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média quadrática	F valor	P valor
Razão (L)	15,08	1	15,08	267,16	0,0001
Razão(Q)	0,29	1	0,29	5,09	0,0869
Temperatura (L)	7,29	1	7,29	129,17	0,0003
Temperatura (Q)	7,00	1	7,00	124,18	0,0004
Tempo (L)	29,92	1	29,92	530,10	0,0000
Tempo (Q)	2,48	1	2,48	43,97	0,0027
1 by 2	13,93	1	13,93	246,72	0,0001
1 by 3)	1,58	1	1,58	27,92	0,0062
2 by 3	6,11	1	6,11	108,28	0,0005
Falta de ajuste	0,98	5	0,19	3,46	0,1262
Erro	0,24	4			
Total SS	309,89	18			

Através dos resultados observados, conta-se que as variáveis lineares foram significativas e suas interações, entretanto para o modelo quadrático verifica-se que a variável razão álcool/óleo não foi significativa, o mesmo pode-se observar com a falta de ajuste. Todas as variáveis foram analisadas no intervalo de confiança de 95% conforme o teste-F.

O coeficiente de determinação obtido para o modelo foi 0,9897, no qual, indica que 98,97% da variação do rendimento mássico do biodiesel pode ser explicado pelo modelo ajustado.

O gráfico de valores observados versus valores previstos foi utilizado para observar o ajuste do modelo, conforme a Figura 13. Verifica-se que os valores encontram-se normalmente distribuídos em torno da reta, confirmando que o modelo apresenta um bom ajuste. Observa-se a aleatorização da distribuição, indicando que os desvios positivos e negativos encontram-se na mesma proporção, não havendo um comportamento tendencioso no modelo, o mesmo aspecto foi observado por Lee (2011) e Omar (2011).

Fig. 13. Gráfico dos valores observados versus preditos.



5.6.4 Superfície de resposta

Os gráficos de superfície de resposta foram utilizados com a finalidade de otimizar o processo, definindo as condições mais adequadas de maximização, permitindo a visualização tridimensional das variáveis, duas a duas, sobre o rendimento mássico do biodiesel do óleo do caroço de algodão. Para a construção do gráfico de superfície de resposta foi utilizada os coeficientes de regressão, conforme a Tabela 19.

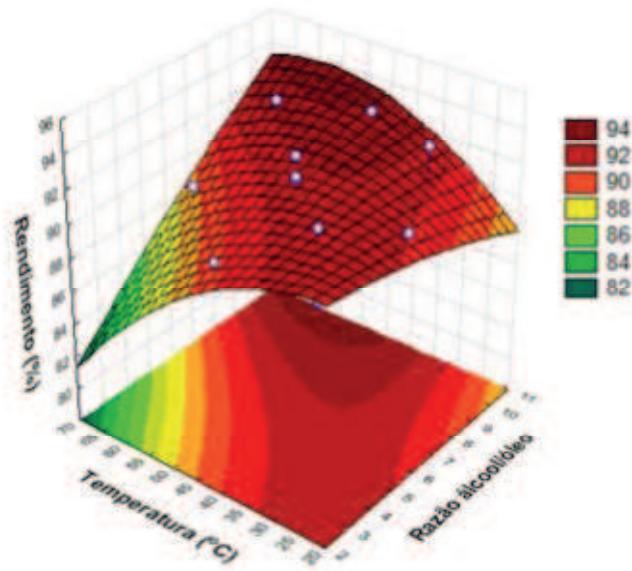
Razão álcool/óleo(X) / Temperatura (Y)

As equações 8, 9 e 10 foram utilizadas para a construção dos gráficos de superfície de resposta.

$$\text{Eq. 8: } Z = -0,76X -0,029X^2 +0,08Y -0,0040Y^2 +0,035XY -92.00$$

As Figuras 14 e 15 representam o gráfico de superfície de resposta, respectivamente, utilizadas na determinação do ponto do ótimo operacional. Foram utilizadas como variáveis independentes a razão álcool/óleo e a temperatura e como variável dependente o rendimento mássico.

Fig. 14. Superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel de algodão em função da razão álcool/óleo e temperatura.



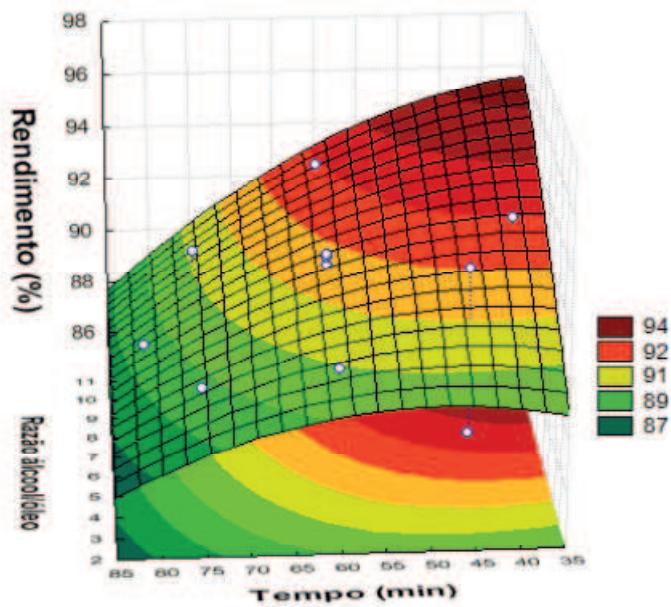
A Figura 14 demonstra através de forma gráfica a influência dos níveis reacionais na taxa de conversão mássica do biodiesel de algodão. O aspecto não linear da Figura 14 pode ser explicado decorrente ao efeito da interação entre as variáveis independentes. De acordo com os resultados, percebe-se que os valores maiores são encontrados quando se atinge as seguintes faixas reacionais temperatura superior a 45°C e razão álcool/óleo acima de 10:1, com um rendimento mássico de aproximadamente 94%.

Razão álcool/ óleo (Y) / Tempo (X)

$$\text{Eq. 9 - } Z = 0,76X - 0,03X^2 + 0,08Y - 0,0040y^2 + 0,035XY + 92$$

A Figura 15 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 o tempo e como variável dependente o rendimento mássico.

Fig. 15. Superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel do óleo de algodão em função da razão álcool/óleo e tempo.



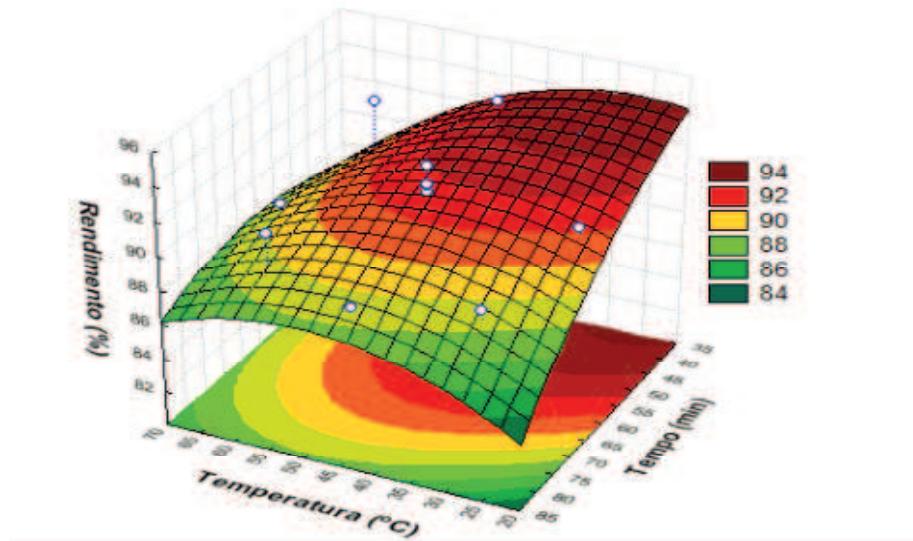
Na interação tempo por razão álcool/óleo, percebe-se que os valores de rendimento maiores que 94 % podem ser alcançados quando é utilizado tempo abaixo de 45 minutos e uma razão 9:1 e 11:1, aproximadamente.

Temperatura (Y) / Tempo (X)

$$\text{Eq. 10: } Z = 0,08X - 0,0040X^2 - 0,0023Y^2 + 0,0039XY + 94,26$$

A Figura 16 representa o gráfico de superfície de resposta e de contorno, utilizadas na determinação do ponto do ótimo operacional. Foram utilizadas como variáveis independentes a temperatura e tempo e como variável dependente o rendimento mássico.

Fig. 16. Superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel do óleo de algodão em função da temperatura e tempo



Através do gráfico e da superfície de resposta, Figura 15, verifica-se que o rendimento superior a 94 % foi obtido quando foi utilizado tempo inferior a 45 minutos e temperatura abaixo de 30 °C.

5.6.5 Cálculo da condição ótima experimental

O ponto ótimo, apontado pelo planejamento, foi obtido a partir da Equação 6. A equação foi escalonada para definir valores teóricos para as variáveis independentes, tempo de reação, temperatura e razão álcool/óleo.

O planejamento estabeleceu como ótimo experimental as seguintes condições: tempo de reação 13,85 minutos, temperatura 17,98°C e razão álcool/óleo 6,66:1, todas as variáveis escalonadas. Nessas condições experimentais o rendimento máximo calculado foi de 94,89 %. Na aplicação das condições definidas pôde-se observar um rendimento de 94,52%, existindo uma pequena diferença entre os rendimentos de 0,37 %.

6 CONCLUSÃO

Os resultados observados neste trabalho comprovam a viabilidade na produção de ésteres etílicos de óleo da semente de algodoeiro via transesterificação alcalina em escala de laboratório, com aumento de 2 % no rendimento.

Com o planejamento Plackett Burman, foi possível selecionar as variáveis que apresentaram um maior efeito razão álcool/óleo, tempo de reação e temperatura. Posteriormente, ao utilizar um planejamento experimental 2^3 com 5 repetições na medida, avaliou-se a influência de cada variável independente através da análise de variância, entretanto, verificou-se que o modelo obtido para explicar o processo encontrava-se desajustado existindo a necessidade de realizar um novo planejamento.

Com a aplicação de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), foi possível alcançar um rendimento de 93,38 % nas condições razão álcool/óleo de 9:1, temperatura de 30°C e tempo de reação de 48 minutos, no nível de confiança de 95% apresentou um valor estatisticamente significativo com, com $R^2 = 98,97\%$.

Posteriormente foi obtida uma equação polinomial de segunda ordem no intuito de avaliar o processo. Para o processo avaliativo foi empregado à análise de variância (ANOVA) e notou-se que o rendimento mássico ao nível de 95% de confiança, apresentou um valor estatisticamente significativo, encontrando um modelo ajustado para explicar o processo reacional.

O planejamento estabeleceu como ótimo experimento as seguintes condições: tempo de reação 13,85 minutos, temperatura 17,98°C e razão álcool/óleo 6,66:1. Nessas condições experimentais o rendimento máximo calculado foi de 94,89 % e o observado de 94,52 %, existindo uma pequena diferença entre os rendimentos de 0,37%.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP – Disponível em:<www.anp.gov.br>. Acessado em 17 de junho.

ALVES,L. **Índice de cetano.** Disponível em:<<http://www.brasilescola.com/quimica/indice-cetano.htm>>. Acesso em: 16/06/2012.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA - Resolução RDC Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal nº 270, 2005.

ALBUQUERQUE, G.A. Obtenção e Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Canola (Brassica napus). João Pessoa, Programa de Pós Graduação em Química- UFPB, 2006. Dissertação de Mestrado.

ANTOLÍN, G; TINAUT, F. V; BRICEÑO, Y; CASTAÑO, V; PÉREZ, C. P; RAMIREZ, A. I. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification, **Bioresource Technology**, vol. 83, p. 111–114. 2002

ANTUNES, F.A.F.; STEPHNIE, C.T.; MILESSI, T.S.S.; PINHEIRO, D.J.LL.; ESTEVES, T.D.; SILVA, M.B.; SILVA, S.S. diesel Utilizando **Condições de Pré-Tratamento do Glicerol Proveniente da Produção de BioPlanejamento Experimental Plackett Bruman**. XV Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e XI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba. São Paulo, 2007.

BALABIN, R. M; SAFIEVA, R. Z; LOMAKINA, E.I; Analysis of biodiesel density, kinematic viscosity, methanol and water contents using near infrared (NIR) spectroscopy. **Fuel**, vol. 90, p. 2007–2015, 2011.

BALABIN, R. M; SMIRNOV, S. V. Variable selection in near-infrared spectroscopy: Benchmarking of feature selection methods on biodiesel. **Analytica Chimica Acta**, vol. 22, p. 63–72, 2011

BALLAMINUT,C.E.C. **Cultura do Algodão.** Disponível em:
http://www.algodao.agr.br/cms/index.php?option=com_content&task=view&id=73&Itemid=132. Acessado em: 16 de Junho de 2012.

BELTRÃO, N. E. M; VALE, L. S; MARQUES, L. F; CARDOSO, G. D; SILVA, F. V. S; ARAÚJO, W. P; O cultivo do algodão orgânico no semi-árido brasileiro. **Revista Verde**, vol. 5, p. 8 – 13, 2010.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL J. A Comparative Study Of The Production Of Ethyl Esters From Vegetable Oils As A Biodiesel Fuel Optimization By Factorial Design. **Chemical Engineering Journal**. vol, 134. p.93-99.2007.

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

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos Usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-papers,2003.

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**. vol, 89.2010.

CÂMARA, G.M.S. **Biodiesel Brasil - Estado Atual da Arte** . 2008.

CARVALHO, R.H.R. Avaliação da Eficiência de Catalisadores Comerciais na Obtenção de Biodiesel de Algodão (*Gossipium hisutum L.*).Natal- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFRN-2009. Dissertação de Mestrado.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos** . Editora da UNICAMP: 2º Ed. rev.- Campinas , SP, editora da UNICAMP, 2003. 207p.

CENI, G.; SILVA, P.C.; LERIN, L.; OLIVEIRA, J.V.; TONIAZZO, G.; TRICHEL, H.; OESTREICHER, E.G.; OLIVEIRA, D. Ultrasound-assisted enzymatic transesterification of methyl benzoate and glycerol to 1-glyceryl benzoate in organic solvent. **Enzyme and Microbial Technology**.vol, 48. p.169-172. 2011.

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

CHEN, X.; DU, W.; LIU. Response Surface Optimization of Biocatalytic Biodiesel Production With Acid Oil. **Biochemical Engineering Journal.** vol, 40.2008.

CHITRA, P; VENKATACHALAM, P; SAMPATHRAJAN, A. Optimisation of experimental conditions for biodiesel production from alkali-catalysed transesterification of Jatropha curcus oil. **Energy for Sustainable Development.** vol, 9. p.13-18.2005.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira: grãos. Safra 20092010, 9º Levantamento de Grãos Safra 2011/2012.** Disponível em:<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_06_12_16_15_3_2_boletim_portugues_junho_2012.pdf>. Acessado em: junho de 2012.

COUTO, E.F. Resistência de Algodoeiro a Murcha de Fusário: Métodos de Obtenção de Plântulas e Inoculação; Avaliação de Germoplasmas; Indução de Resistência e Caracterização da Atividade Enzimática. Recife- Programa de Pós-Graduação em Fitopatologia –UFRPE, 2008. Tese de Doutorado.

CUNHA, M.E. **Caracterização de Biodiesel Produzido com Misturas Binárias de Sebo Bovino, Óleo de Frango e Óleo de Soja.** Rio Grande do Sul- Programa de Pós-Graduação em Química. UFRGS. 2008. Dissertação de Mestrado.

DANTAS, H.J. Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão. João Pessoa, Programa de Pós Graduação em Química- UFPB, 2006. Dissertação de Mestrado.

Demirbas, A. Relationships Derived From Physical Properties of Vegetable Oil and Biodiesel Fuels. **FUEL.** vol,87.2008.

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. São Paulo- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. UEP, 2010. Dissertação de Mestrado

DOMINGOS, A.K.; SAAD, E.B.; WILHELM, H.M.; RAMOS, L.P. Optimization of the ethanolysis of Raphanus sativus(L. Var.) crude oil applying the response surface methodology. **Bioresource Technology**. vol. 99, p. 1837-1845. 2008.

Du, Y.Y.; Xu, D.H.; Liu, J. Comparative Study on Lipase-Catalyzed Transformation of Soybean Oil for Biodiesel Production With Different Acyl Acceptors. **J. Mol. Catal. B: Enzym.** vol,30. p.125-129.2004

EMIL, A; YAAKOB, Z; KUMAR, M. N. S; JAHIM, J. M; SALIMON, J. Comparative evaluation of physicochemical properties of jatropha seed oil from Malaysia, Indonesia and Thailand. **Journal of the American Oil Chemists**, vol. 87. p. 689-695.2010.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA- EMBRAPA. **Cultura do algodão no Cerrado**. Brasília, 2003.

ENCINAR, J. M; GONZALEZ, J. F; RODRIGUEZ, R. A. Ethanolysis of used frying oil. biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing Tecnology**, vol. 88, p. 513-522, 2007.

FARELLA, F.; CELSO, G.M.; MICHELIS, I.D.; STANISCI, V.; VEGLIÒ, F. Optimization of the transesterification reaction in biodiesel production. **Fuel**. vol, 89.2010.

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**. vol. 28.19-23. 2005.

FERREIRA, C.V. **Otimização Do Processo De Produção De Biodiesel A Partir De Óleos De Mamona E Algodão**. Recife, Programa de Pós-Graduação em Química- UFPE, 2007. Dissertação de Mestrado.

FERREIRA, M.O. Purificação da Glicerina Bruta Obtida a partir da Transesterificação de Óleo de Algodão. Natal, Programa de Pós-Graduação em Química-UFRN, 2009. Dissertação de Mestrado

FIRMINO, P.T.; ALVES, S.M.; BELTRÃO, E.M.; SILVA, C.S.; ALVES, H.S. Determinação de Constituintes do Óleo de Sementes de Algodão Colorido Variedade BRS Safira Pelo Método Cromatografia Gasosa. In: V Congresso Brasileiro de Algodão, 2005. Anais: Salvador-BA.

FREITAS, C.; PENTEADO, M.; **Biodiesel: Energia do Futuro**, Ed.Letra Boreal: Monte Alto, p. 142,2006.

GERIS, R.; SANTOS, N.A.C.; AMARAL, B.A.; MAIA, I.S.; CASTRO, V.D.; CARVALHO, J.R.M. Biodiesel de Soja - Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. **Química Nova**. vol,30.p. **1369–1373**.2007.

GHADGE, S.V.; RAHEMAN, H. Process Optimization For Biodiesel Production From Mahua (*Madhuca Indica*) Oil Using Response Surface Methodology. **Bioresource Technology**. vol, 97,p. 379–384. 2006.

GOMES, M.M.D. Produção de Biodiesel a Partir da Esterificação dos Ácidos Graxos Obtidos por Hidrólise de Óleo de Peixe. Rio de Janeiro, Program de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos UFRJ, Tese de Doutorado.

GONÇALVES, R.H. **Aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta na Otimização da Remediação de um Solo Arenoso Contaminado com Cobre**. São Paulo, Programa de Pós Graduação em Geociência e Meio Ambiente UEP, 2009. Dissertação de Mestrado.

GUI, M.M.; LEE, K.T.; BHATIA, S. Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies. **Journal of Supercritical Fluids**. vol. 49,p. 286–292. 2009.

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.** vol,37.p. 739–744. 2005.

HALIM, S.F.A.; KAMARUDDIN, H.; FERNANDO, W.J.N. Continuous Biosynthesis of Biodiesel from Waste Cooking Palm Oil in a Packed Bed Reactor: Optimization Using Response Surfacemethodology (RSM) and Mass Transfer Studies. **Bioresource Technology**. vol,100.p. 710–716.2009.

HANSEN, D. S. **A cultura do algodoeiro**. Bahia: UFBA, 2005.Bahia: UFBA, p. 100, 2005. Dissertação de Mestrado em Ciências Agrárias e Ambientais.

JEONG, G. T; YANG, H. S; PARK, D. H. Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology. **Bioresource Technology**. vol. 100, p. 25–30, 2009.

KAFUKU, G.; MBARAWA, M. Biodiesel production from Croton megalocarpus oil and its process optimization. **Fuel**. vol,89. p. 7000–7004.2010.

KHAN, A.K. **Reseach into Biodiesel: Kinetics Catalyst and Development**. Austrália- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Faculdade de Engenharia Química Universidade de Queesland Brisbane, Queesland 2002.

KNOTHE, G.J.A.. Determination of the fatty acid profile by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy. **European Jounal os Lipid Science and Technology**. vol,106.p. 1743–1747.2004.

LARA, P.C.P. **Aplicação de métodos quimiométricos na análise direta de constituintes inorgânicos em leite materno por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite**. Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Química UFMG, 2008. Dissertação de Mestrado.

LEE, H.V; YUNUS, R.; JUAN, J.C.; YAP, Y.H.T. Process optimization design for jatropha-based biodiesel production using response surface methodology. **Fuel Processing Technology**. vol, 92.2011.

LERIN, L.A.; FEITEN, M.C.; RECHETTI, A.; TONIAZZO, G.; TREICHEL, H.; MAZUTTI, M.A.; OLIVEIRA, J.V.; OESTREICHER, E.G; OLIVEIRA, D. Enzymatic

Synthesis Of Ascorbyl Palmitate In Ultrasound-Assisted System: Process Optimization And Kinetic Evaluation. **Ultrasonics Sonochemistry**. vol,18. p. 988-996. 2011.

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

LI, W.; LIU, D. Optimization of whole cell-catalyzed methanolysis of soybean oil for biodiesel production using response surface methodology. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**. vol, 45.p. 2451-2457. 2007.

LIMA, C.N.; FILHO, J.S.S.B. Escolha de Tratamentos Otimizados na Construção de Fatoriais Fracionários. **Revista Brasileira Biometria**. vol,28. 2010.

LÔBO, I.P.; FERREIRA,; CRUZ, R.S. Biodiesel: Pârametros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**. vol,32. p.1596-1608.2009.

MATEUS, N.B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum**. vol,23.p. 1537-1546. 2001.

MEDEIROS, J.C.; SILVA, O.R.R.F.; CARVALHO, O.S. Edafologia. In: BELTRÃO, N.E.; AZEVEDO, D.M.P. **O Agronegócio do Algodão no Brasil**. 2.ed. Brasília: Embrapa informação Tecnológica. Cap.5, v.1.p.130-180.2008.

MEHER L.C., Vidya Sagar D. and Naik S.N., 2006, Technical aspects of biodiesel production by transesterification. **Renewable Sustainable Energy**. vol,10. 2006

MEIRELLES, F. S.; Biodiesel; **Departamento Econômico FAESP**, nº 67, 2003.

MELO, F.L. **Elementos Climáticos e a Evolução da Ramulose (Colletotrichum gossypii var Cephalosporioides Costa) do algodoeiro (Gossypium hirsutum L. var. latifolium Hutch) em condições de campo**. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba,2004.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 5. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2001.

MOURA, K.R. M. **Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Metílico do Sebo Bovino Aplicando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e a Avaliação da Estabilidade Térmica**. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química UFPB, 2008. Tese de Doutorado.

NASCIMENTO, M.A.R.; LORA, E.S.; VENTURINI, O.J.; MALDONADO, M.R.; ANDRADE, R.V.; JÚNIOR, P.S.P.C.; LEITE, M.A.H. **Utilização do Biodiesel de Mamona em Micro-Turbinas a Gás - Testes de Desempenho Térmico e Emissões**. Encontro de Energia no Meio Rural. 2006.

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

NETO, B.B.; SCARMÍNIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Unicamp, 2003.

NORIEGA, P.; ROPKE, C.D.; CAMILO, C.M.; FREITAS, P.C.D; BARROS, S.B.M. Avaliação por análise fatorial das condições da extração do 4-nerolidilcatecol de Pothomorphe umbellata (L). Miq. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, vol, 41. 2005.

OLIVEIRA, J.F.G.; LUCENA, I.L.; SABOYA, R.M.A.; MARCELO, L.; RODRIGUES, A.E.B.; FERNANDES, F.A.N.; CÉLIO, L.; JÚNIOR, C.L.C.; JÚNIOR, E.J.S.P. Biodiesel Production From Waste Coconut Oil By Esterification With Ethanol: The Effect Of Water Removal By Adsorption. **Renewable Energy**. vol, 35.2010.

OMAR, W.N.W; AMIN, N.A.S. Optimization Of Heterogeneous Biodiesel Production From Waste Cooking Palm Oil Via Response Surface Methodology. **Biomass and Bioenergy**. vol, 35. 2011.

ORGNJANOVIC, N.; BEZBRADICA, D.; JUGOVIC, Z.K. Enzymatic conversion of sunflower oil to biodiesel in a solvent-free system: Process optimization and the immobilized system stability. **Bioresource Technology**, vol. 100, p. 5146–5154.2009.

PAPADOPOULOS, C.E.; LAZARIDOU, A.; KOUTSOUMBA, A.; KOKKINOS, N.; CHISTOFORIDIS, A.; NIKOLAOU, N. Optimization of Cotton Seed Biodiesel Q(critical properties) Through Modification of its FAME Composition by Highly Selective Homogeneous Hydrogenation. **Bioresource Technology**, vol,101.p. 1812 2010.

PARENTE, E.J.S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica,p.66. 2003.

PEREIRA, F.A.R. Síntese, Caracterização e Avaliação Catalítica do Aluminossilicato Mesoestruturado Al-MCM-41 na Transesterificação de Óleos Vegetais. João Pessoa, Programa de Pós Graduação em Química- UFPB, 2010.

PIGHINELLI, A. L. M. T. Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para a produção de biodiesel via catálise básica. Campinas: UNICAMP, p. 93. 2007. Dissertação de Mestrado em Engenharia Agrícola.

PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.L. N.; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, A. E.; LOPES, W.A.; PEREIRA,P.A.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. **J. Braz. Chem. Soc.**vol, 16.2005.

PLACKETT, R. L.; BURMAN, J. P. The design of optimum multifactorial experiments. **Biometrika**, vol. 4, p. 305-325, 1946.

QUINTELLA, S.A.; SABOYA, R.M.A.; SALMIN, D.C.; NOVAES, D.S.; ARAÚJO, A.S.; ALBUQUERQUE, M.C.G.; JÚNIOR, C.L.C. Transesterification of Soybean Oil Using Ethanol and Mesoporous Silica Catalyst. Renewable **Energy**.vol, 38.p. 136-140 .2012.

RAPOSO, J. D. A. **Determinação simultânea de sódio, potássio e cálcio em biodiesel por espectrometria de emissão atômica com chama utilizando emulsão como preparo das amostras**. Minas Gerais: UFMG, p. 87, 2010, Tese de Doutorado em Química.

RASHID, A.; ANWAR, F.; ASHRAF, M.; SALEEM, M.; YUSUP, S. Application of response surface methodology for optimizing transesterification of Moringa oleifera oil: Biodiesel production. **Energy Conversion and Management**. vol, 52.p. 3034-3042. 2011.

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

REYES, M.A. SEPÚLVEDA, PM-10 Emissions and Power of a Diesel Engine Fueled With Crude and Refined Biodiesel from Salmon oil. **Fuel**. vol,85.p.1-6.2006.

RIGUEIRA, J.C.S.; RODRIGUES, M.I.; GLORIA, M.B.A. Optimization of the analytical extraction of polyamines from Milk. **Talanta**.vol, 86. p. 195-199. 2011.

RISSO, F. V. A.; RISSO, V. F.; SCHIOZER, D. J., **Aplicação de planejamento estatístico e meta modelos na análise de risco de campos de petróleo.** Rio Oil e Gas Expo and Conference. Rio de Janeiro, 2006.

RODRIGUES, M.I.; LEMMA, A.F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos.** 2^a Ed. Campinas: 2009.

ROYO, J. Algodão **contribui para 5% do biodiesel brasileiro**, 2010. Disponível em:<<http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=21674&esecao=Parametros%20Tecnologicos>>. Junho de 2012.

SENGO, I; GOMINHO, J; D'OREY, L; MARTINS, M; DUARTE, E. A; PEREIRA, H; DIAS, S. F. Response Surface Modeling and Optimization of Biodiesel Production From Cynara cardunculus Oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, 2010.

SERAVALLI, E.A.G. Química de Alimentos . Editora Edgard Blucher. Instituto Mauá de Tecnologia, São Paulo, p.184. 2004.

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**. vol, 45. p. 3009-3014.2006.

SILVA, A.S. **Avaliação de Catalisadores de NiO e MoO₃, Suportados em MCM-41, na Obtenção de Biodiesel de Óleo de Algodão.** Campina Grande-PB- Programa de Pós-Grauado em Engenharia Química. UFCG. 2011. Dissertação de Mestrado.

SILVA, N.L. **Otimização das Variáveis de Processo da Transesterificação (Etanolise) do Óleo de Mamona: Produção de Biodiesel.** São Paulo- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UNICAMP-2006. Dissertação de Mestrado.

SINHA, S.; AGARWAL, A.K.; GARG, S. Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization. **Energy Conversion and Management**. vol, 49.p. 1248-1257. 2008.

SORIANO, JR N. U.; MIGO V. P.; MATSUMURA M., Ozonized vegetable oil as pour point depressant neat biodiesel. **Fuel**. vol,85.25-35 2005.

SUAREZ, P.A.Z.; 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 óleoquímica. **Química Nova**. vol. 30, n. 3,p. 667-676, 2007.

TASHTOUSH, G. M; AL-WIDYAN, M. I; AL-JARRAH, M. M. Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. **Energy Conversion and Management**, vol.45, p.2697–2711, 2004.

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

Tiwari, A.K.; Kumar, A. H. Raheman, Biodiesel production from Jatropha (Jatropha curcas) with high free fatty acids: an optimized process. **Biomass and Bioenergy**. vol, 31.p. 569 .2007.

VASCONCELOS, A.F.F. Conformidade de Misturas Binárias de Biodiesel Etílicos Quando aos Parâmetros Reológicos, Fluidodinâmicos, Oxidativos e Carburantes. João Pessoa, Programa de Pós Graduação em Química- UFPB, 2009. Tese de Doutorado.

VAZ, L.G.L. **Perfomace do Processo de Coagulação/Floculação no Tratamento do Efluente Líquido Gerado na Galvanoplastia**. Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UEOP, 2009. Dissertação de Mestrado.

VEDANA, U. Vantagens do Biodiesel, 2012. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/vantagens/vantagens-biodiesel.htm>>. Acesso em: Junho de 2012.

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

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**. vol, 167.2011.

YUAN, X.; LIU, J.; ZENG, G.; SHI, J.; TONG, J.; HUANG, G.; Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology. **Renewable Energy**. vol, 33.p. 1678–1684. 2008.

ZABETI, M.; DAUD, W.M.A.W.; AROUA, M.K. Biodiesel production using alumina-supported calcium oxide: An optimization study. **Fuel Processing Technology**. vol, 91. p. 770. 2010.

ZHANG, J.; CHEN, S.; YANG, R.; YAN, Y. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. **Fuel**. vol, 89. p. 2939-2944. 2010.

