



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMIÁRIDO
CAMPUS CARAÚBAS

HALLYSON GALDINO MARQUES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA UTILIZANDO
TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS.**

CARAÚBAS

2016

HALLYSON GALDINO MARQUES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO TÉCNICAS
QUIMIOMÉTRICAS.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal Rural do Semiárido - UFRSA, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientador:

Prof. Dr. Daniel Freitas Freire Martins

CARAÚBAS

2016

Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

Ms Marques, Hallyson Galdino.
 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA
 UTILIZANDO TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS. / Hallyson
 Galdino Marques. - 2016.
 58 f. : il.

 Orientador: Daniel Freitas Freire Martins.
 Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Ciência e
Tecnologia, 2016.

 1. Biodiesel. 2. Otimização. 3. Planejamento
fatorial. I. Martins, Daniel Freitas Freire ,
orient. II. Título.

serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

HALLYSON GALDINO MARQUES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA UTILIZANDO
TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), como parte dos requisitos para obtenção do Título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

APROVADO EM: 25/05/2016



Prof. Dr. Daniel Freitas Freire Martins – UFERSA

Presidente



Profª. Drª. Anne Gabriella Dias Santos – UERN

Primeiro Membro



Prof. Me. Antônio Alex de Lima Silva – UERN

Segundo Membro

A meus pais!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me acompanhado durante todo esse percurso, sempre me dando saúde e força para superar todas as dificuldades que surgiram.

Aos meus pais, Salvador e Tanilde, por todo incentivo, apoio, conselhos e por sempre lutar para proporcionar um futuro melhor para seus filhos.

A minhas irmãs, Taiany e Tatiany, por sempre me incentivar e me dá apoio em todos os momentos da minha vida.

A meu sobrinho, Thalyson Salvador, por sempre nos mostrar motivos para um sorriso ate mesmo nas coisas mais simples da vida.

A toda a minha família por sempre estarem me dando forças e apoio durante as dificuldades.

Ao meu orientador, amigo, Prof. Dr. Daniel Freitas Freire Martins, pela confiança, disponibilidade, dedicação e pelo conhecimento que me foi transmitido.

Ao meu amigo Marcos Paulo, por me mostrar que mesmo nos momentos de maior adversidade da vida, devemos encarar de cabeça erguida, confiando sempre em Deus que nossa vitoria chegará.

Aos meus amigos, Alexandre, Anderson, Dennys, João, Marcos, Túlio, Webert e Wellington por todo incentivo, apoio, conselhos pelas nossa linda e sincera amizade.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa Química Ambiental e Tecnológica, Chagas, Fernanda, Katherine, Layane, Millano, Myrelle, Nunes e Yanne por sempre estarem presentes em todos os momentos da pesquisa e pelas nossa linda e sincera amizade.

Aos meus amigos Camila, Ewerton e Eduardo por estarem juntos me apoiando nessa caminhada.

RESUMO

Durante os últimos séculos as indústrias petroquímicas vêm buscando a excelência na melhoria dos seus produtos. No entanto, tais buscas lançam um grande desafio aos pesquisadores, como a utilização de fontes renováveis de combustíveis e, conseqüentemente, menos agressivas ao meio ambiente. Desta forma, os pesquisadores vêm trabalhando no sentido de produzir e aperfeiçoar novas fontes energéticas, dando-se preferência a aquelas que também sejam ecologicamente corretas, como a energia solar, a energia eólica, e a biomassa. Dentre as várias possibilidades de combustíveis renováveis, se encontram os biodieseis, combustíveis produzidos a partir de graxos animais (banha ou sebo animal), e óleos vegetais como soja, canola, pinhão manso, girassol, mamona, oiticica, dentre outros. O biodiesel pode cumprir um papel importante no fortalecimento da base agroindustrial brasileira e incremento da sustentabilidade da matriz energética nacional com geração de emprego e benefícios ambientais relevantes, pois se trata de um combustível renovável, biodegradável e assim, ambientalmente correto. Para otimizar o processo de síntese do biodiesel de soja, pode-se utilizar o planejamento fatorial completo 2^3 com repetição. Tal ferramenta é eficaz e imprescindível para o desenvolvimento de processos, principalmente quando um grande número de variáveis está envolvido. É um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas, cuja aplicação permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma dada situação, ou seja, otimizar a resposta de um determinado processo. Desta forma, esse trabalho teve como objetivo otimizar o processo de produção de biodiesel de soja verificando se há interação estatisticamente significativa para os fatores estudados (tempo, quantidade de catalisador e razão molar óleo/ metanol). Para a realização deste trabalho, realizou-se a caracterização físico-química do óleo de soja de acordo com as metodologias padrão e, em seguida, procedeu-se a síntese do biodiesel de acordo com o planejamento fatorial 2^3 com repetição e sua posterior caracterização. A partir daí, aplicou-se todos os resultados na planilha desenvolvida e verificou-se quais fatores e níveis foram mais significativos. De acordo com os resultados obtidos, pode-se constatar que o rendimento percentual em massa é um parâmetro que tem seus valores diretamente afetados pela modificação nas condições de síntese do biodiesel. Pode-se constatar também que as propriedades físico-químicas do biodiesel de soja não sofreram alterações para as diferentes condições de síntese. Desta forma as condições ideais de síntese do biodiesel de óleo de soja são: Razão molar óleo:álcool de 1:6, concentração do catalisador igual a 2% e tempo de síntese de 3 horas.

PALAVRAS CHAVE: Biodiesel; Otimização; Planejamento fatorial.

ABSTRACT

During the last centuries petrochemical industries are striving for excellence in improving their products. However, such searches launched a challenge to researchers, the use of renewable fuels and therefore less harmful to the environment. Thus, researchers have been working to produce and refine new energy sources, giving preference to those that are also environmentally friendly, such as solar energy, wind energy, and biomass. Among the various possibilities of renewable fuels are the biodiesels, fuels produced from fatty animal (lard or animal fat), and vegetable oils such as soybean, canola, jatropha, sunflower, castor oil, oiticica, among others. Biodiesel can play an important role in the strengthening of the Brazilian agro-industrial base and increase the sustainability of the national energy generating employment and significant environmental benefits because it is a renewable fuel, biodegradable and therefore environmentally friendly. In order to optimize the process of soybean biodiesel synthesis using 2^3 full factorial design repeat, such a tool is effective and necessary to develop processes, especially when a large number of variables are involved. This tool is a set of mathematical and statistical techniques, the application allows you to select the combination of optimal levels to obtain the best response to a given situation, that is, to optimize the response of a given process. According to the results, it can be seen that the percentage yield mass is a parameter that has its values directly affected by the change in biodiesel synthesis conditions. It can also be seen that the physicochemical properties of soybean biodiesel not changed for different synthesis conditions. In this manner the ideal conditions for soybean oil biodiesel synthesis are: Oil Molar Ratio: alcohol of 1: 6 catalyst concentration equal to 2%, and synthesis time of 3 hours.

KEYWORDS: Biodiesel; Optimization; Factorial design

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –Distribuição do consumo nacional de energia no ano 2014.	15
Figura 2 - Consumo energético nacional pelo setor de transporte em 2014.....	16
Figura 3 - Matérias-primas utilizadas para a produção de Biodiesel (perfil nacional).	20
Figura 4 - Grãos de Soja.	21
Figura 5 -Ciclo de Carbono.....	23
Figura 6 -Reação de Transesterificação.	24
Figura 7–Modelo geometrico	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -composição dos ácidos graxos do óleo de soja	22
Tabela 2 -Equipamentos utilizados no processo de síntese e caracterização do biodiesel	27
Tabela 3 -Reagentes utilizados no processo de síntese e caracterização do biodiesel	27
Tabela 4 -Fatores e níveis utilizados no experimento.....	30
Tabela 5 -Coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2^3	31
Tabela 6 - Razão óleo/álcool, concentração do catalisador e tempo de síntese.....	31
Tabela7- Análise físico-química do óleo.	34
Tabela 8 -Resultados do rendimento em percentual massa dos ensaios.	36
Tabela 9 - Valores do erro e do produto do mesmo pelo t de student.	36
Tabela 10 - Efeitos de primeira, segunda e terceira ordem.....	36
Tabela 11-Relação entre ensaios e media dos resultados.	37
Tabela 12- Perdas de massa para o óleo e Biodiesel de Soja.....	37
Tabela 13 -Valores de cada efeito e produto do erro pelo t de student.....	39
Tabela 14 - Resultado em duplicata e médio da viscosidade do biodiesel de soja.....	40
Tabela 15 - Resultado em duplicata e médio da massa especifica do biodiesel de soja.....	41
Tabela 16 - Resultado em duplicata e médio do indece de acidez do biodiesel de soja.....	42
Tabela 17 - Resultado em duplicata e médio da indexed de saponificação do biodiesel	42
Tabela 18 - Resultado em duplicata e médio dp ponto de fulgor e combustão biodiesel	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIE	Agência Internacional de Energia
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
MME	Ministério de minas e energia
TG	Análise Termogravimétrica
DTG	Termogravimétrica Derivada

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	114
2.1 OBJETIVOS GERAL	13
2.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS	13
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1Erro! Indicador não definido.
3.1 SITUAÇÃO ENERGÉTICA MUNDIAL.....	1Erro! Indicador não definido.
3.2 SITUAÇÃO ENERGÉTICA NACIONAL.....	1Erro! Indicador não definido.
3.3 FONTES ENERGÉTICAS NÃO RENOVÁVEIS	17
3.3.1 CARVÃO MINERAL.....	17
3.3.2 GÁS NATURAL	17
3.3.3 PETROLEO E SEUS DERIVADOS	17
3.4.FONTES ENERGÉTICAS RENOVÁVEIS	18
3.4.1 ENERGIA EÓLICA.....	19
3.4.2 ENERGIA SOLAR.	19
3.4.3 ENERGIA DE BIOMASSA.....	19
3.4.3.1 MATÉRIA-PRIMA	20
3.4.3.2 ÓLEO DE SOJA.....	21
3.5 BIODIESEL	22
3.5.1 PROCESSO DE SÍNTESE DE BIODIESEL	24
3.6 QUÍMIOMETRIA.....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1. MATERIAIS	27
4.1.1 EQUIPAMNTOS	27
4.1.2 REAGENTES.....	27
4.2. MÉTODOS.....	27
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO	28

4.2.1.1 VISCOSIDADE CINEMÁTICA	28
4.2.1.2 MASSA ESPECÍFICA	28
4.2.1.3 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO	28
4.2.1.4 ÍNDICE DE ACIDEZ.....	29
4.2.1.5 ÁGUA E SEDIMENTOS	29
4.2.1.6. TEOR DE UMIDADE	29
4.2.1.7. PONTO DE FULGOR E COMBUSTÃO	30
4.2.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	32
4.2.2.1. SÓDIO E POTÁSSIO	32
4.2.2.2 TAXA DE CONVERSÃO	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO	34
5.2 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SÍNTESE DO BIODIESEL DE SOJA E SUA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	35
5.3 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) DO ÓLEO DE SOJA E DO BIODIESEL SINTETIZADO	40
5.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL DE SOJA.....	40
5.4.1 VISCOSIDADE CINEMÁTICA	41
5.4.2 MASSA ESPECÍFICA	42
5.4.3 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO	43
5.4.4 ÍNDICE DE ACIDEZ.....	43
5.4.5 ÁGUA E SEDIMENTOS E TEOR DE UMIDADE.....	44
5.4.6. PONTO DE FULGOR E COMBUSTÃO	44
6. CONCLUSÃO.....	47
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

1. INTRODUÇÃO

Durante os últimos séculos as indústrias petroquímicas vêm buscando a excelência na melhoria dos seus produtos. No entanto, tais buscas lançam um grande desafio aos pesquisadores: a utilização de fontes renováveis de combustíveis e, conseqüentemente, menos agressivas ao meio ambiente.

Segundo TAVARES (2009), o Brasil, acompanhando o movimento mundial de iniciativas favoráveis ao combate do efeito estufa, lançou em dezembro de 2004 o Programa de Produção e Uso do Biodiesel e introduziu, a partir de janeiro de 2005, o biodiesel na matriz energética nacional, estabelecendo percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel. O biodiesel surge então como fonte alternativa de energia e tem recebido grande atenção nos últimos anos em função, principalmente, da escassez de fontes energéticas mais usuais como o petróleo.

Desta forma, os pesquisadores vêm trabalhando no sentido de produzir e aperfeiçoar novas fontes energéticas, dando-se preferência a aquelas que também sejam ecologicamente corretas, como a energia solar, a energia eólica, e a biomassa. Dentre as várias possibilidades de combustíveis renováveis, se encontram os biodieseis, combustíveis produzidos a partir de graxos animais (banha ou sebo animal), e óleos vegetais como soja, canola, pinhão manso, girassol, mamona, oiticica, dentre outros (SANTOS, 2010).

O biodiesel pode cumprir um papel importante no fortalecimento da base agroindustrial brasileira e incremento da sustentabilidade da matriz energética nacional com geração de emprego e benefícios ambientais relevantes, pois se trata de um combustível renovável, biodegradável e assim, ambientalmente correto (FARIAS, 2012).

O Brasil é um país com grande potencial para exploração de biomassa. Há disponibilidade de terras, clima propício à produção de sementes oleaginosas para fins alimentício, químico e energético (GONDIM, 2009).

Levando em consideração as questões ambientais, a utilização desta nova matriz energética proporcionará uma redução significativa no padrão de emissões de materiais particulados, óxidos de enxofre e outros gases que contribuem para o efeito estufa (MITTELBAACH, 1985). Além disso, a adição do biodiesel ao petrodiesel, de forma geral, melhora as suas características, possibilitando a redução dos níveis de ruído e melhorando a eficiência da combustão (GALLO, 2003).

Quimicamente, o biodiesel pode ser definido como um éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de origem natural e pode ser produzido através de uma reação de transesterificação entre um triglicerídeo e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador ácido ou básico (PELISSON, 2008).

Para o mecanismo da reação catalisada por base, inicialmente o álcool reage com a base formando o alcóxido e deixando o catalisador na sua forma protonada. O ataque nucleofílico do alcóxido ocorre no grupo acila do triglicerídeo gerando um intermediário tetraédrico do qual o éster e o alcóxido correspondente do diglicerídeo é formado. Este por sua vez, desprotona o catalisador e regenera a função alcoólica no diglicerídeo, o qual está agora apto a reagir com a segunda molécula de álcool, começando outro ciclo catalítico (ALMEIDA, 2007).

Em contrapartida, nos processos industriais há vários fatores ou variáveis que afetam a qualidade do produto final. Com o intuito de solucionar este problema, o Planejamento Experimental Estatístico vem sendo considerado uma ferramenta eficaz e imprescindível para o desenvolvimento de processos, principalmente quando um grande número de variáveis está envolvido. Tal ferramenta é um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas, cuja aplicação permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma dada situação, ou seja, otimizar a resposta de um determinado processo (BARROS NETO, 2009).

Dentre as diversas vantagens da utilização do planejamento fatorial, destacam-se, a redução do número de ensaios sem prejuízo, o estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos, a determinação da confiabilidade dos resultados, a realização da pesquisa em etapas, num processo iterativo de acréscimo de novos ensaios, seleção das variáveis que influenciam um processo com número reduzido de ensaios, representação do processo estudado através de expressões matemáticas, e elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos (BUTTON, 2005).

2. OBJETIVO GERAL

Otimizar as condições reacionais do processo de produção de biodiesel de soja através da reação de transesterificação, via rota metílica, em meio básico, aplicando um planejamento fatorial 2^3 como ferramenta estatística.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Realizar caracterizações físico-químicas do óleo de soja;
- b) Utilizar o planejamento fatorial 2^3 com repetição para otimizar o processo de síntese do biodiesel metílico de soja por meio das variáveis selecionadas;
- c) Sintetizar, por meio da reação de transesterificação, via catálise básica, ésteres metílicos a partir do óleo de soja;
- d) Realizar a caracterização físico-química do biodiesel de soja;
- e) Avaliar as variáveis independentes, tempo de reação, razão molar óleo/álcool, porcentagem de catalisador e tempo de síntese, que exercem maior influência sobre o rendimento em massa do biodiesel de soja via rota metílica.
- f) Avaliar as variáveis independentes, tempo de reação, razão molar óleo/álcool, porcentagem de catalisador e tempo de síntese, que exercem maior influência sobre as propriedades físico-químicas, viscosidade, massa específica, índice de acidez, índice de saponificação, água e sedimentos, teor de umidade, ponto de fulgor e combustão.
- g) Determinar as condições ideais do processo de síntese do biodiesel de soja;
- h) Determinar a taxa de conversão do biodiesel sintetizado nas condições definidas como ideais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem como objetivo fazer uma breve explanação sobre assuntos gerais que serão abordados no presente trabalho, com o intuito de fornecer as informações necessárias ao leitor para o melhor entendimento do tema proposto.

3.1 SITUAÇÃO ENERGÉTICA MUNDIAL

Desde o começo das civilizações o homem vem buscando fontes energéticas para suprir suas necessidades. Tais buscas o levam a diversas fontes, tanto renováveis como não-renováveis.

Historicamente, o sistema energético global tem sido dominado pelos combustíveis que emitem altos níveis de gases que contribuem para o efeito estufa. De acordo a Agência Internacional de Energia (AIE), 87% de todo o combustível consumido no mundo é de origem não-renovável. Esses combustíveis são de origem fóssil, e resultam de um processo de decomposição da matéria orgânica (CAVALHO, 2014). Os combustíveis fósseis além de causarem poluição do meio ambiente por dispersarem uma grande quantidade de gases poluentes na atmosfera terrestre, agem contra a sustentabilidade causando o aquecimento global.

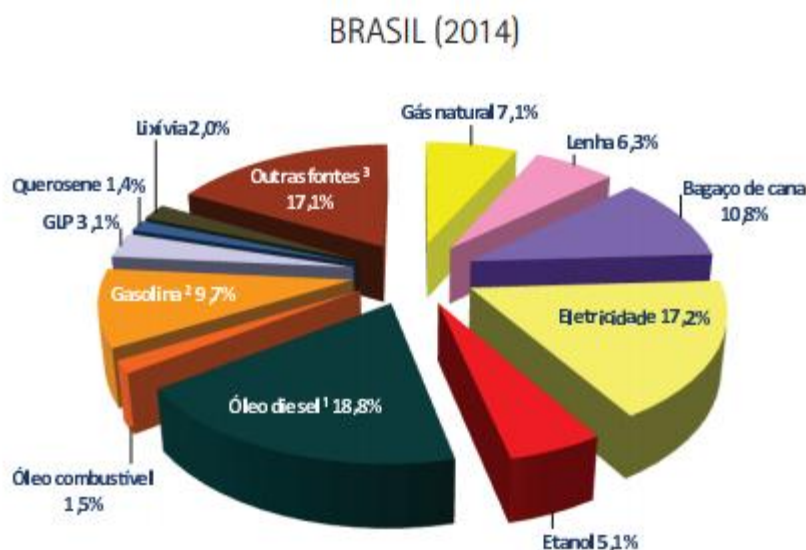
Pesquisas atuais têm demonstrado que a produção mundial de petróleo, uma das principais fontes energéticas mundiais, chegou ao seu ápice, devendo declinar ao longo dos próximos 50 anos, até o seu desaparecimento como fonte de energia, restando apenas para fins industriais (NASCIMENTO, 2010).

Por outro lado, encontram-se as energias alternativas, como energia solar, energia eólica e energia de biomassa, dentre a energia de biomassa ganha destaque os combustíveis alternativos, Etanol, bioetanol e o biodiesel, combustíveis oriundos de fontes energéticas renováveis, contribuem para um desenvolvimento sustentável, diminuindo índice de gases poluentes emitidos na atmosfera, sendo assim ambientalmente corretos, que precisam ser melhores aproveitados para construção de um desenvolvimento com sustentabilidade (FARIAS, 2011).

3.2 SITUAÇÃO ENERGÉTICA NO BRASIL

A Figura I apresenta o balanço final do consumo nacional de energia por fontes no ano de 2014, com as participações das diferentes fontes energéticas.

Figura 1: Distribuição do consumo nacional de energia no ano 2014.

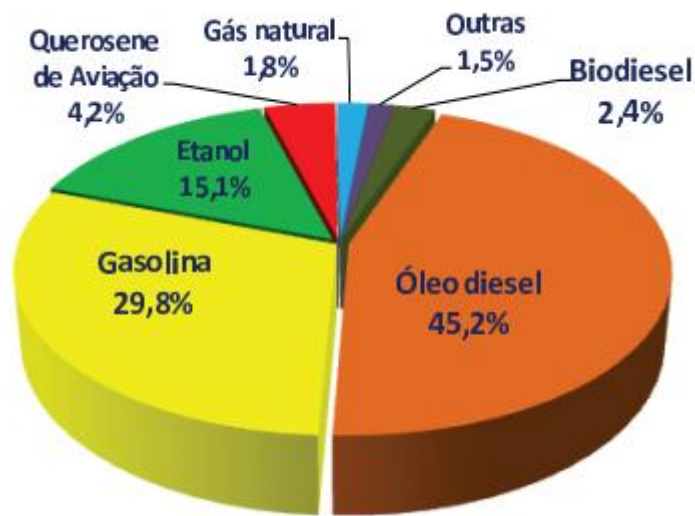


Fonte: Ministério de Minas e Energia.

Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME), o Brasil utiliza, majoritariamente, os combustíveis fósseis como fonte de energia. O óleo diesel é a fonte energética mais utilizada nacionalmente, correspondendo cerca 19% de toda energia consumida no país. Outra fonte energética que também ganha destaque é a hidrelétrica, correspondente a cerca de 17% de toda energia consumida.

De acordo com o balanço energético nacional (figura 2) apenas cerca de 19% dos combustíveis utilizados pelo setor de transportes no Brasil no ano de 2014 são oriundos de fontes renováveis. Já o consumo de óleo diesel ultrapassou 45% de todo combustível consumido pelo setor.

Figura 2:Consumo energético nacional pelo setor de transporte em 2014.



Fonte: Ministério de minas e energia.

Como observado, as energias renováveis ainda são pouco utilizadas na matriz energética nacional. No entanto, o Brasil tem capacidade para liderar o mercado de energia renováveis do mundo, porque existe matéria-prima renovável em abundância para produção de biocombustíveis (CAIXETA, 2009), além da elevada produção de oleaginosas devido a seu extenso solo fértil, que propicia o cultivo dessas plantas (Marcos L. G. *et al*, 2009).

Também foram criadas políticas pra a implantação dessas fontes energéticas na matriz nacional. Em 13 de janeiro de 2005 foi publicada a Lei nº 11.097 que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, ampliando a competência administrativa da ANP, que passou desde então a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e assumiu as atribuições de especificar e fiscalizar a qualidade dos biocombustíveis e garantir o abastecimento do mercado, em defesa do interesse dos consumidores. Esta lei prevê a adição do biodiesel ao diesel mineral. O combustível obtido dessa mistura também chamado Ecodiesel pode ter várias proporções de biodiesel, sendo que em novembro de 2014 entrou em vigência o uso da adição de 7% de biodiesel no diesel comercializado nacionalmente, denominando-se de B7.

A seguir será feito um breve relato sobre as principais fontes energéticas utilizadas no Brasil e no mundo.

3.3 FONTES ENERGÉTICAS NÃO RENOVÁVEIS

As fontes energéticas não renováveis são aquelas que se encontram na natureza em quantidades limitadas e se extinguem com a sua utilização. Uma vez esgotadas, as reservas não podem ser regeneradas.

3.3.1 CARVÃO MINERAL

O carvão mineral foi um dos primeiros combustíveis fósseis a ser utilizado em grande escala, e até hoje ainda ocupa lugar de destaque no cenário mundial. Atualmente, o uso dessa fonte está basicamente restrito ao setor industrial (HUBE et al., 2008). No Brasil, seu uso se dá principalmente nas indústrias siderúrgicas e na geração de energia elétrica. No entanto, esse combustível é considerado “sujo”, pois emite uma grande quantidade de gases prejudiciais, tanto ao meio ambiente como a saúde humana (SANTOS, 2010).

3.3.2 GÁS NATURAL

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves que permanecem em estado gasoso, sendo que não possui cheiro, nem cor e é conhecido por ser uma substância com pouca ou quase nula toxicidade. Esse combustível é muito utilizado no setor industrial e energético. Na natureza, ele é originalmente encontrado em acumulações de rochas porosas no subsolo (terrestre ou marinho). Frequentemente encontra-se associado ao petróleo (SANTOS et al., 2007).

O consumo desse combustível no Brasil se dá, principalmente, nos setores industrial e energético, mas a sua utilização no setor de transporte vem aumentando significativamente nos últimos anos (SANTOS, 2010).

3.3.3 PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS

De todas as energias fósseis, o petróleo é a que ocupa maior destaque na matriz energética nacional, como foi visualizado na (figura 1).

A busca por fontes de energia para reduzir o esforço manual, movimentar usinas e veículos tem acompanhado a história das civilizações. No final do século XIX, Rudolph

Diesel, inventou o motor a combustão interna que leva seu nome. Em seus ensaios utilizou petróleo cru e óleo de amendoim, mas devido ao baixo custo e alta disponibilidade do petróleo na época, este passou a ser o combustível largamente usado nestes motores (SUAREZ, 2007).

A descoberta da abundância do petróleo e de sua potencialidade energética desencadeou no início do século 20 uma nova revolução industrial, principalmente pelo surgimento dos primeiros veículos utilizando o motor desenvolvido por Rudolf Diesel (KUCEK, 2004). Os primeiros motores tipo diesel eram de injeção indireta. Tais motores eram alimentados por petróleo filtrado, óleos vegetais e até mesmo por óleos de peixe.

Após a morte de Rudolf Diesel, a indústria do petróleo criou um tipo de óleo que denominou de "Óleo Diesel" que, por ser mais barato que os demais combustíveis, passou a ser largamente utilizado. O óleo diesel é um combustível derivado do refino do petróleo proveniente das diversas etapas de processamento do petróleo bruto. É utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão, empregado nas mais diversas aplicações: automóvel, ônibus, caminhões, locomotivas, máquinas de grande porte, navios, dentre outros (GALVÃO, 2007).

O seu problema, é que se trata de uma fonte energética não renovável. Além disso, seu emprego em grande escala pode agravar ainda mais os problemas ambientais que o mundo vem sofrendo, isso porque o setor de transportes é principal responsável pelo aumento dos índices de poluentes da atmosfera, pois a queima desse combustível emite gases como dióxido e monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos sulfurados, que são os principais gases que estão associados diretamente com os problemas do efeito estufa, chuva ácida e problemas de saúde nos seres humanos (ALTIPARMAK et al., 2007).

3.4 FONTES ENERGETICAS RENOVÁVEIS

As fontes energéticas renováveis vêm ganhando destaque por seu uso sustentado não provocar danos ao meio ambiente. Dentre as fontes renováveis consideradas adequadas, encontram-se a energia eólica, energia solar e as energias oriundas da biomassa.

3.4.1 ENERGIA EÓLICA

A energia eólica apresenta-se como uma forte candidata a suprir as necessidades energéticas da matriz mundial, isso por que se trata de uma fonte de energia considerada limpa, pois não emite gases poluentes e não gera resíduo. É também uma das fontes mais baratas de energia, podendo competir em termos de rentabilidade com as de energia tradicionais. No entanto, o fato da energia eólica ser uma energia higiênica, limpa, renovável e ecológica não significa que seu impacto ambiental seja nulo. Esse tipo de energia, porém, ajuda a reduzir a contaminação causada pela queima dos combustíveis fósseis (ARCHER et al., 2005).

Segundo estimativas do conselho mundial de energia, se 1% da área terrestre fosse utilizada da geração de energia eólica, a capacidade mundial de geração seria equivalente ao total produzido por todas as outras fontes. No Brasil, o potencial eólico é de 143 GW, onde 30 GW poderiam ser efetivados em projetos de pequeno e médio prazo, isso por que em menos de seis meses o aerogerador recupera a energia que foi gasta para ser fabricado (ARCHER et al., 2005).

3.4.2 ENERGIA SOLAR

A energia solar é outra fonte com grande potencial energético, isso por que é a energia primária mais abundante em nosso planeta. A quantidade de radiação que atinge o planeta anualmente é equivalente a 7.500 vezes mais do que o consumo de energia primária de sua população (SANTOS, 2010).

A energia solar apresenta uma série de vantagens como, ser renovável, não emite gases poluentes nem resíduos, ocupa pouco espaço, acessível em lugares remotos e baixa necessidade de manutenção. Mas por outro lado apresenta também algumas desvantagens como, custos elevados, dependência climática e baixa capacidade de armazenamento.

3.4.3 ENERGIA DE BIOMASSA

Uma das energias renováveis foco de muitos estudos é a energia de biomassa, tendo-se um maior destaque para os bicomcombustíveis, que podem ser definidos como combustíveis

renováveis derivados de matéria-prima biológica, que incluem o bioetanol, ou simplesmente etanol, o biodiesel e biogás (SANTOS, 2010).

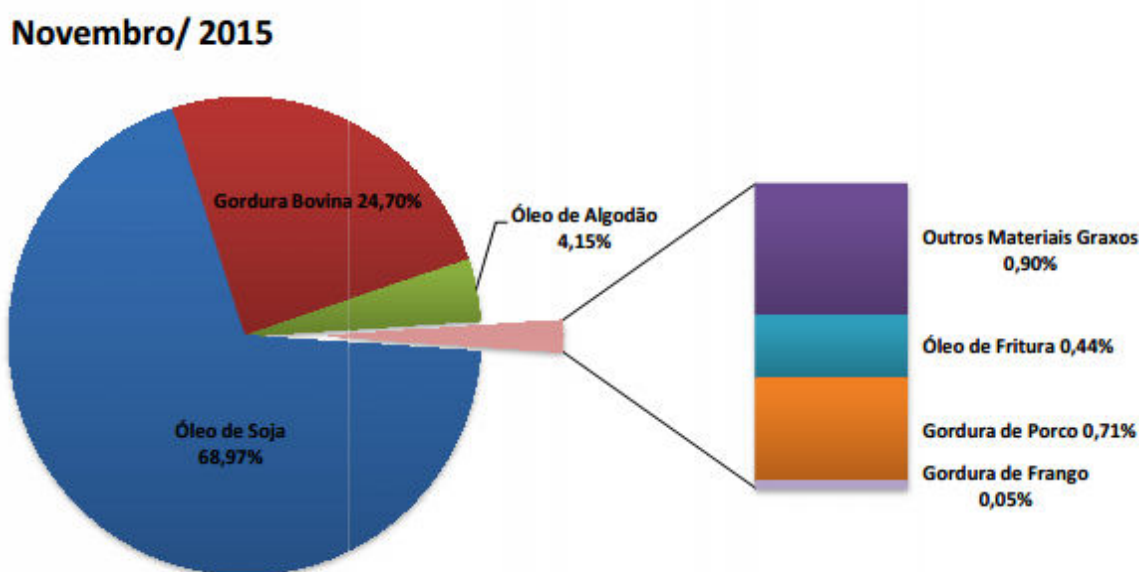
3.4.3.1 MATÉRIA-PRIMA

Segundo a Agência nacional de petróleo, gás natural e bicomcombustíveis (ANP), existe atualmente 53 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela entidade para operação no País.

Dentre as plantas já investigadas para a produção do biodiesel, destacam-se algumas oleaginosas como a soja, o girassol, a mamona, o amendoim, e outras (PARENTE, 2003). O Brasil por ter uma grande área agricultável e uma diversidade de plantas adequadas para uso na obtenção do biodiesel soma uma série de vantagens com a adição dessa fonte energética na matriz energética nacional.

Segundo a ANP, através do boletim mensal do biodiesel, publicado em dezembro de 2015, de todo biodiesel comercializado no território nacional no mês de novembro de 2015, aproximadamente 70% é oriundo de óleo extraído dos grãos de soja (figura 3). Outra matéria-prima que também vem se destacando é o sebo bovino, correspondendo a quase 25% da matéria-prima utilizada para a produção do biodiesel brasileiro.

Figura 3:matérias-primas utilizadas para a produção de Biodiesel (perfil nacional)



Fonte: Boletim mensal da Anp

2.4.3.2 ÓLEO DE SOJA

Dentre as diversas oleaginosas, uma que ganha destaque no Brasil é a soja, pois se trata da principal matéria-prima produzida em escala industrial para obtenção do biodiesel. É relevante e fácil reconhecer que essa oleaginosa apresenta a maior potencial para servir de modelo ao desenvolvimento de um programa nacional de biodiesel (KUCEK, 2004).

Figura 4: Grãos de soja.



Fonte: <http://www.portaldoagronegocio.com.br>

O cultivo da soja originou-se na região leste da China, o qual passou por evolução entre duas espécies de soja selvagem, que foram domesticadas e melhoradas por cientistas da antiga China. Sua importância na dieta alimentar da antiga civilização chinesa era tal, que a soja, juntamente com o trigo, o arroz, o centeio e o milho, era considerado um grão sagrado, com direito a cerimônias ritualísticas na época da semeadura e da colheita (CANDEIA, 2008).

No Brasil, a introdução da soja iniciou-se com os primeiros materiais genéticos vindos dos Estados Unidos e testados no Estado da Bahia em 1882, trazida por Gustavo Dutra (professor da Escola de Agronomia da Bahia), a fim de estudar o cultivo como uma cultura forrageira. A partir da década de 70, a cultura da soja teve sua ascensão, ou seja, evoluiu significativamente, devido à política de subsídios ao trigo, visando autosuficiência (SISTEMA DE PRODUÇÃO DE SOJA, 2010).

Cerca de 99% dos triacilglicerídeos presentes no óleo de soja são compostos pelos ácidos graxos: esteárico, linolênico, palmítico, oléico e linoléico (MA e HANNA, 1999; NETO et al., 2000), conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Composição dos ácidos graxos do Óleo de soja.

Ácidos Graxos Saturados	Nº de Carbonos	Concentração (%)
Láurico	C 12:0	0,1 (máx.)
Mirístico	C 14:0	0,2 (máx.)
Palmítico	C 16:0	9,9 – 12,2
Esteárico	C 18:0	3 – 5,4
Araquídico	C 20:0	0,2 – 0,5
Behênico	C 22:0	0,3 – 0,7
Lignocérico	C 24:0	0,4 (máx.)
Ácidos Graxos Insaturados	Nº de Carbonos	Concentração (%)
Palmitoléico	C 16:1 (9)	Traços – 0,2
Oléico	C 18:1 (9)	17,7 - 26
Linoléico	C 18:2 (9,12)	49,7 – 56,9
Linolênico	C 18:3 (9,12,15)	5,5- 9,5
Gadoléico	C 20:1 (5)	0,1 – 0,3
Erúcico	C 22:1	0,3 (máx.)

Fonte: Embrapa

Portanto, o óleo de soja, que surgiu como um subproduto do processamento do farelo tornou-se um dos líderes mundiais no mercado de óleos. O mesmo possui inúmeras aplicabilidades, e sendo também fonte de matéria-prima para as margarinas, maionese, etc. (MORETTO e FETT, 1998). A sua mais recente aplicação é para a produção do biodiesel.

3.5 BIOSIESEL

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia. Ainda segundo a ANP os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol extraído de cana-de-açúcar e, em escala crescente, o

biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis.

O biodiesel apresenta-se como um combustível alternativo estabelecendo um ciclo de carbono onde o CO_2 é absorvido pela planta, no processo de fotossíntese, onde uma parte da energia excedente é armazenada na forma de óleo. Esse óleo é extraído e utilizado na produção biodiesel, e após sua combustão, o CO_2 é liberado para atmosfera novamente (figura 5) (GALVÃO, 2007).

Figura 5: Ciclo de Carbono.



Fonte: vibes project

Os óleos vegetais como matéria prima para a síntese de combustível têm sido muitos estudados nas últimas décadas. O biodiesel oferece também vantagens socioeconômicas interessantes, pois gera empregos e contribui para fixação do homem do campo e não requer alteração nos motores, podendo ser usado puro ou em misturas, e ainda devido a sua lubricidade, podendo aumentar a vida útil do motor (RAMOS et al., 2004).

Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais obtidos a partir de algumas oleaginosas como soja, mamona, amendoim, girassol, dendê e graxos animais (sebo bovino), têm sido priorizados por representarem alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de infraestrutura em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e socioambientais (DEMIRBAS, 2003; RAMOS, 2003; KUCEK, 2004).

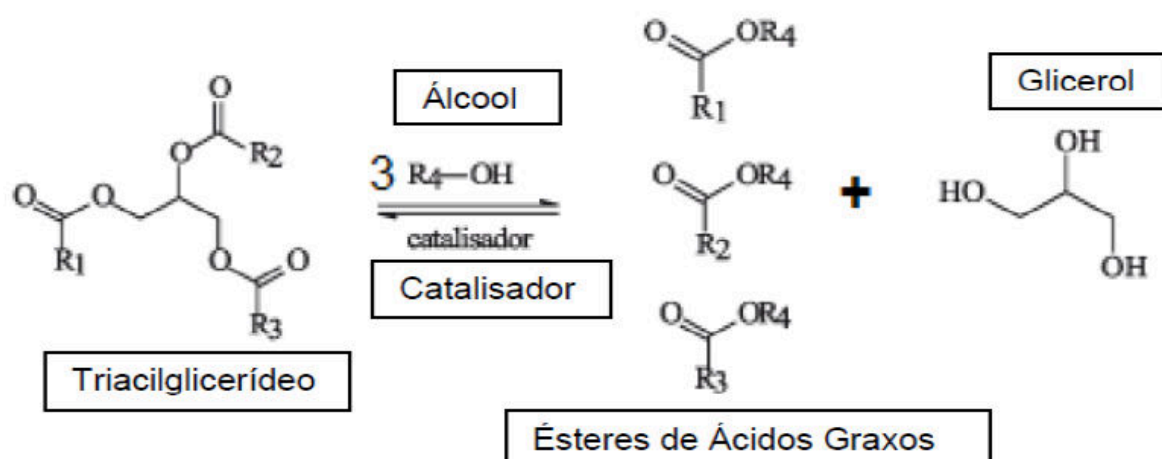
Por estas razões, o biodiesel se apresenta como um forte candidato para substituir total ou parcialmente o petrodiesel, pois apresenta desde vantagens ambientais como também vantagens econômicas, podendo ser produzido com uma tecnologia simples e barata (RAMOS et al., 2004).

De forma geral, o biodiesel pode ser produzido a partir de qualquer óleo vegetal, mas nem todo óleo vegetal deve ser utilizado como matéria para o mesmo, isso porque algumas propriedades não ideais, como alta viscosidade ou alto teor de iodo, tornam esse combustível inadequado para o uso, danificando o motor (KUCEK, 2004).

3.4.1 PROCESSO DE SÍNTESE DE BIODIESEL

A transesterificação de óleos vegetais tem sido o principal processo para a preparação de ésteres alquílicos de ácidos graxos (SCHUCHARDT, VARGAS, SERCHELI, 1998). Na transesterificação de óleos vegetais, um triacilglicerídeo reage com um álcool em presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol (FARRIAS, 2011).

Figura 6. Reação de Transesterificação.



Fonte: Suarez, 2007.

O processo consiste de três reações consecutivas e reversíveis (FREEDMAN, BUTTERFIELD, PRYDE, 1986). O triacilglicerídeo é convertido em diacilglicerídeo, monoacilglicerídeo e finalmente glicerol, liberando a cada etapa um mol de éster.

Segundo Farrias (2011), a estequiometria da reação requer 3 mols de álcool para cada mol de triacilglicerídeo, entretanto, um excesso de álcool é necessário para deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos ésteres. Assim como a razão molar de álcool para óleo, outras variáveis também influenciam diretamente no grau de conversão, como o tipo e teor de catalisador, a temperatura, o tempo de reação, o teor de ácidos graxos livres presentes no óleo vegetal e a pureza dos reagentes (principalmente no que se refere ao conteúdo de água).

Existem também na literatura outras inúmeras revisões voltadas especificamente para a transesterificação de triacilglicerídeos a partir de processos catalíticos homogêneos (SCHUCHARDT, SERCHELI, VARGAS, 1998; MA, HANNA, 1999; SRIVASTAVA, PRASAD, 2000; FUKUDA, KONDO, NODA, 2001; LANG *et al.*, 2001; BONDIOLI, 2004; VICENTE, MARTÍNEZ, ARACIL, 2004).

Na reação de transesterificação, pode-se usar de diferentes tipos de álcool como matéria-prima. O metanol e o etanol são os alcoóis mais utilizados, dando origem, respectivamente, às rotas metílicas e etílicas (RAMPIN, 2007).

3.5 QUIMIOMETRIA

Como citado anteriormente o processo químico empregado mundialmente para produção de biodiesel é o da transesterificação ou alcoolize, na qual o óleo vegetal reage com um álcool na presença de um catalisador para formar biodiesel e glicerol. Embora a transesterificação seja uma reação química simples, conforme refere Putt (1997), são muitas as variáveis que afetam seu rendimento, entre elas a razão molar entre o triglicerídeo e o álcool, a concentração do catalisador, o tipo de catalisador, o modo de lavagem dos ésteres e as condições iniciais do triglicerídeo. Assim, são muitas as condições que podem ser estudadas com vista a um maior rendimento. Dessa maneira, em um planejamento experimental são realizadas mudanças propositalmente nas variáveis de entrada de um processo de modo a observar e identificar mudanças correspondentes na resposta de saída (MONTGOMERY, 2004). Isso é conseguido por meio de um planejamento experimental

prévio que facilitará a condução dos experimentos de forma a se alcançar uma observação detalhada do fenômeno, mostrando tendências e levando ao caminho ótimo (PIGHINELLI, 2007). Mesmo sendo uma importante ferramenta e muito utilizada em uma ampla gama de processos industriais e laboratoriais, ainda são poucos os trabalhos que aliam a otimização à síntese do biodiesel via transesterificação (SILVA, 2010).

No processo para otimizar métodos requer a aplicação de métodos estatísticos e matemáticos, dessa forma se faz necessário o uso da quimiometria, que é uma área especificamente destinada à análise de dados químicos de natureza multivariada. É bastante comum encontrar experimentos em que o experimentador tem que avaliar diversas propriedades ao mesmo tempo, onde as mesmas são influenciadas por muitos fatores experimentais. Usando planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos, o pesquisador pode analisar duas ou mais variáveis ao mesmo tempo, com isso o pesquisador podem extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, realizando um número mínimo de experimentos (BARROS NETO et al., 2009).

Uma das técnicas amplamente utilizadas é o planejamento fatorial. Esta técnica quimiométrica é bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes. Permite uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se, assim, uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais. O planejamento fatorial é a única maneira de prever possíveis interações entre fatores (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados nesse trabalho experimental e a metodologia empregada para síntese e caracterização do biodiesel de soja.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 EQUIPAMENTOS

Tabela 2: Equipamentos utilizados no processo de síntese e caracterização do biodiesel de soja.

Item	Equipamentos	Marca/modelo
1	Analizador térmico	Shimadzu/TGA-50.
2	Agitador Mecânico	EDUTEC/104
3	Balança Analítica	Tecnal/Mark 210 ^a
4	Estufa com circulação forçada de ar	QUMIS/Q-314M243
5	Viscosímetro	Saybolt/Astm D 88

4.2.1 REAGENTES

Tabela 3: Reagentes utilizados no processo de síntese e caracterização do biodiesel de soja.

Item	Reagentes	Marca
1	Acido Clorídrico	Dinâmica
2	Etanol	Vetec
3	Éter Etílico	Vetec
4	Hidróxido de potássio	Dinâmica
5	Hidróxido de sódio	Dinâmica
6	Indicador de fenolftaleína	Dinâmica
7	Metanol	Vetec

4.2 MÉTODOS

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

4.2.1.1 Viscosidade Cinemática: Para a análise da viscosidade utilizou-se um viscosímetro (Saybolt/Astm D 88) segundo a norma ASTM D445, no qual se colocou 70 mL da amostra no aparelho para aquecer até a temperatura desejada. A temperatura das amostras foi controlada com um termômetro de mercúrio e a temperatura do óleo de aquecimento foi controlada pelo sistema de aquecimento do aparelho. Após o equilíbrio ser atingido, mediu-se com um cronômetro o tempo de escoamento da amostra no furo universal na temperatura de análise. Obteve-se a viscosidade cinemática, usando a Equação 2:

$$VCC = \frac{(0,224 \times (SSU) - 185)}{(SSU)} \quad \text{Equação 2.}$$

Onde: SSU é o tempo de escoamento em segundos.

4.2.1.2 Massa específica (kg/m^3): A densidade do biodiesel foi verificada através da técnica de picnometria. Para isso, primeiramente, foi necessário a calibração do picnômetro. Pesou-se então o picnômetro vazio e cheio com água a 30°C. A partir da diferença entre as massas do picnômetro vazio e cheio, encontrou-se a massa da água utilizada. Sabendo-se a densidade da água à 30°C, foi possível calcular o volume da água através da Equação 3. Desta forma, o volume da água é igual ao volume do picnômetro utilizado.

$$d = \frac{m}{v} \quad \text{Equação 3.}$$

Para a determinação da densidade de cada biodiesel, encheu-se o picnômetro previamente calibrado com o biodiesel e pesou-se. A massa do biodiesel pôde então ser calculada a partir da diferença entre as massas do picnômetro cheio e vazio. Sabendo-se que o volume do biodiesel é igual ao volume do picnômetro e já conhecido os valores de massa utilizados, obteve-se a densidade de cada biodiesel através da Equação 3.

4.2.1.3 Índice de saponificação (mg KOH/g de amostra): para determinação do índice de saponificação utilizou-se o método recomendado pela Cd 3c – 91 (AOCS, 1993). Pesando 2g da amostra em um erlenmeyer e adicionando 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4% m/m. Em seguida, adaptando um erlenmeyer a um condensador de refluxo e

aquecendo até ebulição branda, durante um período de 30 minutos. Posteriormente, adicionar 2 gotas de indicador fenolftaleína e logo após titular a quente com ácido clorídrico 0,5 N previamente até o desaparecimento da cor rosa. Para a realização do branco o mesmo procedimento foi realizado com exceção da adição da amostra. Obteve-se o valor do índice de saponificação através da Equação 4.

$$IS = \frac{V \times FC \times 28}{P} \quad \text{Equação 4.}$$

Onde, V é a diferença entre os números de mL do ácido clorídrico 0,5 N gastos nas duas titulações feitas; FC é o fator de ácido clorídrico 0,5 N; e P é o número de gramas da amostra (DANTAS, 2006).

4.2.1.4 Índice de acidez: Para se determinar o índice de acidez presente, pesou-se 2 g da amostra em um erlemmeyer, posteriormente adicionou-se 25 mL de solução de éter-alcool (2:1) previamente neutralizada em uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N. Em seguida adicionou-se adicionado 2 gotas do indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,1 N até ficar com a coloração rósea. Usando a seguinte equação para sua determinação:

$$IA = \frac{V \times FC \times 5,61}{P} \quad \text{Equação 5.}$$

Onde, V é o número de mL da solução hidróxido de sódio 0,1N gasto na solução; FC é o fator de hidróxido de sódio 0,1N; P é o número de gramas da amostra (DANTAS, 2006).

4.2.1.5 Água e sedimentos: Na determinação de água e sedimentos utilizou-se a norma da ASTM D 445, que consiste na utilização de 10 mL da amostra que é centrifugada com uma força centrífuga de 800 RCF, durante 10 min em tudo com escala legível até 0,005 mL. Verificando-se o volume de água e sedimentos que precipitou.

4.2.1.6 Teor de umidade: Para determinação do teor de umidade utilizou-se o método descrito pela AOCS Bc 2-49 (AMERICAN OIL CHEMISTS, 1985), que consiste em pesar 5 g da amostra em cápsula de porcelana (50 mL), previamente aquecida por 1 hora em estufa a 105 °C, resfriada no dessecador e pesada. Em seguida a amostra foi para estufa a 105°C por uma hora. Posteriormente resfriada no dessecador até temperatura ambiente. Em seguida, a amostra é pesada após o resfriamento até obter um peso quase constante. O percentual é calculado pela equação 6.

$$TU(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad \text{Equação 6.}$$

Onde m1 é peso (g) da amostra pesada e m2 é peso, em g, da amostra pesada após o aquecimento.

4.2.1.7 Ponto de fulgor e combustão: A determinação do ponto de fulgor foi realizada de acordo com a norma ASTM D93, que consiste em colocar aproximadamente 75 mL da amostra do óleo, ou seja, até a marca registrada da parte interna da cuba teste. Em seguida, colocou-se o termômetro (+90 a 350 °C) no local determinado pelo equipamento e a chama teste acesa. A fonte de ignição será aplicada. O ponto de fulgor é notado quando a fonte de ignição aplicada provoca um lampejo distinto no interior da cuba teste.

O ponto de combustão também foi verificado com a mesma metodologia do ponto de fulgor, a única diferença é a temperatura deste só e marcada, quando a amostra permanece em combustão.

4.2.1 SÍNTESE DO BIODIESEL

Para a otimização do procedimento de síntese do biodiesel de soja, foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 com repetição, utilizando-se 3 fatores e 2 níveis os quais podem ser observados na Tabela 4. Para facilitar os cálculos desenvolveu-se uma planilha no Excel (Apêndice A).

Tabela 4. Fatores e níveis utilizados no experimento.

Fatores	Níveis	
	(-)	(+)
Concentração do catalisador	2%	3%
Razão Óleo / Metanol	1:3	1:6
Tempo	3 horas	4 horas

Em seguida foi construída a tabela dos coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2^3 (Tabela 5) e, a partir desta, foram obtidas as combinações a serem realizadas nos ensaios (Tabela6).

Tabela 5. Coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2^3

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

Tabela 6. Razão óleo/álcool, concentração do catalisador e tempo de síntese.

Ensaio	Fatores		
	1	2	3
1	1 para 3	2%	3 h
2	1 para 6	2%	3 h
3	1 para 3	3%	3 h
4	1 para 6	3%	3 h
5	1 para 3	2%	4 h
6	1 para 6	2%	4 h
7	1 para 3	3%	4 h
8	1 para 6	3%	4 h

Logo após foi realizado um sorteio com o objetivo de se determinar a ordem de realização dos ensaios e em seguida foram iniciados os experimentos, sempre em duplicata.

Para a síntese do biodiesel, foi utilizado o seguinte procedimento experimental:

- a) Pesou-se 150 g de óleo de soja e transferiu-se para um béquer de 500 mL;
- b) Pesou-se x g de KOH P.A. de acordo com o planejamento fatorial e adicionou-se ao béquer contendo o óleo de soja;
- c) Pesou-se x g de metanol P.A. de acordo com o planejamento fatorial e adicionou-se ao béquer contendo a mistura do item b;
- d) Manteve-se o sistema em agitação, a 400 rpm, durante o tempo previsto no planejamento fatorial;
- e) Terminada a síntese, transferiu-se a mistura (biodiesel + glicerina) para um funil de decantação e deixou-se decantar durante 24 horas;
- f) Separou-se a glicerina do biodiesel;
- g) Lavou-se o biodiesel com água a 50°C até completa remoção do KOH em excesso, constatado através da medida do pH;
- h) Secou-se o biodiesel durante 1 hora em estufa a 100°C para garantir a eliminação total da umidade;
- i) Pesou-se a quantidade de biodiesel obtida;
- j) Armazenou-se o biodiesel sintetizado em frasco de plástico para posterior análise.
- k) Através da massa de óleo e biodiesel obtida, calculou-se o rendimento percentual em massa utilizando a Equação 1.

$$\%R = \frac{M1 \times 100}{M2} \quad \text{Equação 1.}$$

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

A mesma caracterização feita para o óleo também foi feita para o biodiesel obtido, com acréscimo da determinação do valor de sódio e potássio existente em cada amostra de biodiesel e da taxa de conversão por análise térmica.

4.3.1 Sódio e potássio: Para determinação do sódio + potássio no biodiesel, preparou-se uma solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, sendo essa concentração máxima recomendada para se evitar danos ao equipamento. Essa solução foi utilizada tanto na lavagem quando na dissolução das amostras. Para a calibração do equipamento utilizou uma solução padrão de

NaCl. Ambas as análises foram feitas em um fotômetro de chama.

4.3.2 Taxa de conversão: Para a análise, cerca de 5 mg da amostra foi pesada em cadinho de platina, e submetido a faixa de temperatura de 30 à 800°C, a uma razão de aquecimento de 10°C/min, fluxo de 50 mL/min de nitrogênio como gás de arraste. As análises de termogravimétricas foram realizadas utilizando um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50.

Realizada a caracterização físico-química do biodiesel obtido, utilizando a planilha desenvolvida, verificou-se quais fatores e níveis são mais significativos para cada parâmetro e, a partir daí, foram determinadas quais as condições ideais de síntese do biodiesel proveniente do óleo de soja.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

Como já mencionado no presente trabalho, a reação de transesterificação pode ser influenciada por propriedades indesejadas do óleo, o que dificulta diretamente a eficiência da reação, influenciando qualidade do biodiesel enquanto combustível. Desta forma, se faz necessária realizar a caracterização físico-química do óleo de soja utilizado para a síntese. Na tabela 7 encontram-se os resultados dos parâmetros físico-químicas medidos para o óleo utilizado na síntese.

Tabela 7. Análise físico-química do óleo.

Parâmetro	Media
Viscosidade	35,975 mm ² /s
Massa Específica	913,704 kg/m ³
Índice de Saponificação	95,8271mgKOH/g
Índice de Acidez	0,5228 mg KOH/g
Água e Sedimentos	-
Teor de Umidade	0,8 %
Ponto de Fulgor	299 °C
Ponto de Combustão	> 310 °C

De acordo com os resultados de viscosidade verificou-se que o óleo de soja apresentou valor coerente com as literaturas (CANDEIA, 2008; FARIAS, 2011) que obtiveram valores de 38,4 e 33,7mm²/s respectivamente. Esse valor elevado era esperado uma vez que óleos vegetais possuem cadeias grandes, um elevado peso molecular, como mostra (ALPTEKIN ; CANAKCI, 2008).

Com relação ao índice de saponificação, é pertinente destacar que esta propriedade esta em total coerência com os resultados obtidos para a massa especifica, uma vez que a massa especifica corrobora para a ocorrência destes fatores. É sabido também que altos valores implicam na ocorrência de reações indesejáveis na transesterificação, o que pode

dificultar o processo de lavagem do biodiesel e afetar o rendimento do produto final (SANTOS, 2010).

Com relação ao índice de acidez, obteve-se um valor de 0,5228 mg KOH/g, estando dentro das condições ideais para transesterificação. Freedman et al. (1984) e Silva (2005) relatam que se a acidez do óleo for menor que 1 mg KOH/g, não é necessário neutralizá-lo, pois, deste modo, a reação procederá com maior eficiência. No que compete à umidade, ambos enfatizaram que todas as matérias-primas deveriam ser anidras, com isto, o óleo deveria obter valor abaixo ou igual a 0,5% de teor de água, que é ideal para a reação de transesterificação, em virtude de não ocasionar a formação de sabão, além de favorecer o rendimento da reação. Portanto, o óleo que apresentava-se com um teor de umidade acima de 0,5 % passou por um tratamento prévio até completa remoção do excesso de umidade.

Já com relação à água e sedimentos, como visto na tabela 4, nada foi detectado para este parâmetro, o que confirma que o processo de secagem foi eficiente. Os valores obtidos para massa específica, ponto de fulgor e de combustão confirmam o que já foi discutindo nas propriedades acima.

5.2 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SÍNTESE DO BIODIESEL DE SOJA E SUA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Para atingir a maior quantidade com a melhor qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Além disso, devem ser monitoradas possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (LÔBO et al., 2009).

Em vista da mencionada relevância no padrão de qualidade do biodiesel, o rendimento percentual em massa e algumas propriedades físicas e químicas foram determinadas no biodiesel de soja. Na tabela 8 estão apresentados os resultados obtidos, em duplicata, e sua respectiva média calculada, para rendimento percentual em massa do biodiesel sintetizado.

Tabela 8. Resultados do rendimento percentual em massa dos ensaios.

Ensaio	*R1 (%)	**R2 (%)	Média (%)
1	97,19	98,65	97,92
2	98,61	98,11	98,92
3	88,36	91,39	89,88
4	95,21	95,39	95,30
5	95,13	95,97	95,55
6	98,77	97,41	98,09
7	91,26	93,43	92,34
8	95,77	98,74	97,25

*R1: 1º Resposta; **R2: 2º Resposta

Com base nos resultados de rendimento mássico, Tabela 8, foi possível avaliar o efeito das variáveis independentes (porcentagem de catalisador, tempo e razão molar óleo/álcool), através da análise estatística. Para se ter uma idéia mais concreta sobre quais fatores e níveis são mais significativos, calculou-se o erro padrão, o produto do erro pelo t de student para 8 ensaios realizados, e os efeitos de primeira, segunda e terceira ordem (Ver tabelas 9 e 10). Com o intuito de dinamizar o processo, todos estes cálculos foram realizados utilizando uma planilha no Excel desenvolvida para esse fim.

Tabela 9. Valores do erro e do produto do mesmo pelo t de student.

Erro	S*T
0,6579	1,5131

Tabela 10.Efeitos de primeira, segunda e terceira ordem.

Efeitos						
1	2	3	12	13	23	123
3,330	3,785	0,445	1,835	0,397	1,764	0,654

Comparando-se os valores dos efeitos com o produto do erro pelo t de student, pode-se observar que os efeitos significativos são apenas os efeitos de 1ª primeira ordem 1 e 2 por

serem, em módulo, maiores que o valor desse produto. Todos os outros valores, inclusive o efeito também de 1ª ordem 3, podem ser desconsiderados por se apresentarem bem próximos (de mesma grandeza) do valor do produto Erro*t de student. Portanto, estes efeitos não apresentaram influências significativas nas respostas.

Outra forma de visualizar essas constatações é analisando a tabela 11 a seguir:

Tabela 11. Relação entre ensaios e media dos resultados.

Ensaio	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Media (%)
1	1 : 3	2%	3 h	97,92
2	1 : 6	2%	3 h	98,92
3	1 : 3	3%	3 h	89,88
4	1 : 6	3%	3 h	95,30
5	1 : 3	2%	4 h	95,55
6	1 : 6	2%	4 h	98,09
7	1 : 3	3%	4 h	92,43
8	1 : 6	3%	4 h	97,25

Ao analisarmos a tabela 11 observamos dois comportamentos.

1. Em relação à razão molar Óleo/Álcool pode-se constatar que ao sair do nível (-) para o nível (+), houve um aumento no rendimento percentual obtido para o biodiesel;
2. Em relação à concentração do catalisador pode verificar que ao sairmos do nível (-) para o nível (+), houve uma diminuição no rendimento percentual em massa do biodiesel.

Com base na análise das tabelas (8, 9, 10 e 11) podemos constatar que as melhores condições de síntese para o biodiesel de soja, em relação ao rendimento percentual em massa é razão molar óleo/álcool igual a 1:6, concentração do catalisador de 2% com tempo de síntese de 3 horas, pois como verificado nas tabelas acima, o tempo não influencia no rendimento do biodiesel. Portanto, a utilização do menor tempo possível trás benefícios como menor gasto de energia e maior produção. O valor obtido para o ensaio o rendimento nas condições ideais (98,92%) esta bem acima do valor apresentado por (PEDROSO, 2010 e GERIS 2008) que obtiveram rendimentos de 94,32% e 93% respectivamente, estando também dentro da norma da ANP que exige que esse rendimento seja de 96,5 %.

Pode-se ainda identificar este mesmo comportamento analisando-se o modelo geométrico.

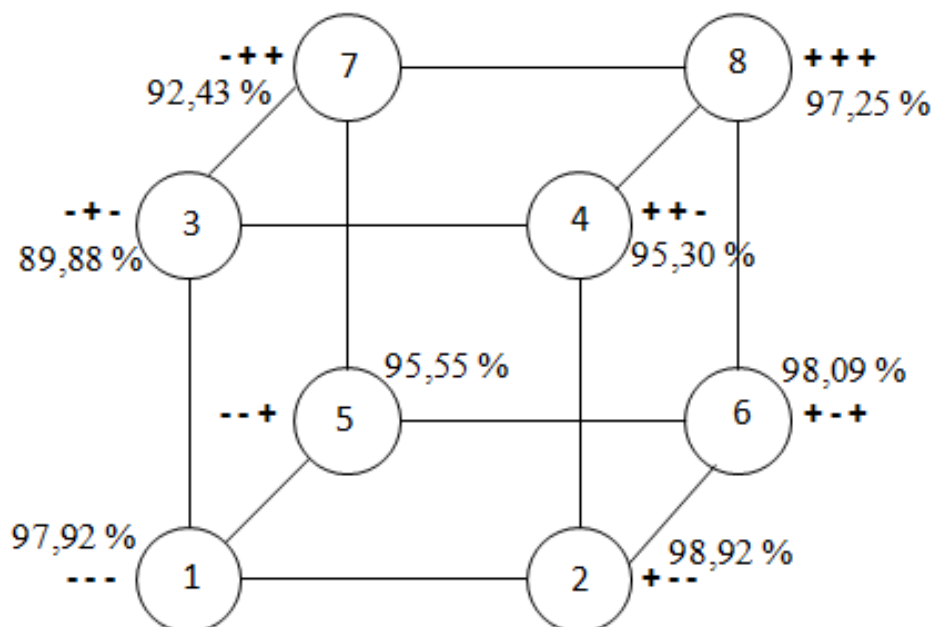


Figura 8. modelo geométrico.

Neste modelo, os números dentro do círculo representam os ensaios realizados, os valores fora do círculo são as respostas, e os três sinais ao lado de cada círculo representam os três fatores razão óleo/metanol, concentração do catalisador e tempo de síntese, respectivamente, com seus dois níveis (-) e (+). Fazendo a mesma relação entre os contrastes apresentados na tabela 8 é possível identificar os comportamentos já descritos.

Assim, como para os resultados de rendimento percentual em massa, faz necessária a análise de todos os outros parâmetros físico-químicos citados anteriormente, e a análise dos valores dos efeitos com o produto do erro pelo t de student, e assim poder identificar quais efeitos serão significativos para a cada propriedade do biodiesel.

5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) DO ÓLEO DE SOJA E DO BODIESEL SINTETIZADO

As curvas TG/DTG do óleo de soja podem ser visualizadas nos Gráficos 1. Pode-se observar que o óleo de soja apresentou uma única perda de massa que ocorreu na temperatura de 415 °C. Essa única etapa de decomposição pode ser atribuída à volatilização e/ou decomposição dos triglicerídeos.

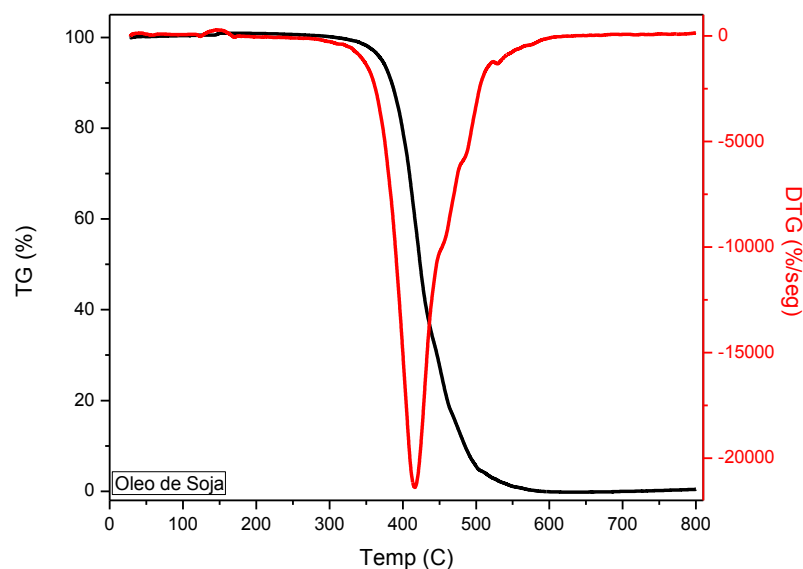


Gráfico 1: TG/DTG do óleo de soja

Na tabela 12 estão apresentados os valores obtidos para a TG e DTG do óleo e do biodiesel de soja sintetizado, além das perdas de massas e a temperatura em que ocorreram às mesmas.

Tabela 12: Perdas de massa para o óleo e Biodiesel de Soja.

Amostras	Perda de massa	Faixa de Temp. (°C)	Temp. Máxima (°C)	Perda de Massa (%)	Massa Residual (%)
Óleo de Soja	1	292 – 610	417	100	0,0
Biodiesel de soja	1	120 – 278	248	78,9	0,0
	2	278 – 539	400	21,1	

Com relação às curvas de TG/DTG para o biodiesel, observou-se que o mesmo apresentou duas perdas de massa. A primeira, quando atingiu a temperatura de 120 °C até a temperatura de 278 °C, referente à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos, tendo seu pico máximo na temperatura de 248 °C, e perda de massa de 78,9% (Ver Tabela 12). A segunda perda de massa ocorreu em aproximadamente 417,0 °C, referente a presença de óleo não convertido em biodiesel. O resultado mostra ainda que houve um percentual de 21,1% de triglicerídeos não convertidos em ésteres metílicos.

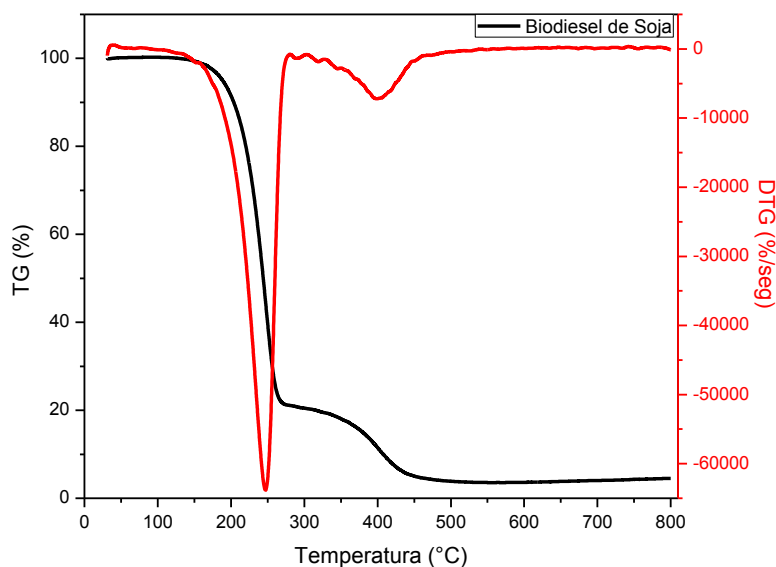


Gráfico 2: TG/DTG do biodiesel de soja.

Observa-se que essa volatilização ocorre em temperaturas menores que a do óleo de soja, o que indica que a reação foi executada, pois uma diminuição na temperatura de volatilização após reação indica a formação de biodiesel. A perda de massa referente à amostra de biodiesel mostra que a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos não foi satisfatória, mostrando que a conversão está abaixo dos padrões exigidos na legislação (maior que 96 %) (BRASIL, 2012).

5.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL DE SOJA

Na tabela 13 estão representados os valores dos efeitos com o produto do erro pelo t de student para cada propriedade físico-química analisada. Na mesma pode-se se observar que não houve efeito significativo para a os parâmetros físico-químicos analisados, pois em todos os ensaios os valores apresentados para cada efeito foram, em módulo, menores ou de mesma grandeza que o produto do erro pelo t de student.

Tabela 13. Valores de cada efeito e produto do erro pelo t de student.

Parâmetro	Efeitos							s*t
	1	2	3	12	13	23	123	
Viscosidade	0,015	0,090	0,002	0,004	0,004	0,056	0,008	0,086
Massa Específica	-0,628	-2,074	-2,683	-0,323	0,057	0,437	0,894	2,160
Índice de Saponificação	1,084	1,604	2,409	2,066	0,872	1,931	0,753	2,450
Índice de Acidez	0,033	0,033	0,033	0,034	0,033	0,034	0,031	0,077
Água e Sedimentos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Teor de Umidade	-0,099	0,050	0,099	0,049	0,099	-0,049	-0,149	0,140
Ponto de Fulgor	-2,125	0,125	-0,125	0,375	1,625	-1,125	1,125	2,555
Ponto de Combustão	-1,000	-0,250	0,500	1,250	0,500	-0,750	-0,250	2,263
Sódio + Potássio	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND = Não detectado

Analisando os valores médios para toda a caracterização físico-química realizada nas oito amostras de biodiesel de soja, apresentados na tabela 13, observa-se que todos os resultados obtidos estão dentro dos intervalos permitidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicombustíveis.

5.4.2 Viscosidade cinemática

A tabela 14 apresenta os valores em duplica e a média para viscosidade cinemática do biodiesel de soja. Todos os valores apresentados abaixo apresentam-se dentro das especificações estabelecidas pela resolução ANP N°7/2008 que estabelece que os valores de viscosidade entre (3,0 - 6,0 mm²/s).

Tabela 14. Resultado em duplicata e media para a viscosidade do biodiesel de soja.

Ensaio	R1 (mm ² /s)	R2 (mm ² /s)	Média (mm ² /s)
1	3,4325	3,5596	3,4960
2	3,5720	3,4336	3,5026
3	3,6058	3,6913	3,6485
4	3,6479	3,6798	3,6638
5	3,5748	3,5088	3,5418
6	3,6528	3,4953	3,5740
7	3,6427	3,5542	3,5984
8	3,6544	3,5577	3,6060

A viscosidade é uma propriedade importante porque possui relação diretamente com o mecanismo de atomização (pulverização) das moléculas no estágio inicial da combustão e é um ponto determinante no comportamento do motor podendo prejudicar o funcionamento do sistema de injeção, refletindo no processo de combustão e, conseqüentemente, na potência máxima do motor. A alta viscosidade do combustível pode causar também o entupimento e formação de depósitos prejudicando as peças do motor (FARIAS, 2011).

Comparando-se os valores da viscosidade da matéria-prima (tabela 7) com os valores da viscosidade do biodiesel (tabela 14), observa-se que houve uma diminuição nos valores da mesma, fato também observado por Zhenget al. (2006). Essa diminuição é um fator positivo, uma vez que essa significativa diminuição se dá pelo fato da cadeia dos ésteres ser menor que a dos triglicerídeos. Portanto, essa propriedade funciona como indicativo que a conversão dos ácidos carboxílicos em ésteres metílicos foi eficiente. Outro ponto importante a ser levado em consideração é que esse valor da viscosidade está dentro dos parâmetros estabelecidos pela resolução da Agencia Nacional de petróleo, gás Natural e Bicombustível (ANP).

5.4.2 Massa Específica

Na tabela 15 estão apresentados os valores em duplica e a média para massa especifica do biodiesel de soja. Todos os valores apresentados abaixo apresentam-se dentro das especificações estabelecidas pela resolução ANP N°7/2008 que estabelece que os valores de viscosidade entre (850 –900 kg/m³).

Tabela 15: resultado em duplicata e media para a massa especifica do biodiesel.

Ensaio	R1 (kg/m ³)	R2 (kg/m ³)	Média (kg/m ³)
1	881,6991	884,1352	882,9172
2	884,8965	882,0037	883,4501
3	880,9379	882,3082	881,6230
4	879,5676	879,8721	879,7199
5	881,6991	879,5676	880,6334
6	880,0244	878,9586	879,4915
7	880,1766	876,6748	878,4257
8	880,7856	876,0658	878,4257

A massa especifica do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular de seus componentes. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior a densidade deste biocombustível. Para o biodiesel de soja a massa especifica foi verificada em duplicata nas oito amostras sintetizadas e calculada a média (Tabela 15), onde todos os valores apresentaram-se dentro da faixa recomendada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, que é de 850 a 900 kgm⁻³ (BRASIL - ANP, 2008). Comparando a massa especifica do biodiesel com a do óleo, observa-se que assim como a viscosidade houve uma diminuição do valor da massa especifica, indicando também que a conversão dos ácidos carboxílicos em ésteres metílicos foi eficiente.

A densidade do combustível afeta diretamente o motor e a emissão de gases, pois um combustível de alta densidade pode gerar fumaça e grande liberação de material particulado (ALPTEKIN e CANAKCI, 2008). Tal fato provém dos sistemas de injeção de diesel/biodiesel que medem o combustível em volume. Então, se houver grande variação na densidade, a potência do motor fica comprometida devido a diferenças na massa de combustível injetado (BAHADUR et al., 1995).

5.4.3 Índice de Saponificação

O índice de saponificação foi determinado nas oito amostras de biodiesel sintetizadas (Tabela 16), atendendo a normativa da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível que recomenda apenas a anotação do valor.

Tabela 16: Resultados em duplicata e media para o índice de saponificação do biodiesel.

Ensaio	R1 (mg KOHg ⁻¹)	R2 (mg KOHg ⁻¹)	Média (mg KOHg ⁻¹)
1	195,3521	192,7891	194,0706
2	193,272	192,6686	192,9703
3	193,4626	192,7078	193,0852
4	192,0263	197,1927	194,6095
5	195,6714	201,3151	198,4933
6	196,5997	198,6601	197,6299
7	191,6608	192,6135	192,1371
8	196,3137	197,5143	196,914

5.4.4 Índice de Acidez

O monitoramento da acidez deste biocombustível é de grande importância durante o processo de produção e na estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água (LÔBO et al., 2009). Na tabela 17 estão apresentados os valores em duplicata, e a média calculada para o índice de acidez.

Tabela 17: resultados em duplicata e media para índice de acides do biodiesel de soja.

Ensaio	R1(mg KOHg ¹)	R2 (mg KOHg ⁻¹)	Média (mg KOHg ⁻¹)
1	0,2684	0,2713	0,2699
2	0,2700	0,2674	0,2687
3	0,2717	0,2629	0,2673
4	0	0,2700	0,1350
5	0,2637	0,2684	0,2660
6	0,2693	0,2686	0,2690
7	0,2706	0,2700	0,2703
8	0,2651	0,2708	0,2680

O índice de acidez foi determinado nas oito amostras de biodiesel de sintetizadas (Tabela 17), onde todos os valores se apresentaram dentro da faixa recomendada pela Agência

Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (BRASIL - ANP, 2012), a qual estabelece um limite de 0,5 mg KOH g⁻¹. Conforme relatam Ferrari e Sacabio (2005), Albuquerque (2006), Lôbo et al. (2009) e Suarez et al. (2009), a reação de transesterificação é influenciada diretamente pela qualidade da matéria-prima, sendo o ideal utilizar óleos com acidez inferior a 2 mg KOH g⁻¹ de óleo, pois para valores acima desse limite há a possibilidade de formação de produtos indesejáveis, influenciando diretamente sobre a qualidade final do biodiesel.

5.4.5 Água e Sedimentos e Teor de Umidade

Com relação ao teor de água e sedimentos presentes no biodiesel, foram analisadas as oito amostras de biodiesel em duplicata, mas nada constou. Isso demonstra que o processo de lavagem e secagem das sínteses foram eficientes. Com relação ao teor de umidade, observa-se que após o tratamento prévio do óleo, seu valor caiu significativamente, ficando com valores iguais ou próximos a zero.

5.4.6 Ponto de fulgor e combustão

Na tabela 18 estão apresentados os valores em duplicata e a média para ponto de fulgor e de combustão para o biodiesel de soja.

Tabela 18: Resultados em duplicata e médios para ponto de fulgor e combustão para biodiesel de soja.

Ensaio	Ponto de fulgor			Ponto de combustão		
	R1 (°C)	R2 (°C)	Média (°C)	R1 (°C)	R2 (°C)	Média (°C)
1	174	174	174	194	194	194
2	174	168	171	194	188	191
3	175	177	176	194	192	193
4	171	171	171	194	192	193
5	173	175	174	194	195	194,5
6	174	170	172	194	192	193
7	171	173	172	194	191	192,5
8	175	171	173	194	192	193

Com relação ao ponto de fulgor e combustão, são influenciados pelo peso molecular e composição estrutural das amostras. Ao compararmos os valores do ponto de fulgor e de combustão do biodiesel com os valores dos mesmos para o óleo, observa-se que houve também uma diminuição significativa de ambos. Portanto, essa propriedade também funciona como indicativo de que a conversão dos ácidos carboxílicos em ésteres metílicos foi eficiente.

Todos os valores obtidos para o pontos de fulgor estão dentro da faixa estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível, que regulamenta que o ponto de fulgor deve ser maior que 100°C. Para o ponto de fulgor, quanto maior for o peso molecular, maior será a energia necessária para este produzir um fulgor ou entrar em combustão. É pertinente destacar que um alto ponto de fulgor é um indicativo de maior segurança no que diz respeito a transporte e armazenamento deste combustível.

Cabe ainda ressaltar que valores muito elevados implicam em maiores dificuldades para os motores queimar esse combustível, provocando um maior desgaste das peças já que o motor passará a operar em temperaturas mais elevadas (SANTOS, 2010).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados obtidos, pode-se constatar que o rendimento percentual em massa é um parâmetro que tem seus valores diretamente afetados pela modificação nas condições de síntese do biodiesel.

Pode-se constatar que o aumento da razão molar Óleo/Álcool, de 1:3 para uma razão molar 1:6, aumenta significativamente o rendimento percentual em massa do biodiesel. Ainda com relação ao rendimento percentual em massa, pode se constatar que a concentração do catalisador influencia no mesmo, sendo a melhor condição de síntese com um catalisador de 2%. Constatou-se também que o tempo é uma variável que não influenciou no rendimento do biodiesel.

Com relação à conversão do óleo em biodiesel, pode-se constatar que a conversão não foi satisfatória, correspondendo uma taxa de conversão de 78,89% estando essa conversão dos triglicerídeos e ésteres metílicos abaixo dos padrões exigidos (maior que 96%).

Pode-se constatar que as três variáveis estudadas não influenciaram nas propriedades físico-químicas do biodiesel de soja. Desta forma, pode-se concluir que as condições ideais de síntese do biodiesel de óleo de soja são: Razão molar óleo:álcool de 1:6, concentração do catalisador igual a 2% e tempo de síntese de 3 horas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*)**. 2006. 123f. Dissertação (Mestre em Química). Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official and Tentative Methods (AOCS)**.3.ed. Chicago: 1985. V. I.

ALMEIDA, A. F. **Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas**. Dissertação de Mestrado. João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química - UFPB, 2007.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. **Determination of the density and the viscosities of biodiesel– diesel fuel blends**. *Renewable Energy*, v. 33, p. 2623–2630, 2008.

ARCHER, C. L.; JACOBSON, M. Z. **Spatial and distribution of U. S. winds and Wind Power at 80m derived from measurements**. *Journal of geophysical res.*, 108(D9), n 4289.

BAHADUR, N.P.; BOOCOOCK, D.G.B.; KONAR, S.K. **Liquid hydrocarbons from catalytic pyrolysis of sewage sludge lipid and canola oil: evaluation of fuel properties**. *Energy & Fuels*, v. 9, p. 248-256, 1995.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3. ed. Campinas: UNICAMP, 2003.

BRASIL. Agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP). Resolução Nº 07, 19/03/2008. **Especificação do Biodiesel**. Diário Oficial da União, 20/03/2008.

BRASIL. Agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP). Resolução Nº 14, 11/05/2012. **Especificação do Biodiesel**. Diário Oficial da União, 18/05/2012.

BRASIL, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução Nº 14 de 11 de Maio de 2012. Disponível em: www.anp.gov.br , acessado em 16 de Maio de 2016.

BUTTON, S. T.; **METODOLOGIA PARA PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE DE RESULTADOS**. 2005.

CARVALHO, S. C. O; OLIVEIRA, M. E. C; FRANÇA, L. F. **Modelagem e simulação da cinética de transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel**. In: II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel, 7., 2007, Fortaleza, CE. Anais... Fortaleza, 2007. p. 86.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**. 2008. 150f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2008.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. **Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids**. Trans ASAE, v. 44, n. 1, p. 1429–1436, 2001.

CASTRO, B. C. S. **Otimização das Condições da Reação de Transesterificação e Caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de o Peixe parra Obtenção de Biodiesel**. 2009.120f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

CAIXETA, G. **Estudo de cenário de produção de biodiesel**. 2009. 139f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

DANTAS, Manoel Barbosa. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico do biodiesel de milho**. 2006. 133f. Dissertação (Mestre em Química analítica) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey**. Energy Conversionand Management, v 44,2093–2109, 2003.

FARRIAS, A. F, F. **Avaliação da estabilidade do biodiesel de soja obtido da mistura de óleos e gorduras em diferentes formulações.** 2011. 109f. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2011.

FERRARI, A.R.; OLIVEIRA, V.S.; SEABIO, A. **Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** Quim Nova. 28: 19, 2005.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. **Quantitation in the analysis of transesterified soybean oil by capillary gas-chromatography.** J. Am. Oil Chem. Soc., v. 63, p. 1370 -1375, 1986.

FUDUKA, H.; KONDO, A.; NODA, H. **Review - Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils.** J. Bioscience and Bioengineering, 92(5):405-416, 2001.

GALVÃO, L. P. F. C. **Avaliação Termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona.** 2007. 161f. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2007.

GONDIM, A. D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão e do efeito da adição de antioxidante.** 2009. 249f. Tese (Doutor em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2009.

HUBER, M. L. et al. **Emissions trading of global and pollutants, pollution havens and free riding.** Energyandfuels, v.22, p. 3249, 2008.

KUCEK, K. T. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino.** 2004. 123f. Dissertação (Mestre em Química Orgânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2004.

LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P. B. **Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils**. Bioresource Technology, 80:53-60, 2001.

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

MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel Production**: a review¹. Bioresource Technology, 70:1-15, 1999.

MARCOS L. G. Barreto.; Patrícia C. G. da Silva.; Vanessa M. Vasconcelos.; Gabriel Francisco da Silva. **Produção de Biodiesel em Escala de Bancada**. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia – MG, 2009.

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

MITTELBACH, M.; TRITTHART, P. **Diesel fuel derived from vegetable oils, II**: emission tests using rape oil methyl Ester. Energy in Agriculture, 1985, v.4, p.207-215.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

MONTGOMERY, D. C. **Introdução ao controle estatístico de qualidade**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004. p. 365-366.

NASCIMENTO, J. D. S. da S., **Eficiência de Catalisadores a Base de Argila na Produção de Biodiesel**. Dissertação - Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, 2010.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Utilization of used frying oil for the production of biodiesel. Química Nova, 23:531-537, 2000.

PARENTE, E. J. et.al. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**, Fortaleza: Tecbio, 2003.

PELISSON, L. **Análise direta de mono, di e triacilglicerídeos em biodiesel por cromatografia gasosa de alta resolução: resolução ANP 42 e suas extensões.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Paulo – São Carlos, 2008.

PIGHINELLI, A. L. M. T. **Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catálise básica.** 2007. 94f. Dissertação (Mestre em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

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

PUTT, E.D. Early history of sunflower. In: SCHNEITER, A.A. (Ed). **Sunflower technology and production.** Madison: American Society of Agronomy, 1997. p. 1 – 19.

RAMOS, L. P. et al; **Considerações sobre o uso de biodiesel como modelo para projetos MDL.** Fixação de carbono: atualidades, projetos e pesquisa. Curitiba. 2004. P187-196.

RAMPIM, M. A. **Síntese de ésteres etílicos obtidos a partir dos óleos de mamona e soja utilizando a lipase imobilizada de Termomyceslanuginosus (LIPOZYME TL IM).** Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP. Ribeirão Preto – SP, Dissertação de mestrado, 2007.

RUIS, P. C.; MOTHÉ, G. M.; ARAUJO, R. C.; MOTHÉ, G. C.; **Comparação por TG/DTG e DTA de biodiesel sintetizado a partir do óleo de soja e a partir da gordura.** IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria– Serra Negra – SP – Brasil, novembro de 2014.

SANTOS, E. M.; FAGA, M. T. W.; BARUFI, C.B. and POULALLION, P. L. **Gás natural: a construção de uma nova civilização.** Estudos Avançados, 2007, vol.21, n.59, pp. 67-90.

SANTOS, Anne Gabriella Dias. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino**. 2010. 185f. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal- RN, 2010.

SILVA, N.L.; MACIEL, M.R.W.; BATISTELLA, C.B.; MACIEL Fo, R.M. **Optimization of biodiesel production from castor oil**. Appl.Biochem.Biotechnol. 130: 405, 2006.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005. 78f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2005.

SISTEMA DE PRODUÇÃO DE SOJA; REGIÃO CENTRAL, EMBRAPA SOJA, acessado em junho de 2011, publicado em outubro de 2010, disponível em http://www.cnpso.embrapa.br/download/Sistema_Producao14_VE.pdf

SOUZA, L.D.; ADILSON, B; ARAUJO, A. M.M ; EVANGELISTA, COSTA,J. P.;MATIAS, L. G. O . **Produção e caracterização físico-química de biodieseis via catalise heterogênea utilizando Iodo sublimado**. Química no Brasil, v. 4, p. 234, 2010.

SRISVASTAVA, A.;PRASAD, R., **Triglycerides-based diesel fuels, RenewableandSustainable Energy**, 4: 111, 2000.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETIL, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. WOLT, C.R. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na óleoquímica**, Química Nova, 30, 667, 2007.

SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, A.L.F; RODRIGUES, J.P; ALVES, M.B. **Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los**. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 768- 775, 2009.

TAVARES, M. L. A. **Análise termo-oxidativa do biodiesel de girassol (helianthus annuus)**. 2009. 158f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa- PB, 2009.

VARGAS, R. M.; SERCHELI, R.; SCHUCHARDT, U. **Transesterification of Vegetable Oils: a Review**; J. Braz. Chem. Soc., 9(1):199-210, 1998.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. **Optimization of integrated biodiesel production**. Bioresource Technology, v. 98, n. 8, p. 1754-1761, 2009.

ZHENG, D.; HANNA, M. A. Journal Series Number11010. University of Nebraska Agricultural Research Division.2002.

ZHENG, S. et. **Acid-catalyzed production of biodiesel from waste fryindoil**. Biom.& Bioenergy, v.30,p.267-272, 2006.

8. APÊNDICES

APÊNDICE A

1. PLANILHA UTILIZADA PARA CALCULO RENDIMENTO PERCENTUA EM MASSA.

RENDIMENTO EM MASSA Planejamento fatorial 2³_biodiesel [Modo de Compatibilidade] - Microsoft Excel

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	1	2	3	12	13	23	123	R1	R2	Média	Desvio					
2	-1	-1	-1	1	1	1	-1	97,19	98,65	97,92	-1,46			Fatores	Nível (-)	Nível (+)
3	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	98,61	98,11	98,36	0,49			RM (Alc/óleo)	3 para 1	6 para 1
4	-1	1	-1	-1	1	1	-1	98,36	91,39	89,88	-3,03			Concentração do catalisador	2%	3%
5	1	1	-1	1	-1	-1	-1	95,21	95,39	95,30	-0,19			Tempo de síntese	3 h	4 h
6	-1	-1	1	1	1	-1	1	95,13	95,97	95,55	-0,84					
7	1	-1	1	1	-1	1	-1	98,77	97,41	98,09	1,36					
8	-1	1	1	-1	-1	1	-1	91,26	93,43	92,34	-2,17					
9	1	1	1	1	1	1	1	95,77	98,74	97,25	-2,97					
10																
11																
12	-97,9167	-97,9167	-97,9167	97,9167	97,9167	97,9167	-97,9167				2,1316					
13	98,3600	-98,3600	-98,3600	-98,3600	-98,3600	-98,3600	98,3600				0,2434					
14	-89,8767	89,8767	-89,8767	-89,8767	89,8767	-89,8767	89,8767				9,2011					
15	95,3000	95,3000	-95,3000	95,3000	-95,3000	-95,3000	-95,3000				0,0348					
16	-95,5467	-95,5467	95,5467	95,5467	-95,5467	-95,5467	95,5467				0,7056					
17	98,0933	-98,0933	98,0933	-98,0933	98,0933	-98,0933	-98,0933				1,8496					
18	-92,3433	92,3433	92,3433	-92,3433	-92,3433	92,3433	-92,3433				4,6944					
19	97,2533	97,2533	97,2533	97,2533	97,2533	97,2533	97,2533				8,8407					
20																
21	3,3308	-3,7858	0,4458	1,8358	0,3975	1,7642	-0,6542	Efeitos			1,7313	var conj				
22																
23																
24											0,4328	variancia do ensaio				
25											0,6579	erro				
26											1,5131704	s²				
27																
28																

2. PLANILHA UTILIZADA PARA O CALCULO DA VISCOSIDADE.

<

3. PLANILHA UTILIZADA PARA CALCULAR A MASSA ESPECIFICA.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
5	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	879,5676	879,8721	879,7199	-0,3045		Tempo de síntese	3 h
6	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	881,6991	879,5676	880,6334	2,1315			
7	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	880,0244	878,9586	879,4915	1,0658			
8	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	880,1766	876,6748	878,4257	3,5018			
9	1	1	1	1	1	1	1	1	880,7856	876,0658	878,4257	4,7199			
12	-882,9171742	-882,9171742	-882,9171742	882,9171742	882,9171742	882,9171742	-882,9171742					5,93435711			
13	883,4500609	-883,4500609	-883,4500609	-883,4500609	-883,4500609	883,4500609	883,4500609					8,36837077			
14	-881,6230207	881,6230207	-881,6230207	-881,6230207	881,6230207	-881,6230207	881,6230207					1,87766768			
15	879,7198538	879,7198538	-879,7198538	879,7198538	-879,7198538	-879,7198538	879,7198538					0,09272433			
16	-880,6333739	-880,6333739	880,6333739	-880,6333739	880,6333739	-880,6333739	880,6333739					4,54349216			
17	879,4914738	-879,4914738	879,4914738	-879,4914738	879,4914738	-879,4914738	879,4914738					1,13587304			
18	-878,4257004	878,4257004	-878,4257004	878,4257004	-878,4257004	878,4257004	-878,4257004					12,2627926			
19	878,4257004	-878,4257004	878,4257004	-878,4257004	878,4257004	-878,4257004	878,4257004					22,2770202			
21	-0,6280	-2,0745	-2,6835	-0,3235	0,0571	0,4377	0,8945	Efeitos				3,5308	var conj		
23	PRIMEIRO ENSAIO						SEGUNDO ENSAIO								
24	V DO PIC	M DO PIC	M TOTAL				V DO PIC	M DO PIC	M TOTAL				0,88269216	variancia do ensaio	
25	65,68	30,59	88,5				65,68	30,59	88,66				0,93951698	erro	
26	65,68	30,59	88,71				65,68	30,59	88,52				2,1609	s²t	
27	65,68	30,59	88,45				65,68	30,59	88,54						
28	65,68	30,59	88,36				65,68	30,59	88,38						
29	65,68	30,59	88,5				65,68	30,59	88,36						
30	65,68	30,59	88,39				65,68	30,59	88,32						
31	65,68	30,59	88,4				65,68	30,59	88,17						
32	65,68	30,59	88,44				65,68	30,59	88,13						

4. PLANILHA UTILIZADA PARA CALCULAR O INDICE DE ACIDEZ.

5. PLANILHA UTILIZADA PARA CALCULAR INDICE DE SAPONIFICAÇÃO.

INDICE DE SAPONIFICAÇÃO Planejamento fatorial 2³ biodiesel [Modo de Compatibilidade] - Microsoft Excel

	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
1	3	12	13	23	123	R1	R2	Média	Desvio									
2	-1	-1	-1	1	-1	1	1	195.352	192.789	194.071	2.56296							
3	-1	-1	-1	1	1	1	1	193.272	192.669	192.97	0.60336							
4	-1	-1	1	-1	1	1	1	193.463	192.708	193.085	0.75481							
5	-1	1	-1	-1	-1	1	1	192.026	197.193	194.609	-5.16643							
6	1	1	-1	-1	-1	1	1	195.671	201.315	198.493	-5.64375							
7	1	-1	1	-1	-1	-1	1	196.6	198.66	197.63	-2.06031							
8	1	-1	-1	1	-1	-1	1	191.661	192.613	192.137	-0.95269							
9	1	1	1	1	1	1	1	196.314	197.514	196.914	-1.20061							
10																		
11	-194.071	194.071	194.071	194.071	-194.071						6.56876							
12	-192.97	-192.97	-192.97	192.97	192.97						0.36405							
13	-193.085	-193.085	193.085	-193.085	193.085						0.56974							
14	-194.609	194.609	-194.609	-194.609	-194.609						26.692							
15	198.493	198.493	-198.493	-198.493	198.493						31.8519							
16	197.63	-197.63	197.63	-197.63	-197.63						4.24489							
17	192.137	-192.137	-192.137	192.137	-192.137						0.90761							
18	196.914	196.914	196.914	196.914	196.914						1.44146							
19																		
20																		
21	2.60966	2.06619	0.87238	-1.93146	0.7539	Efeitos					4.54002	var conj						
22																		
23											1.13501	variancia do ensaio						
24											1.06537	erro						
25											2.45034	s ² t						
26																		
27	m 3	Va1	Va2	Va3	Vb	FC	RES.1	RES.2	RES.3	RTOTAL								
28	2.04	7.8	8	8.1	22.1	0.9922	194.744	192.966	190.658	192.789								
29	2.08	8.2	8	7.8	22.1	0.9922	192.122	194.896	190.999	192.669								
30	2.04	8	7.9	8.3	22.1	0.9922	193.921	195.288	187.934	192.708								
31	2.02	7.7	7.9	7.9	22.1	0.9922	199.032	197.249	195.296	197.193								
32	2.05	7.4	7.2	7.8	22.1	0.9922	203.179	206.973	193.794	201.315								

6. PLANILHA UTILIZADA PARA CALCULAR TEOR DE UMIDADE.

TEOR DE UMIDADE Planejamento fatorial 2³ biodiesel - Cópia [Modo de Compatibilidade] - Microsoft Excel

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1	1	2	3	12	13	23	123	R1	R2	Média	Desvio						
2	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	0.1980	0.3984	0.2982	-0.2004					
3	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000					
4	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	0.3992	0.1980	0.2986	0.2012					
5	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	0.2000	0.2000	0.2000	0.0000					
6	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	0.0000	0.3976	0.1988	-0.3976					
7	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	0.3992	0.3960	0.3976	0.0032					
8	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	0.3984	0.3984	0.3984	0.0000					
9	1	1	1	1	1	1	1	1	0.1988	0.1996	0.1992	-0.0008					
10																	
11																	
12	-0.29821	-0.29821	-0.29821	0.298213	0.298213	0.298213	-0.29821				0.040154778						
13	0	0	0	0	0	0	0				0						
14	-0.29861	0.298611	-0.29861	-0.29861	0.298611	-0.29861	0.298611				0.040474115						
15	0.2	0.2	-0.2	0.2	-0.2	-0.2	-0.2				0						
16	-0.19881	-0.19881	0.198807	0.198807	-0.19881	-0.19881	0.198807				0.158097143						
17	0.397621	-0.39762	0.397621	-0.39762	0.397621	-0.39762	-0.39762				9.9982E-06						
18	-0.39841	0.398406	0.398406	-0.39841	-0.39841	0.398406	-0.39841				5.00934E-27						
19	0.199204	0.199204	0.199204	0.199204	0.199204	0.199204	0.199204				6.29867E-07						
20																	
21	-0.0993	0.050395	0.099304	-0.0496	0.099109	-0.0498	-0.1494	Efeitos			0.014921	var conj					
22																	
23											0.00373026	variancia do ensaio					
24											0.061075858	erro					
25											0.1405	s ² t					
26																	
27																	
28																	

7. PLANILHA UTILIZADA PARA CALCULAR PONTO DE FULGOR.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
1	1	2	3	12	13	23	123	R1	R2	Média	Desvio			Fatores	Nível (-)	Nível (+)	Ensaios	RM (óleo/Álc.)
2	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	174	174	174	0		RM (óleo/Álc.)	6 para 1	12 para 1	1	6 para 1
3	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	174	168	171	6		Concentração do catalisador	0,50%	1%	2	12 para 1
4	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	175	177	176	-2		Tempo de síntese	2 h	4 h	3	6 para 1
5	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	172	171	171,5	1					4	12 para 1
6	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	173	176	174,5	-3					5	6 para 1
7	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	174	171	172,5	3					6	12 para 1
8	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	171	173	172	-2					7	6 para 1
9	1	1	1	1	1	1	1	1	175	171	173	4					8	12 para 1
10																		
11																		
12	-174	-174	-174	174	174	174	-174				0							
13	171	-171	-171	-171	-171	171	171				36							
14	-176	176	-176	-176	-176	176	-176				4							
15	171,5	171,5	-171,5	171,5	-171,5	-171,5	-171,5				1							
16	-174,5	-174,5	174,5	174,5	-174,5	-174,5	174,5				9							
17	172,5	-172,5	172,5	-172,5	172,5	-172,5	-172,5				9							
18	-172	172	172	-172	-172	172	-172				4							
19	173	173	173	173	173	173	173				16							
20																		
21	-2,1250	0,1250	-0,1250	0,3750	1,6250	-1,1250	1,1250	Efeitos			4,9375 var conj							
22											1,234375 variancia do ensaio							
23											1,111024 erro							
24											2,5554 s't							
25																		
26																		
27																		
28																		

8. PLANILHA UTILIZADA PARA CALCULAR PONTO DE COMBUSTÃO.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
1	1	2	3	12	13	23	123	R1	R2	Média	Desvio			Fatores	Nível (-)	Nível (+)	Ensaios	RM (óleo/Álc.)
2	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	194	194	194	0		RM (óleo/Álc.)	6 para 1	12 para 1	1	6 para 1
3	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	194	188	191	6		Concentração do catalisador	0,50%	1%	2	12 para 1
4	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	194	192	193	2		Tempo de síntese	2 h	4 h	3	6 para 1
5	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	194	192	193	2					4	12 para 1
6	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	194	195	194,5	-1					5	6 para 1
7	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	194	192	193	2					6	12 para 1
8	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	194	191	192,5	3					7	6 para 1
9	1	1	1	1	1	1	1	1	194	192	193	2					8	12 para 1
10																		
11																		
12	-194	-194	-194	194	194	194	-194				0							
13	191	-191	-191	-191	-191	191	191				36							
14	-193	193	-193	-193	-193	193	-193				4							
15	193	193	-193	193	-193	-193	-193				4							
16	-194,5	-194,5	194,5	194,5	-194,5	-194,5	194,5				1							
17	193	-193	193	-193	193	-193	-193				4							
18	-192,5	192,5	192,5	-192,5	-192,5	192,5	-192,5				9							
19	193	193	193	193	193	193	193				4							
20																		
21	-1,000	-0,250	0,500	1,250	0,500	-0,750	-0,2500	Efeitos			3,875 var conj							
22											0,984251 variancia do ensaio							
23											0,984251 erro							
24											2,2638 s't							
25																		
26																		
27																		
28																		