

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
Pós – Graduação em Engenharia Química - Mestrado

ETANÓLISE DO ÓLEO DE COCO: ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO

Aldenyr Pontes de Almeida

Maceió
2010

ALDENYR PONTES DE ALMEIDA

ETANÓLISE DO ÓLEO DE COCO: ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito final para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti

Co-orientadora: Prof. Dr^a Sandra Helena Vieira de Carvalho

**Maceió
2010**

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

A447e Almeida, Aldenyr Pontes de.
Etanólise do óleo de coco : estudo das variáveis de processo / Aldenyr Pontes de Almeida. – 2010.
78 f. : il., tabs., graf.

Orientador: João Inácio Soletti.
Co-Orientadora: Sandra Helena Vieira de Carvalho.
Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2010.

Bibliografia: f. 67-78.

1. Biodiesel. 2. Coco. 3. Transesterificação. 4. Energia – Fontes alternativas.
I. Título.

CDU: 662.756.3

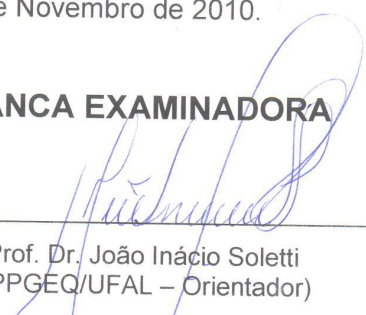
Aldenyr Pontes de Almeida

**ETANÓLISE DO ÓLEO DE COCO : ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE
PROCESSO**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Alagoas, como requisito para a
obtenção do Título de Mestre em Engenharia
Química

Aprovada em: Maceió, 10 de Novembro de 2010.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. João Inácio Soletti
(PPGEQ/UFAL – Orientador)



Prof.ª. Dr.ª. Sandra Helena Vieira de Carvalho
(PPGEQ/UFAL – Co-orientadora)



Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel
(PPGEQ/UFAL)



Prof.ª. Dr.ª. Simoni Margareti-Plentz Meneghetti
(PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Cláudio Dariva
(UNIT – Membro Externo)

Aos meus pais, Aldemir Correia de Almeida e Maria Cícera Pontes de Almeida, por todo apoio e carinho durante toda minha vida; e a minha noiva Dayana de Gusmão Coelho, por todo seu amor e incentivo para realização deste trabalho, assim como a todos os meus parentes e amigos.

RESUMO

Inicialmente foi realizada uma extensa revisão bibliográfica sobre a produção de biodiesel, assim como os diferentes tipos de catalisadores empregados nas reações e suas respectivas rotas; metílica ou etílica. Ainda durante a revisão procurou-se mostrar o bom custo benefício do uso do biodiesel em relação ao diesel convencional, seja pela baixa emissão de poluentes, seja pelo simples fato ser um combustível renovável, uma vez que o CO₂ emitido durante sua queima é absorvido novamente pelas oleaginosas durante todas as suas vidas, voltando a produzir mais óleos.

O óleo de coco apresentou algumas vantagens durante todo o estudo, seja pelos comparativos de produção entre diferentes óleos, seja pelo fato de apresentar um cultivo que permite o sistema consorciado de plantio.

Partindo para a prática da produção de biodiesel, o passo inicial foi a caracterização do óleo, determinando o índice de saponificação, onde através dele determinou-se o peso molecular médio do óleo usado, em seguida determinou fatores como índice de acidez, umidade e a viscosidade do óleo de coco usado.

Após a caracterização, partiu-se para a realização do planejamento fatorial completo 2⁵ com repetição, onde devido a problemas operacionais foram realizados 56 reações de um total de 64. Uma vez que os experimentos foram realizados, os resultados possibilitaram a geração um gráfico comparativo entre os resultados experimentais e os obtidos pelo modelo alcançado, bem como através da análise de variância comprovou-se a elevada significância do modelo. A análise das superfícies de respostas geradas a partir do modelo serviu de guia, orientando para onde devem seguir os futuros trabalhos com etanolise do óleo de coco.

Por fim, o estudo se mostrou bastante satisfatório com resultados de aproximadamente 100 % de rendimento e a determinação das variáveis significantes, que são a razão molar e a quantidade de catalisador, bem como na obtenção de um modelo que represente bem o processo de estudo.

Palavras-chave: Biodiesel Coco Transesterificação.

ABSTRACT

Initially a comprehensive review on the production of biodiesel, as well as different types of catalysts used in the reactions and their respective routes, methyl or ethyl. Also during the review sought to demonstrate the cost effective use of biodiesel in conventional diesel grating, is the low emission of pollutants, is the simple fact is a renewable fuel, since the CO₂ emitted during burning is absorbed again for oil seeds during all their lives, returning to produce more oils.

Coconut oil had some advantages throughout the study, either by comparison of production between different oils, either because this has a culture that the intercropping system of planting.

Leaving for the practice of biodiesel production, the initial step was the characterization of oil, by first determining the saponification number, where it was determined by the average molecular weight of used oil, then determined factors such as acid value, moisture and viscosity of the coconut oil used.

After characterization, broke to the creation of 2⁵ full factorial design with replicates, where due to operational problems reactions were carried 56 out of 64. Since the experiments were performed, it was possible to generate a graph comparing the experimental results obtained by the model and target as well as by analysis of variance proved the significance of the model. The analysis of response surfaces generated from the model served as a guide, directing where further work should follow ethanolysis with coconut oil.

Finally, the study showed satisfactory results with approximately 100% yield and the determination of significant variables, which are the molar ratio and amount of catalyst as well as in obtaining a model that represents well the study process.

Keywords: Biodiesel Coconut Transesterification.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVO.....	12
2.1 Objetivo geral.....	12
2.2 Objetivos específicos.....	12
3 ESTADO DA ARTE.....	13
3.1 Histórico.....	13
3.2 Biodiesel.....	16
3.3 Processos de produção.....	17
3.3.1 Pirólise.....	17
3.3.2 Transesterificação.....	18
3.3.3 Esterificação.....	20
3.4 Rotas etílicas e metílicas.....	21
3.5 Catalisadores.....	21
3.5.1 Catalisadores homogêneos.....	21
3.5.2 Catalisadores heterogêneos.....	22
3.6 Óleos e biodiesel.....	25
3.7 Óleo de coco.....	28
3.7.1 Constituição do coco.....	30
3.7.2 Extração do óleo de coco.....	31
3.8 Planejamento experimental.....	32
3.8.1 Planejamento fatorial completo.....	33
3.8.2 Cálculo do erro e teste de significância.....	36
3.8.3 Análise de variância.....	37
3.8.4 Erro puro e Falta de ajuste.....	39
3.8.5 Tabela ANOVA.....	40
3.8.6 Otimização de Processos usando a metodologia das superfícies de resposta.....	41

4 Metodologia.....	42
4.1 Materiais e métodos.....	42
4.1.1 Caracterização do óleo de coco.....	42
4.1.1.1 Índice de saponificação.....	42
4.1.1.2 Índice de acidez.....	44
4.1.1.3 Densidade Absoluta.....	45
4.1.1.4 Umidade.....	46
4.1.1.5 Viscosidade.....	47
4.1.2 Reação.....	48
4.1.3 Purificação.....	48
4.1.4 Análise cromatográfica.....	49
4.2 Plano experimental.....	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1 Caracterização do óleo de coco.....	53
5.2 Planejamento experimental para o NaOH.....	54
5.2.1 Resultados dos efeitos.....	55
5.2.2 Cálculo do erro.....	56
5.2.3 Teste de significância.....	56
5.2.3 Análise da variância do modelo.....	56
5.3 Metodologia de Superfície de Resposta.....	61
6 CONCLUSÕES.....	63
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO.....	66
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Conteúdo de óleo nos diversos materiais oleaginosos.....	29
Tabela 3.2 Composição do óleo de coco.....	32
Tabela 3.3 Principais técnicas utilizadas para planejamento experimental.....	33
Tabela 3.4 Níveis das variáveis do exemplo.....	34
Tabela 3.5 Matriz de planejamento.....	34
Tabela 3.6 Respostas, matriz R.....	34
Tabela 3.7 Matriz de contrastes, matriz A.....	35
Tabela 3.8 Representação da matriz A^t	35
Tabela 4.1 Níveis das variáveis.....	51
Tabela 4.2 Quadro de experimentos.....	52
Tabela 5.1 Resultado da caracterização do óleo de coco.....	53
Tabela 5.2 Resultados dos rendimentos dos experimentos.....	54
Tabela 5.3 Resultados da análise de variância.....	59
Tabela 5.4 Resultados da análise do erro puro e da falta de ajuste.....	60
Tabela 5.5 Tabela ANOVA modelo completo.....	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Reação de transesterificação.....	19
Figura 3.2 Corte esquemático de um coco maduro.....	30
Figura 3.3 Tabela que representa a distribuição t.....	37
Figura 3.4 Parte da tabela de distribuição F.....	40
Figura 3.5 Tabela ANOVA.....	40
Figura 4.1 Densímetro digital.....	46
Figura 4.2: Cromatógrafo Gasoso Varian CP3800.....	49
Figura 5.1 Gráfico de Pareto para dos efeitos.....	57
Figura 5.2 Gráfico comparativo entre o modelo e os rendimentos médios dos ensaios.....	58
Figura 5.3 Gráfico da relação entre valores preditos e observados.....	58
Figura 5.4 Superfície de resposta para tempo e a quantidade de catalisador, razão molar 1:4 (80%), analisando como resposta o rendimento.....	61
Figura 5.5 Superfície de resposta para quantidade de catalisador e o catalisador, tempo 30 minutos, analisando como resposta o rendimento.....	62
Figura 5.6 Superfície de resposta para temperatura e a razão molar, tempo 30 minutos, analisando como resposta o rendimento.....	63

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o Brasil desponta como uma grande potência no desenvolvimento de tecnologia para produção de substitutos para os derivados do petróleo. Graças a sua extensão territorial, ao clima propício ao plantio de diversas culturas, e principalmente a sua biodiversidade.

O biodiesel, no Brasil, hoje é visto como o principal substituto do óleo diesel derivado do petróleo, assim como, apresenta uma elevada produção de etanol proveniente da cana de açúcar.

Até então, existem poucos trabalhos desenvolvidos a partir do óleo de coco, com base nisto e no fato de que o coqueiro é uma das principais oleaginosas de fácil adaptação ao nordeste brasileiro, boa parte região africana e parte da Ásia; e com excelente desenvolvimento sob o clima tropical, procurou-se desenvolver um trabalho voltado para a produção de biodiesel a partir deste óleo.

Com o intuito de deixar claro todos os passos seguidos durante o trabalho procurou-se mostrar a importância e o passo a passo para realização de um estudo usando planejamento fatorial, bem como seus respectivos cálculos com o fim de obter um modelo que represente a reação estudada e se esse modelo satisfaz todas as condições que comprove sua significância, utilizando ainda uma ferramenta muito usada, a metodologia de superfície de resposta.

A partir da técnica de transesterificação via rota etílica, utilizando hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) como catalisadores, procurou-se estudar diferentes condições de processo procurando estabelecer a condição operacional que proporcione o maior rendimento da reação.

Diversos efeitos foram estudados no processo de produção do biodiesel, bem como, as etapas seguidas no processo de produção, para isso foi traçado um planejamento experimental 2^5 com repetição, em diferentes condições de temperatura (T), tempo de reação (t), o catalisador (Ca), a porcentagem de catalisador na reação (C) e razão molar (R_m).

Por fim, procura-se apresentar um extenso trabalho a respeito da produção de biodiesel, desde o início dos trabalhos em desenvolvimento de processos até hoje, com o desenvolvimento de novos catalisadores, o uso de novas matérias primas e como proceder na realização do planejamento experimental.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a influência das variáveis de processo na produção de biodiesel de óleo de coco, destacando, principalmente, as variáveis significantes da reação utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta para mostra o grau de influência dos efeitos secundários.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar as influências do catalisador, da razão molar (óleo:álcool), quantidade de catalisador, temperatura reacional e tempo de reação no rendimento da reação ;
- Determinar um modelo empírico para a representação do processo em estudo.

3 ESTADO DA ARTE

3.1 Histórico

Os óleos vegetais, como alternativa de combustível, começaram a ser estudados no final do século XIX por R. Diesel, sendo que estes eram usados *in natura*. O uso direto nos motores apresentou diversos problemas, como por exemplo: acúmulo de material oleoso nos bicos de injeção, a queima incompleta do óleo, formação de depósitos de carvão na câmara de combustão, rendimento de potência é baixo e, como resultado da queima, a liberação de acroleína (propenal) que é tóxica (Gardner *et al*, 2004).

O início dos estudos sobre degradação de óleos vegetais ocorreu quando ao destilar o óleo de coco obteve o propenal, aldeído gerado da dupla desidratação do glicerol, a quem Berzelius definiu como "acroleína" (óleo estragado, degradado) (Brandes apud Gonzalez et al, 2010).

Passados quase um século começam a aparecer os resultados das primeiras pesquisas usando catalisadores na transformação de óleos vegetais em hidrocarbonetos. Pesquisadores japoneses procuraram usar argilas naturais como catalisadores, enquanto que pesquisadores franceses usaram alumina, cloretos de zinco e de alumínio; todos eles catalisadores do tipo ácido (Kobayashi apud Gonzalez et al, 2010; Mailhe apud Gonzalez et al, 2010).

Alguns anos mais tarde, houve uma tentativa frustrada de criar a primeira indústria para obtenção de hidrocarbonetos a partir do óleo vegetal (Egloff e Marrell apud Gonzalez et al, 2010).

Em 1937, G. Chavane patenteou o processo de produção de óleos transesterificados, pois esse processo minimizava sensivelmente os problemas encontrados na combustão dos óleos vegetais (Torres, 2007).

No período de 1934 a 1947 surgem vários trabalhos na China a respeito da obtenção da gasolina, trabalhos estes que obtiveram êxito usando catalisadores ácidos (Chang apud Gonzalez *et al.*, 2010; Suen e Wang apud Gonzalez et al, 2010).

Nos anos 50 houve uma queda nos preços dos derivados de petróleo, fato este que determinou o aumento no uso do petróleo nos motores a diesel, deixando de lado o uso de óleos vegetais. Com a descoberta de que o petróleo não era uma fonte de energia não renovável, os produtores agiram, diminuindo a produção e com isso, elevando os preços (Parente, 2005). Na década de 70 a crise energética é considerada um marco no processo de estudo do biodiesel (Parente, 2005; Gazzoni, 2007).

Nos anos 80, no Brasil, o Instituto Militar de Engenharia procurou pesquisar a respeito do craqueamento de óleos vegetais como o óleo de soja, através de um reator chamado de contato a vapor, os vapores formados de sua degradação térmica, no interior de um balão de vidro, passavam por uma coluna vertical na qual existia um leito catalítico, logo em seguida os vapores eram separados numa fração gasosa, utilizou-se catalisadores ácidos como alumina e sílica-alumina e básicos como o MgO. A principal observação deste trabalho foi a necessidade de se fazer uma pré-hidrogenação de óleo para aumentar o rendimento em hidrocarbonetos de cadeia longa na faixa do diesel (Dos Anjos apud Gonzalez et al, 2010; Fernandes apud Gonzalez et al, 1982).

Concomitantemente, buscaram realizar a hidrogenação e o craqueamento do óleo em uma única etapa, buscando assim diminuir os custos de projeto (Ribeiro apud Gonzalez *et al.*, 2010).

A Europa, que iniciou o processo de industrialização do biodiesel no início da década de 90, transformou-se no principal mercado produtor e consumidor de biodiesel em grande escala (Dias, 2007).

A procura por energias alternativas levaram os pesquisadores, nas últimas décadas, a uma busca incessante. Essa procura visa principalmente encontrar novas fontes de energia renováveis, em substituição ao petróleo (Fangrui e Hanna, 1999).

A indústria química tem se preocupado em desenvolver produtos e processos não agressivos ao ambiente e é um grande desafio hoje da chamada química verde ou química sustentável. A química verde é baseada na utilização de

matérias-primas renováveis, na minimização da produção de resíduos e rejeitos, na substituição ou eliminação de reagentes tóxicos ou perigosos (Clark, 1999).

Em 24 de novembro de 2004 foi instituída a obrigatoriedade de autorização pela ANP para a produção de biodiesel através da publicação das resoluções 41 e 42, estabelecendo a especificação para a comercialização de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel, na proporção 2% em volume (B2) (BIODIESEL, 2005).

Uma imensa expectativa tem sido depositada na obtenção de combustíveis derivados de biomassas. Nesse sentido, vislumbra-se no Brasil uma excelente oportunidade para empreendimentos em agricultura energética, principalmente aqueles relacionados com biodiesel, em função da possibilidade de diversificação da base produtiva, das condições climáticas favoráveis e da disponibilidade de grandes extensões de terra, nas quais podem ser incorporadas ao processo produtivo de oleaginosas, considerando-se os cerca de 90 milhões de hectares que se encontram em algum grau de degradação e que devem ser recuperados, podendo servir para esse propósito (Peres *et al*, 2005).

Recentemente, o interesse pelos ésteres graxos cresceu, graças à sua utilização como biocombustível em substituição ao petrodiesel. A crescente demanda por biocombustíveis de origem vegetal, mais especificamente os obtidos a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais com metanol e/ou etanol, levou ao desenvolvimento de vários processos, a maioria deles envolvendo catálise homogênea (Pinto *et al*, 2005).

Um processo alternativo para produção de biodiesel, foco de estudos recentes, baseia-se no uso de irradiação microondas. A literatura indica algumas vantagens de tal tecnologia, tais como facilidade de operação, economia de energia, tempos de processamento curtos, aquecimento extremamente rápido e menor relação álcool/óleo (Leadbeater e Stencel, 2006).

3.2 Biodiesel

O biodiesel pode ser definido como um éster mono-alquílico de ácidos graxos derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtidos através do processo de transesterificação ou esterificação, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos (Dantas, 2006).

Os ésteres podem ser usados como combustíveis sem a necessidade de mudanças nos tradicionais motores a diesel. Por ser um combustível renovável e produzido a partir de matéria prima disponível no País, o uso de biodiesel permite a economia de divisas, geração de emprego e a redução da emissão de gases que provocam o efeito estufa (Pinto *et al*, 2005).

Segundo Paulillo (2007) o biodiesel, que é uma alternativa ao petróleo, é utilizado em larga escala na União Européia desde 1992, região de maior produção e consumo e, no Brasil, está em fase de crescimento, o que gera custos de produção elevados.

O biodiesel pode ser facilmente produzido e armazenado. Devido ao pequeno risco de explosão, é facilmente transportado. Além disso, o processo da transesterificação resulta como subproduto a glicerina (Shuchrdt *et al*, 1998; Encinar *et al*, 1999; Encinar *et al*, 2002), cujo aproveitamento é outro aspecto importante na viabilização do processo da produção do biodiesel, fazendo com que este se torne competitivo no mercado de combustíveis (Ferrari *et al*, 2005).

É importante destacar que, além de óleos e gorduras virgens, é também possível produzir biodiesel usando matérias-primas residuais, como os óleos de fritura (Costa Neto *et al*, 2000).

O biodiesel apresenta inúmeras vantagens ambientais em relação ao diesel convencional, como a baixa emissão de monóxido de carbono e material particulado (Milttelbach e Tritthart, 1988; Zhang *et al*, 2003), a não liberação de compostos de enxofre na atmosfera, melhores propriedades combustíveis e menores emissões dos gases do efeito estufa, pois o gás carbônico produzido na

queima do biodiesel é absorvido durante o cultivo das oleaginosas (Peterson e Hustrulid, 1998).

Segundo Parente (2005), as propriedades físico-químicas importantes para se avaliar a qualidade de um biodiesel como combustível, são:

- Viscosidade e densidade;
- Tensão superficial;
- Ponto de fulgor;
- Poder calorífico;
- Índice de cetano.

3.3 Processos de produção do biodiesel

3.3.1 Pirólise

A pirólise é a decomposição térmica de biomassa a altas temperaturas na ausência de ar. Os produtos formados geralmente são uma mistura de cinzas, líquidos (óleos oxigenados) e gases (metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono). A pirólise do óleo vegetal produz diversos compostos que atendem a algumas das exigências para ser utilizado como combustível. Entretanto, os compostos produzidos variam com o óleo utilizado e apresentam grandes quantidades de cinzas, resíduos de carbono e ponto de orvalho (Ma e Hanna, 1999).

O craqueamento consiste na quebra das moléculas por altas temperaturas na presença ou não de catalisadores. Os produtos formados nesta reação são hidrocarbonetos muito semelhantes aos do petróleo, além de compostos oxigenados tais como ésteres, ácidos carboxílicos, aldeídos, etc. O tamanho das moléculas depende do tipo de triglicerídeo utilizado e das reações consecutivas do craqueamento (Rodrigues et al., 2007).

3.3.2 Transesterificação

Uma das formas de obter o biodiesel é por transesterificação, reação química de uma gordura ou óleo (triglicerídeos) com um álcool, formando ésteres e glicerol. Um catalisador é utilizado para aumentar a velocidade da reação e seu rendimento (Ma e Hanna, 1999). A estequiometria da reação consiste em 3 mols de álcool para 1 mol de triglicerídeo, mas na prática, na maioria das reações usa-se o excesso de álcool para aumentar o rendimento na formação de ésteres. O rendimento é afetado pela temperatura de reação, tipo e concentração do catalisador e razão molar etanol/óleo vegetal (Encinar *et al*, 2002). A razão molar é uma das variáveis mais significativas, segundo Fillières (1995), que estudaram razões entre 3:1 e 12:1 na transesterificação.

A transesterificação pode ser catalisada por sítios ácidos ou básicos, em meio homogêneo ou heterogêneo (Dossin *et al*, 2006).

A transesterificação através da catálise alcalina é o método atualmente mais usado na produção de biodiesel. (Silva *et al*, 2006). Porém, é reconhecido na literatura que a catálise básica tem problemas operacionais quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácido graxo livre, com a presença da água, são formados sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final da reação (Ma *et al*, 1998). O mesmo ocorre quando existe quantidade considerável de água no meio reacional, pois, como discutido anteriormente, este contaminante leva à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes (Ma *et al*, 1998; Liu, 1994).

O objetivo do processo de transesterificação é tornar a estrutura molecular e as propriedades do óleo vegetal semelhante ao óleo diesel, com a vantagem do óleo vegetal transesterificado, em pequenas proporções, substituir o óleo diesel sem nenhuma alteração nas estruturas do motor (Conceição *et al*, 2005).

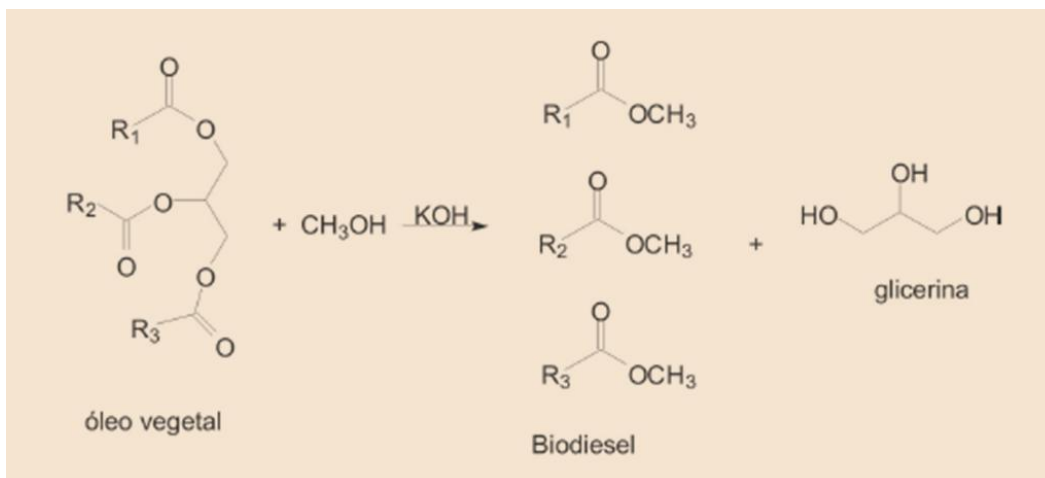


Figura 3.1 Reação de transesterificação.

A transesterificação, ou alcoólise, consiste no deslocamento de um tri-álcool (glicerina) por mono-álcool de cadeia curta, transformando os triglicerídeos em uma mistura de mono-ésteres de ácidos graxos, o biodiesel. Contudo, a presença de um catalisador (ácido ou base) acelera esta conversão, como contribui para aumentar o rendimento da mesma (Geris *et al*, 2007). Dado o caráter reversível da reação de transesterificação, utilizar-se álcool em excesso para favorecer o deslocamento do equilíbrio na direção dos produtos (Fukuda *et al*, 2001).

Este processo contribui para uma redução na massa molecular para um terço em relação aos triacilglicerídeos, como também reduz a viscosidade e aumenta a volatilidade. (Geris *et al*, 2007).

A reação de saponificação, além de diminuir o rendimento da transesterificação, dificulta os processos de separação do glicerol e a purificação do biodiesel. Por esse motivo, o uso de catalisadores homogêneos básicos em reações de transesterificação exige uma matéria-prima com especificações mais severas, envolvendo um número maior de etapas na produção do biodiesel (elevando os custos), gerando uma grande quantidade de efluentes líquidos (principalmente na lavagem do biodiesel para neutralização do catalisador) e impossibilitando a recuperação do catalisador (Schuchardt *et al*, 2005).

Como alternativa aos catalisadores básicos e ácidos tradicionais, diversas novas classes foram propostas, tais como enzimas, bases orgânicas, complexos

metálicos, aluminossilicatos e óxidos metálicos. Estes estudos tem como objetivos otimizar os processos industriais de alcoólise de triglicerídeos, melhorando a atividade das enzimas, diminuindo a sensibilidade das espécies ativas à presença de ácidos graxos livres e água, facilitando a separação dos produtos no final da reação e possibilitando a recuperação e reutilização dos catalisadores (Suarez, *et al*, 2007).

Em contrapartida, a catálise homogênea em meio alcalino é o processo mais empregado devido à sua maior rapidez, simplicidade e eficiência possuindo condições operacionais mais brandas tornando o meio reacional menos corrosivo à superfície dos reatores. Fatores esses que contribuíram para que a transesterificação de óleo via catálise básica seja a mais aplicada mundialmente para produção de biodiesel nos processos industriais (Soldi *et al*, 2006).

3.3.3 Esterificação

Esterificação é uma reação química reversível na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água. Essa reação, em temperatura ambiente, é lenta, no entanto os reagentes podem ser aquecidos na presença de um ácido mineral para acelerar o processo.

Geralmente, a reação de esterificação é catalisada por ácidos inorgânicos como o ácido sulfúrico. Este ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster) (Volz *et al.*, 2007). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água; ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool (Fabiano *et al*, 2007).

O processo de esterificação ocorre preferencialmente com alcoóis de baixo peso molecular, como metanol e o etanol, sendo metanol o mais usado. No entanto, o etanol utilizado neste processo não precisa ser anidro uma vez que a água pode ser retirada do sistema reacional (Fabiano *et al*, 2007).

3.4 Rota metílica e etílica

Os alcoóis mais utilizados na produção do biodiesel são os de cadeia curta: o metanol e o etanol. A reação de transesterificação utilizando como álcool o metanol, em sua maioria, apresenta separação de fases do biodiesel e do glicerol, separação esta que ocorre geralmente por um período de 24 horas, na qual é realizada com um auxílio de um processo de centrifugação e decantação, posterior a reação. Quando se utiliza etanol, a separação de fases ocorre com dificuldades, ou não ocorre, sendo necessário evaporar o etanol remanescente na reação, por um evaporador rotatório (Meher *et al*, 2006). Isto ocorre devido a solubilidade do etanol ser alta.

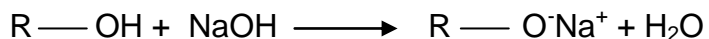
Analisando no ponto de vista econômico e ambiental a produção de biodiesel pela rota metílica é mais econômica e mais produtiva se comparada com a rota etílica. O consumo de metanol é menor e a separação de ésteres metílicos da glicerina é espontânea. Por outro lado, o etanol é menos tóxico e produz biodiesel com maior número de cetano e lubricidade em relação ao metanol e é produzido em grande escala no país, a partir de fontes renováveis (Schuchardt *et al*, 2005; Knothe, 2005).

3.5 Catalisadores

3.5.1 Catalisadores homogêneos

Os catalisadores comumente mais utilizados na produção do biodiesel são hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, embora carbonato de potássio já tenha sido usado na tentativa de evitar uma reação paralela indesejada, a saponificação. A preparação do biodiesel também pode ser feita através de enzimas, em que as lipases são usadas como catalisadores, porém o rendimento da reação é, algumas vezes, menor (Meher *et al*, 2006 e Freitas *et al*, 2005).

Catalisadores como NaOH e KOH provocam a produção de água quando esses reagem com o álcool.



Onde R é qualquer radical alquila.

Estudos indicam que a razão molar ideal para catalisadores básicos é de 6 moles de álcool para 1 mol de triglicerídeo, ou seja, 100% de excesso quando comparado com a quantidade estequiométrica (3:1). A quantidade de catalisador utilizada normalmente não ultrapassa 1% em peso do óleo (Fukuda *et al*, 2001; Ma e Hanna, 1999).

Catalisadores ácidos comumente utilizados são ácidos sulfúrico, clorídrico, sulfônicos orgânicos e incluindo aqui, ácidos de Lewis, como cloreto de alumínio. A transesterificação realizada com ácidos como catalisadores é extremamente lenta quando comparada com catalisadores básicos, chegando a 4000 vezes para mesma quantidade de catalisador, mas é indicada para casos onde existe grande quantidade de umidade (Fukuda *et al*, 2001; Ma e Hanna, 1999).

Melhores rendimentos da transesterificação de ácidos graxos são obtidos tendo hidróxido de sódio ou de potássio como catalisadores (Furuta *et al*, 2006).

3.5.2 Catalisadores heterogêneos

O uso de catalisadores sólidos ácidos em processos catalisados por ácido chama a atenção pela facilidade de separação do produto do meio, são menos corrosivos e menos poluentes. O uso de catalisadores sólidos ácidos (catálise heterogênea) reduz o capital e o custo do processo, tornando-o mais simples. Desse modo problemas com rejeitos são diminuídos. A pureza dos produtos e o rendimento são aumentados em muitos casos. Além disso, no caso dos catalisadores ácidos, oferecem uma atmosfera livre de corrosão, dispensando a lavagem do produto para eliminação do ácido e podem ser reciclados após o uso. As resinas trocadoras de cátion, principalmente as macroporosas, são catalisadores versáteis e podem ser utilizadas em substituição ao seu análogo homogêneo em diversas reações orgânicas. Geralmente a pureza do produto e o rendimento são maiores e podem ser empregadas em meio aquoso e não aquoso (Rezende *et al*, 2005).

Outra estratégia descrita foi o uso de bases orgânicas, tais como guanidinas, amidinas e triamino (imino)-fosforanos, como catalisadores para a alcoólise de triglicerídeos com mono-álcoois. Os excelentes resultados apresentados pelas bases orgânicas incentivaram estudos no sentido de heterogeneizá-las em suportes poliméricos, tais como celulose microcristalina (Schuchardt, *et al* 1998), e poliésteres (Schuchardt, *et al* 1996). Observou-se que estes sistemas catalíticos apresentavam atividades inferiores aos correspondentes sistemas homogêneos, porém com a vantagem de se poder recuperar e reutilizar os catalisadores sólidos. No entanto, em reatores de batelada e contínuos, foi observada uma perda gradual na atividade destes catalisadores, provavelmente devido à lixiviação das moléculas de guanidina. No sentido de diminuir esta lixiviação, as guanidinas foram suportadas em zeólitas, mas foram observadas atividades muito baixas (Suarez, *et al*, 2007).

O emprego de catalisadores heterogêneos na síntese monoésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel) apresenta vantagens em relação à catálise em meio homogêneo, no que diz respeito à purificação dos monoésteres e na possibilidade de reutilização do catalisador sólido, de forma que a geração de resíduos é minimizada (Faria *et al*, 2003; Reis *et al*, 2003). Além disso, facilita consideravelmente a recuperação da glicerina, produto de alto valor agregado que também é produzido na alcoólise.

A solução de problemas associados às desvantagens do uso de catalisadores químicos pode ser o emprego de lípases como biocatalisadores para a síntese de ésteres (Knothe *et al*, 2008; Mamuro *et al*, 2001; Oliveira *et al*, 2005; Lima e Angnes, 1999). Pois essas enzimas são classificadas como hidrolases e comumente encontradas na natureza, podendo ser obtidas a partir de fontes animais, vegetais e microbianas (Jaeger e Reetz, 1998). Dentre suas vantagens pode-se incluir: habilidade em esterificar o AGL (ácido graxo livre) presente tanto no triglicerídeo como na forma livre em uma única etapa; produção de uma fração glicerínica com o teor mínimo de águas e pouco ou nenhum material inorgânico contaminante; e a possibilidade de reciclagem do catalisador químico heterogêneo. E os gargalos na produção em escala de biodiesel com tais

catalisadores para este processo incluem o elevado custo das lipases em comparação com os outros catalisadores da produção e purificação de enzimas, a cinética relativamente lenta do processo e sua inativação por contaminações da matéria prima e por alcoóis polares de baixa massa molar (Knothe *et al*, 2008; Madras *et al*, 2004; Silva *et al*, 2007).

Uma classe de compostos úteis para a catálise e que tem atraído as atenções nos últimos anos são os líquidos iônicos (LIs). Os sistemas catalíticos formados quando LIs são usados têm o potencial de combinar tanto as vantagens da catálise homogênea (alta eficiência catalítica e condições reacionais brandas) quanto da catálise heterogênea (fácil reciclo do catalisador e separação dos produtos). Estes compostos foram destacados como excelentes solventes para catálise bifásica por metais de transição, estabilizando espécies que em solventes convencionais seriam instáveis, sendo relatados sistemas com excelente separação dos produtos no final da reação e reutilização dos catalisadores, com baixa geração de subprodutos e ausência de solventes orgânicos (Pilli, 2006).

O emprego de lipases está ficando mais atrativa, pois o glicerol produzido como subproduto pode ser facilmente recuperado e o processo de purificação dos ésteres etílicos é mais simples (Silva *et al*, 2006).

Porém, os esforços esbarraram no fato destas enzimas serem caras e extremamente sensíveis ao metanol e etanol, com uma rápida desativação (Chen *et al*, 2001).

A conversão enzimática de óleos vegetais em biodiesel oferece uma opção ambientalmente mais atrativa que os processos convencionais (Modi *et al.*, 2006). Recentemente, o uso de lipases como catalisadores para produção de biodiesel vem apresentando grande interesse devido às suas condições operacionais ambientalmente amigáveis.

A velocidade de uma reação enzimática é influenciada pela concentração do substrato, pH, concentração da enzima, temperatura e presença de ativadores ou inibidores. Esses fatores afetam a atividade e podem dificultar a conversão de reagentes em produtos (Salvador *et al.*, 2009).

O processo de produção do biodiesel consiste na linearização da molécula tridimensional do óleo ou gordura, tornando-a similar à do óleo diesel, assim como na redução da acidez e no deslocamento de glicerol pela ação do álcool utilizado. A transesterificação empregando lipases está ficando mais atrativa, pois o glicerol produzido como subproduto pode ser facilmente recuperado e o processo de purificação dos etil-metil-ésteres é mais simples de ser realizado (Silva *et al.*, 2006).

A solução de problemas associados às desvantagens do uso de catalisadores químicos pode ser o emprego de lipases como biocatalisadores para a síntese de ésteres (Knothe *et al.*, 2008; Mamuro *et al.*, 2001; Oliveira *et al.*, 2005).

Lipases de diversas fontes têm sido imobilizadas e usadas na produção de biodiesel, porém as mais utilizadas pela maioria dos pesquisadores foram obtidas de *Candida antarctica* e *Thermomyces lanuginosus* (Jegannathan *et al.*, 2008).

Os ésteres componentes do biodiesel são produzidos, em sua grande maioria, utilizando enzimas comerciais (Akoh, *et al.*, 2007). Os tempos de reação encontrados na literatura estão entre 8 a 24h para conversões acima de 70%. Os principais fatores que afetam o rendimento destas reações são: razão molar óleo:álcool, tipo do álcool, temperatura de reação, quantidade de água, pureza do óleo ou da gordura e enzimas.

Os gargalos na produção em escala de biodiesel com tais catalisadores para este processo incluem o elevado custo das lipases em comparação com os outros catalisadores da produção e purificação de enzimas, a cinética relativamente lenta do processo e sua inativação por contaminações da matéria prima e por alcoóis polares de baixa massa molar (Knothe *et al.*, 2008; Madras *et al.*, 2004; Silva *et al.*, 2007).

3.6 Óleos e biodiesel

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídeos), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de

insaturação. A análise da composição de ácidos graxos constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e/ou de seus produtos de transformação e isto pode ser obtido através de vários métodos analíticos tais como a cromatografia líquida de alta eficiência (Plank e Lorbeer, 1995), a cromatografia em fase gasosa (Mittelbach *et al*, 1996) e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (Gelbard *et al*, 1995).

A maior parte dos óleos vegetais possuem majoritariamente ácidos graxos de 16 a 18 átomos de carbono, isto é, possuem composição química muito similar. Por esta razão, é comum se trabalhar com uma mistura de óleos vegetais para produção de biodiesel, barateando o processo. Uma exceção é o óleo de mamona, que possui um teor elevado de ácido ricinoléico (cerca de 87%), com uma hidroxila em sua estrutura, conferindo a este óleo propriedades físico-químicas diferenciadas, tais como alta viscosidade e maior solubilidade em álcool. Mesmo assim, Meneghetti *et al.*(2007) não observaram grandes diferenças de conversão na reação de transesterificação metílica de óleos de soja, mamona e algodão puros em relação à mistura destes.

Óleos e graxas de origem vegetal ou animal são úteis na sua forma natural, podendo ser empregados para vários fins, como a produção de: margarina, manteiga, plastificante, material para higiene, lubrificantes, etc. Os ésteres graxos derivados de óleos e seus ácidos graxos precursores podem ser utilizados como matéria-prima na indústria química, farmacêutica e de alimentos (Otera, 2003).

Entretanto, a queima direta dos óleos vegetais é limitada, devido a algumas propriedades físicas destes, principalmente devido sua alta viscosidade, baixa volatilidade e seu caráter polinsaturado (Ma e Hanna, 1998; Demirbas, 2005; Encinar *et al*, 1999; Encinar *et al*, 2002; Agrawal *et al*, 2001).

Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol (Encinar *et al*, 1999; Nascimento *et al*, 2001). Entre essas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção (Encinar *et al*, 1999; Nouredini *et al*, 1998), visto que o processo é relativamente simples (Shuchrdt *et*

al, 1998) promovendo a obtenção de um combustível, denominado biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel (Dunn, 2002; Dorado *et al*, 2002; Encimar *et al*, 2002; Dorado *et al*, 2003).

Atualmente, os óleos vegetais transesterificados (biodiesel) se mostram como um substituto, mesmo que parcial, dos combustíveis derivados de petróleo, promovendo um forte impacto econômico e social (Khan, 2002).

A escolha do tipo de óleo usado na produção depende de fatores geográficos, pois cada região apresenta perfil para o cultivo de determinadas plantas, ou seja, óleos. Em alguns países da Europa, por exemplo, é utilizado o óleo de colza, já no Brasil, dependendo da região, pode-se produzir a partir do óleo de soja, babaçu ou mamona (Ferrari *et al*, 2005).

O desejo de se respeitar as potencialidades de cada região quanto à oferta de matéria prima e insumos para a produção de biodiesel está explícita na Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005 (Brasil, 2005).

A substituição total ou parcial de combustíveis de origem fóssil, apresenta apelo ambiental, devido às emissões derivadas de seu uso, causa do aumento na concentração atmosférica dos gases causadores do efeito estufa, chuva ácida e redução da camada de ozônio (Mothé *et al*, 2005 e Vasconcelos, 2002).

Atualmente, existe uma grande discussão sobre a importância da busca de novas rotas alternativas de energia. No entanto, essas alternativas devem ser tecnicamente aceitáveis, economicamente competitivas, ambientalmente amigáveis e prontamente disponíveis. Nesse aspecto, os óleos vegetais têm atraído a atenção como fonte renovável em potencial para a produção de biodiesel como combustível alternativo ao diesel de petróleo (Costa Neto *et al*, 2000; Ramos *et al*, 2003; Macedo & Macedo, 2004).

O consumo de óleo diesel avançou 7,7%, devido ao crescimento de mais de 300% dos biocombustíveis, reflexo da adição do combustível renovável ao diesel. O item continua liderando a matriz, com 44,7 bilhões de litros consumidos, no ano passado (www.biosieselbr.com.br, 2009).

De acordo com a agência, os biocombustíveis (biodiesel e etanol) representam 18,6% do consumo no Brasil. A tendência é que a participação

aumente com a entrada no mercado do B4 (diesel com adição de 4% de biodiesel), que pode ocorrer ainda este ano (www.biosieselbr.com.br, 2009).

Para as contas nacionais, o biodiesel pode ser uma alternativa para diminuir a dependência brasileira do óleo diesel, já que o país importa cerca de 10% de todo o óleo que consome o que custa US\$ 800 milhões ao ano. E o óleo diesel, usado tanto em caminhões como em carros de passeio, é o combustível mais consumido no país, registrando 56% do mercado (Salvador *et al.*, 2009).

Além disso, no processo de transesterificação resulta como subproduto a glicerina (Shuchrdt *et al.*, 1998; Encinar *et al.*, 1999; Encinar *et al.*, 2002), sendo seu aproveitamento outro aspecto importante na viabilização do processo de produção do biodiesel, fazendo com que ele se torne competitivo no mercado de combustíveis (Ferrari *et al.*, 2003).

No Brasil tem sua produção de biodiesel direcionada para o óleo de soja, cuja área de cultivo é elevada (cerca de 5 milhões de toneladas/ano). Mas existem outros óleos, como os de dendê e babaçu, também de grandes extensões produtivas. Onde do ponto de vista técnico, são considerados aptos para o desenvolvimento do produto (Parente, 2005).

3.7 Óleo de coco

O coqueiro (*Cocos Nucifera L.*) tem sua origem no sudeste asiático e foi introduzido no Brasil em 1553, onde se apresenta naturalizado em longas áreas da costa nordestina (Ferreira *et al.*, 1994).

Resultados obtidos de amostras de diferentes cultivares de coqueiros gigantes e híbridos indicam uma variação de 63,03% a 72,66% de óleo na polpa, o que permitiria um significativo aumento da produção de óleo/ha, principalmente quando associado a um incremento do número de frutos/planta e do peso da noz/fruto, normalmente obtido quando se utiliza sistemas intensivos de produção (Araújo, 2008). Quanto aos ácidos graxos, o endosperma do fruto do coqueiro é a principal fonte mundial de ácido láurico usado na indústria de alimentos, cosméticos, sabões e na fabricação de álcool (Balachandran *et al.*, 1985).

Tabela 3.1 Conteúdo de óleo nos diversos materiais oleaginosos.

Material oleaginoso	Conteúdo de óleo (%)
Coco	66 - 68
Babaçu	60 - 65
Girassol	35 - 45
Soja	12 - 20

Fonte: Prof. Murilo D.M. Innocentini – UNAERP - 2007

Os ácidos graxos que compõem o óleo de coco de uma forma genérica são os seguintes:

Tabela 3.2 Composição do óleo de coco.

Ácido Graxo	Concentração
SATURADOS (93,6%)	
Ác. Caprílico (8:0)	7,1 %
Ác. Láurico (12:0)	54,1 %
Ác. Mirístico (14:0)	17,4 %
Ác. Palmítico (16:0)	6,1 %
Ác. Estearico (18:0)	1,6 %
INSATURADO (6,4%)	
Ac. Olêico (18:1)	5,1 %
Ac. Linolêico(18:2)	1,3 %

Fonte: Prof. Murilo D.M. Innocentini – UNAERP – 2007

O coco apresenta o maior percentual de óleo em relação a massa da polpa (semente) comparado a outras oleaginosas, observado através da Tabela 3.2.

O óleo de coco é rico em ácidos graxos saturados, em especial os ácidos láurico e mirístico.

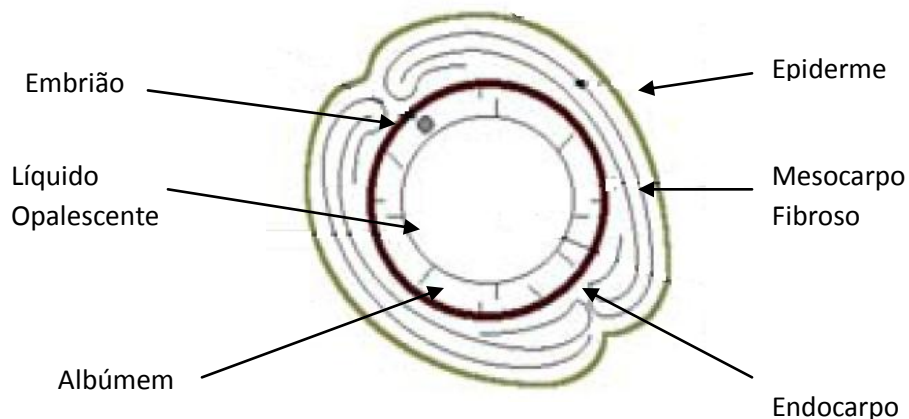
Considerando-se uma densidade de plantio de 160 plantas/ha, e uma produção de 100 frutos/planta/ano, utilizando-se coqueiros híbridos intervarietais com espaçamento de 8,5 m de lado em triângulo equilátero, seria possível obter uma produção de 16.000 frutos/ha, que corresponderia a 2.553 kg de copra (albúmen desidratado a 6% de umidade). Desta produção, poderiam ser obtidos aproximadamente 1.481kg de óleo/ha, sendo superada apenas pela cultura do dendê que pode produzir até 5.000 kg de óleo/ha (Fontes, 2010).

As variedades do coqueiro:

- Gigante: é predominante, tem grande altura, fruto verde, cocos destinados à industrialização. Entre 6 e 9 anos de idade o coqueiro inicia a produção de frutos, se estabilizando quando chega aos 12 anos, alcançando uma média de 70 cocos por pé ao ano. É a variedade mais comum em todo o Nordeste brasileiro, região responsável por cerca de 85% da produção nacional e mais de 90 % da área plantada, ocupando principalmente os Estados de Rio Grande do Norte, Sergipe e Bahia.
- Anão: representado por frutos verdes, vermelhos e amarelos e frutos destinados ao consumo da água-de-coco. Não alcança mais de 10 metros de altura, o que facilita a coleta dos frutos. É mais precoce do que a variedade gigante, iniciando sua frutificação no segundo ano após o plantio, também apresenta maior produtividade, cerca de 200 frutos por pé ao ano.
- Híbrido: proveniente do cruzamento natural ou artificial gigante x anão.

3.7.1 Constituição do coco

Em termos constitucionais, o fruto pode ser composto de várias partes, como apresentado na figura a seguir:



Fonte: Adaptado de Fremond *et al*, 1969.

Figura 3.2 Corte esquemático de um coco maduro.

- Epiderme: superfície externa lisa e cera, sua cor varia dependendo da variedade e maturidade do fruto;

- Mesocarpo fibroso: também chamado de Cairo, é a parte intermediária, tem aparência “palha” e geralmente cor castanha;
- Endocarpo: também chamado de casca, com mais ou menos 5 mm de espessura, tem cor negra, é muito duro e apresenta três costuras longitudinais mais ou menos salientes, separando os três poros germinativos;
- Albúmen: também chamado de amêndoa ou polpa, geralmente tem a cor branca brilhante com 1 ou 2 cm de espessura. Em sua extremidade imediatamente após o endocarpo, existe uma fina película castanha chamada de tegumento seminal (casca, também chamada de Copra);
- Líquido opalescente: conhecido como água de coco, ocupa cerca de $\frac{3}{4}$ do volume da cavidade central;
- Embrião: semente germinativa, localizado no albúmen, abaixo de um dos três poros germinativos.

3.7.2 Extração do óleo de coco

As principais formas de extrair o óleo de coco são: por fervura com água, extração por prensagem e extração por solvente (Xavier, 2008).

A extração por fervura é feita ralando-se a copra (albúmem) e fervendo-a depois em água. A extração por prensagem (mais comumente utilizada) é conduzida em prensas contínuas tipo parafuso. Inicialmente, a copra passa por uma secagem onde as películas e o refugo do processo são colocados em secadores de leito fixo (a temperatura recomendada para o ar é de 100°C) e um cozimento que é um tratamento dado pelo calor seco. A prensagem mecânica pode alcançar rendimento de até 72%, onde a depender da pressão pode-se aumentar o rendimento em até 5%, dispensando a extração por solvente. Após a prensagem, efetua-se uma filtragem. Esta operação é realizada por meio de filtros de lona que retêm as impurezas, enquanto o filtrado é coletado e armazenados em tanques.

Desta forma, o óleo bruto passa por um processo de refino, que tem a finalidade de remover os componentes indesejáveis com o mínimo dano ao óleo neutro e tocoferóis, com a menor perda possível de óleo. Entre os componentes presentes, os ácidos graxos livres, fosfolipídeos e certos corantes são indesejáveis, pois tornam os óleos escuros, susceptíveis à formação de espuma e fumaça no aquecimento e sujeitos à precipitação de material sólido quando os mesmos são aquecidos durante as etapas do processamento do óleo de coco. O mesmo é comercializado geralmente na forma bruta.

Pela utilização de um solvente orgânico, é retirado o óleo residual do farelo obtido que deve apresentar um teor de óleo muito baixo. O solvente é recuperado da micela e do farelo e volta novamente ao circuito de extração. As características do solvente ideal são as seguintes:

- Faixa de ebulição estreita e não muito alta;
- Deve permanecer líquido em temperaturas baixas;
- Não reagir com o óleo, com dissolução fácil e seletiva;
- Ser estável e inerte quando em contato com superfícies metálicas;
- Baixo calor específico e de vaporização, viscosidade e densidade;
- Insolúvel em água;
- Não inflamável e não explosivo.

O solvente mais utilizado é um hidrocarboneto de petróleo leve, chamado hexano, contendo cerca de 45 – 90% de *n*-hexano e o restante sendo constituído por 2- e 3-metil-pentano, 2,3-dimetil-butano, metil-ciclopentano e ciclohexano. A faixa de ebulição é de 63-69 °C e este solvente preenche a maioria dos critérios, exceto inflamabilidade e explosividade.

3.8 Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta muito utilizada para pesquisas em laboratório. Esta ferramenta possibilita que as pesquisas com várias

variáveis possam ser realizadas e que os efeitos das variações sejam encontrados facilmente, já que um dos problemas mais frequentes para quem realiza experimentos é determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre as outras variáveis de interesse (Barros, *et al.*, 1996).

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que procuramos. (Barros, *et al.*, 1996).

O principal objetivo do planejamento de experimentos é, através de princípios estatísticos, extrair do sistema em estudo, o máximo de informação útil, realizando o mínimo de experimentos possíveis e assim determinar a interação entre variáveis de forma racional e econômica. O principal aspecto a ser definido no planejamento é que tipo de informação buscamos, isto é, ao final dos experimentos o que queremos saber. Dependendo do que se queira, algumas técnicas serão mais vantajosas, enquanto outras serão simplesmente inócuas (Barros, *et al.*, 1996). A Tabela 3.3 mostra as principais técnicas utilizadas para o planejamento experimental.

Tabela 3.3 Principais técnicas utilizadas para planejamento experimental.

Objetivo	Técnica
Triagem de variáveis	Planejamentos fracionários
Avaliação da influência das variáveis	Planejamentos fatoriais completos
Construção de modelos empíricos	Modelagem dos mínimos quadrados
Otimização	RSM, simplex
Construção de modelos mecânicos	Dedução a partir de princípios gerais

3.8.1 Planejamento fatorial completo

Para uma explicação de fácil entendimento, tomamos como exemplo um planejamento 2^3 , onde inicialmente definimos os níveis de cada variável observada nos experimentos, que estão representados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Níveis das variáveis do exemplo

Variável\ Níveis	Nível negativo	Nível positivo
pH (1)	3 (-1)	6 (+1)
Temperatura (2)	30 °C (-1)	60 °C (+1)
Tempo (3)	30 min (-1)	50 min (+1)

Definidos os níveis, partimos para a construção da matriz de planejamento representada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 Matriz de planejamento

pH (1)	Temperatura (2)	Tempo (3)
3 (-1)	30 (-1)	30 (-1)
6 (1)	30 (-1)	30 (-1)
3 (-1)	60 (1)	30 (-1)
6 (1)	60 (1)	30 (-1)
3 (-1)	30 (-1)	50 (1)
6 (1)	30 (-1)	50 (1)
3 (-1)	60 (1)	50 (1)
6 (1)	60 (1)	50 (1)

Temos ainda a matriz R representada pela Tabela 3.6, que mostra às respostas dos experimentos.

Tabela 3.6 Respostas, matriz R

2
4
5
3
7
6
9
8

A partir da matriz de planejamento (Tabela 3.5) obtemos a Matriz A que é representada pela Tabela 3.7 e mostra os coeficientes de contrastes.

Tabela 3.7 Matriz de contraste, matriz A.

M	1	2	3	12	13	23	123
+	-	-	-	+	+	+	-
+	+	-	-	-	-	+	+
+	-	+	-	-	+	-	+
+	+	+	-	+	-	-	-
+	-	-	+	+	-	-	+
+	+	-	+	-	+	-	-
+	-	+	+	-	-	+	-
+	+	+	+	+	+	+	+

A matriz de contraste é obtida adicionando a matriz de planejamento (Tabela 3.5) a coluna M, que representa a média dos resultados; e adicionando as colunas 1, 2 e 3 representam a matriz de planejamento e também os 3 fatores primários, além das colunas 12, 13 e 23 que representam os fatores secundários e são resultantes dos produtos entre as colunas que representam os efeitos primários. Já a coluna 123 representa o efeito terciário e é obtida através do produto entre as colunas que representam os 3 efeitos primários.

Obtida a matriz de contraste, obtemos sua matriz transposta, representada pela Tabela 3.8:

Tabela 3.8 Representação da matriz A^t

+	+	+	+	+	+	+	+
-	+	-	+	-	+	-	+
-	-	+	+	-	-	+	+
-	-	-	-	+	+	+	+
+	-	-	+	+	-	-	+
+	-	+	-	-	+	-	+
+	+	-	-	-	-	+	+
-	+	+	-	+	-	-	+

Para o cálculo dos resultados dos efeitos, devemos proceder da seguinte forma:

- Fazer a multiplicação das matrizes A^t e R ;
- Para o cálculo dos efeitos da média dividir o resultado de M por 8, pois representa o número de experimentos, e para o cálculo dos efeitos das variáveis é dividi-se por 4, já que os efeitos são calculados em pares.

3.8.2 Cálculo do erro e teste de significância

Para o cálculo erro puro também chamado de erro padrão, ou s , usamos a equação 1:

$$S = \sqrt{\frac{v_1 s_1^2 + v_2 s_2^2 + \dots + v_m s_m^2}{v_1 + v_2 + \dots + v_m}} \quad (\text{equação 1})$$

onde: $s_1^2, s_2^2, \dots, s_m^2$; representam as variâncias de cada ensaio; v_1, v_2, \dots, v_m representam os graus de liberdade de cada experimento ($n_i - 1$, onde n_i é o número de repetição do ensaio).

O erro padrão para cada efeito é calculado através da equação 2:

$$S_{(efeito)} = \sqrt{\frac{S^2}{2}} \quad (\text{equação 2})$$

Depois de obtido o erro padrão do efeito, podemos construir intervalos de confiança para os valores dos efeitos usando a distribuição de Student, na qual está apresentado pela equação 3.

$$\hat{\eta} - t_v \cdot S_{efeito} < \eta < \hat{\eta} + t_v \cdot S_{efeito} \quad (\text{equação 3})$$

Onde: η = verdadeiro valor do efeito (valor populacional)

$\hat{\eta}$ = estimativa deste efeito obtida a partir dos experimentos.

t_v = é uma distribuição de probabilidade teórica, onde, o parâmetro “ v ” que a define é o número de graus de liberdade, dependendo, portanto do intervalo de confiança para a validação do modelo.

Para o cálculo de t_v , usamos a tabela mostrada na figura abaixo, que representa a curva de distribuição t . Para obtenção do resultado desejado devemos saber o intervalo de confiança desejado e o número de graus de liberdade. Como exemplo temos t_4 para 95% de confiança, observando a área da calda em 0,025.

Assim, t_4 para 95 % de confiança é 2,776.

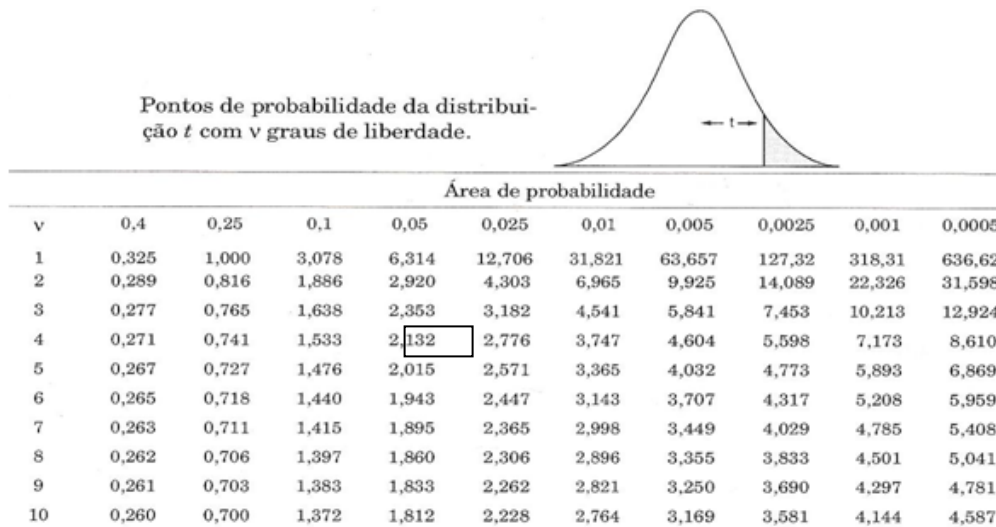


Figura 3.3 Tabela que representa a distribuição t

Através do teste de significância obtemos os efeitos que realmente são significativos ao estudo e a partir daí podemos gerar o modelo, definido pela equação 4:

$$\hat{y}(x_1, x_2) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon(x_1, x_2) \quad (\text{equação 4})$$

onde, β_0 é o valor populacional da média de todas as respostas do estudo, e β_1 , β_2 e β_{12} são os valores populacionais dos dois efeitos principais e do efeito de interação (são os valores encontrados dos efeitos divididos por dois).

3.8.3 Análise de variância

O cálculo dos desvios é calculado pela equação 5, a qual pode ser expressa de uma forma mais geral pela equação 6.

$$\sum(y_i - \bar{y})^2 = \sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum(y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (\text{equação 5})$$

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (\text{equação 6})$$

- A primeira parcela $(\hat{y}_i - \bar{y})$ representa o desvio do resultado obtido pelo modelo (previsto) feita em relação à média global (média de todas as respostas do estudo).
- A segunda parcela, $(y_i - \hat{y}_i)$, é a diferença entre o valor observado e o valor previsto. Em um modelo bem ajustado, esta diferença deve ser pequena.
- Isto equivale a dizer que o desvio $(y_i - \bar{y})$ deve ser aproximadamente igual à primeira parcela.

O coeficiente de determinação do modelo é dado pela equação 7:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{equação 7})$$

Quanto mais próximo de 1 for o coeficiente de determinação do modelo, mas ajustado é o modelo, ou seja, mais próximo do valor experimental está o valor resultante do modelo.

Em seguida é realizado o teste F, para comprovação da significância do modelo gerado pelo estudo. E para isto, deve ser satisfeita a condição apresentada pela equação 8:

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} > x \times F_{p-1, n-p} \quad (\text{equação 8})$$

Onde, o número x varia de 4 à 10.

Para isso, temos as relações apresentadas nas equações 9 e 10:

$$MQ_R = \frac{SQ_R}{p-1} \quad (\text{equação 9})$$

$$MQ_r = \frac{SQ_r}{n-p} \quad (\text{equação 10})$$

onde, n é o número de observações, p é o número de parâmetros e F é determinado pela tabela da distribuição F , sendo função dos graus de liberdade e da significância desejada para o experimento.

3.8.4 Erro puro e Falta de ajuste

O erro puro é determinado desde o início do estudo, a sequência do estudo é determinar a falta de ajuste do modelo. As equações 11 e 12 apresentam o cálculo dos desvios e a relação das somas quadráticas, respectivamente.

$$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 + \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2 \quad (\text{equação 11})$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{Soma quadrática} \\ \text{residual} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{S. Q. devido} \\ \text{ao erro puro} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{S. Q. devido à} \\ \text{falta de ajuste} \end{array} \right]$$

$$SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{faj} \quad (\text{equação 12})$$

- A **soma quadrática devido ao erro puro** (SQ_{ep}) dará uma medida do erro aleatório (já que não está associado ao modelo);
- A **soma quadrática devida à falta de ajuste** (SQ_{faj}) fornece uma medida da falta de ajuste do modelo às respostas observadas.

Para determinação da falta de ajuste do modelo, seguimos um procedimento parecido com o anterior, para determinação da significância do modelo, para isso deve ser satisfeita a condição apresentada pela equação 13:

$$F_{CALCULADO} < F_{m-p, n-m} \quad (\text{equação 13})$$

$F_{calculado}$ é representado pela seguinte equação:

$$\frac{MQ_{faj}(\text{resíduo})}{MQ_{ep}(\text{resíduo})} = F_{calculado}$$

$$(\text{equação 14})$$

$F_{m-p, n-m}$ é determinado pela tabela da distribuição F , sendo função dos graus de liberdade e da significância desejada para o experimento.

A Figura 3.4 apresenta a tabela de distribuição de F para 5% de confiança, ou seja, para $F_{2,4}$, temos que seu resultado é igual a 6,94.

v ₁ \ v ₂	1	2	3	4	5	6	7
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88

Figura 3.4 Parte da tabela de distribuição F

Atendida a condição imposta pelo teste, dizemos que o modelo é bem ajustado ou não.

3.8.5 Tabela ANOVA

A tabela ANOVA nada mais é que um resumo de toda a análise de variância realizada anteriormente.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de g. l.	Média Quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p - 1}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$n - p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n - p}$
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m - p}$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n - m}$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$n - 1$	
% de variação explicada: $\frac{SQ_R}{SQ_T}$			
% máxima de variação explicável: $\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T}$			

Figura 3.5 Tabela ANOVA

3.8.6 Otimização de Processos usando a Metodologia das superfície de resposta

A otimização de processos visa encontrar condições ótimas de operação de processos, principalmente os industriais. Essa otimização é conseguida aliando a metodologia de superfícies de resposta (Response Surface Methodology, RMS) com planejamentos fatoriais (Neto *et al*, 2002).

A utilização da MSR possibilita a pesquisa das duas variáveis simultaneamente e a determinação de regiões máxima de rendimento em massa e teor de ésteres (Brandão *et al*, 2010).

4 METODOLOGIA

O estudo tem seu foco no processo de produção do biodiesel através da transesterificação dos triglicerídeos do óleo de coco na presença de álcool etílico anidro tendo como catalisadores os hidróxidos de sódio e hidróxido de potássio.

O óleo de coco usado nos experimentos passou pelo processo de filtração.

O estudo usa como ferramenta o planejamento experimental “fatorial 2⁵ completo” com repetição, que busca avaliar as alterações que as interações entre as variáveis causam nos rendimentos das reações de transesterificação, tanto como a influência dos catalisadores usados.

4.1 Materiais e métodos

Os experimentos foram guiados através das seguintes etapas: reação, purificação e análise em cromatógrafo.

Os principais materiais utilizados para realização dos experimentos foram os seguintes:

- Óleo de coco (SOCOCO);
- Hidróxido de sódio (VETEC);
- Hidróxido de Potássio (VETEC);
- Etanol (DINÂMICA);
- Ác. sulfúrico (1:1000) (VETEC);
- Sulfato de magnésio (VETEC);
- Balança analítica;
- Balão 500 mL com 3 poços;
- Termômetro digital;
- Erlemeyer 200 mL;
- Condensador;
- Agitador Magnético;
- Recipientes para amostras.
- Cromatógrafo VARIAN – 3800

4.1.1 Caracterização do óleo de coco

4.1.1.1 Índice de saponificação

O índice de saponificação é definido como a quantidade em mg de hidróxido de potássio necessário para saponificar totalmente 1 g de óleo ou

gordura. O valor obtido indica indiretamente a quantidade em peso de ácidos graxos, obtidos após a saponificação, pois é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes.

Dessa forma, o peso molecular médio do óleo de coco pode ser determinado a partir do índice de saponificação (I.S.).

Um equivalente químico de triglicerídeo equivale a 3 equivalentes de KOH (PM= 56).

Portando, o cálculo do peso molecular foi realizado através da equação 14.

$$PM_{médio} = \frac{3 \times 56 \times 1000}{I.S.} \quad (\text{equação 14})$$

A CODEX ALIMENTARIUS (2005), fornece o seguinte I.S. para o óleo de coco – $248 < I.S. < 265$.

Para o óleo de coco empregado nos experimentos tem seu índice de saponificação calculado, tendo seu valor igual a 261.

Com isso temos que o peso molecular médio para o óleo de coco empregado é igual a:

$$PM_{médio} = \frac{3 \times 56 \times 1000}{261} = 643 \text{ g/mol}$$

Reagentes

Solução de ácido clorídrico 0,5 M;

Hidróxido de potássio;

Solução de fenolftaleína 1%;

Solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4% m/v.

Procedimento

A amostra foi filtrada, em seguida pesou-se de 4 a 6 gramas de amostra em 2 erlenmeyers de 250 mL, de tal modo que a titulação corresponda de 45 a 55% da titulação do branco.

Adicionou-se 50 mL da solução alcoólica de KOH.

Preparou-se um branco simultaneamente com a amostra.

Os erlenmeyers foram conectados a um sistema de refluxo, permanecendo até a completa saponificação da amostra, um período de aproximado de 2 horas.

Após a completa saponificação da amostra e resfriamento do frasco, o erlenmeyer foi desconectado do condensador. Em seguida, foi adicionado 1 mL do indicador e titulado com a solução de ácido clorídrico 0,5 M até o desaparecimento da cor rósea.

Cálculo

Para o cálculo do índice de saponificação, foi usada a seguinte equação:

$$I.S. = \frac{(V_B - V) \cdot f \cdot 28,05}{m} \quad (\text{equação 15})$$

Onde:

V_B = Volume gasto na titulação do branco;

V = volume gasto na titulação da amostra;

f = Fator da solução de HCl (0,5 M);

m = número de g da amostra.

4.1.1.2 Índice de acidez

Para este parâmetro foi utilizando um Titulador Automático- KEM AT- 500N.

O procedimento adotado para determinação do índice de acidez está de acordo com a norma ASTM 664, descrita a seguir de forma simplificada.

Dissolve-se a amostra em 125 mL de uma mistura de tolueno (50%) e 2 - propanol (49,5%) contendo uma pequena quantidade de água (0,5%). Esta solução é titulada com hidróxido de potássio e as leituras são verificadas no painel do equipamento.

A acidez máxima comumente aceita para a realização da transesterificação alcalina é de 1%. Acima deste valor, os óleos e gorduras devem passar por um tratamento preliminar de redução da acidez. Como opção, pode-se converter os

ácidos graxos livres dos óleos e gorduras em alquil ésteres através da reação de esterificação (Ghadge e Raheman, 2006).

4.1.1.3 Densidade Absoluta

Densidade absoluta ou massa específica é uma característica própria de cada material. O termo densidade absoluta é geralmente atribuído para representar a razão entre a massa e o volume de objetos sólidos (ocos ou maciços) e massa específica é definido para representar a razão entre a massa e o volume de líquidos.

Os líquidos são substâncias com densidades, em geral, menores em relação aos sólidos, pois, as partículas de suas moléculas se encontram mais distanciadas umas das outras. Suas massas específicas variam um pouco e para se medir a massa específica de líquidos e fluidos, existem dois tipos de equipamentos: o *picnômetro* e o *densímetro*.

Materiais

- Densímetro com banho;
- Aquecedor.

Procedimento

Uma pequena quantidade de amostra do óleo foi colocada em um tubo de ensaio. A amostra foi aquecida até uma temperatura de 40 °C, afim de obter a leitura diretamente no visor do densímetro.

No trabalho executado, a leitura da massa específica está sendo feita utilizando o densímetro digital, da Anton Paar, modelo DMA 35n (Figura 4.1).



Figura 4.1 Densímetro digital.

Deve-se fazer análises a 40 °C e 20 °C, dependendo do tipo do óleo.

Cálculo

Para o cálculo da massa específica a essas temperaturas, basta-se resolver a média aritmética dos valores adquiridos no visor do densímetro.

4.1.1.4 Umidade

A umidade corresponde à perda em peso sofrida pelo produto quando aquecido em condições nas quais a água é removida. Na realidade, não é somente a água a ser removida, mas outras substâncias que se volatilizam nessas condições. O resíduo obtido no aquecimento direto é chamado de resíduo seco. O aquecimento direto da amostra a 105 °C é o processo mais usual.

Materiais

- Estufa;
- Balança Analítica;
- Dessecador com sílica gel;
- Cápsula de metal.

Procedimento

De 2 a 10 g da amostra foram pesadas em uma tampa metal, previamente tarada. Essas amostras foram aquecidas durante 2 horas. Em seguida, esperou esfriar e em dessecador até a temperatura ambiente. Pesou-se novamente. A operação de aquecimento e resfriamento foi repetida até peso constante.

4.1.1.5 Viscosidade

A viscosidade é medida por meio de viscosímetros. O aparelho usado na determinação da viscosidade determina o tempo que determinado volume de líquido leva a escoar através de um orifício de pequeno diâmetro.

Tanto os líquidos como os gases são viscosos, embora os líquidos sejam muito mais viscosos que os gases. O coeficiente de viscosidade para os líquidos decresce com o aumento da temperatura.

Materiais

- Viscosímetro com banho e controlador de temperatura (Scott);
- Cronômetro.

Procedimento

Foram colocados cerca de 7 mL de amostra no viscosímetro, afim de determinar o tempo (t) de escoamento desta amostra (em segundos) através de um capilar. A temperatura deve ser controlada em 40 °C.

Para uma melhor precisão, o experimento foi realizado em duplicata.

4.1.2 Reação

Usando a balança analítica, pesou-se 200 g de óleo de coco, que foi adicionado num balão de 500 mL, após este procedimento, com uso de um agitador magnético, mantém-se o óleo sob agitação constante, a uma temperatura pré-determinada. O passo seguinte é dissolver o catalisador (NaOH/KOH) no álcool anidro, para isso pesa-se cerca de 56,2 g ou 140,5 g (a depender do experimento) de álcool etílico, já dentro do Erlenmeyer de 200 mL, logo após é adicionado 1 g ou 3 g do catalisador (também a depender do experimento) juntamente com o álcool promovendo uma agitação manual do mesmo com a finalidade de formar o etóxido de sódio ou potássio. Em seguida a mistura é pré-aquecida. Estando o óleo e a mistura na temperatura ideal coloca-se a mistura no balão através de um dos poços a fim de promover a reação, num outro poço é colocado o condensador de contato indireto que usa água de resfriamento com temperatura em torno de 27 °C. A partir daí é estabelecido um tempo da reação, ou 30 minutos ou duas horas. Imediatamente ao fim da reação, pega-se uma amostra do produto da reação e coloca-se 4g de ácido sulfúrico (1:1000 v/v) que vai agir como um inibidor da reação neutralizando o catalisador (NaOH). A partir daí segue para a etapa de purificação.

4.1.3 Purificação

Após a finalização da reação, coletou-se já no funil de separação entre 20g e 30g do produto da reação, para a etapa de purificação do biodiesel.

A etapa de purificação consiste na adição de solução de ácido sulfúrico de 1:1000 a amostra contida no funil de separação, em seguida agitando a mistura e expulsando os vapores gerados da neutralização do catalisador pelo ácido sulfúrico, em seguida deixando a mistura repousar para então haver a separação de fases de forma espontânea. Quando a separação de fases não for espontânea a amostra é levada a uma centrifuga por 10 minutos com uma rotação de 3.000 rpm. Este procedimento é repetido até que haja a neutralização do biodiesel, ou

seja, obtinha-se um pH igual a 7 no biodiesel, sendo o pH acompanhado pelo uso de papel pH. Em seguida a amostra é seca, usando sulfato de magnésio, com o fim de atrair água contida no biodiesel.

4.1.4 Análise cromatográfica

O rendimento do óleo em biodiesel foi determinado por cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo VARIAN, modelo CP-3800 com detector FID (Figura 4.1), equipado com um sistema de injeção capilar operando a 240°C, razão de split de 80:1 e volume de amostra de 1 µL. Foi empregada uma coluna capilar apolar VF-1ms (Factor Four), com 2,2 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme com 0,25 µm de espessura. A programação da temperatura foi: temperatura inicial: 50 °C (1 min); 50 °C até 180 °C, a 15 °C/min; 180 °C até 230 °C, a 7 °C/min; 230 °C até 340 °C, a 30 °C/min. O equipamento estava equipado com um detector de ionização de chama (FID) operando a 250°C. A Tricaprilina foi usada como padrão interno e o gás Hidrogênio, de alta pureza (99,95%), usado como gás de arraste. O tempo da corrida foi de 20 minutos e 29 segundos.



Figura 4.2 Cromatógrafo Gasoso marca Varian CP3800

A amostra a ser analisada foi preparada a partir da mistura de 0,15g do biodiesel previamente purificado com 1 mL de solução padrão (tricaprilina mais

hexano em dessecador). Uma alíquota de 1 µL da amostra foi então injetada no cromatógrafo, com o auxílio de uma seringa de vidro de 10 µL.

O cálculo do rendimento em ésteres foi efetuado com base nas massas e nas áreas sob os picos correspondentes aos ésteres etílicos e ao padrão interno, através da equação 16:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_p \cdot A_b \cdot f}{m_b \cdot A_p} \times 10 \quad (\text{equação 16})$$

Onde:

m_p = massa do padrão interno;

m_b = massa da amostra de biodiesel;

A_p = área sob o pico correspondente ao padrão interno;

A_b = somatório das áreas sob os picos correspondentes ao biodiesel;

f = fator de resposta do padrão interno.

Para cada ensaio, foram feitas as análises do rendimento em duplicata, sendo em seguida calculado o rendimento médio de cada experimento, fazendo uma terceira injeção caso os valores iniciais tivesse uma diferença muito grande, a fim de minimizar possíveis erros de análise. E para a obtenção do rendimento de cada experimento foi feita a média aritmética dos rendimentos para os ensaios que foram executados em duplicata.

4.2 Plano Experimental

O plano experimental é uma ferramenta muito usada para pesquisas em laboratório, ele possibilita que as pesquisas com várias variáveis possam ser realizadas e que os efeitos das variações sejam encontrados facilmente.

O plano experimental traçado procurou buscar, dentre as variáveis analisadas (catalisador, tempo, razão molar óleo:álcool, quantidade de catalisador e temperatura) aquelas que influenciaram positivamente ou negativamente no rendimento da reação de transesterificação para produção de biodiesel.

Para isso, foi traçado o seguinte plano experimental:

- Determinação dos níveis que cada variável iria assumir durante o estudo, mostrados na Tabela 4.1;
- Realização de 32 reações variando entre níveis das variáveis estudadas, mostradas na Tabela 4.2;
- Correção do pH, bem como retirada do álcool em excesso e do glicerol presentes no produto da reação, objetivando a purificação do biodiesel;
- Análise da conversão do óleo em biodiesel dos experimentos realizados;
- Estudo estatístico da influência das variáveis no rendimento em biodiesel de cada reação;
- Superfície de resposta da influência das variáveis.

Os níveis de cada variável estão apresentados na Tabela 4.1

Tabela 4.1 Níveis das variáveis.

Variáveis	Níveis negativos (-1)	Níveis positivos (+1)
Catalisador	NaOH	KOH
Razão molar (óleo: álcool)	1:4 (80% álcool)	1:10 (91% álcool)
Quant. Catalisador	0,5% do peso do óleo	1,5% do peso do óleo
Temperatura	30 °C	70 °C
Tempo	30 min	120 min

Tabela 4.2 Quadro de experimentos.

EXP	Tempo (t)	Temperatura (T)	Quant. Catalisador (Q)	Razão Molar (R _m)	Catalisador (C)
1	-1/30 min	-1 / 30°C	-1 / 0,5%	-1 / 1:4	-1 / NaOH
2	+1 / 2h	-1 / 30°C	-1 / 0,5%	-1 / 1:4	-1 / NaOH
3	-1/30 min	+1 / 70°C	-1 / 0,5%	-1 / 1:4	-1 / NaOH
4	+1 / 2h	+1 / 70°C	-1 / 0,5%	-1 / 1:4	-1 / NaOH
5	-1/30 min	-1 / 30°C	+1 / 1,5%	-1 / 1:4	-1 / NaOH
6	+1 / 2h	-1 / 30°C	+1 / 1,5%	-1 / 1:4	-1 / NaOH
7	-1/30 min	+1 / 70°C	+1 / 1,5%	-1 / 1:4	-1 / NaOH
8	+1 / 2h	+1 / 70°C	+1 / 1,5%	-1 / 1:4	-1 / NaOH
9	-1/30 min	-1 / 30°C	-1 / 0,5%	+1 / 1:10	-1 / NaOH
10	+1 / 2h	-1 / 30°C	-1 / 0,5%	+1 / 1:10	-1 / NaOH
11	-1/30 min	+1 / 70°C	-1 / 0,5%	+1 / 1:10	-1 / NaOH
12	+1 / 2h	+1 / 70°C	-1 / 0,5%	+1 / 1:10	-1 / NaOH
13	-1/30 min	-1 / 30°C	+1 / 1,5%	+1 / 1:10	-1 / NaOH
14	+1 / 2h	-1 / 30°C	+1 / 1,5%	+1 / 1:10	-1 / NaOH
15	-1/30 min	+1 / 70°C	+1 / 1,5%	+1 / 1:10	-1 / NaOH
16	+1 / 2h	-1 / 70°C	-1 / 0,5%	+1 / 1:10	-1 / NaOH
17	-1/30 min	-1 / 30°C	-1 / 0,5%	-1 / 1:4	+ 1 / KOH
18	+1 / 2h	-1 / 30°C	-1 / 0,5%	-1 / 1:4	+ 1 / KOH
19	-1/30 min	+1 / 70°C	-1 / 0,5%	-1 / 1:4	+ 1 / KOH
20	+1 / 2h	+1 / 70°C	-1 / 0,5%	-1 / 1:4	+ 1 / KOH
21	-1/30 min	-1 / 30°C	+1 / 1,5%	-1 / 1:4	+ 1 / KOH
22	+1 / 2h	-1 / 30°C	+1 / 1,5%	-1 / 1:4	+ 1 / KOH
23	-1/30 min	+1 / 70°C	+1 / 1,5%	-1 / 1:4	+ 1 / KOH
24	+1 / 2h	+1 / 70°C	+1 / 1,5%	-1 / 1:4	+ 1 / KOH
25	-1/30 min	-1 / 30°C	-1 / 0,5%	+1 / 1:10	+ 1 / KOH
26	+1 / 2h	-1 / 30°C	-1 / 0,5%	+1 / 1:10	+ 1 / KOH
27	-1/30 min	+1 / 70°C	-1 / 0,5%	+1 / 1:10	+ 1 / KOH
28	+1 / 2h	+1 / 70°C	-1 / 0,5%	+1 / 1:10	+ 1 / KOH
29	-1/30 min	-1 / 30°C	+1 / 1,5%	+1 / 1:10	+ 1 / KOH
30	+1 / 2h	-1 / 30°C	+1 / 1,5%	+1 / 1:10	+ 1 / KOH
31	-1/30 min	+1 / 70°C	+1 / 1,5%	+1 / 1:10	+ 1 / KOH
32	+1 / 2h	-1 / 70°C	-1 / 0,5%	+1 / 1:10	+ 1 / KOH

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sucesso de um planejamento de experimentos dependerá em grande parte da forma com que este é estruturado e como será realizado. Para executá-lo torna-se necessário entender claramente quais são os objetivos da realização dos experimentos.

O objetivo do estudo é determinar e analisar a influência dos fatores (temperatura, tempo de reação, tipo do catalisador, quantidade do catalisador e razão molar) sobre o rendimento da reação.

Nos ensaios foi aplicado o planejamento fatorial completo. Neste âmbito foram determinados os valores na tabela ANOVA através da soma quadrática, média quadrática, percentagem da variável explicável, percentagem máxima de variável explicável, para determinar quais os efeitos são significativos e quais os fatores de significância eram compatíveis e que realmente poderiam ser ignorados através do teste F, todos os resultados sendo obtidos com auxílio da ferramenta estatística, STATISTICA 7.0[®].

5.1 Caracterização do óleo de coco

O óleo usado nos experimentos apresenta as seguintes características:

Tabela 5.1 Resultado da caracterização do óleo de coco

Propriedade	Resultado	Literatura
Índice de saponificação	261	248 – 265 *
Índice de acidez (mg KOH/ g da amostra)	0,89	Máximo de 5,0 *
Densidade Absoluta (g/cm ³)	0,9214	0,908*
Umidade (%)	0,47	0,53**
Viscosidade (cst)	27,62	24,85***

*ANVISA (1999), ** Jitputti *et al*, (2006), *** Araujo *et al*, (2009).

5.2 Planejamento experimental

Na Tabela 5.2 são apresentados os resultados dos experimentos, com seus respectivos valores médios.

Tabela 5.2 Resultados dos rendimentos dos experimentos

Experimento	Rendimento 1	Rendimento 2	Média
1	75	78	76,5
2	55	59	57
3	59	70	64,5
4	44	45	44,5
5	69	76	72,5
6	83	91	87
7	62	-----	62
8	88	-----	88
9	92	89	90,5
10	96	-----	96
11	85	77	81
12	81	85	83
13	84	85	84,5
14	94	92	93
15	97	92	94,5
16	94	99	96,5
17	49	-----	49
18	46	55	50,5
19	41	44	42,5
20	47	46	46,5
21	84	86	85
22	88	-----	88
23	62	69	65,5
24	87	74	80,5
25	83	78	80,5
26	92	79	85,5
27	97	90	93,5
28	73	-----	73
29	100	98	99
30	96	93	94,5
31	95	94	94,5
32	96	91	93,5

A tabela 5.1 apresenta todos os experimentos que foram realizados durante o trabalho, onde dos 32 experimentos realizados os 16 primeiros foram realizados com o NaOH e os 16 restantes com o KOH como catalisador das reações.

Dos 32 experimentos 26 foram feitos em duplicata, isso devido ao fato que durante a realização dos últimos 6 experimentos tendo o NaOH como catalisador e a primeira corrida usando KOH ter sido realizadas reações com álcool contaminado (hidratado). Após detectado o problema, foram repetidos 3 experimentos com NaOH, onde foram obtidos valores muito próximos dos da primeira corrida e realizados todos os experimentos usando KOH, deixando de ser realizados apenas 3 de forma aleatória, para que ambos os catalisadores deixassem de ter 3 reações em duplicata.

Segundo RIBEIRO (2010) o experimento que apresentou o maior rendimento (80,5%) foi obtido na condição de maior temperatura (60°C), maior concentração de enzima (7%), maior razão óleo-álcool (1:10) e utilizando etanol como álcool.

ARAÚJO (2008) afirmou que é inviável a ocorrência de transesterificação direta a 60°C usando o álcool etílico e NaOH como catalisador. Também sendo observada a importância do uso de álcool livre de água.

Ainda segundo ARAÚJO (2008), o melhor resultado encontrado no planejamento experimental em relação à conversão foi nas seguintes condições: razão molar (1: 6,5), temperatura de 80 ° C, tempo de reação de 60 minutos com uma conversão de 87,35 %.

Fazendo um comparativo com os dois últimos trabalhos citados, podemos observar que os resultados apresentados na Tabela 5.2 são excelentes, chegando a um rendimento médio de 99% no experimento 29 ($t=30$ min, $T = 30$ °C, $C = 1,5\%$, $R_m= 1:10$ usando o KOH).

5.2.1 Resultados dos efeitos

Com o auxílio do programa STATISTICA 7.0[®] foram obtidos os seguintes resultados para os efeitos, para um intervalo de confiança de 95%:

- Média = 78,13 %
- (1) Tempo = 1,48%
- (2) Temperatura = - 5,23%
- (3) Quant.Cat = 16,45%
- (4) Razão molar = 23,32%
- (5) Catalisador = - 2,66
- Interação (1) x (2) = - 0,42%
- Interação (1) x (3) = 6,38 %
- Interação (1) x (4) = - 1,4 %
- Interação (1) x (5) = -0,47 %
- Interação (2) x (3) = 1,45 %
- Interação (2) x (4) = 4,02 %
- Interação (2) x (5) = 0,01 %
- Interação (3) x (4) = - 8,53 %
- Interação (3) x (5) = 5,68 %
- Interação (4) x (5) = 2,59 %
- Interação (1) x (2) x (3) = 2,3%
- Interação (1) x (2) x (4) = -3,03%
- Interação (1) x (2) x (5) = -0,21 %
- Interação (1) x (3) x (4) = -5,21 %
- Interação (1) x (3) x (5) = - 3,66%
- Interação (1) x (4) x (5) = -3,86 %
- Interação (2) x (3) x (4) = 1,75 %
- Interação (2) x (3) x (5) = -4,97 %
- Interação (2) x (4) x (5) = 0,95 %
- Interação (3) x (4) x (5) = -2,36%

Os efeitos diferem entre sinais negativos e positivos, estes indicam sua relação variável/resposta. Os efeitos com sinais negativos indicam que ao se aumentar o valor da variável o rendimento diminui, e para os sinais positivos, diferentemente dos sinais negativos, indicam que ao aumentar o valor da variável o rendimento aumenta atingindo o ponto ótimo.

5.2.2 Cálculo do erro

$$S^2 = \left(\frac{\sum S_i}{26} \right) = 19,21$$

$$S_{(efeito)} = 1,18\%$$

$$S_{(média)} = 0,59\%$$

5.2.3 Teste de Significância

A Figura 5.1 mostra o gráfico de Pareto para os efeitos estudados, mostrando os significantes para um intervalo de confiança de 95 %.

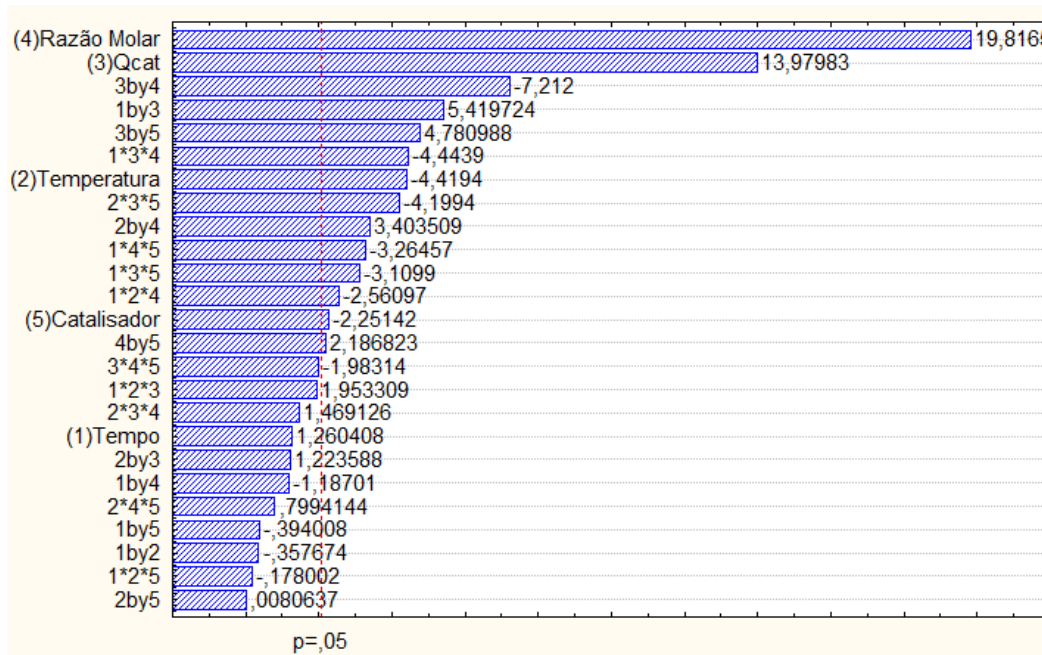


Figura 5.1 Gráfico de Pareto para os efeitos

De acordo com o resultado do teste de significância, os fatores que podem ser considerados como significantes são os seguintes:

- (2) Temperatura
- (3) Quant. Cat.
- (4) Razão molar
- (5) Catalisador
- Int (1) x (3)
- Int (2) x (4)
- Int (3) x (4)
- Int (3) x (5)
- Int (4) x (5)
- Int (1) x (3) x (4)
- Int (1) x (3) x (5)
- Int (1) x (4) x (5)
- Int (2) x (3) x (5)

Isso, devido ao fato que em nenhum momento eles assumem um valor 0 (zero) em seus intervalos de significância.

Com isso podemos gerar o seguinte modelo (codificado):

$$\begin{aligned}
 Y_{(t,T,Q,R_m,C)} = & 78,13 - 2,613.T + 8,224.Q + 11,661.R_m - 1,331.C + 3,188.t.Q + \\
 & 2,012.T.R_m - 4,264.Q.R_m + 2,842.Q.C + 1,293.R_m.C - 1,514.t.T.R_m - \\
 & 2,603.t.Q.R_m - 1,83.t.Q.C - 1,93.t.R_m.C - 2,483.T.Q.C
 \end{aligned}$$

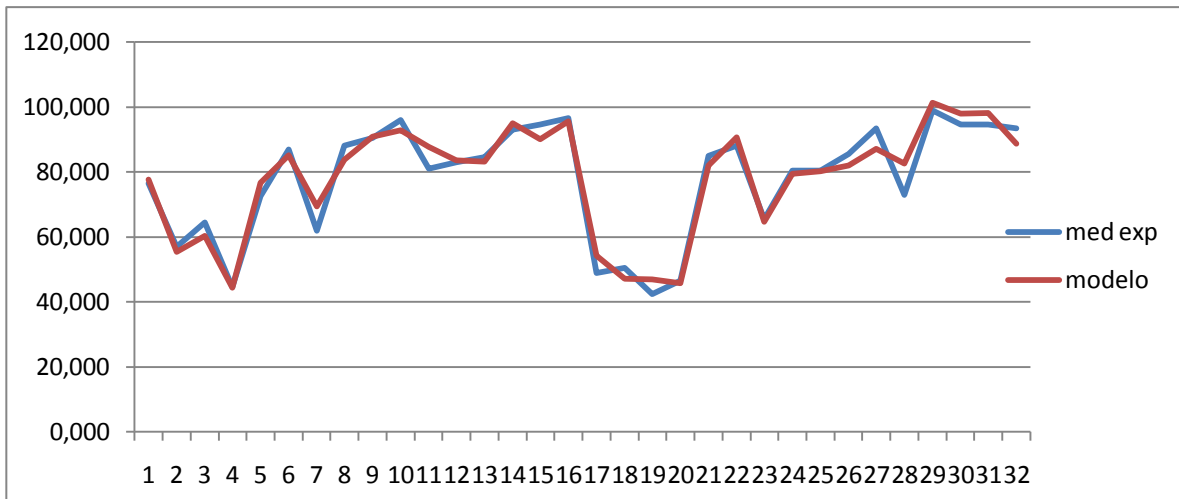


Figura 5.2 Gráfico comparativo entre o modelo e os rendimentos médios dos ensaios

Onde: “med exp”, representa a média dos experimentos e “modelo” é o resultado do modelo.

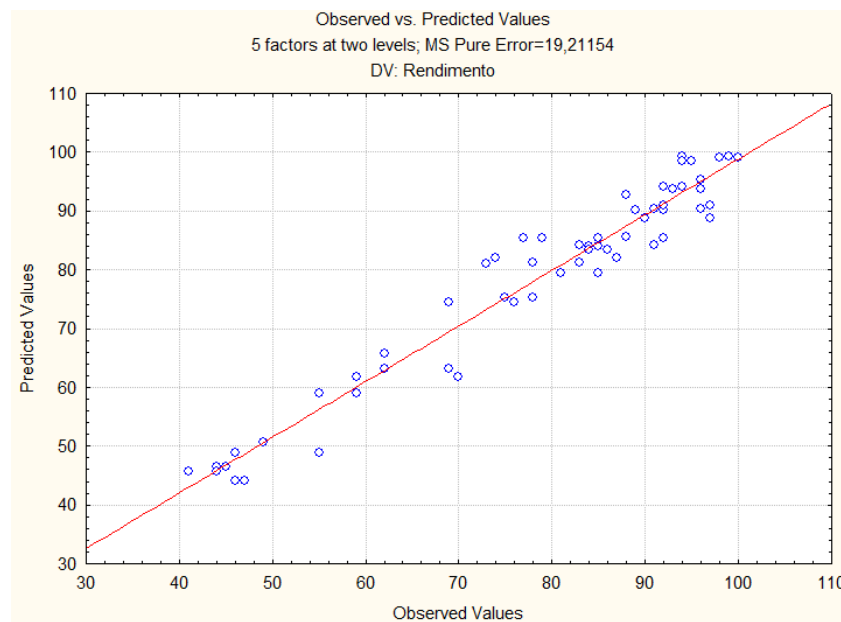


Figura 5.3 Gráfico da relação entre valores preditos e observados.

A figura 5.3 mostra a relação entre os valores preditos e os observados e através dela fica clara uma pequena variância, evidenciando o bom ajuste do modelo.

5.2.4 Análise de variância do modelo

Através da análise de variância obtêm-se os resultados mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Resultados da análise de variância

	SQ_R	SQ_r	SQ_T
Somatório das parcelas	16.571,33	933,35	17.504,68

Onde, $R^2 = 0,947$

$$MQ_R = \frac{16.571,33}{4} = 4.142,83$$

$$MQ_r = \frac{933,35}{53} = 17,61$$

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} = 233,25$$

Onde,

$\frac{MQ_R}{MQ_r}$ é muito maior que $10 \times F_{4,53}$

Para uma confiança de 95%, temos que:

$$F_{4,53} = 2,56$$

O que mostra que o modelo é significativo.

$$\% \text{ DE VARIÁVEL EXPLICADA} = \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{16.571,33 \times 100}{17.504,68} = 94,668\%$$

Indicando que o modelo é explicado 94,668% da percentagem máxima explicável.

Para o cálculo do erro puro e a falta de ajuste, temos:

Tabela 5.4 Resultados da análise do erro puro e da falta de ajuste

SQ_r	SQ_{ep}	SQ_{faj}
933,35	499,5	433,85

$$MQ_{faj(resíduo)} = \frac{433,85}{27} = 16,07$$

$$MQ_{ep(resíduo)} = \frac{499,5}{26} = 19,21$$

$$\% \text{ MÁXIMA DE VARIÁVEL EXPLICADA} = \frac{17.504,68 - 499,5}{17.504,68} \times 100 = 97,15$$

$$\frac{MQ_{faj(resíduo)}}{MQ_{ep(resíduo)}} = \frac{16,07}{19,21} = 0,8365 = F_{calculado}$$

$$F_{tabelado} = F_{27,26} = 1,91$$

$$F_{calculado} < F_{27,26}$$

Estes resultados indicam que não há falta de ajuste no modelo.

Tabela 5.5 Tabela ANOVA modelo completo

FONTE DE VARIAÇÃO	SQ	Nº g.l	MQ
Regressão	16.571,33	4	4.142,83
Resíduos	933,35	53	17,61
Falta de ajuste	433,85	27	16,07
Erro puro	499,5	26	19,21
Total	17.504,68	57	
% de variável explicada: 94,668%			
% máxima de variável explicada: 97,15%			

5.3 Metodologia de Superfície de Resposta

Gerado o modelo e definidos os efeitos significativos podemos avaliar através do estudo da metodologia superfície de resposta (MSR) a interferência deles na resposta, ou seja, no rendimento da reação.

A Figura 5.4, mostra a curva do efeito de interação entre o tempo e a quantidade de catalisador, mantendo a temperatura em 30°C e a razão molar em 1:4 (80%) e tendo como catalisador o NaOH. Na Figura 5.4 é apresentado um aumento acentuado no rendimento à medida que aumentamos simultaneamente o tempo e a quantidade de catalisador da reação. Isto ocorre porque ao aumentarmos o tempo de reação, o contato entre reagentes é aumentado garantindo que mais produtos sejam formados e ao aumentar a quantidade de catalisador a quebra da molécula dos triglicerídeos é mais efetiva aumentando também o rendimento da reação.

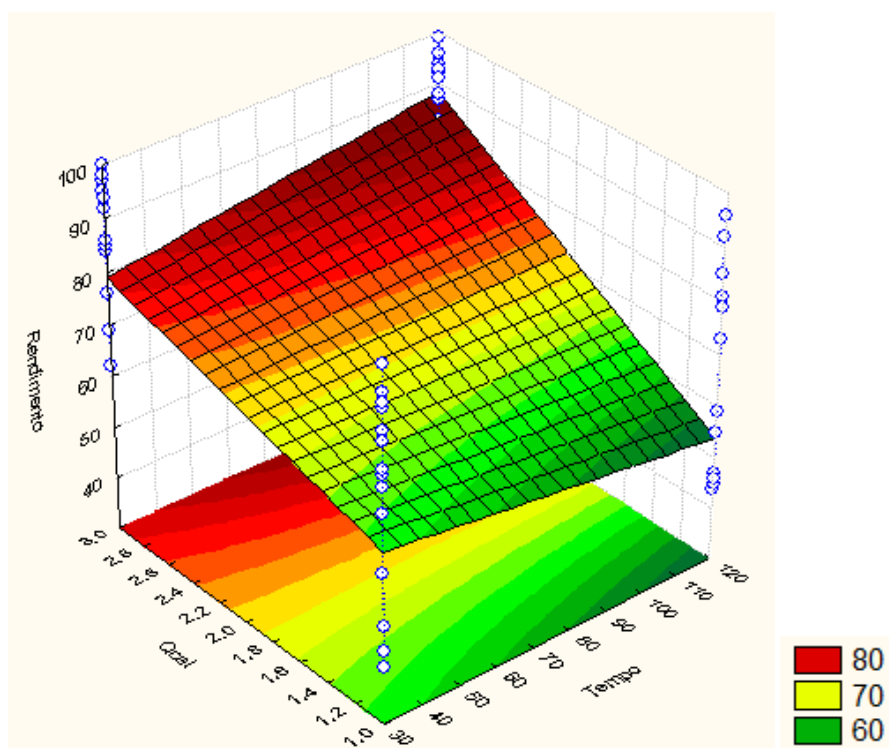


Figura 5.4 Superfície de resposta para tempo e quantidade de catalisador, razão molar 1:4 (80 %), analisando como resposta o rendimento.

Passamos a partir de agora a observar outro efeito, onde a Figura 5.5, mostra a curva do efeito de interação entre a quantidade de catalisador e o catalisador, mantendo o tempo em 30 minutos, a temperatura em 30°C e a razão molar em 1:10 (91%), através da Figura 5.5 pode-se observar um aumento bem menos acentuado no rendimento à medida que aumentamos a quantidade de catalisador e alteramos o catalisador da reação, mas a resposta em relação a figura anterior é bem melhor, ficando muito próximo de 100% de rendimento na reação. Lembrando que devemos nesta figura observar apenas os extremos no que se refere ao catalisador, uma vez que é uma variável qualitativa, onde 1 (um) representa o NaOH e 1 (hum) representa o KOH. Comparando a Figura 5.5 com a Figura 5.4 podemos observar que o KOH é mais eficiente que o NaOH, pois se aproximou mais da região de rendimento máximo.

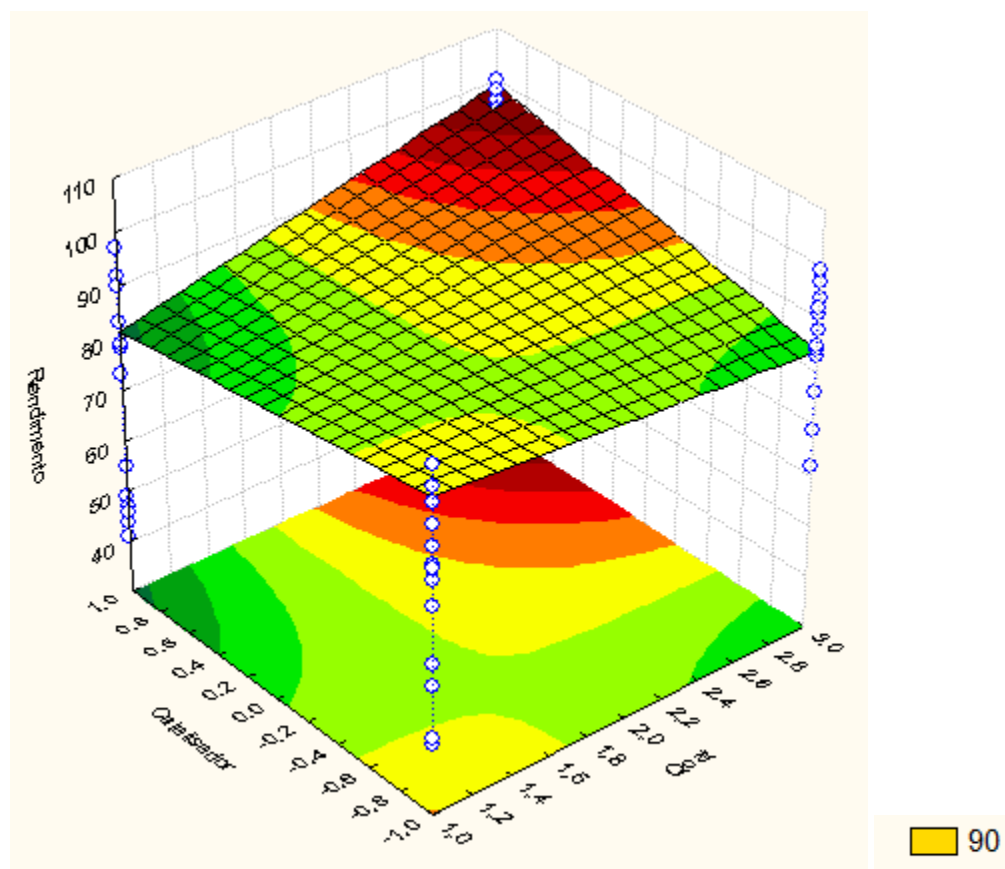


Figura 5.5 Superfície de resposta para quantidade de catalisador e o catalisador, tempo 30 minutos, analisando como resposta o rendimento.

A Figura 5.6, mostra a curva do efeito de interação entre a temperatura e a razão molar, mantendo o tempo em 30 minutos, a quantidade de catalisador em 3g e o catalisador sendo o NaOH. Através da Figura 5.6 pode-se observar que a medida que aumentamos a quantidade de álcool, o rendimento cresce rapidamente, isso se justifica pelo excesso de um dos reagentes, obrigando o outro a ser consumido completamente, que no caso seria o óleo, favorecendo a produção de biodiesel. E o aumento da temperatura é justificado por ser uma reação exotérmica e, portanto, quanto mais calor for dado ao sistema o equilíbrio se deslocará em direção a formação de produtos.

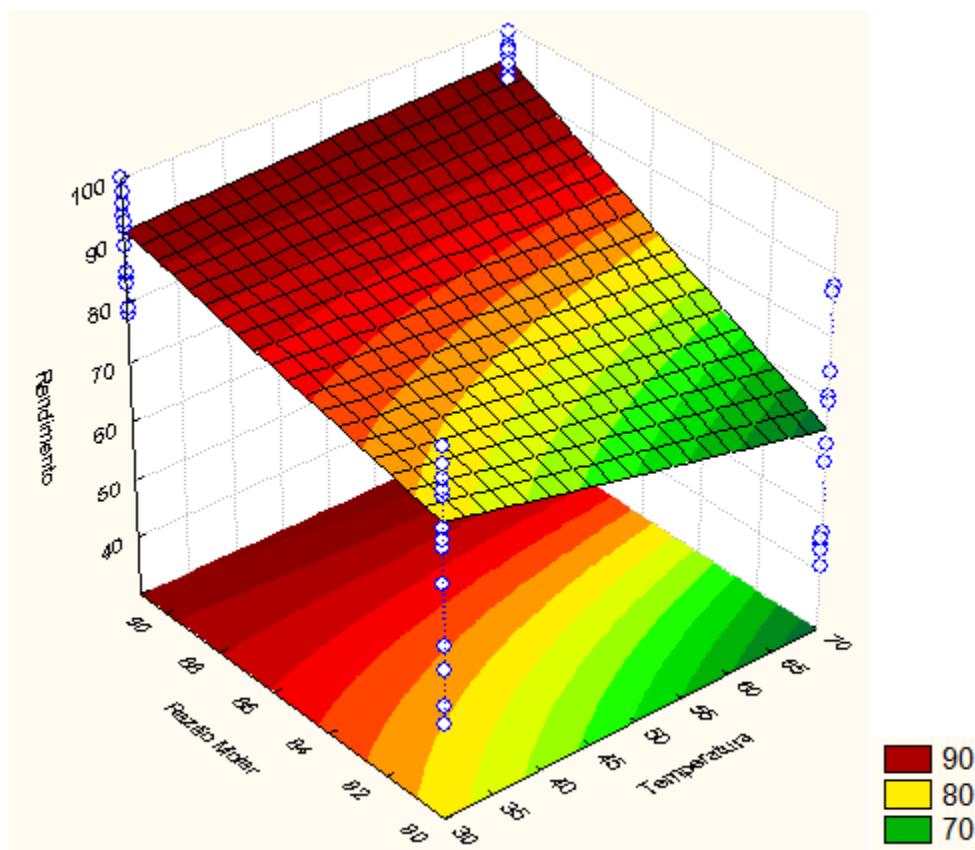


Figura 5.6 Superfície de resposta para temperatura e a razão molar, tempo 30 minutos, analisando como resposta o rendimento.

6 CONCLUSÕES

O trabalho de pesquisa procurou mostrar como está o nível das pesquisas do biodiesel no Brasil e no mundo, e ainda o cenário para a produção de biodiesel a partir do óleo de coco, haja vista que o coqueiro já está bem difundido na região norte e nordeste do Brasil e pode fazer parte de um sistema consorciado de cultivo, ou seja, o coqueiro e outras oleaginosas crescendo na mesma área de cultivo harmonicamente.

Através do planejamento de experimento traçado foi visto que os experimentos que mais se destacaram foram, respectivamente, os de números 29, 16, 10, 30 e 31, com rendimentos em torno dos 95%. Podemos observar que algo em comum em todos é justamente a razão molar de 1:10 (91% de álcool), o que de acordo com o estudo realizado é a variáveis de maior influência nos experimentos (23,32%), a quantidade de catalisador, que é a segunda variável de maior influência se destacou junto com o tipo de catalisador usado, haja visto que, quando o catalisador usado foi o NaOH a quantidade de catalisador usada foi de 0,5% da massa do óleo e quando o catalisador usado foi o KOH a quantidade foi de 1,5%. O tempo, como mostrou o estudo, é realmente uma variável insignificante, uma vez que foram alcançados altos rendimentos com tempos diferentes.

Durante os estudo pode-se fazer uma simples comparação com mais outros dois trabalhos, comparando simplesmente o rendimento e suas respectivas condições operacionais, o que pode-se observar é que o rendimento final alcançado foi consideravelmente maior, para uma temperatura de reação menor e o tempo e a razão molar maior ou igual as usadas nos outros trabalhos.

O estudo da influência das variáveis mostrou ter um alto nível de significância, além de um modelo muito bem ajustado, representando muito bem a reação de transesterificação do óleo de coco juntamente com etanol, a partir do modelo mostrado e com auxílio da metodologia de superfície de resposta, podemos traçar curvas que representam muito bem a influência das variáveis e dos efeitos, tudo isso representado nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6, mostrando mais

uma vez a importância da quantidade de catalisador e da razão molar, o que nos indica um caminho para onde seguir na realização de outros estudos com óleo de coco.

Por fim, espera-se que este trabalho de pesquisa traga conhecimentos muito úteis para o desenvolvimento da produção de biodiesel a partir do óleo de coco, reafirmando que, o coqueiro é uma espécie de fácil adaptação em todo o nordeste brasileiro e em outros continentes.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Efetuar deslocamentos na direção do rendimento máximo;
- Ao atingir a região de máximo executar um planejamento composto central para determinar o modelo quadrático do processo;
- Fazer o estudo cinético da reação.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, A. K.; DAS, L. M.; *J. Eng. Gas Turb. Power-T. ASME* 2001, 123, 440.

AKOH, C.C.; CHANG, S.; LEE, G.; SHAW, J. Enzymatic Approach to Biodiesel Production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 55, p. 8995-9005, 2007.

ARAUJO, G. S.; CARVALHO, R. H. R.; DE SOUSA, E. M. B. D; *Producao de Biodiesel a partir de Oleo de coco (Cocos nucifera L.) Bruto*, 2009.

BALACHANDRAN, F. M.; ARUMUGHAN, C.; MATHEW, A. G. Distribution of major chemical constituents and fatty acids in different regions of coconut endosperm. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.62, n.11, p 1583-1586, 1985.

BARROS, B. N.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; *Planejamento e Otimização de Experimentos*, 2a ed., Editora Unicamp, p. 60 – 131, 1996.

BIAVIATTI MW, DOSSIN D, DESCHAMPS FC, Lima MP, 2006. Análise de óleos-resinas de copaíba: contribuição para o seu controle de qualidade. *Rev Bras Farmacogn* v 16, p 230-235.

BRANDÃO, K. S. R.; PINTO, L. M.; MACIEL, A. P.; SOUSA, A. G.; SILVA, F. C. *Aplicação do Planejamento Fatorial e Metodologia de Superfície de Resposta na Otimização da Produção do Biodiesel Metílico de Mamona*. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/5.pdf>> Acessado em 14 de novembro de 2010.

BRASIL. Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005. *Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira*; altera as Leis nºs 9.478, de 06 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002;

e dá outras providências. Disponível em: < www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato20042006/2005/Lei/L11 > Acessado em: 08 de maio de 2008.

CHEN, M. I. B.; EGUCHI, M.; KUDO, T.; SHRESTHA S.; *J. Mol. Catal. B: Enzym.* v. 2, p. 16- 53, 2001.

CLARK, J.K., Green chemistry: challenges and opportunities, *Green Chemistry*, v. 1, p. 1, 1999.

CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO). Codex Standards for named vegetable Oils, *Codex Stan 210 (Amended 2003,2005)*. Codex Alimentarius, Roma, Itália, 2005.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L.E.B.; FERNANDES Jr., V. J.; SOUZA, A. G.; Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel. *Energy & Fuels*, v. 19, p. 2185-2188, 2005.

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

DANTAS, M. B. *Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2006. Dissertação de Mestrado.

DEMIRBAS, A., “Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods”, *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 31, p. 466-487, 2005.

DIAS, A. Discurso: Biocombustíveis. <http://www.senado.gov.br/web/senador/>

alvarodi/discursos/2007_03_06_biocombustiveis.html acessado em 4 de maio de 2007.

DORADO, M. P.; ARNAL, J. M.; GÓMEZ, J.; GIL, A.; LOPEZ, F. J.; *Trans. ASAE* , v 45, p 519, 2002.

DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ARANAL, J. M.; GÓMEZ, J.; JIMÉNEZ, F. J. L.; *Energy Fuels*, v. 17, p. 1560, 2003.

DOSSIN, T. F.; REYNIERS M. F.; BERGER, R. J.; MARIN, G. B. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 67, p. 136–148, 2006.

DUNN, D. O.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 79, 915, 2002.

ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J. *Preparation and Properties of Biodiesel from Cynara cardunculus* L. *Oil. Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 38. p. 2927-2931. 1999.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRIGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. *Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of Cynara cardunculus* L. Oils with Ethanol. *Energy and Fuels*, Vol. 16, p. 443-450, 2002.

ENGLER e SEIDNER, *Dinglers Polytech . J.*, 269, 136, 1888.

FABIANO, D. P.; ROSA, C. A.; MARCINIUK, L.L.; Cardoso, D. *Simulação da Reação de Esterificação para Obtenção do Biodiesel*. LadeBio.UFCar. 2007.

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

FARIA, W. L. S.; CARVALHO, L. M.; MONTEIRO JUNIOR, N.; VIEIRA, E. C.; CONSTANTINO, A. M.; SILVA, C. M.; ARANDA, D. A. G. *Esterificação de ácido graxo para produção de biodiesel*. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, Rio de Janeiro, 2003.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; *O & G Alimentos*. mar/abr, v.28, 2003.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A.; Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Quim.* v. 28, p. 19 - 23, 2005.

FERREIRA, J. M. S.; WAREICK, D. R. N.; SIQUEIRA, L. A. Cultura do coqueiro no Brasil. *Aracaju, EMBRAPA-spi*, p. 300, 1994.

FILLIÈRES, R. *et al.* Ethanolysis of rapessed oil: quantification of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, v. 72, n. 2, p. 427 – 437, abr. 1995.

FONTES, H. R. *Perspectivas para a produção de biodiesel a partir de óleo de coco, Nordeste Rural*, 2006. Disponível em: < www.nordeste-rural.com.br/nordeste-rural/matler.asp?newsId=4009 > Acessado dia 16 de janeiro de 2010.

FRÉMOND, Y.; ZILLER, R.; NUCÉ de LAMOTHE, M. *El cocotero*. Barcelona: Blume, 1969.

FREITAS, L.; MENDES, A. A.; CASTRO, H. F.; *Modificação de Óleos e Gorduras por Biotransformação com Lipase Imobilizada em Resíduo Agroindustrial*, Anais da ABQ, v. 52, p. 124, 2005.

FUKUDA, H.; KONDO, A. e NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. v. 92, n.5, p.405-416, 2001.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor, *Biomass and Bioenergy*, v. 30, n. 10, p. 870–873, oct. 2006.

GARDNER, R.; KAZI, S.; ELLIS, E. M.; *Toxicol. Lett.* 148, 65, 2004.

GAZZONI, D. L., *História e Biodiesel*. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>>. Acessado em: 15 out. 2007.

GELBARD, G.; BRÉS, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U.; *H Nuclear Magnetic Resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol*, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1995, 72, 1239.

GERIS, R.; SANTOS, N.; AMARAL, B.; MAIA, I.; CASTRO, V., Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. *Química Nova*, Salvador – BA, vol. 30, n.05. 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*, v. 97, n. 3, p. 379–384, fev. 2006.

GONZALEZ, W.A.; NUNES, P.P.; FERREIRA, M.S.; MARTINS, E.P.; REGUERA, F.M.; PASTURA, N.M.R., *Biodiesel a partir de óleos vegetais*. Departamento de Engenharia Química, Instituto Militar de Engenharia, IME. http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022000000200047&script=sci_arttext > site acessado em 20/06/2010.

IENNE, F. R., *Densidade Absoluta - Massa Volúmica*. <<http://www.coladaweb.com/quimica/fisico-quimica/densidade-massa-volumica>> Acessado em 11/10/ 2010.

INNOCENTINI, M.D.M. *Biodiesel: Energia renovável*, Curso de Engenharia Química, Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP, 2007.

JAEGER, K.E.; REETZ M.T. Microbial lipases form versatile for biotechnology. *Trends Biotechnol.*, v.16, n. 09, p. 396-403, 1998.

JEGANNATHAN, K. R.; ABANG, S.; PONCELET, D.; CHAN, E. S.; RAVINDRA, P.; *Crit. Rev. Biotechnol.*, 28, 253, 2008.

JITPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. *Transesterification of crude plum kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts*. *Chemical Engineering Journal* 116, 61-66, 2006.

LEADBEATER, N. E.; STENCEL, L. M. *Fast, easy, preparation of biodiesel using microwave heating*, *Energy & Fuels*, 20, p. 2281-2283, 2006.

LIU, K. S.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71, 1179, 1994.

KHAN, A. K.; *Research into biodiesel Kinetics & catalyst development*, University of Queensland, 2002.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; RAMOS, L. P. *Manual de Biodiesel*. Editora Blucher (título original: *The biodiesel Handbook*), São Paulo, Brasil, 2008.

KNOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KRAHL, Jürgen; RAMOS, Luiz Pereira. *Manual de Biodiesel*. São Paulo: Edgard Blücher, p. 340, 2006.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Processing Technol.*, v. 86, n. 10, p. 1059– 1070, jun. 2005.

LIMA, A. W. O.; ANGNES, L. Biocatálise em meios aquo-restritos: fundamentos e aplicações em química analítica, *Química Nova*, v. 22, n. 2, p.229-245, 1999.

MACEDO, G. A.; MACEDO, J. A. “Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais”. *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, n. 32, p. 38-46, 2004.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A.; *Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow, Ind. Eng. Chem. Res.* v. 37, p. 3768, 1998.

MA, F., HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. v. 70, p.1-15, 1999.

MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids, *Fuel*, v. 83, p. 2029-2033, 2004.

MAMURO, I.A.; CHENB, B.; EGUCHI, M.; KUDO, T.; SUREKHA, S. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. *J. Mol. Catal. B: Enzymatic*, v. 16, p. 53-58, 2001.

MEHER, L.C., Sagar, D. V., Naik, S.N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p. 248 - 268, 2006.

MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; SERRA, T.M.; BARBOSA, D.C.; WOLF, C.R. Biodiesel Production from Vegetable Oil Mixtures: Cottonseed, Soybean, and Castor Oils. *Energy & Fuels*, 21, p. 3746-3747, 2007.

MITTELBACH, M.; ROTH, G.; BERGMANN, A.; *Chromatographia*. v. 42, p.431, 1996.

MITTELBACH, M.; TRITTHART, P. Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils, III. Emission Tests Using Methyl Ester of Used Frying Oil. *J. American Oil Chem. Soc.* v. 65, n 7, p. 1185- 1188, 1988.

MODI, M. K.; REDDY, J. R. C.; RAO, B. V. S. K.; PRASAD, R. B. N.; *Biotechnol. Lett.*, 28, 637, 2006.

MOTHÉ, C. G.; DAMICO, A. & MMACHADO, M. G. S.; *Ciência tecnol. Aliment.* Campinas, v. 25, n. 1, p.1-7, Jan. - mar., 2005.

NASCIMENTO, M.G.; COSTA NETO, P.R.; MAZZUCO, L.M. *Biotransformação de óleos e gorduras: utilização de lipases para obtenção de biocombustível*. Revista Biotecnologia de Ciência & Desenvolvimento, v.19, p.28-31, 2001.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2ed. Campinas: Editora da UNICAMP. p. 401, 2002.

NOUREDDINI, H.; HARKEY, D.; MEDIKONDURU, V. A.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* v. 75, p.1775, 1998.

OLIVEIRA, D.; NASCIMENTO FILHO, I.; DI LUCCIO, M.; FACCIO, C.; ROSA, C. D.; BENDER, J. P.; LIPKE, N.; AMROGINSKI, C.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. Kinetics of enzyme-catalyzed alcoholysis of soybean oil in n-hexane. *Appl. Biochem. and Biotechnol*, 121-124, p. 231-242, 2005.

OTERA, J. *Esterification*. Weinheim: Wiley. p. 303, 2003.

PARENTE, E. J. S., *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza: EUFC, 2003. Disponível em: <<http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>>. Acesso em: 14 maio 2005.

PAULILLO, L. F.. *Álcool combustível e biodiesel no Brasil: quo vadis?*2007. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-20032007000300001&lng=pt&nrm=iso.> Acessado em: 14 de março. 2008.

PERES, J. R. R.; FREITAS J. R. E.; GAZZONI, D. L. Biocombustíveis: uma oportunidade para o agronegócio brasileiro. *Revista de Política Agrícola*, v.14, n. 5, p.31-42, 2005.

PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon Cycle for Rapeseed Oil Biodiesel Fuels. *Biomass and Bioenergy*. v. 14, n 2, p. 91-101, 1998.

PINTO, A.C.; GUARIERO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C., Biodiesel: an overview. *J. Braz. Chem. Soc.*, 16, 1313-1330, 2005.

PILLI, R. A.; ROBELLO, L. G.; CAMILO, N. S.; DUPONT, J.; LAPIS, A. A. M.; NETO, B. A. D.; Addition of activated olefins to cyclic N-acyliminium ions in ionic liquids *Tetrahedron Lett.* 47, 10, mar. 2006.

PLANK, C.; LORBEER, E. *Simultaneous determination of glycerol, and mono-, di- and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography*. *Journal of Chromatography*, Vol. 697, Issues 1-2, Pages 461-468, 21 April 1995.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A K.; WILHELM, H. M. Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, v. 26, p. 28-37, 2003.

RAMOS, L. P.; COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; *Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras, Química Nova*, 23(4), p.531-537, 2000.

REIS, S. C. M.; REID, M. G.; NASCIMENTO, R. S. V.; LACHTER, E. R. Transesterificação dos óleos de coco de babaçu e soja com metanol em presença de resinas sulfônicas. *Congresso de Catálise, Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise*. Angra dos Reis, Rio de Janeiro, v. 1. p. 222-225, 2003.

REZENDE, S. M, SOARES, B.G.; COUTINHO, F.M.B.; DOS REIS, S.C.M.; REID, M.G.; LACHTER, E.R.; NASCIMENTO, R.S.V. Aplicação de resinas sulfônicas como catalisadores em reações de transesterificação de óleos vegetais. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, n. 3, p. 186-192, 2005.

RIBEIRO, L. M. O., *Estudo do processo de produção de biodiesel de óleo de coco catalisado enzimaticamente*. Tese de mestrado, 2010.

RODRIGUES, J. P.; SUAREZ, P.; RUBIM, J. C.; AGUIAR, G. H. M.; RAMOS, M. B.; MARTINS, R. S.; REIS, I. *Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo*. Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, CD ROM Brasília.

RODRIGUES, R.; *Agroanalysis*, v. 21, p. 66, 2001.

SALVADOR, A. A.; RIBAS, C.; MASO, L.; PALHARES, S.; *Biodiesel: Aspectos gerais e produção enzimática*, 2009.

SHUCHRDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, M.; Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal Brazilian Chemical Society*. v.9, n.1 p.199-210, 1998.

SCHUCHARDT, U.; VARGAS, R. M.; GELBARD, G.; *J. Mol. Catal.*, 109, 37, 1996.

SCHUCHARDT, U.F.; SILVA e CLEBER, L. M. *Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol*. UNICAMP. Campinas-SP, 2005.

SILVA, C., WESCHENFELDER, T.A.; ROVANI, S.; CORAZZA, F.C.; CORAZZA, K.L.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J.V. Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean Oil in Compressed Ethanol, *Industrial Engineering Chemical Research*, v. 46, p. 5304- 5309, 2007.

SILVA, I.R.B.; XAVIER, C.H., BARRETO, M.T.O.; MEDEIROS, M.F.; SOUZA, E.M.B.D. E Pedrini, M.R.S. Produção de Biocatalisadores Utilizando Bucha Vegetal (*Luffa cylindrica*) como Suporte para Biomassa produtora de Lipase e Óleo de Mamona como fonte de carbono *In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/Biocatalisadores>>. Acessado em 17 de Outubro. 2006.

SOLDI, R.A.; OLIVEIRA, A.R.S.; RAMOS, L.P.; CÉSAR-OLIVEIRA, M.A.F. Alcoólise de óleos vegetais e gordura animal utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. *Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, 2006.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: some applications of catalysis in oleochemistry. *Quím. Nova*, vol.30, no.3, São Paulo Maio/Junho 2007.

TORRES, B.B.. Coordenador (Org.). *BRASIL/SÃO PAULO I escola de verão em química verde*. São Paulo: Eups., p.53, 2007.

VASCONCELLOS, G. F.; *Biomassa-A eterna energia do futuro*. Ed. SENAC, São Paulo, série Ponto Futuro: v.9, 2002.

VOLZ, M. D. A.; POZZEBON, A. G.; OLIVEIRA, G. L.; D'OCA, M. G. M.; VILLARREYES, J. A. M.. Comportamento da esterificação de ácidos graxos livres em óleo de soja. In: *XII Congresso Latinoamericano de Óleos e Gorduras*, Florianópolis, 2007.

XAVIER, C. H.; Processo de Beneficiamento do Coco. Monografia de Graduação, UFRN, 2008.

ZAGONEL, G. F.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; RAMOS, L. P., Estudo de otimização da reação de transesterificação etílica do óleo de soja degomado. *Ciência e Engenharia*, v. 12, n. 1, p. 35-42, 2003.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*. v. 89, p. 1-16, 2003.

www.anvisa.gov.br, acessado em 12/09/2010.