

Dissertação de Mestrado

AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO DO ÓLEO DE SOJA EM BIODIESEL UTILIZANDO ÁLCOOIS DE CADEIA CURTA

Talita Kênya Oliveira Costa

Natal, março de 2021

TALITA KÊNYA OLIVEIRA COSTA

**AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO DO ÓLEO DE SOJA EM BIODIESEL UTILIZANDO
ÁLCOOIS DE CADEIA CURTA**

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
como um dos requisitos a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química sob a
orientação da Prof. Dra. Camila Gambini
Pereira Courtial e coorientação do Prof. Dr.
Eduardo Lins de Barros Neto.

NATAL – RN

Março/2021

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Costa, Talita Kênya Oliveira.

Avaliação da conversão do óleo de soja em biodiesel utilizando álcoois de cadeia curta / Talita Kênya Oliveira Costa. - 2021.
133 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, RN, 2021.

Orientadora: Profa. Dra. Camila Gambini Pereira Courtial.

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

1. Biodiesel - Dissertação. 2. Butanol - Dissertação. 3. Constantes cinéticas - Dissertação. 4. Catalisador homogêneo - Dissertação. I. Courtial, Camila Gambini Pereira. II. Barros Neto, Eduardo Lins de. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 662.756.3

TALITA KÊNYA OLIVEIRA COSTA

**AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO DO ÓLEO DE SOJA EM BIODIESEL
UTILIZANDO ÁLCOOIS DE CADEIA CURTA**

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal do Rio Grande do Norte como um dos requisitos a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química sob a orientação da Prof. Dra. Camila Gambini Pereira Courtial e coorientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

Dissertação de mestrado apresentada e julgada apta em: 19 de março de 2021.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dra. Camila Gambini Pereira Courtial

Orientador – UFRN

Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Coorientador - UFRN

Prof. Dr. Francisco Wendell Bezerra Lopes

Avaliador Externo – Pesquisador –
Université de Sherbrooke

Prof. Dr. Lindemberg de Jesus Nogueira
Duarte

Avaliador Externo – Professor - UFRN

“A tecnologia ensinou uma lição a humanidade: nada é impossível”

Lewis Mumford.

Dedico esse trabalho primeiramente a Deus, pois sem Ele eu nada seria, e a minha mãe, que não mediu esforços para que eu chegasse até aqui.

Agradecimentos

À Deus, por ser minha fortaleza, me dar coragem e iluminar meu caminho todos os dias da minha vida. As bênçãos são infinitas.

Aos meus pais, Suênia Maria e José Gutemberg, pelo suporte, dedicação e incentivo em mais essa etapa de minha vida, sendo minha base, meu apoio nos momentos difíceis que passei sozinha em outra cidade. Meus primeiros professores que construíram o meu caráter. Ao meu irmão, Talison Kennedy, pelo apoio e amizade nas horas em que precisei.

Ao meu esposo, Gustavo Rodrigues, pelo amor, companheirismo, compreensão, e por ser meu suporte desde o início da vida acadêmica. Por ter me apoiado nesses dois anos longe de casa e incentivado cada passo que dei sendo meu companheiro em todo o percurso.

À minha amiga, Cláudia Bezerra, por ter sido mais que uma amiga, sendo minha família em Natal, por ter suportado junto comigo todos os perrengues e adversidades nesses dois anos de mestrado e nessa pandemia. Sem você seria muito mais difícil concluir esse trabalho.

Aos colegas, Mateus Monteiro e Kelvin Gama, pelo apoio na pesquisa me auxiliando nas análises e dividindo os problemas da vida de pós graduando. À Samuel Brito, por todos os momentos de estudo, diversão, amizade e suporte. À Ivens Lacerda, pela amizade e apoio nas viagens de Campina Grande à Natal.

Aos professores, Camila Gambini e Eduardo Lins, pela orientação e pela confiança no meu trabalho e a perseverança de fazerem esse trabalho acontecer em plena pandemia.

Aos professores Francisco Wendell e Lindemberg Duarte por participarem de todas as minhas bancas e pelas contribuições feitas ao meu texto.

Aos colegas do NUPEG, e aos técnicos Cristiane e Paulino, sem eles esse trabalho não seria concluído. E a ao projeto MEG do CENPES/Petrobras pelo aparelho de termogravimetria cedido para as análises.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química pelos serviços prestados, e todo o seu corpo docente que contribuíram na minha formação, em especial o professor Osvaldo Chiavone pelos ensinamentos e suporte em todo o mestrado.

A CAPES pela bolsa concedida e pela compreensão com as extensões de prazo devido a pandemia.

COSTA, Talita Kênya Oliveira – Avaliação da conversão do óleo de soja em biodiesel utilizando álcoois de cadeia curta. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia Química. Linha de pesquisa: Energia, Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Natal/RN, 2021, Brasil.

Orientadores: Prof. Dra. Camila Gambini Pereira Courtial e Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

RESUMO: O biodiesel é uma das alternativas na redução dos impactos ambientais por ser um combustível derivado de matérias primas renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. Pode ser obtido através da reação de transesterificação entre um álcool e triglicerídeos na presença ou não de um catalisador, tendo como produto um éster, que é o biodiesel, e glicerina. O objetivo deste trabalho foi a avaliação do uso de álcoois de cadeia curta na reação de transesterificação do óleo de soja, utilizando catalisador de base homogênea (hidróxido de potássio), obtendo como resultado o modelo para a conversão da reação e a cinética reacional para o biodiesel feito com butanol. As reações de transesterificação foram realizadas em um reator de vidro encamisado, com condensador acoplado e um banho de aquecimento. Inicialmente, para estudo da conversão foram realizadas as reações com diferentes álcoois variando a razão molar álcool:óleo para o biodiesel utilizando como álcoois o metanol, etanol, 2-propanol e butanol, em seguida para avaliação das demais propriedades, foi realizado um planejamento fatorial 2^3 com o butanol na reação e com as seguintes condições: razão álcool:óleo de 4:1 a 8:1, 1 a 2%, 1 a 2 horas e 65°C. Para a obtenção do modelo cinético, foram selecionadas amostras entre os tempos t_0 e t_f (60 minutos). Para todas as amostras foram analisadas a densidade e viscosidade e suas conversões foram medidas utilizando análise termogravimétrica. Na análise de densidade, das amostras obtidas pelo planejamento fatorial, variou entre 889,41 kg/m³ e 850,18 kg/m³, já para a viscosidade variou entre 11,10 cSt e 3,10 cSt. Ao aumentar a conversão em éster, a densidade e a viscosidade sofreram decréscimo em seus valores. Para as análises de conversão, os quatro tipos de álcool com a razão molar 10:1 foram encontradas as conversões: metanol 99,28%, etanol 81,72%, 2-propanol 7,50% e butanol 49,74%. Para o planejamento com butanol, o ponto ótimo ocorreu com razão 8:1, 2% em massa de catalisador, por duas horas, onde obteve 76,24% de conversão. Com o modelo obtido pelo planejamento 2^3 constatou-se que os três fatores analisados foram significativos, com um erro médio entre os valores preditos e experimentais de 2,3%. A reação se mostrou de segunda ordem com constante cinética de valor $3 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$. Sendo assim, pode-se concluir que comparando os álcoois, o metanol obteve melhor rendimento e o biodiesel produzido com butanol obteve valores de conversão condizentes com os trabalhos encontrados na literatura fazendo com que esse álcool seja uma alternativa na produção do biocombustível por advir de fontes renováveis e melhor a lubricidade do combustível.

Palavras-chave: Biodiesel, butanol, constantes cinéticas, catalisador homogêneo.

COSTA, Talita Kênya Oliveira – Evaluation of conversion of soybean oil in biodiesel using short chain alcohols. Post-graduation Program of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Norte. Area of Concentration: Chemical Engineering. Line of Research: Energy, Oil, Gas and Biofuels. Natal/RN, 2021, Brazil.

Supervisors: Prof. Dr. Camila Gambini Pereira Courtial and Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

ABSTRACT: Biodiesel is one of the alternatives in reducing environmental impacts as it is a fuel derived from renewable raw materials such as vegetable oils and animal fats. It can be obtained through the transesterification reaction between an alcohol and triglycerides in the presence or not of a catalyst, having as product an ester, which is biodiesel, and glycerin. The objective of this work was the evaluation of the use of short chain alcohols in the transesterification reaction of soybean oil, using a homogeneous base catalyst (potassium hydroxide), obtaining as a result the model for the conversion of the reaction and the reaction kinetics for the biodiesel made with butanol. The transesterification reactions were carried out in a jacketed glass reactor, with a coupled condenser and a heating bath. Initially, for the conversion study, reactions were carried out with different alcohols, varying the alcohol: oil to biodiesel molar ratio using methanol, ethanol, 2-propanol and butanol as alcohols, then to evaluate the other properties, a factorial design was carried out with butanol in the reaction and with the following conditions: alcohol: oil ratio of 4: 1 to 8: 1, 1 to 2%, 1 to 2 hours and 65 ° C. To obtain the kinetic model, samples were selected between times t_0 and t_f (60 minutes). For all samples, density and viscosity were analyzed and their conversions were measured using thermogravimetric analysis. In the density analysis, of the samples obtained by the factorial design, it varied between 889.41 kg/m³ and 850.18 kg/m³, whereas for the viscosity it varied between 11.10 cSt and 3.10 cSt. When increasing the conversion to ester, the density and viscosity decreased in their values. For the conversion analysis, the four types of alcohol with a 10:1 molar ratio were found: methanol 99.28%, ethanol 81.72%, 2-propanol 7.50% and butanol 49.74%. For planning with butanol, the optimum point occurred with an 8: 1 ratio, 2% by mass of catalyst, for two hours, where it obtained 76.24% conversion. With the model obtained by factorial design 2³, it was found that the three factors analyzed were significant, with an average error between the predicted and experimental values of 2.3%. The reaction was shown to be of second order with a kinetic constant of $3 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$. Thus, it can be concluded that when comparing alcohols, methanol obtained better yield and the biodiesel produced with butanol obtained conversion values consistent with the works found in the literature making this alcohol an alternative in the production of biofuel from sources renewable and better fuel lubricity.

Keywords: Biodiesel, butanol, kinetic constants, homogeneous catalyst.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Objetivos	5
2.1. Objetivo Geral	5
2.2. Objetivos Específicos	5
3. Revisão Bibliográfica	7
3.1 Biodiesel	7
3.1.1. Matéria-prima	8
3.1.1.1. Óleo de Soja	9
3.1.3. Processos de Produção do Biodiesel	11
3.1.3.1. Esterificação	12
3.1.3.2. Transesterificação	13
3.2. Catálise	17
3.2.1. Catálise Homogênea	18
3.2.1.1. Hidróxido de Potássio	18
3.2.2. Catálise Heterogênea	19
3.2.3. Catálise Enzimática	21
3.3. Fatores que afetam a produção de biodiesel	23
3.3.1. Efeito da Temperatura	23
3.3.2. Efeito da razão molar	23
3.3.3. Efeito da concentração de catalisador	24
3.3.4. Efeito do tipo de álcool	24
3.3.4.1. Metanol	26
3.3.4.2. Etanol	28
3.3.4.3. Propanol	28
3.3.4.4. Butanol	29
3.4. Caracterizações	30
3.4.1. Densidade	30
3.4.2. Viscosidade	31
3.4.3. Análise Termogravimétrica	32
3.5. Estado da Arte	32
4. Materiais e métodos	40
4.1. Materiais	40
4.2. Métodos	40

4.2.1.	Sistema Reacional.....	40
4.2.2.	Cálculo dos Reagentes.....	42
4.2.3.	Tipo de Álcool.....	42
4.2.4.	Planejamento Experimental.....	43
4.2.5.	Estudo Cinético da Reação.....	44
4.3.	Metodologias analíticas	46
4.3.1.	Densidade	46
4.3.2.	Viscosidade.....	47
4.3.3.	Conversão	49
5.	Resultados	51
5.1.	Uso da análise termogravimétrica como método de análise de conversão	51
5.2.	Efeito do tipo do álcool	55
5.2.1.	Densidade	55
5.2.2.	Viscosidade.....	56
5.2.3.	Conversão em biodiesel.....	58
5.3.	Efeito da razão álcool/óleo, tempo reacional e porcentagem de catalisador	63
5.3.1.	Densidade	63
5.3.2.	Viscosidade.....	67
5.3.3.	Conversão	71
5.4.	Cinética da reação.....	86
5.4.1.	Densidade	86
5.4.2.	Viscosidade.....	87
5.4.3.	Conversão	88
5.5.	Correlacionando as variáveis resposta.....	95
6.	Conclusão	98
	Referências	101
	Anexo	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Linha do tempo do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel para implantação do uso obrigatório de misturas binárias diesel-biodiesel	10
Figura 3.2. Fluxograma do processo de fabricação do biodiesel	12
Figura 3.3. Reação geral de esterificação	13
Figura 3.4. Reação de esterificação com catalisador ácido	13
Figura 3.5. Reação geral de transesterificação	14
Figura 3.6. Etapas de transesterificação com catalisador ácido	16
Figura 3.7. Catalisadores para a produção de biodiesel	17
Figura 3.8. Reação de transesterificação com catalisador básico.....	20
Figura 3.9. Reação de transesterificação com catalisador ácido	21
Figura 3.10. Reação de transesterificação com catalisador enzimático	22
Figura 3.11. Reação de transesterificação com diferentes tipos de álcoois.....	25
Figura 3.12. Algumas aplicações de ésteres metílicos na indústria	27
Figura 3.13. Estrutura molecular dos isômeros do butanol.....	29
Figura 4.1. Sistema de produção de biodiesel	41
Figura 4.2. Lavagem do biodiesel	46
Figura 4.3. Picnômetro e balança	47
Figura 4.4. Curva de calibração do viscosímetro	49
Figura 5.1. Curva TG do óleo de soja puro	52
Figura 5.2. Curva TG do butanol.....	53
Figura 5.3. Curva TG do biodiesel 100%.....	54
Figura 5.4. TG e DTG da reação com metanol razão 6:1.....	59
Figura 5.5. TG e DTG da reação com metanol razão 10:1.....	59
Figura 5.6. TG e DTG da reação com etanol razão 6:1.....	60
Figura 5.7. TG e DTG da reação com etanol razão 10:1.....	60
Figura 5.8. TG e DTG da reação com 2-propanol razão 6:1.....	61
Figura 5.9. TG e DTG da reação com 2-propanol razão 10:1.....	61
Figura 5.10. TG e DTG da reação com butanol razão 6:1	62
Figura 5.11. TG e DTG da reação com butanol razão 10:1	62

Figura 5.12. Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para o planejamento 2 ³ para densidade do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol, KOH, a 65°C.....	67
Figura 5.13. Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para o planejamento 2 ³ para viscosidade do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol, KOH, a 65°C	70
Figura 5.14. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 1	72
Figura 5.15. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 2	72
Figura 5.16. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 3	73
Figura 5.17. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 4	73
Figura 5.18. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 5	74
Figura 5.19. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 6	74
Figura 5.20. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 7	75
Figura 5.21. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 8	75
Figura 5.22. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 9	76
Figura 5.23. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 10	76
Figura 5.24. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 11	77
Figura 5.25. Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para o planejamento 2 ³ para conversão encontrada pela TG do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol, KOH, a 65°C	80
Figura 5.26. Gráfico normal dos efeitos padronizados para o planejamento experimental 2 ³ para conversão encontrada pela TG do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol, KOH, a 65°C.....	81
Figura 5.27. Gráfico de contorno para conversão de biodiesel, obtido do óleo de soja, com butanol e KOH a 65 °C, em função dos efeitos: razão álcool:óleo e tempo reacional (hora)	82
Figura 5.28. Gráfico de contorno para conversão de biodiesel, obtido do óleo de soja, com butanol e KOH a 65 °C, em função dos efeitos: tempo reacional (hora) e quantidade de catalisador (%).....	82
Figura 5.29. Gráfico de contorno para conversão de biodiesel, obtido do óleo de soja, com butanol e KOH a 65 °C, em função dos efeitos: razão e quantidade de catalisador (%)	83
Figura 5.30. Resultados da densidade variando o tempo reacional para a obtenção de biodiesel utilizando óleo de soja, com butanol e KOH a 65 °C	87
Figura 5.31. Resultados da viscosidade cinemática (cSt) variando o tempo reacional para a obtenção de biodiesel utilizando óleo de soja, com butanol e KOH a 65 °C	88
Figura 5.32. TG e DTG das reações com butanol para a curva cinética: 15 minutos ...	89
Figura 5.33. TG e DTG das reações com butanol para a curva cinética: 30 minutos ...	90
Figura 5.34. TG e DTG das reações com butanol para a curva cinética: 1 hora	90

Figura 5.35. TG e DTG das reações com butanol para a curva cinética: 1 hora e 30 minutos	91
Figura 5.36. TG e DTG das reações com butanol para a curva cinética: 2 horas	91
Figura 5.37. TG e DTG das reações com butanol para a curva cinética: 2 horas e 30 minutos	92
Figura 5.38. TG e DTG das reações com butanol para a curva cinética: 3 horas	92
Figura 5.39. Gráfico de $X(1-X)$ versus o tempo de reação	93
Figura 5.40. Gráfico de superfície das variáveis respostas variando o tempo de 15 minutos a 2 horas e 30 minutos	95
Figura 5.41. Correlação da densidade e viscosidade com a variável conversão	96
Figura A. 1. Conversão de éster com diferentes álcoois	113
Figura A. 2. Pontos de percentagem da distribuição F, 5%	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Matéria prima para produção de biodiesel.....	8
Tabela 3.2. Propriedades físicas do óleo de soja	9
Tabela 3.3. Efeito do álcool utilizado na produção de biodiesel	26
Tabela 4.1. Reagentes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.....	40
Tabela 4.2. Condições reacionais para as reações variando os tipos de álcoois.....	42
Tabela 4.3. Planejamento experimental 2^3 , fatores codificados e intervalos.....	43
Tabela 4.4. Planejamento Experimental de Dados	44
Tabela 4.5. Taxa de conversão de biodiesel para diferentes ordens de reação.....	45
Tabela 4.6. Dados da curva de calibração do viscosímetro.....	48
Tabela 5.1. Densidade do biodiesel obtido através de reação de transesterificação do óleo de soja, por 1 hora, a 65 °C, KOH como catalisador, variando o tipo de álcool e a razão de álcool/óleo de 6:1 a 10:1	56
Tabela 5.2. Viscosidade do biodiesel obtido através de reação de transesterificação por 1 hora, a 65 °C, KOH como catalisador variando o tipo de álcool e a razão de álcool/óleo de 6:1 a 10:1.....	57
Tabela 5.3. Conversão variando o tipo de álcool e a razão de álcool/óleo de 6:1 a 10:1 utilizando a TG	58
Tabela 5.5. Resultados de densidade, viscosidade e conversão para os experimentos com diferentes tipos de álcoois para produção de biodiesel obtido do óleo de soja, com KOH a 2%, a 65°C, por 1 hora	63
Tabela 5.6. Dados de densidade do biodiesel obtido a partir do óleo de soja, a 65 °C, utilizando diferentes condições de razão de álcool/óleo (A/O), tempo de reação e porcentagem de catalisador	64
Tabela 5.7. Densidades dos biodieseis calculadas através dos dados experimentais e da equação do modelo para o planejamento 2^3 do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol e KOH a 65 °C.....	65
Tabela 5.8. Resultados da ANOVA para o planejamento 2^3 para a densidade do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol, KOH, a 65°C	66
Tabela 5.9. Dados de viscosidade do biodiesel obtido a partir do óleo de soja, a 65 °C, utilizando diferentes condições de razão de álcool/óleo (A/O), tempo de reação e porcentagem de catalisador	67

Tabela 5.10. Viscosidades dos biodieseis calculadas através dos dados experimentais e da equação do modelo para o planejamento 2^3 do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol e KOH a 65 °C.....	69
Tabela 5.11. Resultados da ANOVA para o planejamento 2^3 para a densidade do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol, KOH, a 65°C	70
Tabela 5.12. Conversões dos biodieseis encontradas através de TG com os dados experimentais e da equação do modelo para o planejamento 2^3 do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol e KOH a 65 °C.....	71
Tabela 5.13. Resultados da ANOVA para o planejamento 2^3 para a conversão, encontrada através de TG, do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol, KOH, a 65°C.....	78
Tabela 5.13. Resultados de densidade, viscosidade e conversão para os experimentos do planejamento fatorial variando razão molar, tempo e quantidade de catalisador do biodiesel obtido do óleo de soja com butanol.....	85
Tabela 5.14. Resultado da conversão (TG) na curva de variação do tempo	88
Tabela 5.16. Coeficientes de correlação R^2 para diferentes ordens de reação	93
Tabela 5.17. Resultados de densidade, viscosidade e conversão para o biodiesel de óleo de soja, com butanol, 2% de KOH e 65 °C, razão molar 8:1, variando o tempo reacional	94

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ANP - Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;

B2 – Mistura 2% biodiesel/diesel

B5 – Mistura 5% biodiesel/diesel

B6 – Mistura 6% biodiesel/diesel

B7 – Mistura 7% biodiesel/diesel

B8 – Mistura 8% biodiesel/diesel

B9 – Mistura 9% biodiesel/diesel

B10 – Mistura 10% biodiesel/diesel;

BET – Brunnauer, Emmete, Teller;

DRX - Difração de Raios x;

GC – Gas Chromatography (Cromatografia Gasosa)

HC – Hidrocarbonetos;

MCM-41 - Matriz de Composição da Mobil no 41;

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura;

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel;

PNMC - Política Nacional sobre a Mudança de Clima;

TGA/TG – Thermogravimetric Analysis (Análise Termogravimétrica).

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

O interesse pelo uso de recursos naturais para redução da poluição do ambiente e a demanda mundial de combustíveis renováveis, vem lado a lado como dois fatores que buscam novas técnicas e o desenvolvimento de biocombustíveis. Visando a proteção do meio ambiente, estudos são feitos diariamente para encontrar os melhores combustíveis alternativos para assim reduzir os impactos ambientais (HAJJARI *et al.*, 2017).

Uma das maiores fontes de poluição atmosférica são os veículos automotivos que emitem os gases tóxicos. Dentre eles, pode-se citar gases como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x) e chumbo (Pb) que são emitidos diariamente na atmosfera.

A demanda crescente por combustíveis fósseis, como o petróleo e o carvão, vem despertando uma preocupação com o meio ambiente. O biodiesel vem despontando como um dos combustíveis mais estudados, a retirada contínua de bens não renováveis fez com que hoje fosse estabelecida por lei uma a porcentagem de biocombustível para ser adicionada ao diesel (KNOTHE; RAZON, 2017).

O desenvolvimento de novos combustíveis proveniente de matérias-primas renováveis vindo sendo estudado paralelamente aos combustíveis fósseis, minimizando a dependência dos combustíveis fósseis e os impactos ambientais.

Neste sentido, óleos e gorduras de origem vegetal e animal vem sendo utilizados como material de estudo para programas de energia renovável. No Brasil, o uso de biodiesel misturado ao diesel de petróleo é regulamentado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e em 2020 chegou a proporção de 12% de mistura de biodiesel ao óleo diesel (B12) (CORREIA, 2019).

Os óleos vegetais têm chamado a atenção como potencial energia renovável para a produção de uma alternativa ao óleo diesel à base de petróleo. Isso acontece devido à aumento na demanda de petróleo e às consequências ambientais dos gases dos motores a diesel (NOUREDDINI; GAO; PHILKANA, 2005).

Esse biocombustível apresenta várias vantagens ambientais em relação ao diesel proveniente do petróleo, como baixos níveis de emissão de monóxido de carbono e

material particulado durante a combustão, a não liberação de compostos de enxofre na atmosfera, melhores propriedades combustíveis como o número de cetano e menores emissões dos principais gases do efeito estufa, pois o gás carbônico produzido na sua combustão é quase que totalmente fixado durante o cultivo das oleaginosas (CORDEIRO *et al.*, 2011).

O biodiesel pode ser produzido pela transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, ou pela esterificação de ácidos graxos livres. Pode se optar pelo uso ou não de catalisadores na reação de transesterificação (MARINKOVIĆ *et al.*, 2016). Vários fatores influenciam de forma substancial nessa reação, dentre eles pode-se destacar a natureza e a quantidade de catalisador, a razão molar de álcool e óleo, a temperatura e o tempo de reação, e o tipo do óleo utilizado (MUSA, 2016).

Catalisadores homogêneos e heterogêneos são utilizados e o tipo do catalisador é essencial para a conversão dos triglicerídeos em biodiesel. Em escala industrial, é comumente utilizada a catálise homogênea pois apresenta menor tempo reacional, maior conversão de ésteres e a quantidade de catalisador é menor se comparada a catálise heterogênea. Catalisadores como hidróxido de sódio e de potássio são os mais utilizados (FONSECA *et al.*, 2019; REYNA-VILLANUEVA *et al.*, 2019).

A escolha da natureza do álcool e a razão molar álcool:óleo são variáveis consideráveis, pois o álcool é uma das matérias primas mais importantes para a produção de biodiesel. Vários álcoois são utilizados na reação de biodiesel, e os mais utilizados são metanol e etanol, também utilizados são outros de cadeia curta como propanol, butanol, isopropanol, terc-butanol porém estes possuem preço mais elevado (MUSA, 2016).

A cinética da reação é amplamente estudada para reações de transesterificação que utilizam metanol, e para os demais álcoois é feito um estudo simplificado (LIKOZAR; LEVEC, 2014). Sobre os álcoois de cadeia mais longa, são encontradas na literatura aplicações destes álcoois as reações de biodiesel, a maioria dos estudos se concentra em metanol e etanol, e por isso se torna importante um estudo também da razão óleo/álcool para propanol e butanol para o estudo do grau de conversão (HANH *et al.*, 2009).

O butanol é um álcool de cadeia mais longa, se comparado ao metanol, o que gera uma maior lubricidade e tem completa miscibilidade em óleos vegetais melhorando o rendimento da reação. Outra característica importante, é que também pode ser obtido da

biomassa o que o torna renovável tornando também o biodiesel produzido com ele como “bio-based” (GEUENS *et al.*, 2008; UCHOA, 2017).

Para tanto, neste trabalho foi avaliada a viabilidade do metanol, etanol, 2-propanol e butanol, verificando a atividade do catalisador e a conversão do óleo nos ésteres para quantificar a transformação de biodiesel. O butanol foi escolhido como o álcool a se obter um modelo para a conversão da reação de transesterificação do óleo de soja, por sua maior lubricidade e por ser um álcool advindo de fontes renováveis. A cinética da reação foi também estudada, avaliando-se o butanol na conversão do biodiesel.

Capítulo 2

Objetivos

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Utilizar o metanol, etanol, propanol e butanol na reação de transesterificação do óleo de soja, tendo como catalisador o hidróxido de potássio, visando a obtenção de biodiesel. Assim como avaliar os efeitos de razão álcool:óleo, tempo reacional e quantidade de catalisador na conversão do óleo obtido e estudar a cinética da reacional da reação com butanol.

2.2. Objetivos Específicos

- Utilizar metanol, etanol, propanol e butanol na reação de transesterificação do óleo de soja;
- Realizar um planejamento fatorial com o butanol na reação para a produção de biodiesel avaliando razão molar, tempo reacional e quantidade de catalisador;
- Desenvolver estudo cinético da reação para a produção de biodiesel utilizando butanol;
- Analisar as amostras de biodiesel por meio de densidade e viscosidade a fim de avaliar as propriedades reológicas do éster obtido;
- Avaliar a conversão do produto obtido por análise termogravimétrica e cromatografia gasosa para obter o rendimento do éster produzido;
- Desenvolver modelos de densidade, viscosidade e conversão para as reações com butanol.

Capítulo 3

Revisão bibliográfica

3. Revisão Bibliográfica

A busca por novas fontes de energia renovável e a necessidade em reduzir a emissão de gases causadores do efeito estufa faz com que a cada dia diversas pesquisas sejam feitas em busca de novos materiais e novas fontes de energia para suprir a demanda mundial de combustíveis.

A energia é fundamental para o crescimento e manutenção das atividades humanas, e toda a energia utilizada que seja sustentável faz com que a utilização de tecnologias renováveis possa reduzir os impactos causados ao meio ambiente. A tarefa mais difícil será fazer com que os principais países poluidores disseminem a ideia do uso de energia sustentável e a ponham em prática. Uma das prioridades de políticas públicas seria investir em eficiência energética (MACIEL; KHAN, 2017).

As principais fontes poluidoras são o carvão e o petróleo, e com o aumento da demanda energética os países acabam utilizando uma capacidade alta de produção, o que gera como resíduo a poluição do meio ambiente. Em 2009, no Brasil, foi instituída a Política Nacional sobre a Mudança de Clima (PNMC) que tem como meta até 2020 a redução das emissões totais entre 36,1% a 38,9%. Isso acontecerá através de políticas públicas que possam elevar a quantidade de biocombustíveis no consumo energético (SANTOS; FERREIRA FILHO, 2017).

3.1 Biodiesel

O artigo. 2º da Resolução ANP Nº 45 de 25/08/2014, apresenta uma definição do biodiesel:

“Biodiesel: combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução”.

3.1.1. Matéria-prima

O triglicerídeo pode ser obtido de diversas fontes de óleos vegetais e gorduras. No Brasil, como grande produtor de oleaginosas pode-se citar soja, milho, amendoim, algodão, babaçu, mamona, pinhão roxo, entre outros. Tanto óleos novos como óleos de frituras e também sebo bovino podem ser utilizados trazendo mais uma vez os benefícios de diminuição da poluição ambiental também na utilização de produtos que seriam descartados no meio ambiente (SANTOS; PINTO, 2009).

A Tabela 3.1 apresenta algumas fontes de óleo que podem ser utilizadas na produção de biodiesel. Há uma certa discussão entre os pesquisadores sobre esse combustível pois poderia competir com a produção de alimentos utilizando-se de óleos que são utilizados para a alimentação, mas existem óleos não comestíveis que podem ser fonte de produção de biodiesel (VERMA; SHARMA, 2016).

Tabela 3.1. Matéria-prima para produção de biodiesel

ÓLEOS COMESTÍVEIS	ÓLEOS NÃO-COMESTÍVEIS	OUTRAS FONTES
Óleo da semente de algodão	Óleo de pinhão manso	Microalgas
Óleo de coco	Karanja	<i>Spirulina platensis</i>
Óleo de girassol	Óleo de Mahua	Óleo de fritura
Óleo de canola	Neem	Gorduras animais
Óleo de soja	Óleo de eucalipto	Sebo de carne bovina
Óleo de rícino	Óleo de linhaça	Gordura de aves domésticas
Óleo da semente de mostarda	Semente de seringueira	Óleo de peixe
Óleo de amendoim	Polanga	Gordura de frango

Fonte: (VERMA; SHARMA, 2016)

3.1.1.1. Óleo de Soja

A soja é uma fonte de proteína e lipídios. Este grão é uma importante matéria-prima para o biodiesel no Brasil, que representa cerca de 68% (2019) da produção brasileira. Essa participação econômica de alto valor é para atender a uma demanda cada vez maior por farelo de proteína, que inclui a matéria-prima para alimentar frangos, suínos, e o gado confinado para a produção de carne, ovos e leite, e uma menor parte é para a indústria, produzida para o mercado de biocombustíveis (CLEMENTE; CAHOON, 2009; DE OLIVEIRA; COELHO, 2017; ANP, 2020).

O óleo de soja é rico em gorduras poli-insaturadas e com frequência é parcialmente hidrogenado a fim de melhorar a estabilidade oxidativa e aumentar a vida útil (HAUN *et al.*, 2014).

Na Tabela 3.2, tem-se algumas propriedades físicas do óleo de soja estudadas por Al-Sakkari *et al.* (2017).

Tabela 3.2. Propriedades físicas do óleo de soja

Propriedade	Valor
Densidade a 20 °C	0,9261 g/mL
Viscosidade 20 °C	58,5 a 62,2 cP
Capacidade calorífica específica 20°C	0,448 cal/g °C
Calor de combustão	9450 a 9388 cal/g
Ponto de fumaça	245 °C
Ponto de fulgor	324 °C
Ponto de combustão	360 °C
Ponto de fusão	0,6 °C
Ponto de escoamento	-12 a -16 °C
Ponto de nuvem	-9 °C

Fonte: (AL-SAKKARI *et al.*, 2017).

3.1.2. Histórico

Em 2004, foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) para viabilizar a produção e o uso do biodiesel no Brasil, onde foi definido o uso obrigatório de certas proporções de misturas binárias diesel-biodiesel. A Agência Nacional de Petróleo (ANP) regulamentou por lei em janeiro de 2005 que o biodiesel passaria a ter mistura B2 com o diesel, ou seja, 2% de biodiesel, tornando a mistura obrigatória a partir de janeiro de 2008. Em 2010, passou para a mistura B5 e em 2014 a lei 10.033 foi publicada para definir que inicialmente a mistura seria aumentada para B6 (6%) em agosto e para B7 (7%) em 1º de novembro. Já em 2016, foi implantada uma nova lei (Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016) com a implantação progressiva do uso obrigatório das misturas binárias estabelecendo que em março de 2017 chegaria a B8 (8%), após 12 meses, março de 2018 a B10 (10%) e em março de 2019 a B11 (11%) (ANP, 2020; P. RAMOS *et al.*, 2017). A Figura 3.1 apresenta as proporções de biodiesel/diesel desde a implantação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel.

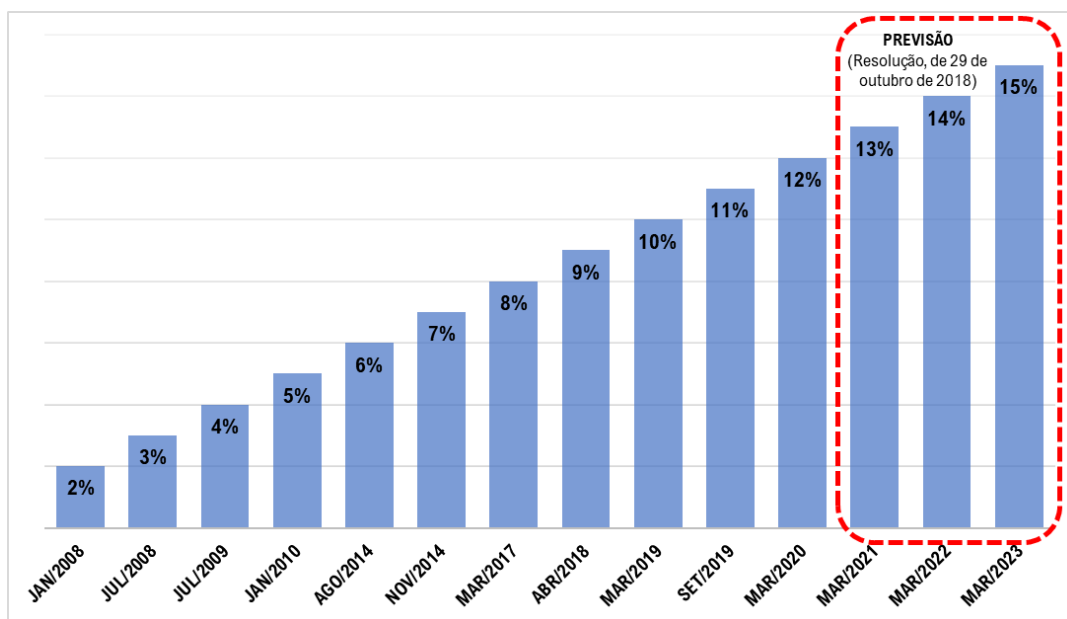


Figura 3.1. Linha do tempo do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel para implantação do uso obrigatório de misturas binárias diesel-biodiesel

Fonte: (ANP, 2020; P. RAMOS *et al.*, 2017)

O biodiesel é um combustível obtido de fontes limpas e renováveis que futuramente poderá ser uma alternativa ao óleo diesel. Não contém compostos sulfurados e aromáticos, é biodegradável, e se comparado ao diesel, reduz emissões de materiais particulados e de CO₂, diminuindo o efeito estufa (SANLI *et al.*, 2015).

A transesterificação é o método mais comumente utilizado na indústria, mas existem outros métodos para a produção de biodiesel como destilação reativa, microemulsão e pirólise (ANDRADE, 2017).

3.1.3. Processos de Produção do Biodiesel

Na Figura 3.2 tem-se o fluxograma do processo de fabricação de biodiesel, desde a purificação da matéria-prima até purificação do produto.



Figura 3.2. Fluxograma do processo de fabricação do biodiesel

Fonte: (ASSIS *et al.*, 2016).

3.1.3.1. Esterificação

A reação de esterificação ocorre na presença de um ácido graxo e um álcool com a adição de um catalisador ácido obtendo como produto um éster e água. As vantagens desse tipo de reação são a menor exigência de pureza das matérias primas e um processo mais simples de purificação do produto pelo não uso de catalisadores básicos (SUAREZ; MENEGUETTI, 2015).

A Figura 3.3 apresenta a reação de esterificação onde temos o ácido graxo que ao reagir com o álcool, forma o éster e água.

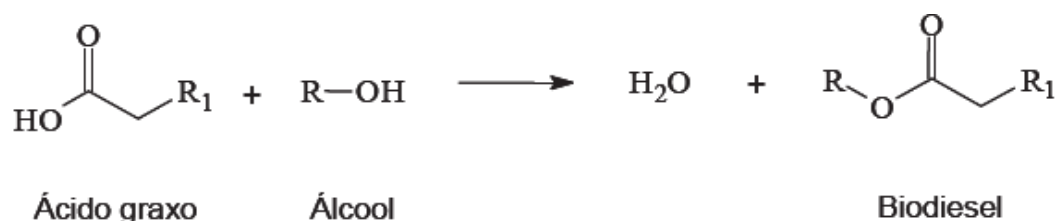


Figura 3.3. Reação geral de esterificação

Fonte: (SUAREZ; MENEGUETTI, 2015).

A reação é conduzida geralmente por um catalisador homogêneo ácido sendo demonstrada na reação apresentada na Figura 3.4. É recomendado a escolha de catalisadores heterogêneos ácidos para redução do custo com a produção do biodiesel já que os homogêneos geram maiores custos no tratamento e também pelo viés ambiental.

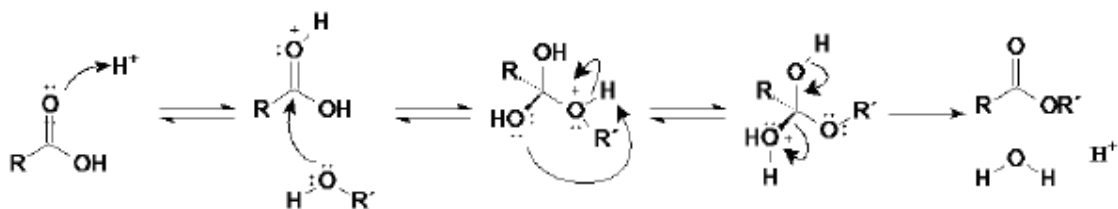


Figura 3.4. Reação de esterificação com catalisador ácido

Fonte: (SUAREZ; MENEGUETTI, 2015).

3.1.3.2. Transesterificação

A transesterificação é uma reação química na qual as moléculas de triglicerídeos advindas de óleos vegetais ou de gorduras animais reagem com um álcool na presença de um catalisador tendo como produto ésteres e glicerol (ANDRADE, 2017; BORGES; DÍAZ, 2012).

Na reação apresentada na Figura 3.5 está representada a reação de transesterificação onde o triglicerídeo que ao reagir com o álcool, forma o éster e glicerol.

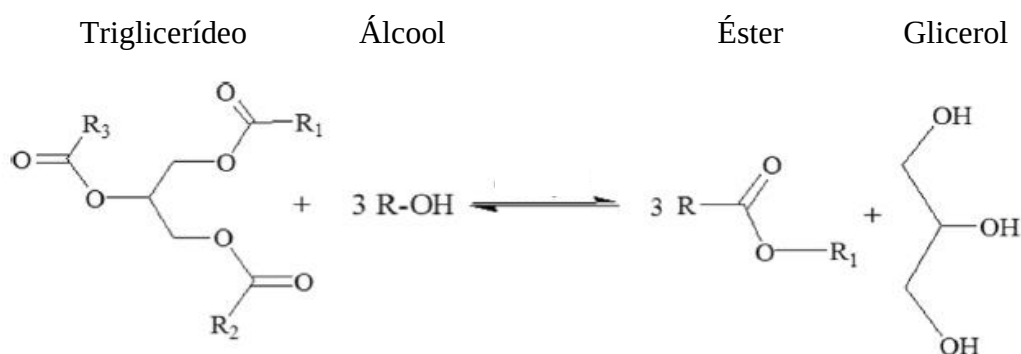


Figura 3.5. Reação geral de transesterificação

Fonte: AVHAD; MARCHETTI, 2015 (Adaptado).

Pode-se dividir em três etapas como demonstrado na reação apresentada na Figura 3.5: na primeira e segunda etapa, respectivamente, há formação de di e monoglicerídeos como intermediários da reação, na terceira etapa, há substituição nucleofílica e formação de metil/etil ésteres e glicerol (SINGH; KUMAR; BLÜMICH, 2019).

Nas reações de transesterificação, diferente da esterificação, catalisadores homogêneos podem ser usados, como também heterogêneos e enzimas. A presença de catalisador diminui o tempo de reação e aumenta a conversão (BASKAR; AISWARYA, 2016).

A cinética da reação de transesterificação é comumente estudada para diferentes óleos utilizando metanol. Os parâmetros cinéticos determinados variam de acordo com o óleo utilizado e o teor de ácidos graxos varia até para um mesmo tipo de óleo (LIKOZAR; LEVEC, 2014).

A razão estequiométrica da reação de transesterificação requer 1 mol de triglicerídeo deve reagir com 3 mols de álcool para produzir 3 mols de biodiesel e 1 mol de glicerol. Sendo uma reação reversível, a razão de álcool para óleo deve ser maior para deslocar a reação para direita (KEERA; EL SABAGH; TAMAN, 2018).

Essa reação, esta demonstrada na Equação 3.1:



Onde, TG é o triglicerídeo, AL é o álcool, ES é um dos produtos da reação e possível biodiesel, GLI é o glicerol.

A taxa de reação considerando a estequiometria é dada pela Equação 3.2.

$$-r_{TG} = -\frac{d[TG]}{dt} = k[TG]^a[AL]^b \quad (3.2)$$

Onde, $-\frac{d[TG]}{dt}$, k , $[TG]$, $[AL]$ são, triglicerídeos consumidos por unidade de tempo, constante da taxa de reação, concentração de triglicerídeo e concentração de álcool, respectivamente. Os expoentes a e b são determinados experimentalmente e são relacionados a ordem da reação para o triglicerídeo e o álcool, respectivamente (DE SOUSA *et al.*, 2016). Na reação apresentada na Figura 3.6 estão presentes as etapas da reação de transesterificação.

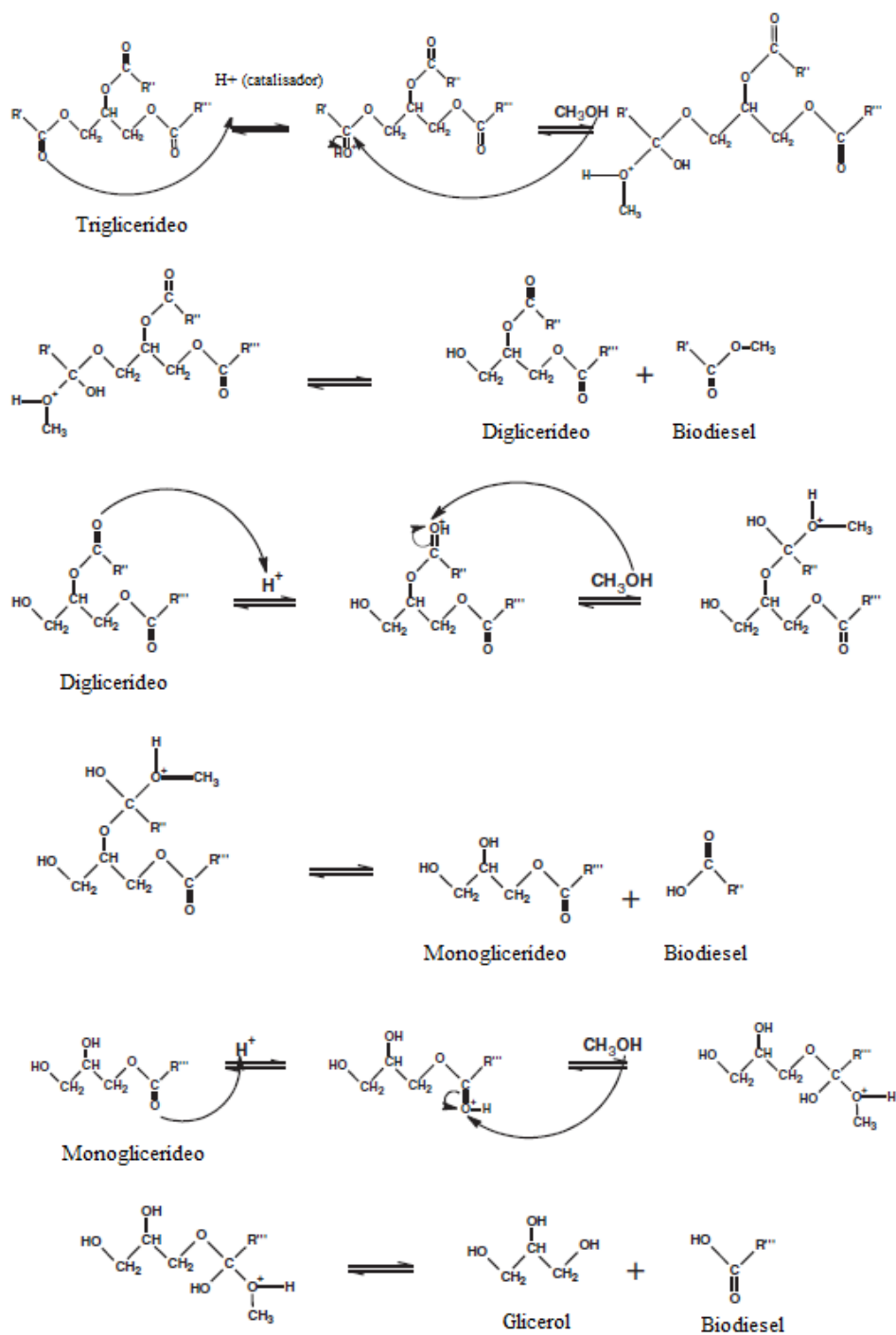


Figura 3.6. Etapas de transesterificação com catalisador ácido

Fonte: (HANIF *et al.*, 2018)(Adaptado).

3.2. Catálise

O processo que consiste na adição de um composto ou substância que aumenta a velocidade de uma reação sem modificar sua natureza e a energia de Gibbs é chamado de catálise. O aumento da velocidade é consequência da diminuição da energia de ativação. O catalisador proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável (THANGARAJ *et al.*, 2018).

Na Figura 3.7 são apresentados alguns catalisadores que podem ser utilizados na reação de produção do biodiesel.

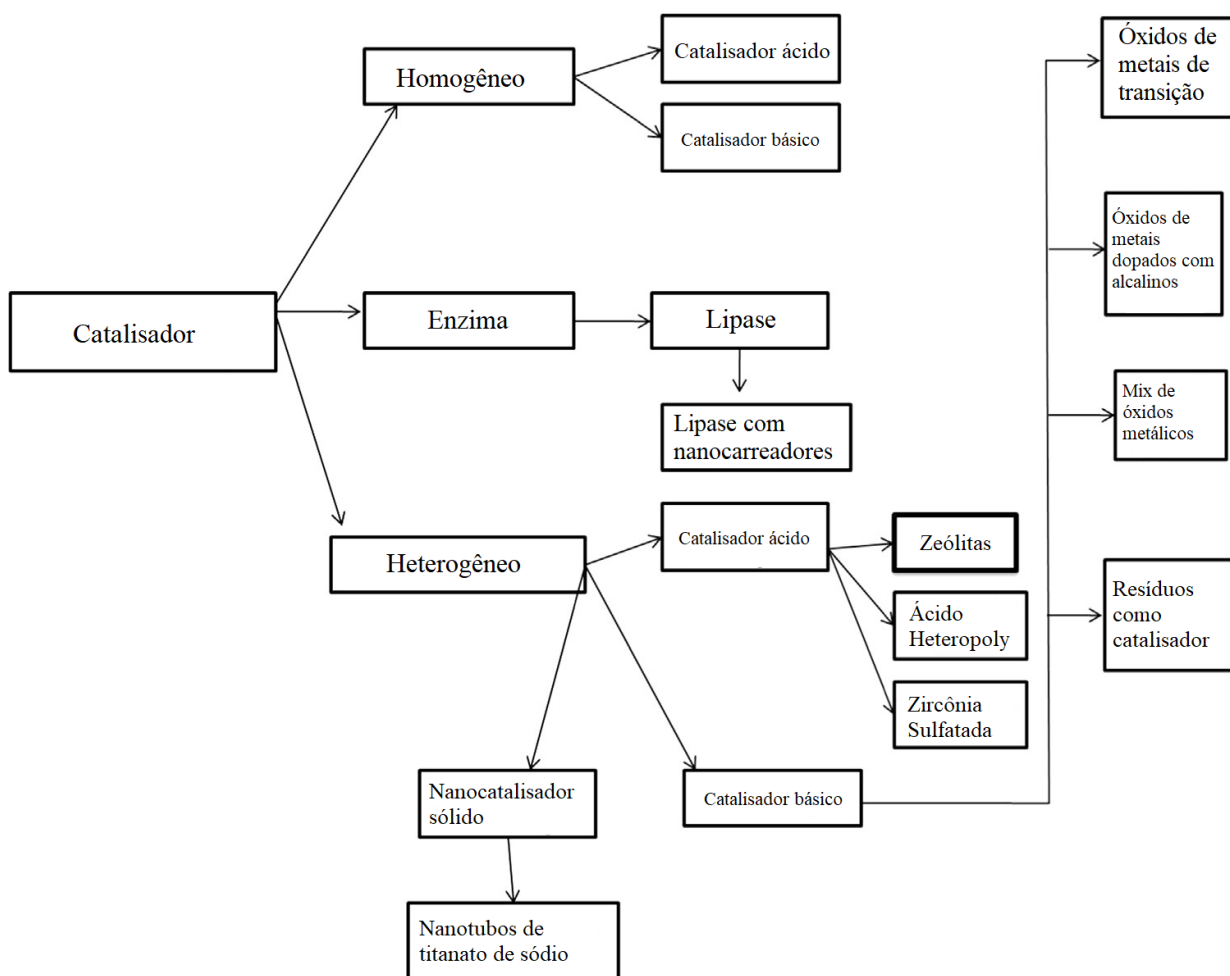


Figura 3.7. Catalisadores para a produção de biodiesel

Fonte: (BASKAR; AISWARYA, 2016)(Adaptado).

3.2.1. Catálise Homogênea

Quando reagente e catalisador se encontram em uma mesma fase devido a solubilidade do catalisador no meio reacional tem-se catálise homogênea. Esta, pode ser caracterizada como ácida ou básica. Entretanto, catalisadores homogêneos alcalinos ou ácidos produzem emulsões durante o processo de lavagem que geram efluentes e dificultam a separação do catalisador.

A catálise homogênea alcalina é conhecida por reduzir em um curto período de tempo a produção de biodiesel. Catalisadores como hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) são comumente utilizados pois tem alta atividade, baixo custo e fácil disponibilidade. Porém, nas reações de transesterificação em meio alcalino, há formação de sabões por formações secundárias indesejadas de neutralização dos ácidos graxos livres e saponificação dos glicerídeos (AVHAD; MARCHETTI, 2015; GARCIA, 2006).

Na catalise homogênea ácida, os ácidos de Brønsted são comumente utilizados, dentre eles pode-se destacar o ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácidos sulfônicos. A transesterificação em meio ácido tem altos rendimentos, mas demanda uma alta razão álcool/óleo e é lenta (GARCIA, 2006).

3.2.1.1. Hidróxido de Potássio

Hidróxido de potássio (KOH), comumente usado como um catalisador básico solúvel no processo de transesterificação, é preferido em relação aos catalisadores ácidos pois são rápidos e não necessitam de altas temperaturas, uma vez que uso deste a temperatura ambiente já é suficiente, além de ser necessário uma menor quantidade de catalisador. Ainda, o combustível produzido não será corrosivo as partes metálicas do motor (ISHOLA *et al.*, 2020; SANLI; CANAKCI, 2008).

3.2.2. Catálise Heterogênea

A catálise heterogênea diferentemente da homogênea produz duas fases, uma de catalisador e outra de reagentes. A reação acontece na interface formada entre as fases existentes e a velocidade da reação está relacionada com a área de contato. A interação que ocorre entre os reagentes e o catalisador na catálise heterogênea é denominada de adsorção química, que consiste na modificação química dos compostos envolvidos, pelo rompimento e/ou formação de ligações químicas (THANGARAJ *et al.*, 2018).

Na catálise heterogênea alcalina, tem-se catalisadores que possuem mais sítios ativos que para a heterogênea ácida, porém no fim das reações acontece a lixiviação dos sítios ativos o que faz com que esse tipo de catalisador não seja a primeira opção na maioria dos casos (FONSECA *et al.*, 2019).

A catalise heterogênea ácida sobressai a alcalina, os catalisadores pode ser utilizados em óleos de menor purificação pois há menos reações secundárias com os ácidos graxos livres e também pode ser usada em reações de transesterificação e esterificação (CORDEIRO *et al.*, 2011; FONSECA *et al.*, 2019).

Nas reações apresentadas nas Figuras 3.8 e 3.9 são apresentados os mecanismos de reação de transesterificação com catalisadores homogêneos e heterogêneos, diferindo em alcalinos e ácidos.

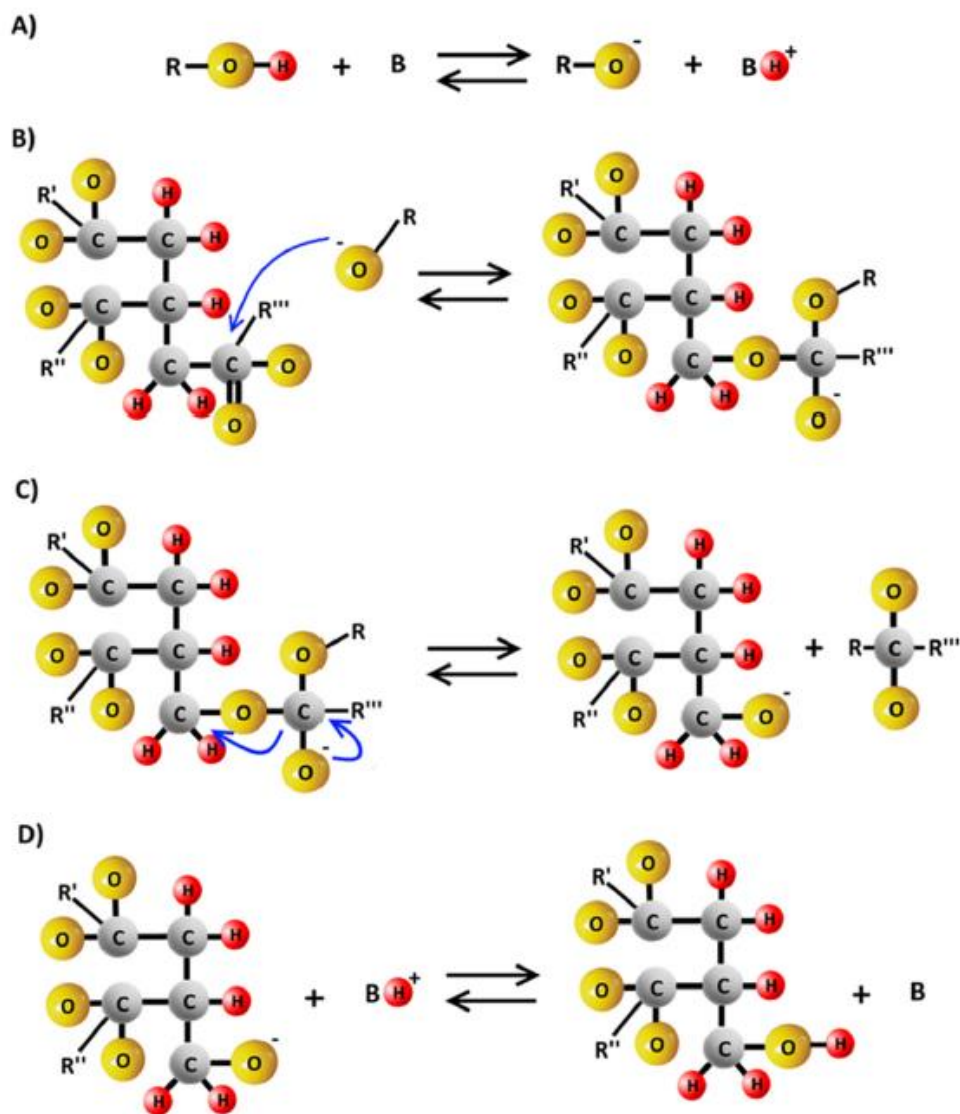


Figura 3.8. Reação de transesterificação com catalisador básico

Fonte: (TABATABAEI *et al.*, 2019).

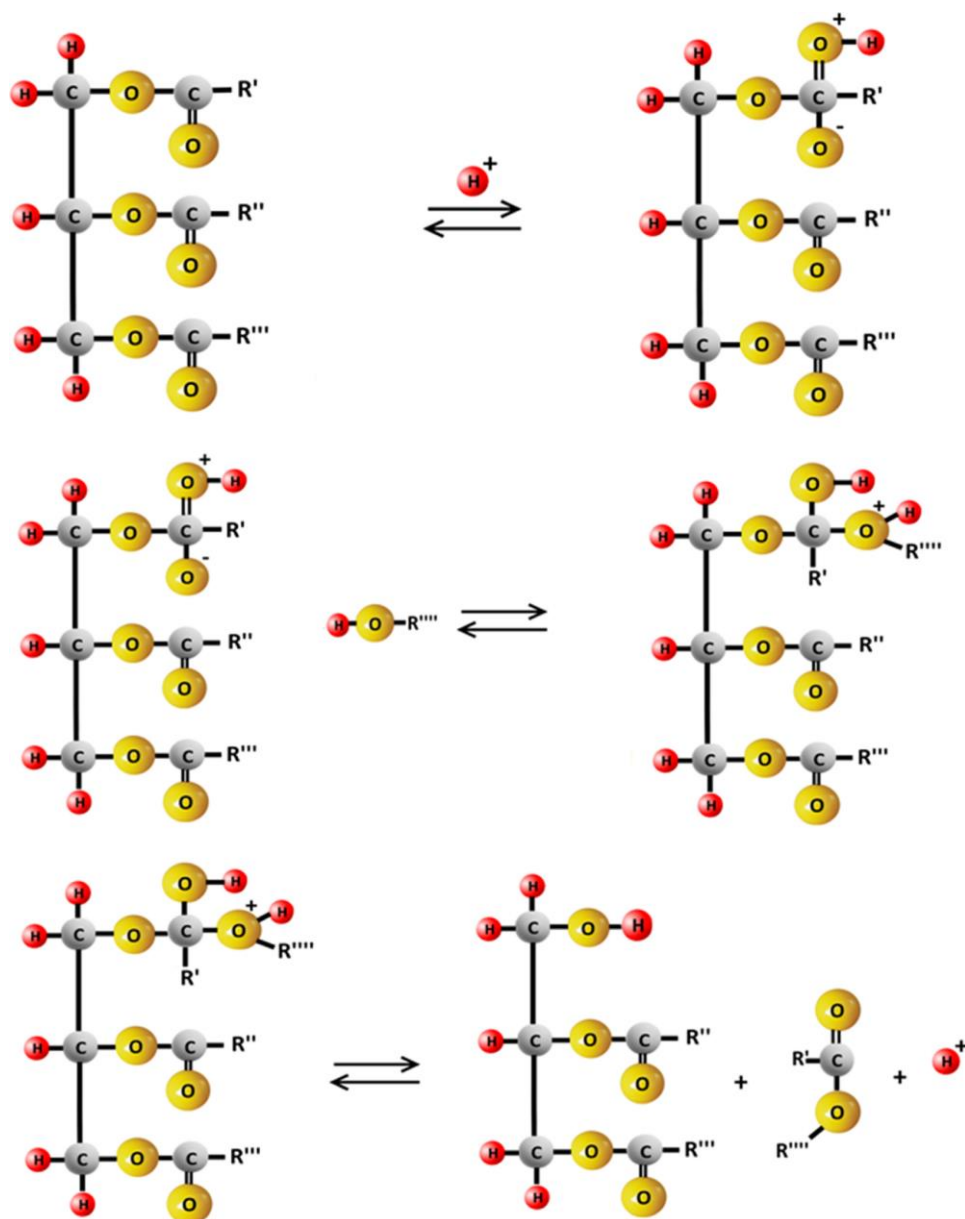


Figura 3.9. Reação de transesterificação com catalisador ácido

Fonte: (TABATABAEI *et al.*, 2019).

3.2.3. Catálise Enzimática

Os catalisadores enzimáticos são menos sensíveis à qualidade do óleo, podem ser usados tanto na transesterificação como na esterificação, com condições reacionais mais brandas, e a demanda de energia é baixa. Em comparação aos demais, não formam subprodutos indesejados evitando, assim, uma etapa de separação e um uso excessivo de

água gerando baixa quantidade de efluentes na purificação do produto (BORGES; SILVA, 2015; TACIAS-PASCACIO *et al.*, 2018).

Enzimas são biocatalisadores efetivos devido a especificidade de substrato e grupo funcional. Entretanto, esse tipo de catalisador tem um maior custo de produção, e as taxas de reação são mais lentas se comparadas aos catalisadores alcalinos, além de sofrerem inibição/inativação na presença de glicerina (VERMA; SHARMA; DWIVEDI, 2016a).

Na reação apresentada na Figura 3.10, está representada a reação de transesterificação com enzimático.

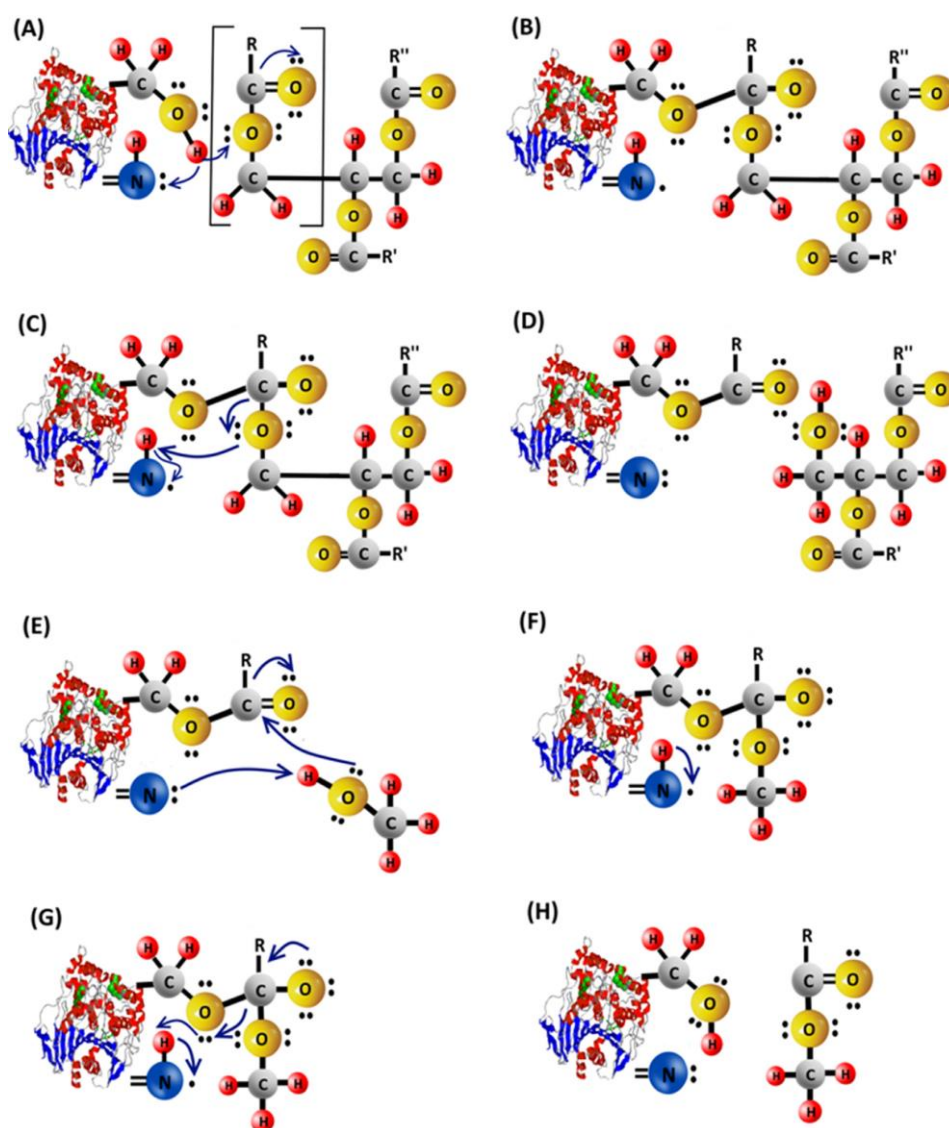


Figura 3.10. Reação de transesterificação com catalisador enzimático

Fonte: (TABATABAEI *et al.*, 2019).

3.3. Fatores que afetam a produção de biodiesel

Para a produção de biodiesel, seja por microemulsão, esterificação ou transesterificação existem alguns parâmetros que devem ser estudados a fim de obter melhores taxas de conversão, dentre eles pode-se destacar a temperatura, a razão molar álcool/óleo, a concentração de catalisador e o tipo de álcool a ser utilizado.

3.3.1. Efeito da Temperatura

Com altas temperaturas reacionais, a taxa de reação aumenta, uma das causas desse aumento está relacionada com a viscosidade do óleo diminuir. A temperatura está diretamente ligada a taxa reacional que tem influência sobre o rendimento do biodiesel, então essa variável precisa ser controlada (ABBAH *et al.*, 2016).

Entretanto, é desejável que essa temperatura seja menor que a de ebulição do álcool para evitar que ele seja perdido por evaporação. E para catalisadores enzimáticos são preferidas baixas temperaturas. Se a temperatura de reação for muito elevada, de forma desnecessária, a conversão irá diminuir devido a formação de sabão (ISTININGRUM *et al.*, 2017; VERMA; SHARMA; DWIVEDI, 2016a).

3.3.2. Efeito da razão molar

Outro fator significativo na produção de biodiesel é a razão molar de álcool para óleo, pois afeta a eficiência de conversão e o rendimento da reação. Para fazer com que a reação seja completa, é necessário que a razão molar seja maior que a estequiométrica,

pois são recomendadas razões molares mais altas para aumentar a miscibilidade e o contato entre o álcool e o triglicerídeo/ácido (MUSA, 2016).

Maiores proporções de álcool para óleo resultam em maiores valores de conversão em um menor tempo, porém é necessário avaliar a quantidade de álcool excedente que deve ser utilizada já que isso afeta diretamente nos custos de produção do biodiesel (MUSA, 2016).

3.3.3. Efeito da concentração de catalisador

A quantidade de biodiesel formado pode ser afetada pela concentração de catalisador utilizada na reação, pois o catalisador escolhido será utilizado para acelerar a taxa de reação. Por esse motivo, a concentração do catalisador afeta diretamente a reação de transesterificação (BASKAR *et al.*, 2016).

Com o aumento na concentração de catalisador, o rendimento da reação de biodiesel aumenta acentuadamente, ou seja, mesmo com um aumento na massa de catalisador mínimo a taxa de produção cresce. Entretanto, esse crescimento diminui conforme a concentração de catalisador é aumentada e por isso deve ser analisado os valores ótimos de concentração de catalisador para alcançar a conversão desejada da reação (ROOSTA; VATAN, 2016).

3.3.4. Efeito do tipo de álcool

A quantidade de álcool utilizada na reação determina o rendimento do biodiesel fazendo com que a reação se complete e não siga na direção reversível. São utilizados vários álcoois como metanol, etanol, propanol, butanol, terc-butanol e dentre esses, os dois primeiros, álcoois de cadeias menores, são mais utilizados neste processo. Outros

álcoois são dificilmente utilizados pois possuem maior valor de custo (TABATABAEI *et al.*, 2019).

Na Figura 3.11, encontra-se a reação de transesterificação com diferentes tipos de álcoois.

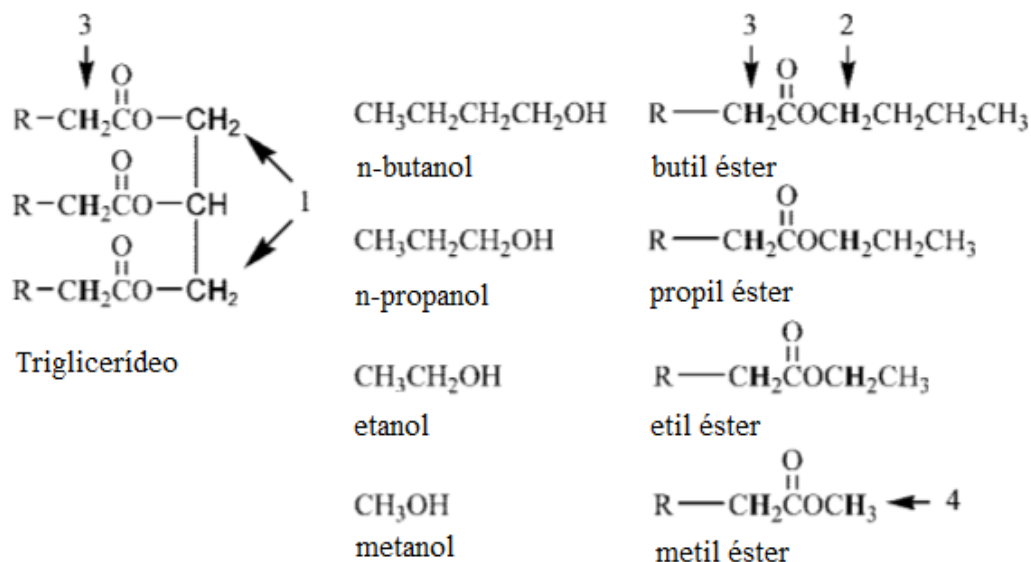


Figura 3.11. Reação de transesterificação com diferentes tipos de álcoois

Fonte: (WAHLEN; BARNEY; SEEFELDT, 2008) (Adaptado).

A razão molar estequiométrica de álcool para óleo dever ser 3:1, entretanto, para sistemas reais, uma razão molar mais alta é necessária para aumentar a miscibilidade das moléculas de álcool e triglicerídeos, bem como a possibilidade de melhorar o rendimento do produto biodiesel (VYAS; VERMA; SUBRAHMANYAM, 2011).

Além disso, para aumentar a produtividade e diminuir o tempo de reação, grandes quantidades de álcool são necessárias para dissociar a ligação entre triglicerídeos e ácidos graxos. A formação de ésteres alquílicos é induzida em processos de transesterificação comerciais pela quantidade excedente de álcool, geralmente o dobro 6:1 álcool para óleo (MUSA, 2016; TABATABAEI *et al.*, 2019).

Na Tabela 3.3, são apresentados, os resultados de conversão de ésteres mostrados no trabalho de Nye *et al.* (1983), utilizando óleo residual de fritura e metanol, etanol, 1-

propanol e 1-butanol como solventes, e hidróxido de potássio como catalisador, condições similares s apresentadas nesse trabalho.

Tabela 3.3. Efeito do álcool utilizado na produção de biodiesel

Álcool	Razão Molar	Temp. (°C)	Tempo (h)	Catalisador (%)	Conversão (%)
Metanol	1:3,6	50	24	0,4	73,8
Etanol	1:3,6	50	24	0,4	46,1
1-propanol	1:3,5	50	24	0,4	31,9
1-butanol	1:3,6	50	24	0,4	47,4

Fonte: (NYE *et al.*, 1983).

3.3.4.1. Metanol

O metanol também é conhecido como “álcool de madeira”, é o mais utilizado na produção de biodiesel por sua reatividade. Entretanto, métodos sustentáveis de produção de metanol são economicamente inviáveis (DEMIRBAS, 2005).

Devido as crises do petróleo em 1970, o metanol foi usado como combustível devido a disponibilidade e o baixo custo, era utilizado misturado à gasolina. Foi amplamente utilizado como combustível durante a segunda guerra (DEMIRBAS, 2005).

Ésteres metílicos podem ser transformados em alguns produtos químicos úteis para indústria e matérias primas para síntese (SCHUCHARDT; SERCHELI; MATHEUS, 1998), como apresentado na Figura 3.12.

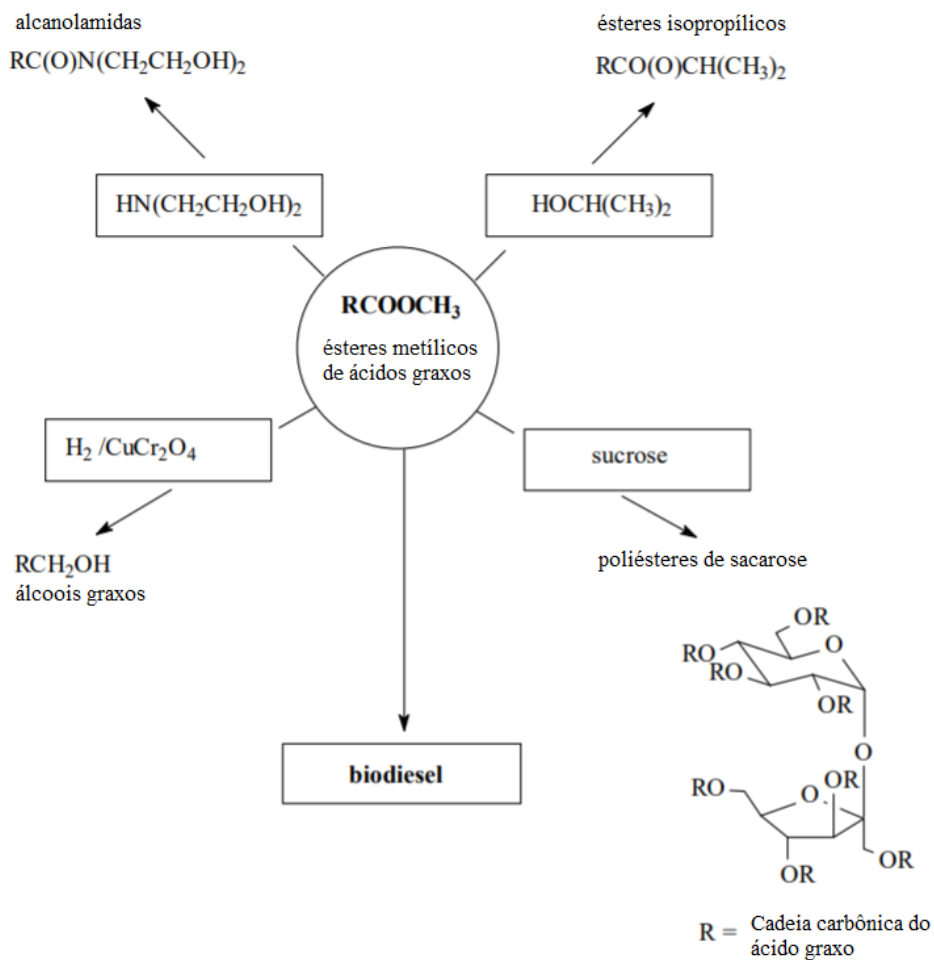


Figura 3.12. Algumas aplicações de ésteres metílicos na indústria

Fonte: (SCHUCHARDT; SERCHELI; MATHEUS, 1998).

O metanol é vantajoso na produção de biodiesel, em relação aos demais álcoois, principalmente por suas características químicas e físicas específicas. Por exemplo, ele tem a capacidade de reagir rapidamente com triglicerídeos e se dissolver muito bem em NaOH (MUSA, 2016).

3.3.4.2. Etanol

O etanol também é conhecido como “álcool de cereais”, é um álcool-combustível produzido pela fermentação de açúcares. O etanol nos Estados Unidos é geralmente produzido do milho, já no Brasil, da cana-de açúcar (DEMIRBAS, 2005).

Esse álcool é de grande interesse por ser mais barato em relação ao metanol, e o biodiesel produzido é totalmente “bio-based”. É neutro em dióxido de carbono, menos tóxico, e renovável, o que torna um possível substituto ao metanol nas reações de biodiesel. As vantagens do uso desse álcool para a obtenção do biodiesel, se comparado ao metanol, são a menor toxicidade e o fato dele ser produzido de origem renovável (MUSA, 2016; SÁNCHEZ *et al.*, 2015).

3.3.4.3. Propanol

A técnica mais econômica de produção do propanol atualmente é a partir de produtos petroquímicos por hidroformilação, entretanto, vários métodos sustentáveis de produção estão sendo desenvolvidos a fim de contribuir com a diminuição das reservas fósseis (VERMA; SHARMA; DWIVEDI, 2016b).

Em relação ao uso do álcool propanol como matéria-prima para a produção de biodiesel, não há muitas informações e dados sobre os parâmetros de qualidade para as condições operacionais visando a otimização da reação. Isso deve estar ligado ao fato do propanol ter menor reatividade se comparado aos álcoois de cadeia menor, por ter custo elevado e atualmente, ser produzido em sua maioria de fontes não renováveis (SÁNCHEZ *et al.*, 2015).

3.3.4.4. Butanol

O butanol advindo de fontes renováveis (biomassa de resíduos de plantações, como por exemplo o bagaço da cana de açúcar), se torna muito competitivo para ser usado como biocombustível nos motores, e da mesma forma que o etanol pode ser produzido pela fermentação alcoólica de biomassa. Assim como o etanol, poderia ser adicionado muito bem com a gasolina (JIN *et al.*, 2011).

Na Figura 3.13 tem-se a estrutura molecular de alguns isômeros do butanol. O 1-butanol tem como principais aplicações, o uso como solvente para tintas, resinas e corantes, como plastificantes para melhorar os processos com materiais plásticos, como intermediário químico para produção de ésteres butílicos, e como aditivo de gasolina. Já o 2-butanol, é utilizado como solvente químico intermediário na produção da butanona, em produtos de limpeza industriais, e perfumes. O isobutanol é usado como solvente e aditivo para tintas e de gasolina. O terc butanol é utilizado como solvente desnaturante para o etanol, também em produtos de limpeza e como aditivo de gasolina para aumentar a octanagem (JIN *et al.*, 2011).

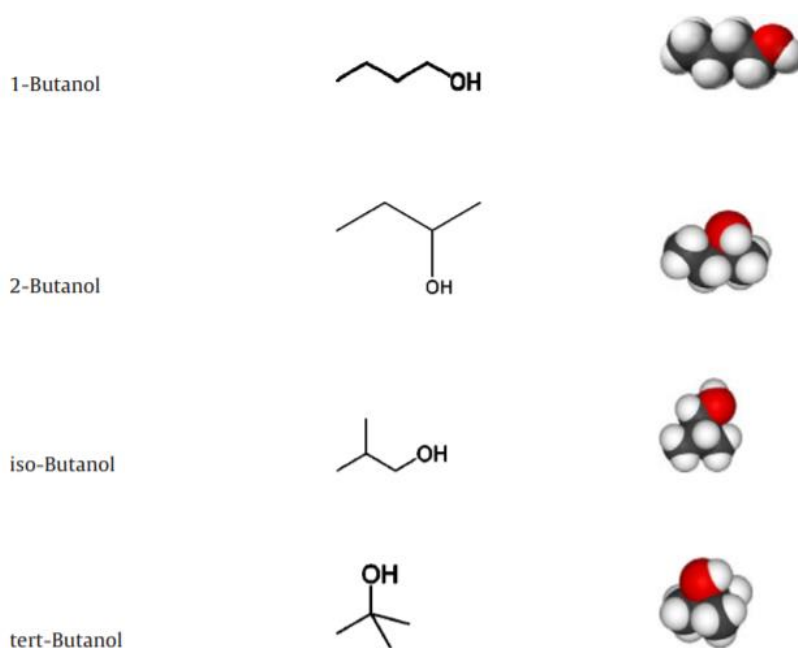


Figura 3.13. Estrutura molecular dos isômeros do butanol

Fonte: (JIN *et al.*, 2011).

Em relação ao uso na produção de biodiesel, os álcoois de cadeias maiores são mais caros que o metanol e por isso são menos utilizados, porém como o butanol também pode ser obtido a partir de materiais biológicos, resultando em biodiesel que também é “bio-based”, pesquisas estão sendo realizadas para tentar produzir por meio de um processo bacteriano (GEUENS *et al.*, 2008; MUSA, 2016).

Se comparado ao metanol, o butanol possui ponto de ebulição mais alto o que significa que a reação pode ser realizada a uma temperatura mais alta sem aumentar extremamente a pressão em reatores fechados. Entretanto, se for utilizado o aquecimento convencional, a mistura demorará mais tempo para atingir a temperatura desejada reacional (GEUENS *et al.*, 2008).

Outra vantagem do uso deste álcool é sua completa miscibilidade em óleos vegetais e gorduras animais e isto ocorre devido a sua polaridade baixa o que resulta em uma reação com uma só fase melhorando o rendimento e a velocidade de reação (UCHOA, 2017).

3.4. Caracterizações

A qualidade do biodiesel, é mesurada por meio da caracterização de algumas propriedades, as principais que pode-se destacar são densidade, viscosidade, ponto de orvalho, estabilidade a oxidação e número de cetanos (MAHMUDUL *et al.*, 2017).

Métodos de padrão internacional usam a técnica de cromatografia gasosa para a quantização de ésteres em amostras de biodiesel, pois a forma mais utilizada de determinar o rendimento da reação de transesterificação é por meio da análise do éster formado (TORRES *et al.*, 2020).

3.4.1. Densidade

A densidade é uma propriedade que caracteriza o peso de uma unidade de volume de fluido, e a gravidade específica é a relação entre a densidade de um fluido qualquer e a densidade da água (DEMIRBAS, 2008).

A densidade a 15 °C para o biodiesel especificada para o padrão europeu tem seu valor entre 860 e 900 kg/m³ (EN 14214), já para o padrão americano, fica entre 880 e 850 kg/m³ (ASTM-D941).

A densidade é uma das principais propriedades para análise de combustível, isso porque diferentes propriedades também estão ligadas a ela, como o número de cetano e a taxa de aquecimento. A variação dessa densidade afeta diretamente a potência de saída do motor e o consumo do combustível, além de influenciar no início da injeção, pressão de injeção e nas características de pulverização do combustível (GÜLÜM; BILGIN, 2015).

3.4.2. Viscosidade

A viscosidade por sua vez também é uma das propriedades mais significativas para o combustível pois afeta a qualidade da combustão influenciando diretamente na qualidade da atomização, no tamanho das gotas de combustível e na penetração do jato. Para o uso em motores, o biodiesel tem um valor padronizado de viscosidades com limites inferior e superior, pois nem pode ter valor muito abaixo para não causar um vazamento no sistema e nem alta o suficiente para causar a má atomização do combustível e combustão incompleta (GÜLÜM; BILGIN, 2017).

A faixa de viscosidade a 40 °C para o biodiesel pelo padrão europeu tem valores entre 3,5 e 5 cSt (EN 14214), já para o padrão americano, fica entre 1,90 e 6 cSt (ASTM-D445).

A viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia e com o aumento do grau de saturação, e isto se torna comprovado ao comparar amostras de biodiesel produzidas com diferentes álcoois como por exemplo o éster etílico que possui maior valor de viscosidade que o éster metílico. A configuração da ligação dupla influencia na

viscosidade (configuração da ligação dupla cis dando uma viscosidade mais baixa do que trans), enquanto a posição da ligação dupla afeta menos a viscosidade (KNOTHE; STEIDLEY, 2005).

3.4.3. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma técnica analítica que monitora a perda ou ganho de massa de uma amostra em função do tempo ou da temperatura, onde é submetida a um programa de temperatura e atmosfera controladas. Essa análise pode fornecer informações sobre reações químicas e sobre transições físicas (CAI *et al.*, 2017).

O instrumento utilizado é um analisador termogravimétrico, ou termobalança, que consiste em um pequeno prato com amostra que é apoiado por uma balança de precisão, uma pequena amostra permite a pesagem contínua à medida que a temperatura do forno segue a programação estipulada (CAI *et al.*, 2017; HUANG *et al.*, 2016).

Com esse gráfico de decrescimento poderá se observar na faixa de temperatura de ebulição dos ésteres quanto de massa foi perdido obtendo uma estimativa da conversão de óleo em éster.

3.5. Estado da Arte

Verma, Sharma e Dwivedi (2016b) utilizaram propanol, butanol e pentanol na produção de biodiesel do óleo de Karanja. Foi aplicada a metodologia de superfície de resposta através da otimização de alguns parâmetros da reação como a quantidade de catalisador (0,5; 1,25 e 2% em massa), o tempo (60, 90 e 120 minutos) e a temperatura reacionais (50, 65 e 80 °C), e a razão molar de álcool:óleo (6:1, 10,5:1 e 15:1). Após feitas as reações, os resultados mostraram as seguintes conversões máximas para cada álcool, para o 1-butanol foi de 76,4% (1,25%; 90 min; 80 °C; 6:1), para o 1-pentanol de 73,13% (1,25%; 90 min; 80 °C; 6:1 e para o 2-propanol de 56,86% (1,25%; 90 min; 65 °C; 10,5:1).

A densidade (a 40 °C) e viscosidade (a 40 °C) do biodiesel para o 2-propanol, 1-butanol e 1-pentanol foram de 892,7 kg.m⁻³ e 4,45 cSt, 902,8 kg.m⁻³ e 4,80 cSt, 910,3 kg.m⁻³ e 5,04 cSt, respectivamente. Os autores concluíram que o 1-butanol foi o álcool, dentre os álcoois estudados, que teve o biodiesel com maior conversão, que o biodiesel obtido com 2-propanol precisa de mais catalisador e maior tempo de reação se comparado ao do 1-butanol. Concluíram também que a produção de biodiesel com álcoois de cadeias maiores é recomendada por obter um combustível completamente renovável.

Likozar e Levec (2014) realizaram a reação de transesterificação dos óleos de canola, palma, amendoim, soja e girassol utilizando como álcool o metanol, etanol, isopropanol, butanol e tert-butanol para produzir biodiesel. E como catalisador, utilizaram hidróxido de potássio e hidróxido de sódio, em um reator batelada. A razão de álcool:óleo foi de 6:1, a quantidade de catalisador foi de 0,8 g para 100 g de óleo, as temperaturas reacionais foram 40, 50 e 60 °C, e pressão atmosférica. O biodiesel foi analisado através de cromatografia para todas as amostras, para o óleo de soja com o hidróxido de potássio como catalisador, obtiveram os seguintes resultados: com metanol 89,7%, etanol 83,7%, isopropanol 86%, butanol 80,2% e tert-butanol 99,9%. A reação foi modelada para o processo de produção de biodiesel em batelada considerando diferentes óleos comparando transferência de massa, cinética e equilíbrio apresentando resultados estatisticamente satisfatórios devido a comparação entre valores preditos e observações experimentais.

Karmakar, Samanta e Halder (2020) sintetizaram catalizadores heterogêneos impregnados em hidróxido de potássio e ácido sulfúrico, via impregnação úmida com frutos de *Delonix regia* depois de carbonização e ativação de vapor. Esses catalisadores foram utilizados na produção de biodiesel usando metanol e 2-propanol. Através de um planejamento experimental, foram otimizados os parâmetros de velocidade de agitação (600, 700, 800 e 900 rpm), razão álcool:óleo (6:1, 8:1, 10:1 e 12:1), concentração de catalisador (2, 4, 6 e 8%), tempo (60, 90, 120 e 150 minutos) e temperatura de reação (40, 50, 60 e 70 °C). Os autores concluíram que o melhor ponto de conversão de biodiesel obteve 99,39% de conversão, e os parâmetros para essa reação foram de 700 rpm, 6:1 (2-propanol), 4% de catalisador, 90 minutos e 60 °C e que o reuso do catalisador nos experimentos se mostrou satisfatório.

Sánchez *et al.* (2015) realizaram um estudo comparativo da produção de ésteres utilizando óleo de pinhão manso com diferentes cadeias de álcoois. A reação de transesterificação foi estudada com quatro álcoois, metanol, etanol, 2-propanol e n-butanol,

a diferentes temperaturas, 45 a 60 °C, e como catalisador o metóxido de potássio com concentração variando entre 0,5 e 1% e massa. O éster produzido foi analisado por cromatografia gasosa e algumas propriedades como estabilidade de oxidação, viscosidade cinemática, densidade, teor de água, índice de acidez, índice de iodo, ponto fulgor e número de cetanos. Os resultados para a densidade foram de 0,8637 g.cm⁻³ (metanol), 0,8598 g.cm⁻³ (etanol), 0,8559 g.cm⁻³ (2-propanol) e 0,8578 g.cm⁻³ (butanol), já para a viscosidade a 40 °C foram de 4,703 cSt (metanol), 4,842 cSt (etanol), 5,028 cSt (2-propanol) e 5,460 cSt (butanol). Para a reação utilizando butanol, o ponto ótimo de conversão foi alcançado em 75 °C e 1,2% de catalisador. Comparando as reações com os quatro tipos de álcoois, o metanol obteve melhores valores de conversão seguido do etanol, butanol e deixando por último o 2-propanol.

Hanh *et al.* (2009) realizaram a reação de transesterificação da trioleína com diferentes álcoois em um campo ultrassônico. Os álcoois utilizados foram metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol, octanol e decanol com uma razão álcool:óleo de 6:1, a 25 °C na presença de catalisador básico 1% (hidróxido de sódio e hidróxido de potássio), com agitação de 1800 rpm e irradiação ultrassônica de 40 kHz. Concluíram que a conversão mais alta foi alcançada com o éster do metanol e etanol, e que essa taxa de formação depende do tipo de álcool e do número de carbonos, pois quando se aumentou o tamanho do álcool a conversão diminuiu. Também foi visto que as reações feitas em condição ultrassônica possuíram maiores valores de conversão do que as feitas sobre agitação.

Navas *et al.* (2018) realizaram a reação de transesterificação do óleo de soja e óleo de mamona com metanol e butanol utilizando um catalisador heterogêneo de óxido de cálcio, óxido de magnésio, e óxido de zinco suportados na gama alumina. As reações foram feitas em um reator batelada de 250 cm³ acoplado de um condensador e com agitação magnética. As condições operacionais foram de 60 °C para o metanol e 80 °C para o butanol, razão álcool:óleo de 6:1, tempo reacional de 6 horas e quantidade de catalisador de 5% em massa. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa e tiveram como resultado, o catalisador de MgO/ γ -Al₂O₃ com o óleo de mamona e butanol, obteve conversão de 97% e já para o catalisador ZnO/ γ -Al₂O₃, com o óleo de mamona e butanol, obteve conversão de 85%. Concluíram que o catalisador que apresentou melhor conversão foi o de MgO/ γ -Al₂O₃.

Kumar e Verma (2018) produziram biodiesel por transesterificação enzimática do óleo de soja, com isobutanol e lipase como biocatalisador, em um reator batelada. O

produto foi analisado através de espectroscopia no infravermelho (FTIR). A reação foi feita a uma temperatura de 40 °C por 48 horas, com uma razão álcool:óleo de 6:1, foi utilizado 10,1442 g de óleo, 0,00279 g de lipase e 4,8235 g de isobutanol. A análise de FTIR foi feita para descobrir o rendimento devido ao deslocamento do pico C=O, e como resultado o éster butílico obteve 88,32% de rendimento.

Gao *et al.* (2019) produziram biodiesel através da reação de transesterificação do óleo residual de fritura utilizando como álcool o butanol e ácido sulfâmico como catalisador. Foi feito um planejamento experimental com um único fator e quatro variáveis, a razão álcool:óleo, quantidade de catalisador, temperatura e tempo reacionais a fim de obter o rendimento máximo de biodiesel. O produto da reação foi analisado por cromatografia, e o ponto ótimo operacional onde é encontrado o maior rendimento, que foi de 95,6%, aconteceu com uma razão álcool:óleo de 10:1, 1% em massa de catalisador (em relação ao óleo), a 110 °C de temperatura e 2 horas de tempo reacional. Também foi visto que entre 90 e 110 °C a cinética da reação é de pseudo segunda ordem e sua energia de ativação é de 80,3 kJ/mol.

Sun *et al.* (2014) otimizaram a produção de biodiesel de óleo de camelina através da reação de transesterificação sob condições supercríticas do 1-butanol, as condições operacionais foram estudadas com razão álcool:óleo de 20:1 a 60:1, temperatura de reação de 280 a 320 °C e tempo de reação de 20 a 100 minutos. Foi realizado o planejamento experimental e analisado através da metodologia de superfície de resposta avaliando os efeitos desses parâmetros no rendimento da reação e na qualidade do biodiesel produzido. Dois modelos matemáticos foram preditos para o intervalo de 20 a 100 minutos e as respostas previstas foram consistentes com os valores obtidos experimentalmente. O rendimento máximo foi obtido com razão de 40:1 de álcool:óleo de carmelina, temperatura de 305 °C e 80 minutos de reação, o valor da conversão foi de 87,6%.

Hájek *et al.* (2016) estudaram a reação de transesterificação do óleo de colza com butanol e hidróxido de potássio como catalisador para obtenção de butil ésteres que pode ser usado como combustível (biodiesel). Algumas variáveis foram estudadas nesse trabalho como temperatura e tempo de reação, quantidade de catalisador, razão molar álcool:óleo e método de adição do óleo no butanol. Essas variáveis influenciam na cinética e em aspectos termodinâmicos do processo de transesterificação, foi feito um planejamento de Plackett-Burman. A reação foi parada pela neutralização do catalisador, e amostras da reação foram levadas para a determinação de glicerídeos, o butanol em excesso foi removido por destilação (50 minutos, 100 °C, pressão de 3 kPa). O modelo

para a reação foi proposto e a dependência dos glicerídeos nas condições reacionais foi descrita, esse modelo também está apto a calcular as condições reacionais com base na escolha dos glicerídeos. A relação entre o ponto de flash do éster butílico e o teor de butanol foi descrita pela função logaritmo, que permite o cálculo do teor de butanol a partir do ponto de flash ou vice-versa.

Sendzikiene *et al.* (2016) otimizaram a reação de transesterificação enzimática do óleo de colza de baixa qualidade utilizando como álcool butanol, e catalisada por Lipozyme RM IM em dois passos. Para o primeiro estágio, o planejamento variou temperatura (27,5 – 42,5 °C), razão molar álcool:óleo (3 – 7,5), concentração de lipase de (3 – 7,5 %), tempo de reação (3 – 12 horas). Para o segundo estágio, o planejamento variou temperatura (3,4 – 8 °C), razão molar álcool:óleo (0,26 – 2,24), concentração de lipase de (3,4 – 8,6 %), tempo de reação (85,3 – 96,6 horas). Como resultado obtiveram as seguintes condições de ponto ótimo para o primeiro passo, temperatura de 39 °C, razão molar álcool:óleo de 4,5:1, concentração de lipase de 6%, tempo de reação de 9,8 horas, resultando em 60,1% de conversão, usando o modelo de regressão, já para a remoção de glicerol, renovação da enzima e subsequente adição de 7,8% de lipase, com razão molar álcool:óleo de 1,5, temperatura de 39 °C e tempo de 8 horas, obtendo 96,6% de conversão em butil éster.

Ilmi *et al.* (2016) estudaram a cinética da reação de transesterificação do óleo de girassol com 1-butanol catalisada por uma lipase homogênea (*Rhizomucor miehei*), em um sistema bifásico aquoso-orgânico em reator de batelada com agitação. Um modelo cinético foi desenvolvido com base no tempo, as variáveis de reação importantes foram a concentração de óleo em n-hexano, a concentração de enzima, a razão molar de 1-butanol para óleo; a razão de volume de solvente orgânico para um aquoso, a temperatura, o ajuste de pH usando um tampão de fosfato e a taxa de agitação. Os dados experimentais foram modelados usando o mecanismo Ping Pong Bi Bi com inibição não competitiva por 1-butanol e um termo para desativação irreversível da enzima durante a reação, o modelo teve $R^2 = 0,99$ e erro médio de 4,2%.

Na Tabela 3.4 são encontrados alguns trabalhos da literatura que utilizaram diferentes álcoois na produção de biodiesel. Esses autores utilizaram também diversos óleos e catalisadores, com condições operacionais diferentes, variando em planejamento fatorial a razão de álcool:óleo, quantidade de catalisador, temperatura e tempo de reação, as conversões contidas na tabela são o ponto ótimo para cada álcool.

Tabela 3.4. Trabalhos da literatura de produção de biodiesel com diferentes álcoois

Matéria-prima	Condições operacionais	Álcoois	Conversão	Autor
Óleo de karanja	Tempo de reação 60 a 120 min, razão molar 6:1 a 15:1, temperatura 50 a 80 °C, catalisador (KOH) 0,5 a 2%	1-butanol	76,4%	VERMA; SHARMA; DWIVEDI, 2016b
		1-pentanol	73,13%	
		2-propanol	56,86%	
Óleo de canola, palma, amendoim, soja e girassol	Razão molar 6:1, temperatura 40, 50 e 60 °C, catalisador (KOH e NaOH) 0,8%, agitação 400 rpm	Metanol	89,7%	LIKOZAR; LEVEC, 2014
		Etanol	83,7%	
		Isopropanol	86%	
		Butanol	80,2%	
Óleo de karanja	Tempo de reação 90 min, razão molar 6:1, temperatura 60 °C, catalisador (<i>Delonix regia</i>) 4%, agitação 700 rpm	Tert-butanol.	99,9%	KARMAKAR; SAMANTA; HALDER, 2020
		Metanol	99,86%	
		2-propanol	99,39%	
Óleo de pinhão manso	Temperatura 45 a 60 °C, catalisador (metóxido de potássio) 0,5 a 1%	Metanol	98,5%	SÁNCHEZ <i>et al.</i> , 2015
		Etanol	98%	
		2-propanol	97,1%	
		n-butanol	98,5%	
Trioleína	Razão molar 6:1, temperatura 25 °C, catalisador (KOH e NaOH), radiação ultrassônica 40 kHz, agitação 1800 rpm	Metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol, octanol e decanol	Figura A.1 – Apêndice	HANH <i>et al.</i> , 2009

Capítulo 4

Materiais e métodos

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais e reagentes: óleo de soja, metanol, etanol, 2-propanol, butanol, hidróxido de potássio e água deionizada.

Na Tabela 4.1 estão dispostos os reagentes com seu grau de pureza e sua marca.

Tabela 4.1. Reagentes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza

Reagentes	Pureza	Fornecedor
Óleo de Soja	Refinado	Soya
Hidróxido de Potássio	85,0%	Synth
Metanol	99,8%	Vetec
Etanol	99,5%	Dinâmica
2-propanol	99,8%	Sigma-Aldrich
1-butanol	99,5%	Cromato Produtos Químicos

4.2. Métodos

4.2.1. Sistema Reacional

O sistema para a realização das reações de transesterificação (Figura 4.1) consiste em um reator de vidro com jaqueta (2); um condensador (1) acoplado ao reator para prover a reinserção de álcool evaporado da reação; um banho termostático modelo TE-

184 TECNAL (4) com recirculação acoplado na entrada e saída da jaqueta do reator para manter a temperatura da reação; e a agitação do sistema será promovida por um agitador magnético (3).

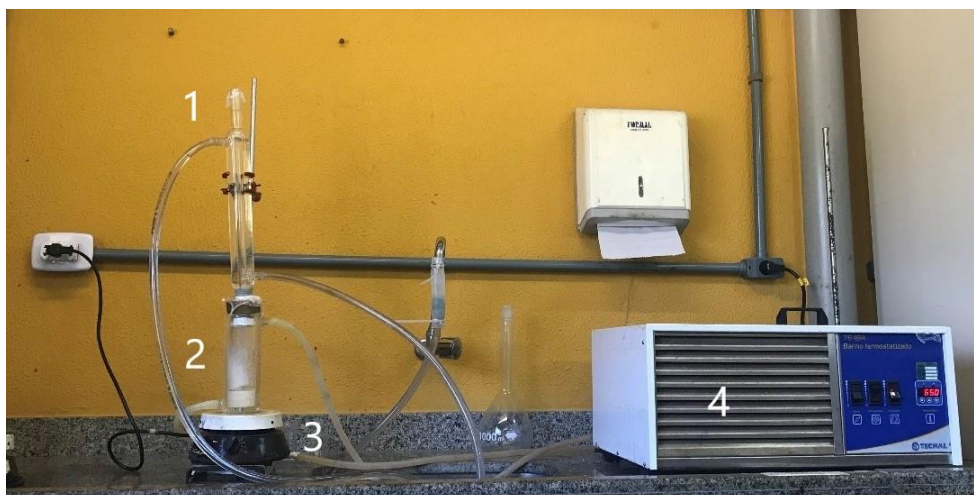


Figura 4.1. Sistema de produção de biodiesel

Após montado o sistema, foi colocado no reator o óleo, o álcool e o catalisador, seguindo as condições reacionais de cada reação, razão álcool:óleo, porcentagem de catalisador, temperatura e tempo reacional indicadas nas Tabelas 4.2 e 4.4. Uma barra magnética foi adicionada ao sistema e em seguida o reator foi acoplado ao condensador.

Chegando ao fim do tempo reacional, para separar o éster do catalisador e do reagente restantes como o álcool, o produto da reação foi lavado com cerca de 300 mL de água deionizada em um funil de separação e após esse processo colocado em tubos de ensaio e centrifugado por 20 minutos.

Da parte correspondente ao biodiesel formado, foi retirada uma amostra para análise de densidade e viscosidade e outra para o envio para a análise termogravimétrica, o restante foi estocado em embalagens de plástico, etiquetados. Todos os materiais foram ainda embalados em papel alumínio e colocados na geladeira para evitar a degradação e oxidação.

4.2.2. Cálculo dos Reagentes

Para todas as reações foi fixada a quantidade de 30 gramas de óleo para serem utilizadas. Para o cálculo da massa de álcool de acordo com a razão escolhida para cada reação, foi seguida a Equação 4.1.

$$\text{Álcool (g)} = \frac{MM_{\text{Álcool}}}{MM_{\text{óleo de soja}}} * (A/O) * mo(g) \quad (4.1)$$

Onde, A/O corresponde a razão álcool/óleo a ser utilizada na reação, $MM_{\text{Álcool}}$ a massa molar do álcool escolhido, $MM_{\text{óleo de soja}}$ a massa molar do óleo e mo a massa de óleo de soja.

Para a quantidade de catalisador (hidróxido de potássio) utilizada, a massa foi calculada de acordo com a Equação 4.2.

$$KOH(g) = \frac{\% KOH}{100} * mo(g) \quad (4.2)$$

4.2.3. Tipo de Álcool

Seguindo a metodologia de Likozar e Levec (2014) com algumas adaptações (Tabela 4.2) foram testados os quatros álcoois escolhidos na reação de transesterificação, metanol, etanol, 2-propanol e butanol.

Tabela 4.2. Condições reacionais para as reações variando os tipos de álcoois

Variáveis	Condição
Razão álcool/óleo	6:1
Catalisador (%)	1
Temperatura (°C)	65
Tempo (min)	60
Rotação (rpm)	700
Pressão	Atmosférica

Após serem feitas as reações para os quatro tipos de álcoois, decorrido o tempo reacional, o produto foi lavado com água deionizada para a remoção do catalisador e foi enviado para análise.

4.2.4. Planejamento Experimental

O planejamento experimental é usado para planejar e conduzir os experimentos como também para interpreta os dados obtidos. Também é conhecido como delineamento experimental, com este tipo de planejamento pode-se através de critérios e fatores científicos e estatísticos criar um conjunto de experimentos que determinarão a influência de cada variável no sistema ou do processo em estudo (BUTTON, 2012; DURAKOVIC, 2017).

Depois de realizadas as reações para os quatro tipos de álcoois, foi feito um planejamento experimental 2^3 para o butanol, devido a sua obtenção de fontes renováveis e seu maior poder de lubricidade, a fim de obter o melhor ponto com a combinação das variáveis razão, catalisador e tempo de reação. A temperatura foi mantida fixa em 65°C.

O planejamento 2^3 com três pontos centrais foi realizado distribuindo os fatores a serem analisados em razão molar álcool/óleo (A), tempo de reação (B) e concentração de catalisador (C), os níveis codificados e seus respectivos intervalos estão apresentados na Tabela 4.3.

O planejamento completo com seus valores reais totalizando 11 reações é apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4.3. Planejamento experimental 2^3 , fatores codificados e intervalos

Fatores	Codificados	Níveis		
		-1	0	+1
Razão molar álcool/óleo	A	3	6	9
Tempo de reação (h)	B	1	1:30	2
Concentração de catalisador (%)	C	1	1,5	2

As variáveis A, B C e ponto central (PC) são correlacionadas com a variável dependente que é o rendimento do biodiesel (Y) pelo modelo linear da Equação 4.3.

$$Y = b_0 + b_1A + b_2B + b_3C + b_{12}AB + b_{13}AC + b_{23}BC + b_{123}ABC + PC \quad (4.3)$$

A significância estatística das variáveis independentes foi avaliada com um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) pela análise de variância (ANOVA), utilizando uma versão de avaliação gratuita do Software Statistica 7.

Tabela 4.4. Planejamento Experimental de Dados

NÚMERO	RAZÃO	TEMPO	CATALISADOR
1	1:4	1h	1 %
2	1:8	1h	1 %
3	1:4	2h	1 %
4	1:8	2h	1 %
5	1:4	1h	2 %
6	1:8	1h	2 %
7	1:4	2h	2 %
8	1:8	2h	2 %
9	1:6	1h30min	1,5 %
10	1:6	1h30min	1,5 %
11	1:6	1h30min	1,5 %

4.2.5. Estudo Cinético da Reação

Após o planejamento experimental, a cinética da reação foi avaliada para diferentes ordens de reação. As reações de transesterificação seguiram as condições reacionais: utilizando como álcool o butanol a uma razão óleo:álcool de 8:1, nos tempos de 15 e 30 minutos, 1 hora, 1 hora e 30 minutos, 2 horas e 2 horas e meia.

A cinética da reação de transesterificação, foi avaliada para diferentes ordens de reação, como demonstrado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Taxa de conversão de biodiesel para diferentes ordens de reação

Caso 1: a = 0, b = 0	$C_{A0}X = kt$
Caso 2: a = 1, b = 0	$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = kt$
Caso 3: a = 0, b = 1	$-\frac{1}{3}\ln\left[\frac{\theta_B - 3X}{\theta_B}\right] = kt$
Caso 4: a = 1, b = 1	$\frac{1}{(\theta_B - 3)}\ln\left[\frac{\theta_B - 3X}{(1-X)\theta_B}\right] = kC_{A0}t$
Caso 5: a = 2, b = 0	$\frac{X}{1-X} = kC_{A0}t$
Caso 6: a = 0, b = 2	$\frac{X}{(\theta_B - 3X)\theta_B} = kC_{A0}t$
Caso 7: a = 2, b = 1	$\frac{1}{\theta_B - 3}\left\{\frac{X}{1-X} - \frac{3}{(\theta_B - 3)}\ln\left[\frac{\theta_B - 3X}{(1-X)\theta_B}\right]\right\} = kC_{A0}^2t$
Caso 8: a = 1, b = 2	$\frac{1}{3 - \theta_B}\left\{\frac{3X}{(\theta_B - 3X)\theta_B} - \frac{1}{(3 - \theta_B)}\ln\left[\frac{(1-X)\theta_B}{(\theta_B - 3X)}\right]\right\} = kC_{A0}^2t$

Fonte: (SILVA, 2020; SINGH; FERNANDO, 2007).

As equações apresentadas na Tabela 4.5 foram modeladas de acordo com uma equação linear passando pela origem, do tipo $y=mx$, com m sendo a inclinação. O lado esquerdo das equações corresponde ao eixo das ordenadas (variável y) e os termos t (para os casos 1 a 3), $C_{A0}t$ (para os casos 4 a 6) e C_{A0}^2t (para os casos 7 e 8) são as abcissas (variáveis x) (SILVA, 2020; SINGH; FERNANDO, 2007).

Em todos os cálculos foram estimados o coeficiente R^2 , isso foi feito para cada um dos casos dispostos na Tabela 4.5, o caso que apresenta maior valor de R^2 , indica melhor ajuste e assim foi considerado este para definir a ordem da reação. A inclinação da reta corresponde a constante de velocidade de reação (k) (SILVA, 2020).

4.3. Metodologias analíticas

Inicialmente, o óleo de soja e o butanol foram analisados por análise termogravimétrica a fim de verificar as curvas de degradação térmica.

Após as reações de transesterificação, todas as amostras de biodiesel foram lavadas em um funil decantador de 250 mL com água deionizada até que a água decantada eliminasse todo o catalisador e glicerina produzida na reação, duas lavagens foram realizadas com cerca de 300 mL de água no total (Figura 4.2).



Figura 4.2. Lavagem do biodiesel

4.3.1. Densidade

Após lavadas as amostras, as densidades foram determinadas pela Equação 4.4 e medidas de acordo com o padrão ISO 4787.

$$\rho_{biodiesel} = \frac{m_{total} - m_{picnômetro}}{m_{água}} \rho_{água} \quad (4.4)$$

Onde, $\rho_{biodiesel}$ (kg.m^{-3}) é a densidade do biodiesel a temperatura ambiente, m_{total} (g) é a massa do picnômetro preenchido com biodiesel, $m_{picnômetro}$ (g) é a massa do picnômetro vazio, $m_{água}$ (g) é a massa de água (picnômetro preenchido com água – picnômetro vazio), $\rho_{água}$ (kg.m^{-3}) é a densidade da água.

A massa da água e a massa do picnômetro vazio foram determinadas experimentalmente e tem seu valor de 12,47 g e 17,14 g, respectivamente. Na Figura 4.3 têm-se o picnômetro e a balança utilizados nas medições. Cada amostra foi pesada uma vez.



Figura 4.3. Picnômetro e balança

4.3.2. Viscosidade

As viscosidades foram determinadas utilizando o viscosímetro de Saybolt e foram baseadas na Equação de Poiseuille (Equação 4.5), onde pode-se determinar a viscosidade

cinemática através do tempo de esvaziamento de um copo cilíndrico, esse método é chamado de copo ford. As amostras foram analisadas em triplicata e foi feita uma média de seus valores de viscosidade.

$$\Delta P = \frac{128\mu LQ}{\pi d^4} \quad (4.5)$$

Onde, ΔP é a diferença de pressão, dada pela diferença de altura do líquido do início e final do esvaziamento do copo, $\rho.g.(h_0 - h_f)$; μ a viscosidade dinâmica do fluido; π o coeficiente matemático, (3,1416...); L o comprimento do copo; e Q a taxa de fluxo que corresponde a $AT.dh/dt$, sendo AT a área transversal do copo e dh/dt a variação da altura do fluido durante o esvaziamento.

Substituindo dh/dt na Equação 4.5 e integrando tem-se:

$$V_c \cong \frac{t}{\frac{128\mu LQ}{\pi d^4} \ln h_0/h_f} \quad (4.6)$$

Que pode ser representada pela Equação 4.7:

$$V_c = At + B \quad (4.7)$$

Onde A e B são parâmetros do viscosímetro que são determinados através de uma curva de calibração que é realizada utilizando valores de viscosidade e tempo de esvaziamento da água, óleo de soja e glicerina (Tabela 4.6).

Tabela 4.6. Dados da curva de calibração do viscosímetro

	VISCOSIDADE (cSt)	TEMPO (s)
Água	1	8,4
Oleo	43	29,5
Glicerina	231	114,25

Com os dados de viscosidade para água, óleo e glicerina, foi plotada a curva de calibração do viscosímetro (Figura 4.4) para que a equação para o equipamento fosse encontrada e fossem calculadas as viscosidades do biodiesel.

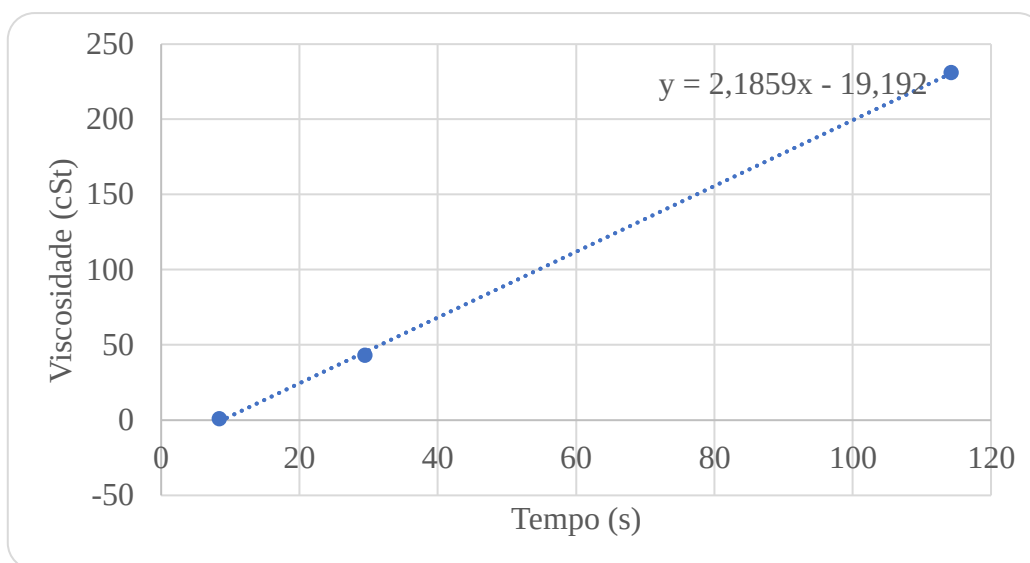


Figura 4.4. Curva de calibração do viscosímetro

4.3.3. Conversão

O rendimento do biodiesel foi determinado pela técnica de análise termogravimétrica, em um equipamento SHIMADZU, modelo DTG-60, com um controlador de fluxo FC-60^a. A interface do equipamento é a TA-60WS, com um software de aquisição TA Aquisitions Status, versão 2.21. O tratamento de dados foi feito pelo TA60, versão 2.21. Cada amostra analisada foi de aproximadamente 6 mg, saindo de uma temperatura inicial de 32 °C até 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, e de 900 °C até 1000 °C a uma taxa de 20 °C/min, sob uma atmosfera inerte de nitrogênio a um fluxo de 50 mL/min.

Capítulo 5

Resultados

5. Resultados

5.1. Uso da análise termogravimétrica como método de análise de conversão

Inicialmente, foram avaliados o óleo de soja puro, o butanol e uma amostra de biodiesel convertido 100%, através de análise termogravimétrica para a identificação de cada pico de degradação. Nesse pico ocorre a degradação, ou volatilização devido a temperatura do aparelho ser superior à de ebulição dos componentes inseridos e por isso cada intervalo característico da substância que está sendo analisada sofrerá uma decomposição térmica.

Se feita a primeira derivada da curva da perda de massa em relação ao tempo ou a temperatura, obtém-se a curva DTG. Nessa curva observa-se o pico onde ocorreu a maior variação da perda de massa (SILVA, 2020).

A Figura 5.1 indica a análise termogravimétrica do óleo de soja puro. Ao avaliar o gráfico, pode-se perceber que a curva de análise termogravimétrica para o óleo de soja começa a decair quando a temperatura atinge cerca de 300°C e esse decaimento se dá até aproximadamente 525 °C, depois dessa temperatura a massa que foi inserida no aparelho de termo gravimetria é nula.

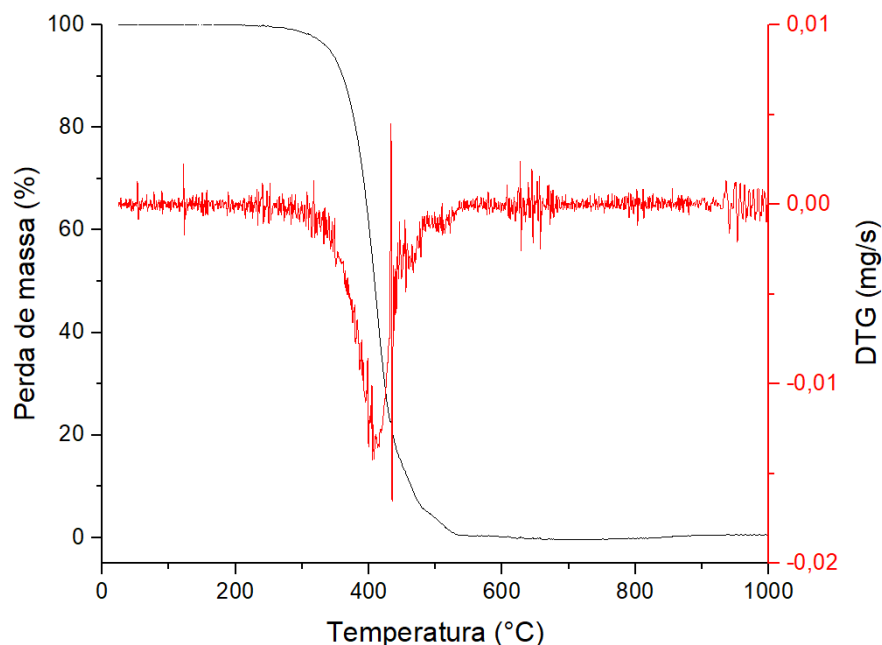


Figura 5.1. Curva TG do óleo de soja puro

De forma semelhante a faixa encontrada na Figura 5.1, Zhang *et al.* (2014) observaram que a decomposição térmica do óleo de soja, como resultado da análise termogravimétrica a uma atmosfera de nitrogênio, ocorreu entre 350 e 500 °C.

Também pode ser visto no trabalho de Santos *et al.* (2002) para alguns óleos comerciais como óleo de milho, óleo de oliva, óleo de soja, óleo de arroz, óleo de girassol e óleo de canola, foi visto que o evento de decomposição térmica do óleo de soja começa em 300 °C e termina em 597,4 °C, similar a faixa encontrada para a decomposição de óleo de soja neste trabalho.

Na Figura 5.2, tem-se a TG para o butanol. Observa-se que o evento de decomposição térmica acontece entre 38 e 90 °C. A curva DTG apresentou um pico em 86 °C onde ocorreu a maior variação da perda de massa na amostra.

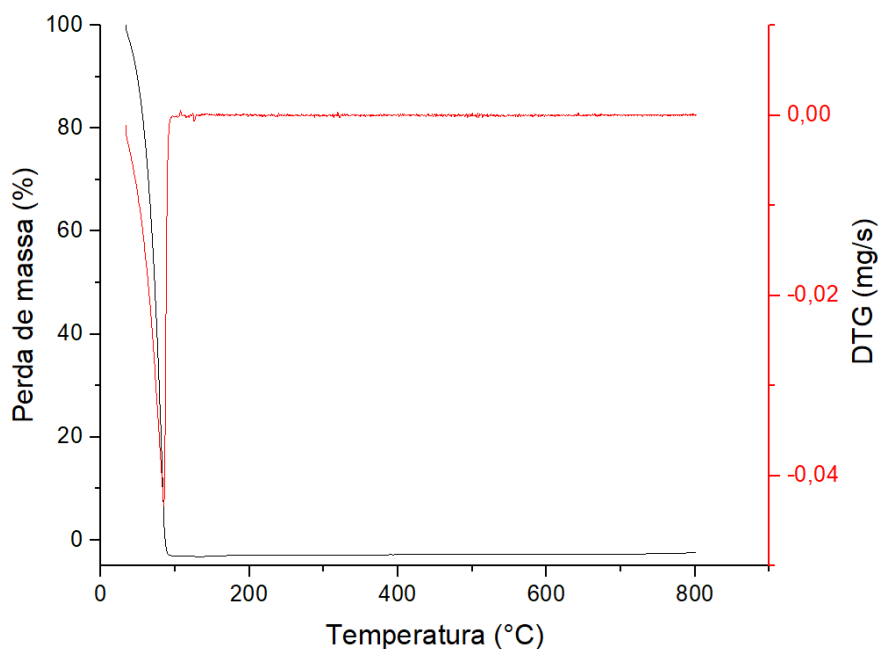


Figura 5.2. Curva TG do butanol

Lujaji *et al.* (2010) estudaram as propriedades térmicas de óleos vegetais, biodiesel, 1-butanol e misturas de diesel e como resultado para o butanol foi visto que a faixa de decomposição térmica acontece entre 30 e 80°C, se comparado a Figura 5.2, percebe-se que engloba a faixa de decomposição térmica do butanol apresentada neste trabalho.

Já na Figura 5.3, tem-se a TG de uma amostra de biodiesel 100%. A faixa de decomposição ocorre entre 150 e 270 °C com uma variação de perda de 99%. A curva DTG apresentou um pico em 252 °C onde ocorreu a maior variação da perda de massa na amostra.

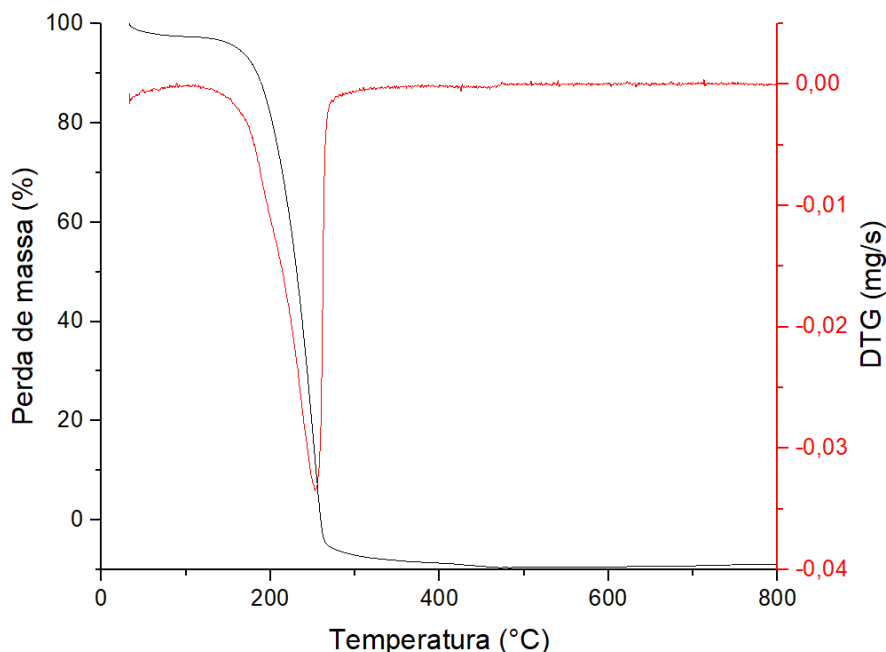


Figura 5.3. Curva TG do biodiesel 100%

Similar ao estudo deste trabalho, Santos *et al.* (2012) propuseram o uso da termogravimetria como um método de medição da conversão de biodiesel. Se comparado a Figura 5.3, para o biodiesel feito com o óleo de soja, encontraram uma curva característica da decomposição de ésteres entre 150 e 300 °C, e outra característica da decomposição do óleo entre 320 e 460 °C. Compararam o erro entre a conversão dada pela análise termogravimétrica considerando a cromatografia gasosa como padrão do biodiesel feito do óleo de soja utilizando hidróxido de potássio como catalisador foi de 0,011%.

Sousa, Luciano e Pasa (2013), analisaram por termogravimetria e viscosidade o biodiesel feito utilizando óleo de soja e metanol e compararam os resultados apresentados da análise termogravimétrica com cromatografia gasosa. Na TG o biodiesel teve seu evento de decomposição térmica entre 150 e 300 °C. O que comparado a faixa encontrada na Figura 5.3 deste trabalho, obtiveram os mesmos valores de temperatura na curva de degradação. Para conversões altas, o erro entre as duas técnicas utilizando a cromatografia como técnica padrão foi de 2%.

Comparando as Figuras 5.1, 5.2 e 5.3, pode-se perceber três picos de declínio distintos, pela faixa de temperatura de cada evento térmico é possível identificar se a amostra analisada por TG apresentou conversão em ésteres, ou possui óleo e álcool não

reagidos. As faixas fixadas para butanol, biodiesel e óleo foram de 30 a 90 °C, 150 °C a 270 °C e 300 a 550 °C, respectivamente.

5.2. Efeito do tipo do álcool

5.2.1. Densidade

Na Tabela 5.1 tem-se os resultados de densidade para os ensaios da variação do tipo de álcool, a razão álcool/óleo variou de 6:1 e 10:1, com 2% de KOH, e 1 hora de reação.

Com os resultados de densidade apresentados na Tabela 5.1, pode-se perceber que ao aumentar a razão de álcool/óleo de 6:1 para 10:1 a densidade decaiu para todos os álcoois testados, para o metanol teve decréscimo de 6,497 kg.m⁻³, para o etanol de 16,312 kg.m⁻³, para o propanol de 19,604 kg.m⁻³, e para o butanol de 7,488 kg.m⁻³. Os valores apresentados para densidade se mostraram de acordo com o padrão europeu - EN 14214.

Ao aumentar a cadeia de álcoois pode-se perceber também um aumento nos valores de densidades nas mesmas razões de álcool/óleo, isso só não acontece com o butanol que tem essa propriedade muito próxima ao éster que utilizou metanol na reação de transesterificação.

Tabela 5.1. Densidade do biodiesel obtido através de reação de transesterificação do óleo de soja, por 1 hora, a 65 °C, KOH como catalisador, variando o tipo de álcool e a razão de álcool/óleo de 6:1 a 10:1

Álcool (Razão)	Densidade (kg.m ⁻³)
Metanol (1:6)	871,3570
Metanol (1:10)	864,8595
Etanol (1:6)	886,4700
Etanol (1:10)	870,1582
2-Propanol (1:6)	900,1843
2-Propanol (1:10)	880,5798
Butanol (1:6)	870,8615
Butanol (1:10)	863,3729

Os resultados apresentados na Tabela 5.1 do decréscimo da densidade com o aumento na razão álcool/óleo estão coerentes com a literatura, como no trabalho de Encinar; González; Rodríguez-Reinares (2005) que utilizando óleo residual de fritura como matéria prima, metanol, como álcool e hidróxido de potássio como catalisador, a uma temperatura de 65°C, para diferentes razões obteve a densidade de: para a razão 3:1 a densidade foi de 897 kg.m⁻³, para 5:1 foi de 894 kg.m⁻³, para 6:1 foi de 886 kg.m⁻³.

5.2.2. Viscosidade

A Tabela 5.2 apresenta os resultados de viscosidade para os ensaios da variação do tipo de álcool, a razão álcool/óleo variou de 6:1 e 10:1, com 2% de KOH, e 1 hora de reação.

Com os resultados de viscosidade apresentados na Tabela 5.2, pode-se perceber que ao aumentar a razão de álcool/óleo de 6:1 para 10:1 a viscosidade do biodiesel decresceu, independente dos álcoois testados, para o metanol o decréscimo foi de 0,52 cSt, para o etanol de 1,79 cSt, para o 2-propanol de 2,75 cSt, e para o butanol de 3,69 cSt. Os valores apresentados de viscosidade para a razão 10:1, se mostraram de acordo com o padrão americano – ASTM-D445.

Ao aumentar a cadeia de álcoois pode-se perceber também um aumento nos valores de viscosidade nas mesmas razões de álcool/óleo. Destes resultados, pode-se afirmar que quanto mais próxima a porcentagem de 100% do biodiesel, menor será sua viscosidade.

Tabela 5.2. Viscosidade do biodiesel obtido através de reação de transesterificação por 1 hora, a 65 °C, KOH como catalisador variando o tipo de álcool e a razão de álcool/óleo de 6:1 a 10:1

Álcool (Razão)	Viscosidade (cSt)
Metanol (1:6)	3,279052
Metanol (1:10)	2,754436
Etanol (1:6)	4,350143
Etanol (1:10)	3,75995
2-Propanol (1:6)	7,301108
2-Propanol (1:10)	4,546874
Butanol (1:6)	10,383227
Butanol (1:10)	6,689056

Knothe e Steidley (2005) produziram biodiesel com ácido oléico utilizando metanol e obtiveram a viscosidade cinemática de 4,51 cSt, utilizando etanol foi de 4,78 cSt, propanol de 5,44 cSt, e butanol de 5,69 cSt. Concluindo que ao aumentar a cadeia carbônica, do álcool utilizado para a produção de biodiesel, o valor de viscosidade aumenta, o que também foi visto neste trabalho ao aumentar a cadeia carbônica de álcool com os resultados apresentados na Tabela 5.2.

Analogamente, Encinar, González e Rodríguez-Reinares (2005) estudaram a influência da viscosidade variando a razão de álcool/óleo. Utilizando metanol, como álcool e óleo residual de fritura como matéria prima e hidróxido de potássio como catalisador, a uma temperatura reacional de 65 °C, e obtiveram os seguintes valores para viscosidade a 30 °C, para a razão álcool/óleo de 3:1 foi de 11,56 cSt, para a razão de 4:1 foi de 8,51 cSt, a 5:1 foi de 7,98 cSt e a 6:1 foi de 6,18 cSt, valores análogos aos encontrados na Tabela 5.2. Os autores concluíram que ao aumentar a razão de álcool/óleo a viscosidade cinemática tem seu valor decrescido o que é equivalente aos resultados encontrados neste trabalho.

5.2.3. Conversão em biodiesel

Na Tabela 5.3 tem-se os resultados de conversão em biodiesel em função do tipo de álcool, a razão álcool/óleo variou de 6:1 e 10:1, com 2% de KOH e 1 hora de reação.

Com os resultados de conversão em biodiesel, pode-se perceber que ao aumentar a razão de álcool/óleo de 6:1 para 10:1 o rendimento aumentou para todos os álcoois testados, para o metanol teve aumento de 10,28 %, para o etanol de 32,16 %, para o propanol de 0,86 %, e para o butanol de 16,25 %, ou seja, ao aumentar a razão de um mesmo álcool, também há acréscimo do rendimento.

Ao diminuir a cadeia de álcoois pode-se perceber também um aumento nos valores de rendimento nas mesmas razões de álcool/óleo, isso só não acontece com o 2-propanol devido a sua apresentação estrutural que não faz as mesmas ligações com o triglicerídeo se comparada ao 1-propanol e aos demais álcoois testados.

Tabela 5.3. Conversão variando o tipo de álcool e a razão de álcool/óleo de 6:1 a 10:1 utilizando a TG

Álcool (Razão)	Conversão (%)
Metanol (1:6)	89,006
Metanol (1:10)	99,286
Etanol (1:6)	49,556
Etanol (1:10)	81,721
2-Propanol (1:6)	6,641
2-Propanol (1:10)	7,498
Butanol (1:6)	33,491
Butanol (1:10)	49,738

Nas Figuras 5.4 a 5.11 estão apresentados os gráficos de TG e DTG para avaliação do efeito do tipo do álcool. Nos gráficos vemos a curva de decaimento na faixa de temperatura estabelecida para o biodiesel, onde é analisada a porcentagem de perda de massa.

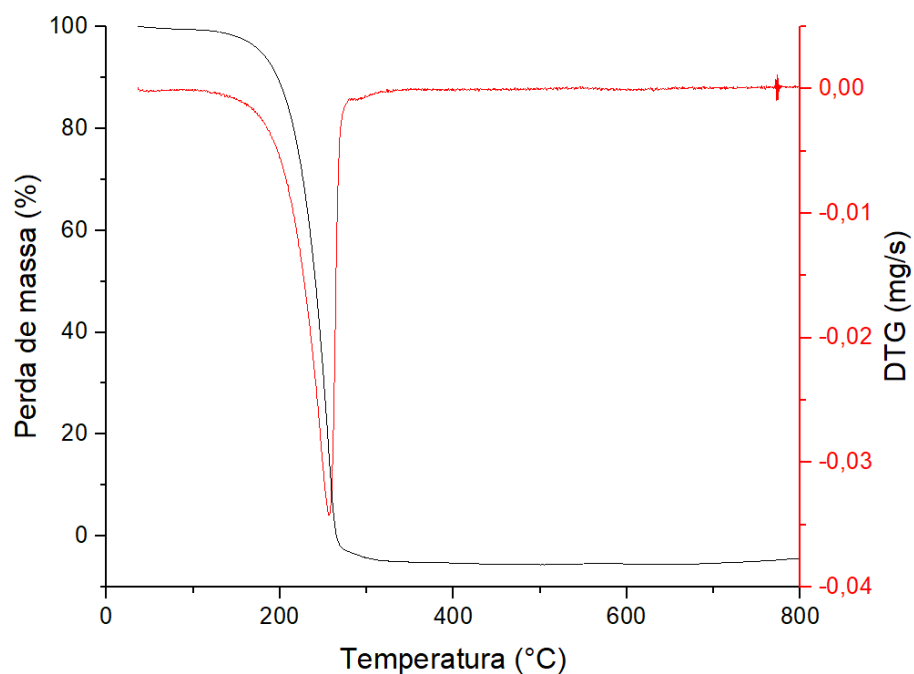


Figura 5.4. TG e DTG da reação com metanol razão 6:1

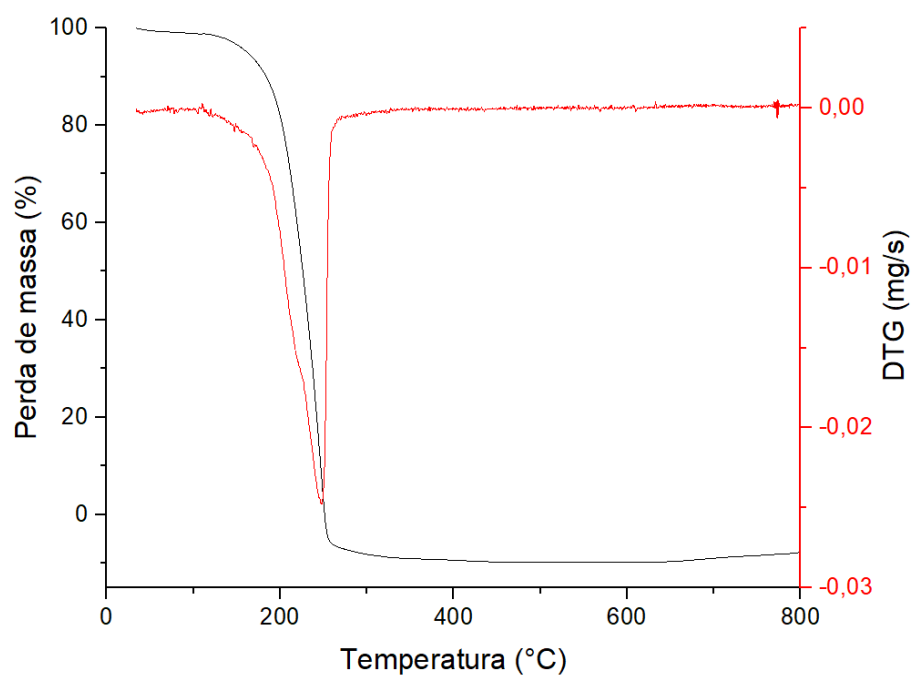


Figura 5.5. TG e DTG da reação com metanol razão 10:1

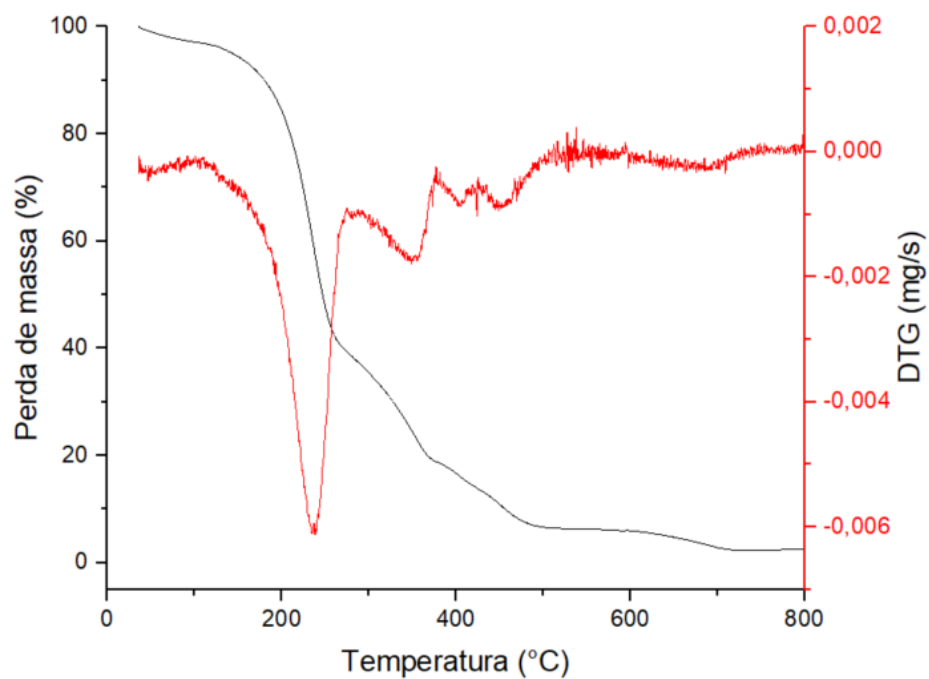


Figura 5.6. TG e DTG da reação com etanol razão 6:1

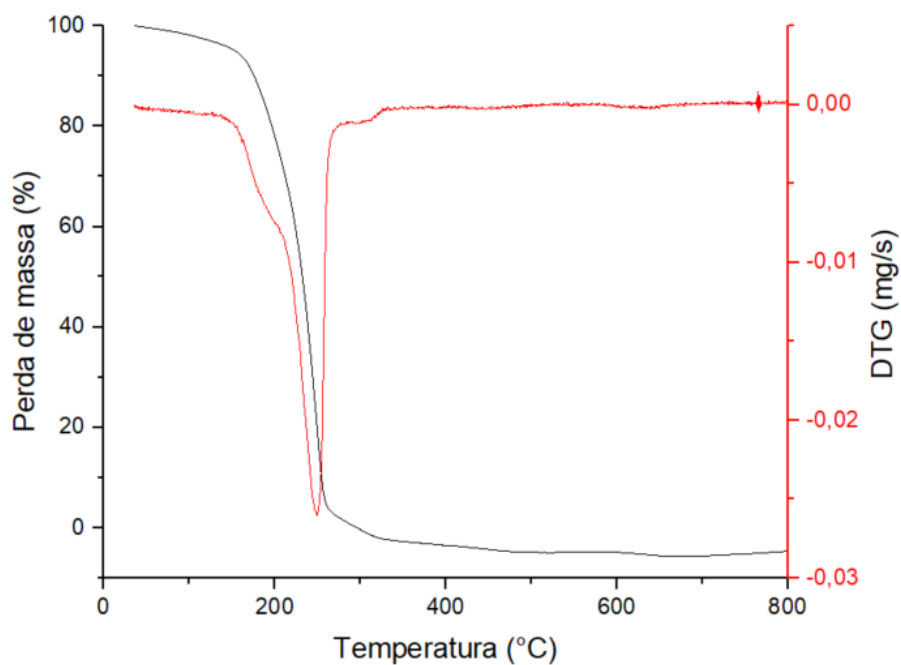


Figura 5.7. TG e DTG da reação com etanol razão 10:1

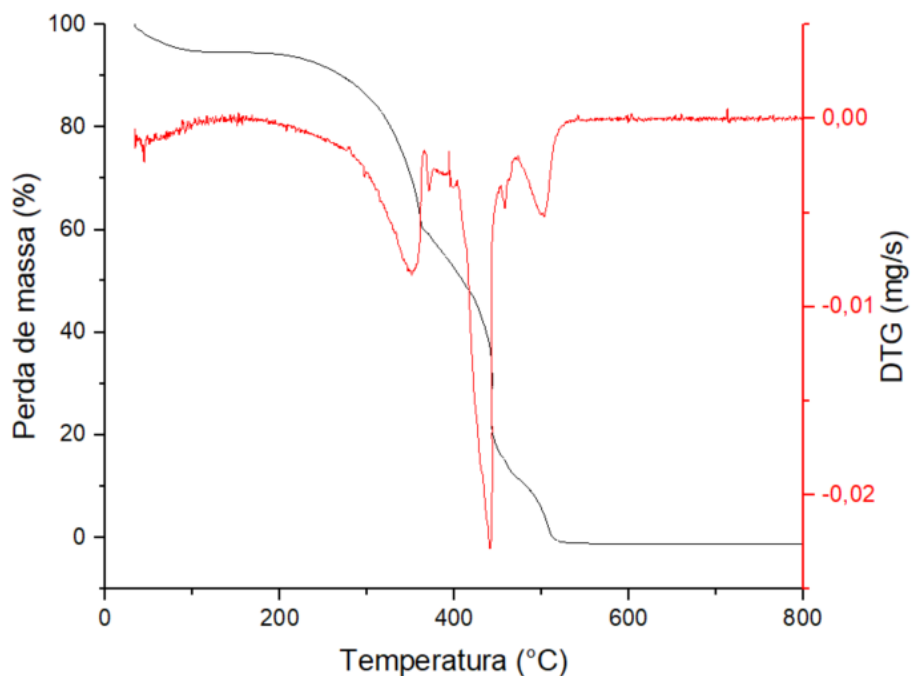


Figura 5.8. TG e DTG da reação com 2-propanol razão 6:1

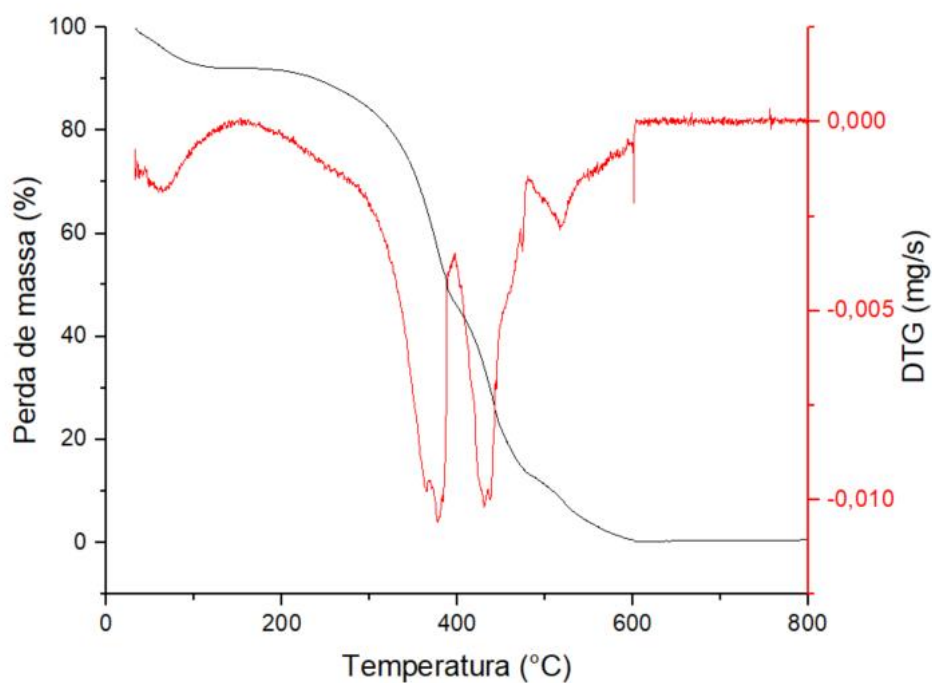


Figura 5.9. TG e DTG da reação com 2-propanol razão 10:1

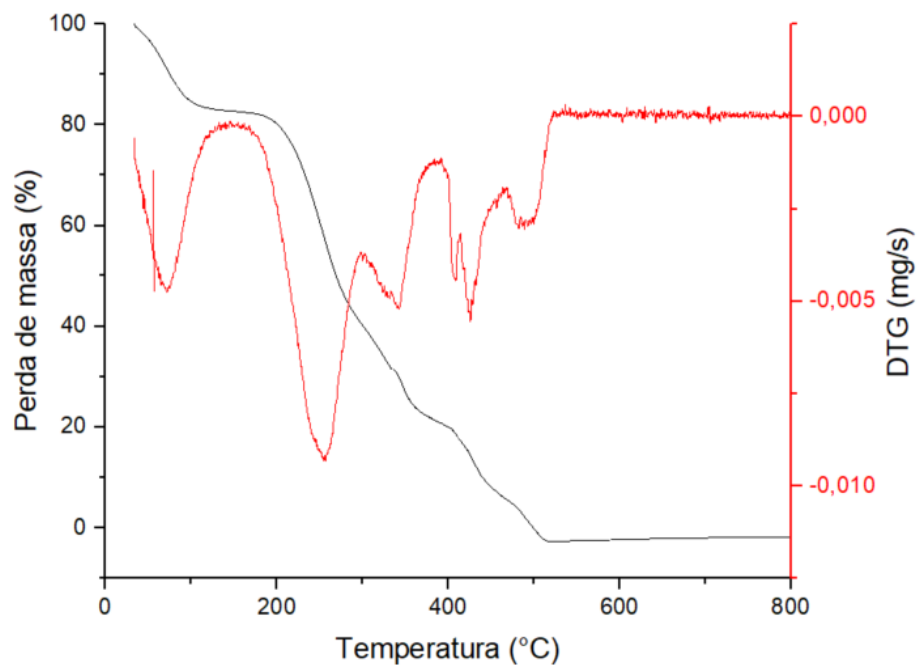


Figura 5.10. TG e DTG da reação com butanol razão 6:1

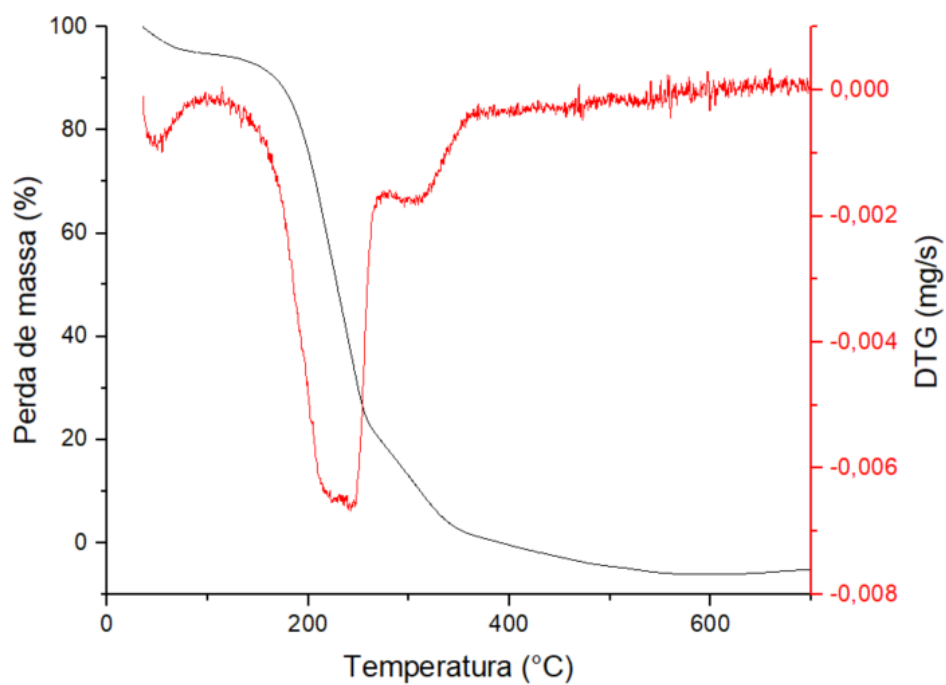


Figura 5.11. TG e DTG da reação com butanol razão 10:1

Na Tabela 5.4 estão apresentados todos os resultados de densidade, viscosidade e conversão para os experimentos feitos com diferentes álcoois.

Tabela 5.4. Resultados de densidade, viscosidade e conversão para os experimentos com diferentes tipos de álcoois para produção de biodiesel obtido do óleo de soja, com KOH a 2%, a 65°C, por 1 hora

Álcool (Razão)	Densidade (kg.m ⁻³)	Viscosidade (cSt)	Conversão (%)
Metanol (1:6)	871,3570	3,279052	89,006
Metanol (1:10)	864,8595	2,754436	99,286
Etanol (1:6)	886,4700	4,350143	49,556
Etanol (1:10)	870,1582	3,75995	81,721
2-Propanol (1:6)	900,1843	7,301108	6,641
2-Propanol (1:10)	880,5798	4,546874	7,498
Butanol (1:6)	870,8615	10,383227	33,491
Butanol (1:10)	863,3729	6,689056	49,738

Ao comparar densidade, viscosidade e conversão percebe-se que ao utilizar álcoois de cadeia carbônica maior, a densidade e a conversão são decrescidas e a viscosidade aumenta, isso se deve ao rendimento da reação obter melhores valores com álcoois de menor cadeia carbônica. Comparando os álcoois, o metanol se mostrou melhor em relação a conversão e viscosidade se comparado aos demais.

5.3. Efeito da razão álcool/óleo, tempo reacional e porcentagem de catalisador

5.3.1. Densidade

Na Tabela 5.5, têm-se os resultados da densidade para as amostras obtidas pelas reações seguindo o planejamento 2³ dos experimentos realizados com o uso de butanol variando a razão álcool/óleo, tempo reacional e porcentagem de catalisador.

Tabela 5.5. Dados de densidade do biodiesel obtido a partir do óleo de soja, a 65 °C, utilizando diferentes condições de razão de álcool/óleo (A/O), tempo de reação e porcentagem de catalisador

Número	Razão A/O	Tempo	Catalisador (%)	Densidade (kg.m ⁻³)
1	4	1h	1	889,41
2	8	1h	1	867,88
3	4	2h	1	890,81
4	8	2h	1	871,35
5	4	1h	2	886,64
6	8	1h	2	865,83
7	4	2h	2	873,67
8	8	2h	2	850,18
PtCt	6	1h30min	1,5	878,17 ± 4,48

Como visto na Tabela 5.1 que a densidade apresenta decaimento com o aumento da razão, para as análises feitas no planejamento fatorial, também é percebida essa diminuição se comparado os valores de 4:1 e 8:1. Os valores de densidade variaram de 850,18 a 890,81 kg/m³, que estão dentro dos padrões americano e europeu (ASTM-D941 e EN 14214).

Tesfa *et al.* (2010) produziram biodiesel com óleo de milho e indicaram um biodiesel com densidade de 874,65 kg.m⁻³, para o óleo de colza resultaram em 879,35 kg.m⁻³, e para o óleo residual em 879,55 kg.m⁻³. Estes valores de densidade são similares aos obtidos neste trabalho que estão dentro dos padrões americano e europeu.

Já Hoang (2018) produziu biodiesel com três tipos de óleos: óleo de coco, óleo de pinhão manso e óleo residual, e obteve as densidades a 30 °C de 878 kg.m⁻³, 880 kg.m⁻³, 883 kg.m⁻³ para os biodieseis obtidos a partir dos três óleos, respectivamente. Esses valores são próximos aos encontrados neste trabalho com o planejamento fatorial apresentado na Tabela 5.5.

Utilizando o software Minitab® 19, foi feita a análise do planejamento 2³, a partir desta análise foi possível determinar a equação do modelo (Equação 5.1) que representa a densidade em função de todos os fatores.

$$\begin{aligned}
 \text{Densidade} = & 905,5 - 7,27 A/O + 9,0 \text{ TEMPO} + 6,1 \text{ CAT} \\
 & + 1,70 A/O \times \text{TEMPO} + 1,37 A/O \times \text{CAT} \\
 & - 9,6 \text{ TEMPO} \times \text{CAT} \\
 & - 1,19 A/O \times \text{TEMPO} \times \text{CAT} + 3,70 \text{ Ct Pt}
 \end{aligned} \quad (5.1)$$

Onde, A/O é a razão álcool/óleo, CAT a porcentagem de catalisador e TEMPO o tempo reacional.

Utilizando a Equação 5.1 para o modelo, pode-se calcular a densidade prevista. Ao analisar a Tabela 5.6, é possível perceber que os valores de densidade previstos pelo modelo são muito próximos aos valores experimentais, com erros variando entre 2,39 e 3,77, isso demonstra que o modelo desenvolvido é confiável para correlacionar as variáveis nas condições analisadas a densidade do biodiesel.

Tabela 5.6. Densidades dos biodieseis calculadas através dos dados experimentais e da equação do modelo para o planejamento 2³ do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol e KOH a 65 °C

Experimento	Condições experimentais			Densidade do biodiesel		
	A/O	TEMPO	%CAT	Experimental	Predito	Erro
1	4	1h	1	889,41	893,14	3,73
2	8	1h	1	867,88	871,58	3,70
3	4	2h	1	890,81	894,58	3,77
4	8	2h	1	871,35	875,06	3,71
5	4	1h	2	886,65	890,36	3,71
6	8	1h	2	865,83	869,52	3,69
7	4	2h	2	873,67	877,44	3,77
8	8	2h	2	850,18	853,88	3,70
PtCt	6	1h30min	1,5	878,17 ± 4,47	874,50	3,67

Os erros foram calculados como o valor absoluto entre a diferença da densidade calculada com os dados experimentais e a densidade predita pelo modelo.

A análise de variância (ANOVA) foi feita estimando um nível de confiança de 95%, ou seja, $\alpha = 0,05$, percebe-se que a única variável significativa foi a razão molar álcool/óleo, o que é apresentado na Tabela 5.7, e visto também pelo Gráfico de Pareto

(Figura 5.8). E que o modelo não foi estatisticamente significativo a um nível de confiança de 95%.

Tabela 5.7. Resultados da ANOVA para o planejamento 2^3 para a densidade do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol, KOH, a 65°C

Fonte	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Valor F	Valor-P
Modelo	8	1386,77	173,346	5,75	0,156
A/O	1	909,32	909,322	30,18	0,032
TEMPO	1	70,62	70,617	2,34	0,265
CAT	1	232,47	232,472	7,72	0,109
A/O*TEMPO	1	0,05	0,046	0	0,972
A/O*CAT	1	1,37	1,368	0,05	0,851
TEMPO*CAT	1	140,3	140,304	4,66	0,164
A/O*TEMPO*CAT	1	2,82	2,817	0,09	0,789
Curvatura	1	29,82	29,82	0,99	0,425
Erro	2	60,25	30,125		
Total	10	1447,02			

O valor para a razão entre a soma quadrática do modelo e a soma quadrática total foi de $R^2=95,84\%$, já seu valor ajustado foi de $R^2(\text{ajustado}) = 79,18\%$. Ou seja, o modelo predito consegue explicar 95,94% da variação da densidade do biodiesel.

O Gráfico de Pareto (Figura 5.12) é um gráfico de barras classificadas por frequência, sendo utilizado para identificar fatores críticos que podem levar a falhas em um processo (WILKINSON, 2006). Nele é possível ver os efeitos padronizados de todos os fatores e suas interações, em barras que são cruzadas por uma linha de referência que mede quais são os efeitos significativos, as barras que ultrapassarem a linha são significativas.

Neste sentido, a razão álcool:óleo foi o efeito mais influente nos resultados de densidade.

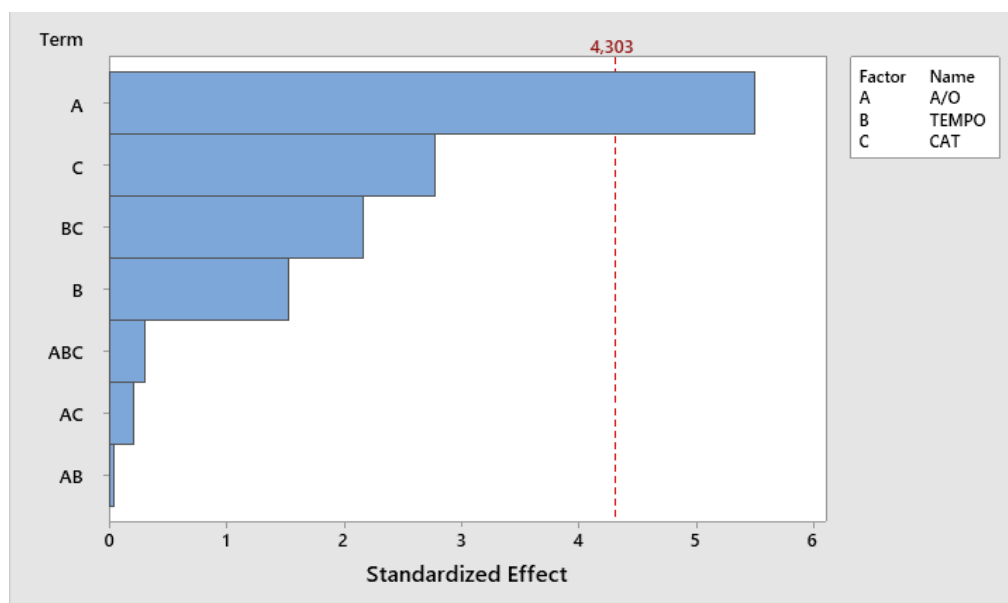


Figura 5.12. Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para o planejamento 2^3 para densidade do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol, KOH, a 65°C

5.3.2. Viscosidade

Como visto na Tabela 5.2 a viscosidade sofre um declínio com o aumento da razão A/O. Para o planejamento fatorial (Tabela 5.9), também é percebida essa diminuição se comparado os valores de 1:4 e 1:8. Os valores de viscosidade variaram de 3,10 cSt a 11,10 cSt, o que condiz com os padrões americano e europeu (ASTM-D445 e EN 14214).

Tabela 5.8. Dados de viscosidade do biodiesel obtido a partir do óleo de soja, a 65 °C, utilizando diferentes condições de razão de álcool/óleo (A/O), tempo de reação e porcentagem de catalisador

Número	Razão A/O	Tempo	Catalisador (%)	Viscosidade (cSt)
1	4	1h	1	11,10
2	8	1h	1	5,86
3	4	2h	1	9,00
4	8	2h	1	4,28
5	4	1h	2	7,82
6	8	1h	2	4,15
7	4	2h	2	7,04
8	8	2h	2	3,10
PtCt	6	1h30min	1,5	3,82 ± 0,37

Giakoumis e Sarakatsanis (2018) estimaram o número de cetanos, densidade, viscosidade cinemática e taxa de aquecimento para o biodiesel em massa de ácidos graxos, com uma análise de regressão linear múltipla. Os valores para viscosidade cinemática do biodiesel variaram entre 4 e 5 cSt. Os resultados apresentados de viscosidade neste trabalho são próximos se comparadas as médias de viscosidade.

Yuan *et al.* (2005) avaliaram a dependência da temperatura na viscosidade cinemática do biodiesel e de misturas biodiesel-diesel. Para o primeiro tipo de biodiesel a viscosidade foi de 6,45 cSt a 20 °C, 4,10 cSt a 40 °C, 2,87 cSt a 60 °C, 2,15 cSt a 80 °C e 1,68 cSt a 100 °C, para o segundo foi de 7,07 cSt a 20 °C, 4,41 cSt a 40 °C, 3,05 cSt a 60 °C, 2,24 cSt a 80 °C e 1,76 cSt a 100 °C e para o terceiro foi de 7,95 cSt a 20 °C, 4,87 cSt a 40 °C, 3,33 cSt a 60 °C, 2,45 cSt a 80 °C e 1,88 cSt a 100 °C. Esses valores são similares a faixa de viscosidades encontrada nas amostras do planejamento fatorial deste trabalho apresentadas na Tabela 5.8.

Concluindo, se compararmos os valores presentes nos trabalhos de Giakoumis e Sarakatsanis (2018) e Yuan *et al.* (2005), pode-se perceber que o biodiesel obtido pelas reações do planejamento fatorial 2³ deste trabalho possuem valores próximos de viscosidade.

Utilizando o software Minitab®, foi feita a análise do planejamento 2³, a partir desta análise foi possível determinar a equação do modelo (Equação 5.2) que representa a viscosidade em função de todos os fatores.

$$\begin{aligned} \text{Viscosidade} = & 25,92 - 2,033 A/O - 4,72 \text{ TEMPO} - 6,95 \text{ CAT} \\ & + 0,328 A/O \times \text{TEMPO} + 0,590 A/O \times \text{CAT} \\ & + 2,10 \text{ TEMPO} \times \text{CAT} - 0,197 A/O \times \text{TEMPO} \times \text{CAT} \\ & - 2,721 \text{ Pt Ct} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Onde, A/O é a razão álcool/óleo, CAT a porcentagem de catalisador e TEMPO o tempo reacional.

Utilizando a Equação 5.2, pode-se calcular a viscosidade prevista. Ao analisar a Tabela 5.9, é possível perceber que os valores de viscosidade previstos pelo modelo são muito próximos aos valores experimentais, com erros variando entre 2,71 e 2,73 cSt. Isso demonstra que o modelo desenvolvido é confiável para correlacionar as variáveis nas condições analisadas a densidade do biodiesel.

Tabela 5.9. Viscosidades dos biodieseis calculadas através dos dados experimentais e da equação do modelo para o planejamento 2^3 do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol e KOH a 65 °C

Experimento	Condições experimentais			Viscosidade do biodiesel (cSt)		
	A/O	TEMPO	%CAT	Experimental	Predito	Erro
1	1:4	1h	1	11,10	8,38	2,72
2	1:8	1h	1	5,86	3,13	2,73
3	1:4	2h	1	9,01	6,29	2,72
4	1:8	2h	1	4,28	1,56	2,72
5	1:4	1h	2	7,83	5,10	2,72
6	1:8	1h	2	4,15	1,43	2,73
7	1:4	2h	2	7,04	4,32	2,72
8	1:8	2h	2	3,10	0,38	2,73
PtCt	1:6	1h30min	1,5	3,82 $\pm$ 0,37	6,54	2,71

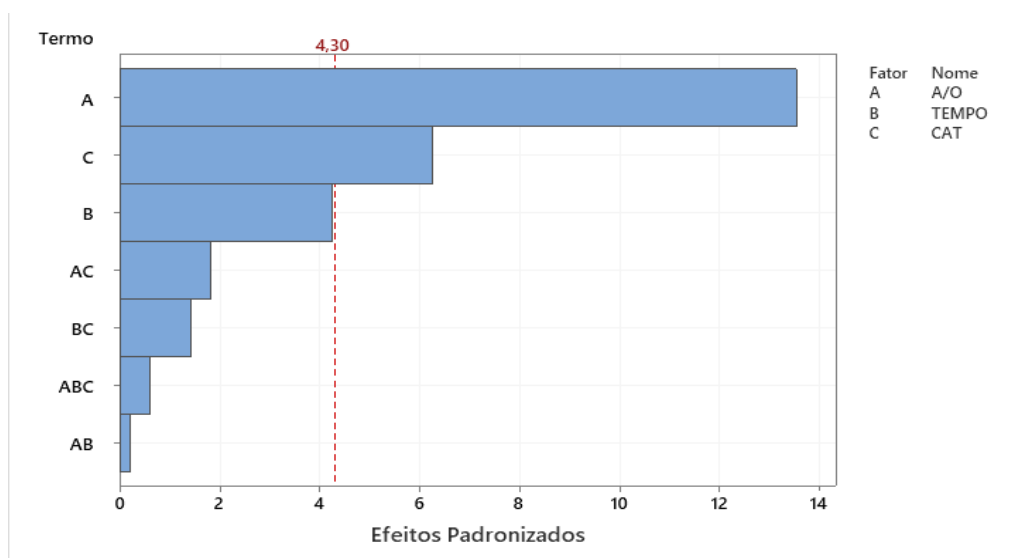
Os erros foram calculados como o valor absoluto entre a diferença da viscosidade calculada com os dados experimentais e a viscosidade predita pelo modelo.

A análise de variância (ANOVA) foi feita estimando um nível de confiança de 95%, ou seja, $\alpha = 0,05$, percebe-se que houveram três variáveis significativas, as três lineares, que foram a razão molar álcool/óleo, a porcentagem de catalisador, e o tempo de reação, o que é apresentado na Tabela 5.10, e visto também pelo Gráfico de Pareto (Figura 5.13). E que o modelo foi estatisticamente significativo a um nível de confiança de 95% analisando o Gráfico de Pareto e comparando todos os fatores.

Tabela 5.10. Resultados da ANOVA para o planejamento 2^3 para a densidade do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol, KOH, a 65°C

Fonte	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Valor F	Valor-P
Modelo	8	68,0299	8,5037	40,36	0,024
A/O	1	38,6085	38,6085	183,22	0,005
TEMPO	1	3,7929	3,7929	18	0,051
CAT	1	8,2653	8,2653	39,22	0,025
A/O*TEMPO	1	0,0086	0,0086	0,04	0,859
A/O*CAT	1	0,6967	0,6967	3,31	0,211
TEMPO*CAT	1	0,4214	0,4214	2	0,293
A/O*TEMPO*CAT	1	0,0774	0,0774	0,37	0,606
Curvatura	1	16,1591	16,1591	76,69	0,013
Erro	2	0,4214	0,2107		
Total	10	1447,02			

O valor para a razão entre a soma quadrática do modelo e a soma quadrático total foi de $R^2=99,38\%$, já seu valor ajustado foi de $R^2(\text{ajustado}) = 96,92\%$. Ou seja, o modelo predito consegue explicar 99,38% da variação da viscosidade do biodiesel.

**Figura 5.13.** Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para o planejamento 2^3 para viscosidade do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol, KOH, a 65°C

5.3.3. Conversão

Na Tabela 5.11, têm-se os resultados da conversão para as reações do planejamento 2³ que utilizam butanol, variando a razão álcool/óleo, tempo reacional e porcentagem de catalisador.

Tabela 5.11. Conversões dos biodieseis encontradas através de TG com os dados experimentais e da equação do modelo para o planejamento 2³ do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol e KOH a 65 °C

Exp.	Condições experimentais			Conversões de biodiesel (%)		
	Razão	Tempo	% Cat.	Exper.	Predito	Erro
1	4	1h	1	19,25	19,26	0,007
2	8	2h	1	43,51	43,52	0,007
3	4	1h	1	25,25	25,27	0,014
4	8	2h	1	43,84	43,85	0,015
5	4	1h	2	35,35	35,36	0,016
6	8	2h	2	54,11	54,13	0,016
7	4	1h	2	45,14	45,16	0,028
8	8	2h	2	76,24	76,27	0,029
PtCt	6	1h30	1,5	51,25 ± 0,36	42,85	8,402

Da Figura 5.14 a Figura 5.24 são apresentadas as curvas TG e DTG para todos os biodieseis sintetizados nesse planejamento experimental 2³. Nos gráficos vemos a curva de decaimento na faixa de temperatura estabelecida para o biodiesel, onde é analisada a porcentagem de perda de massa.

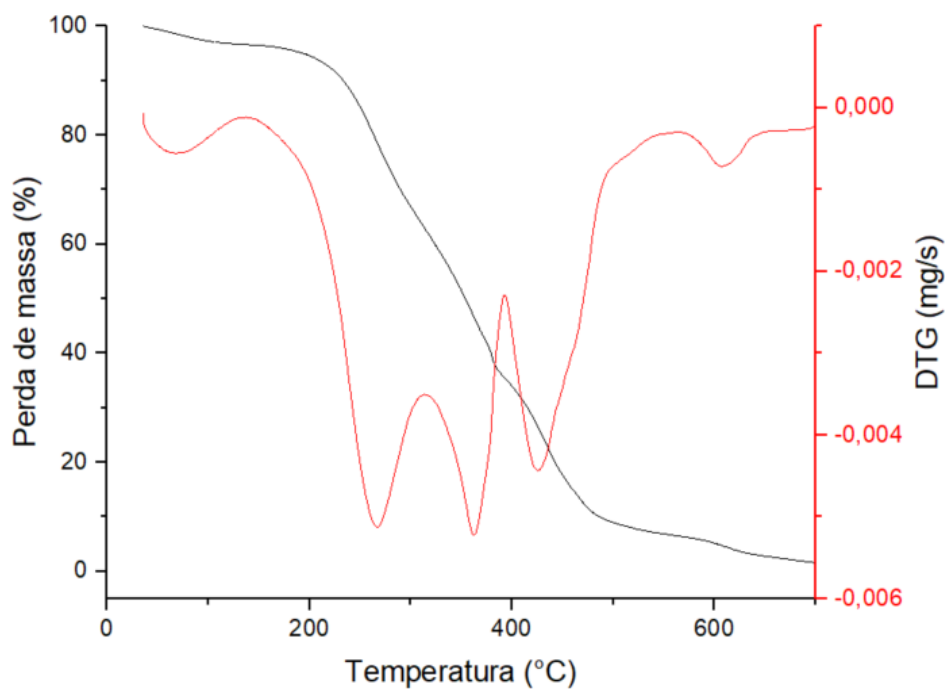


Figura 5.14. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 1

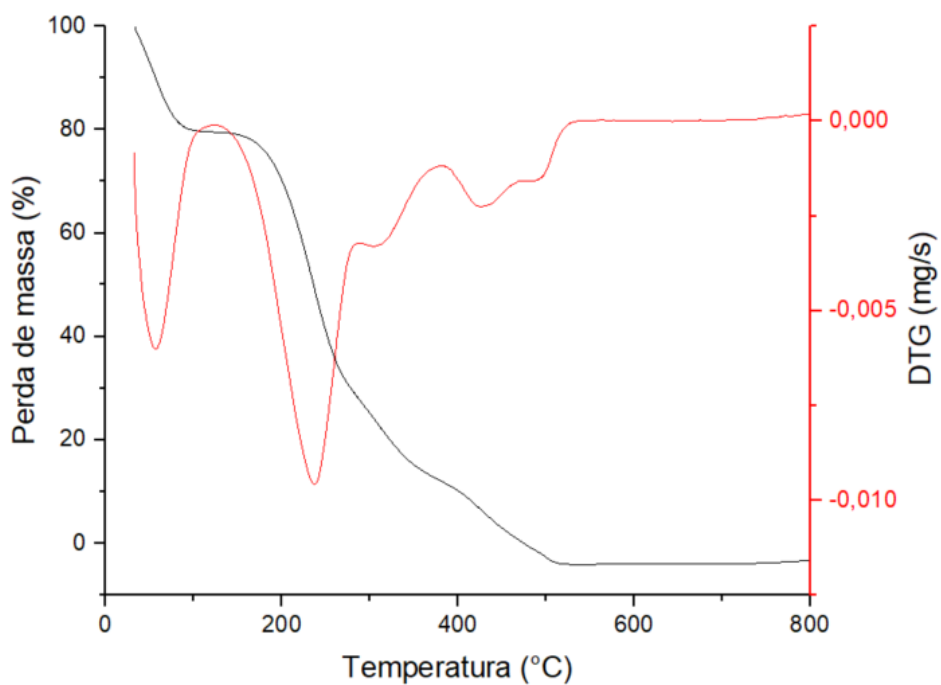


Figura 5.15. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 2

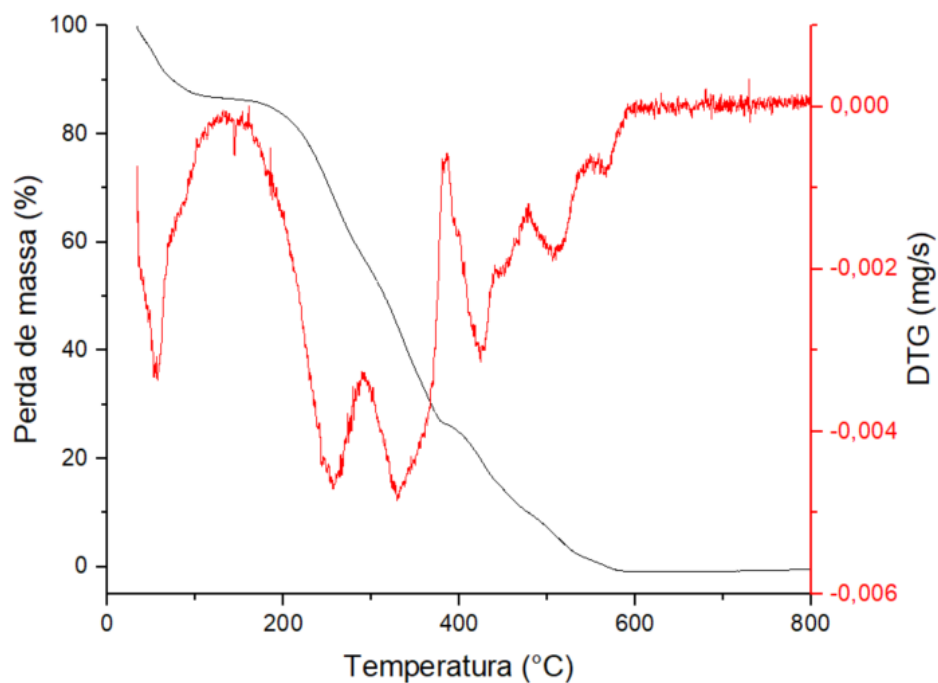


Figura 5.16. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 3

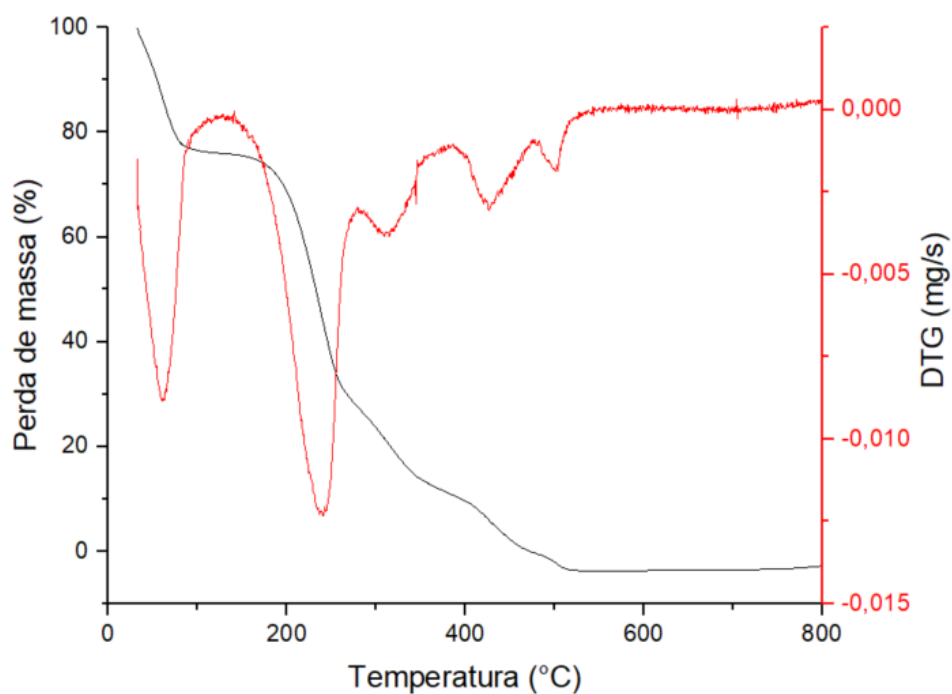


Figura 5.17. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 4

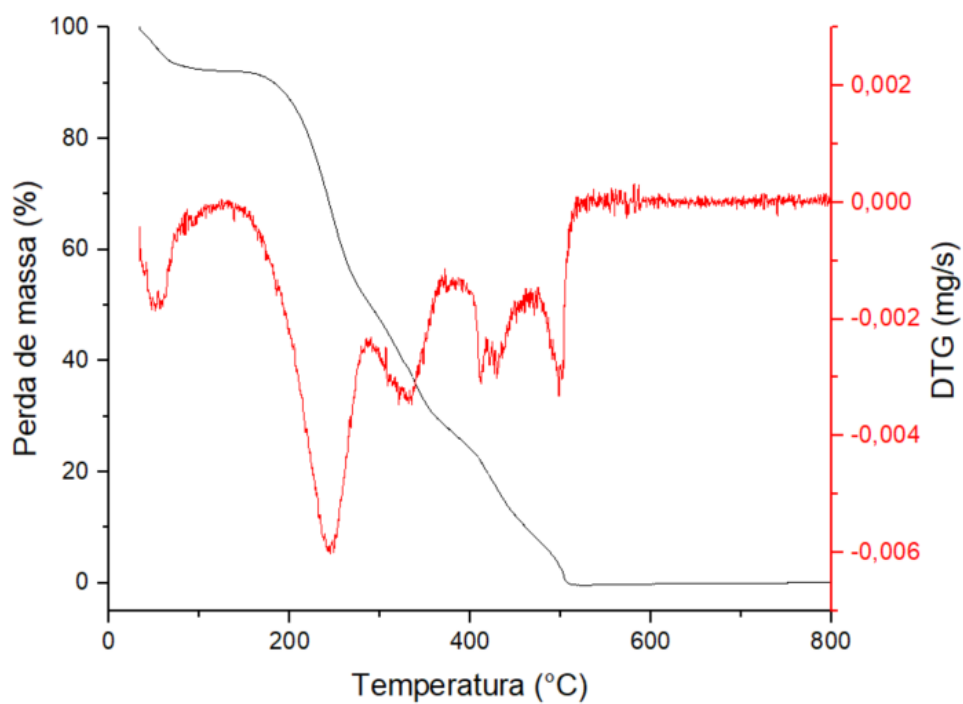


Figura 5.18. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 5

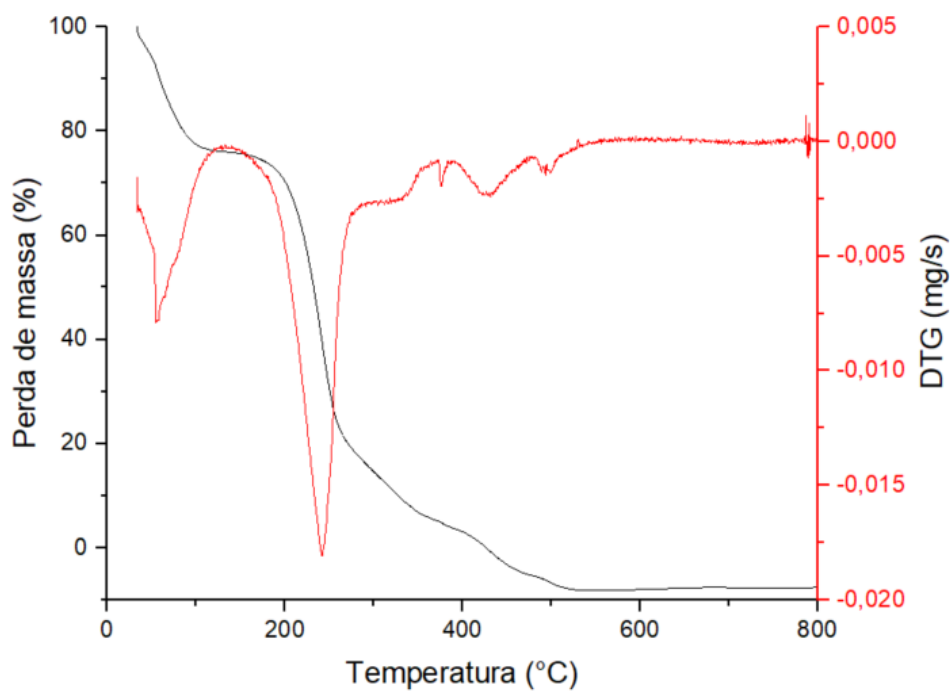


Figura 5.19. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 6

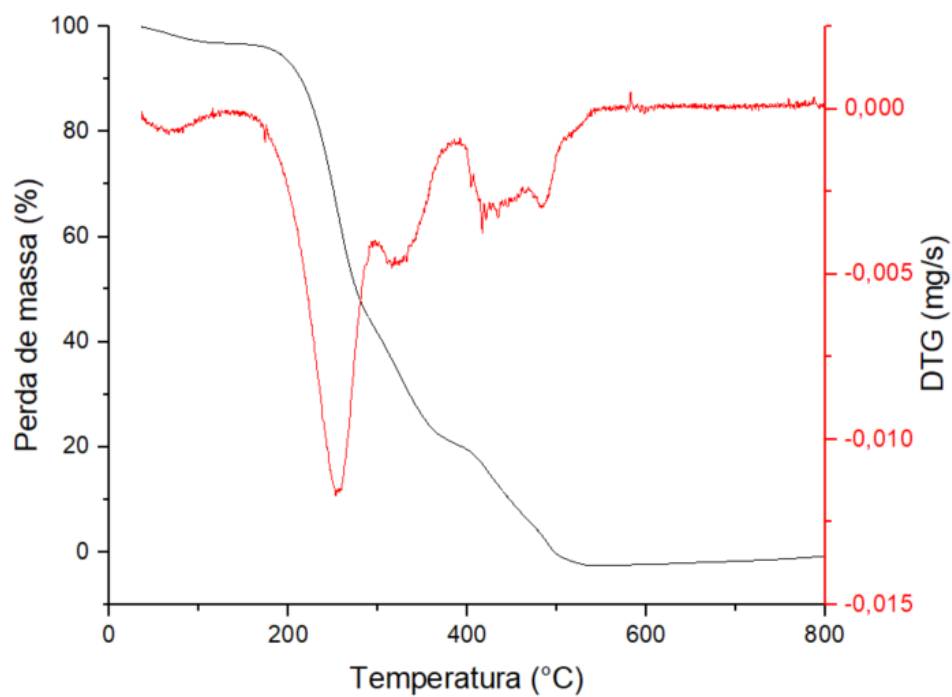


Figura 5.20. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 7

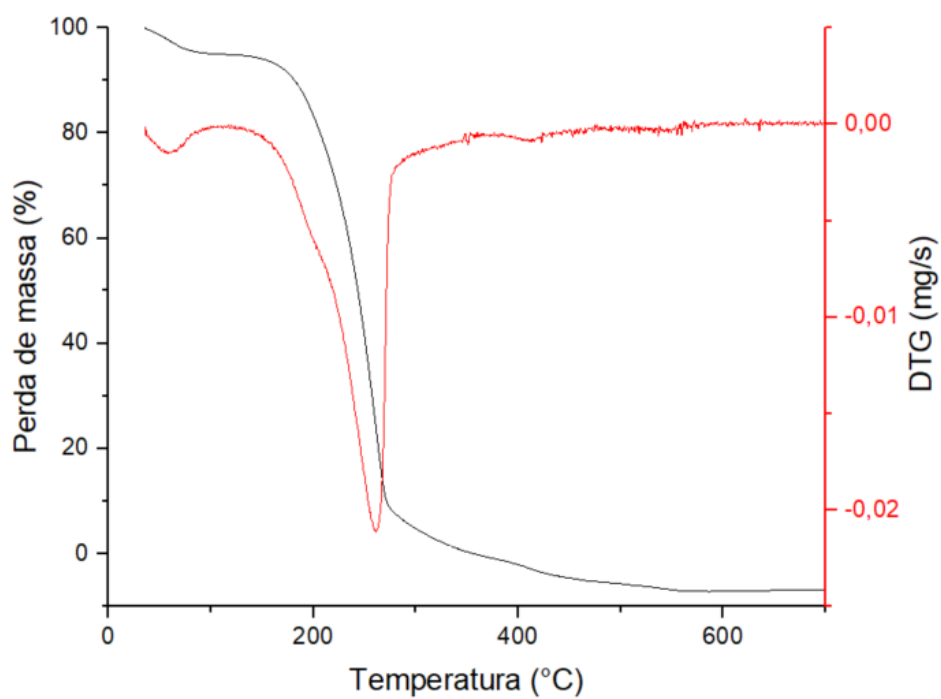


Figura 5.21. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 8

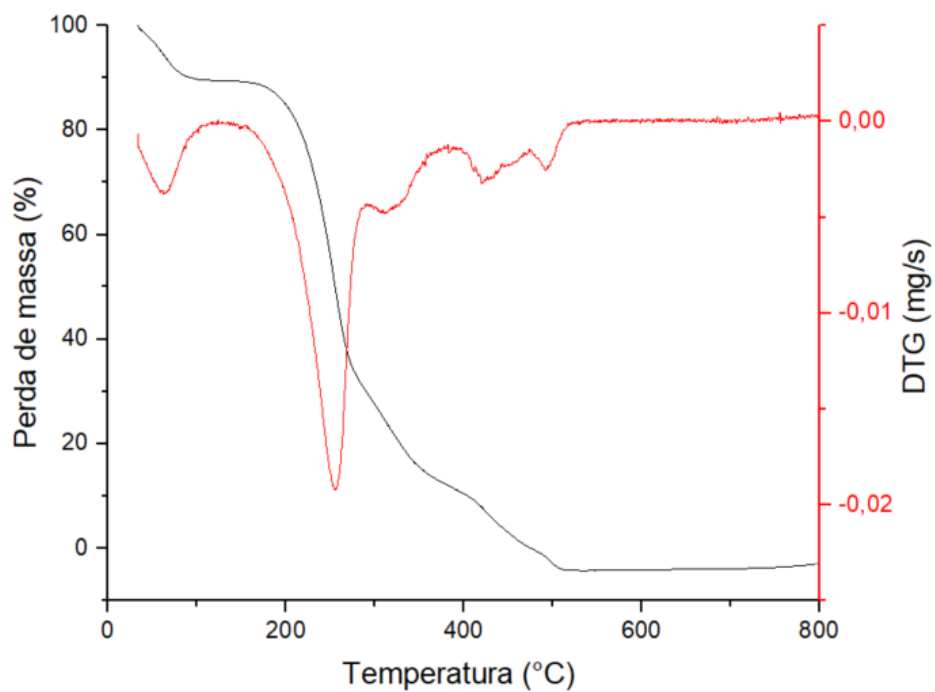


Figura 5.22. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 9

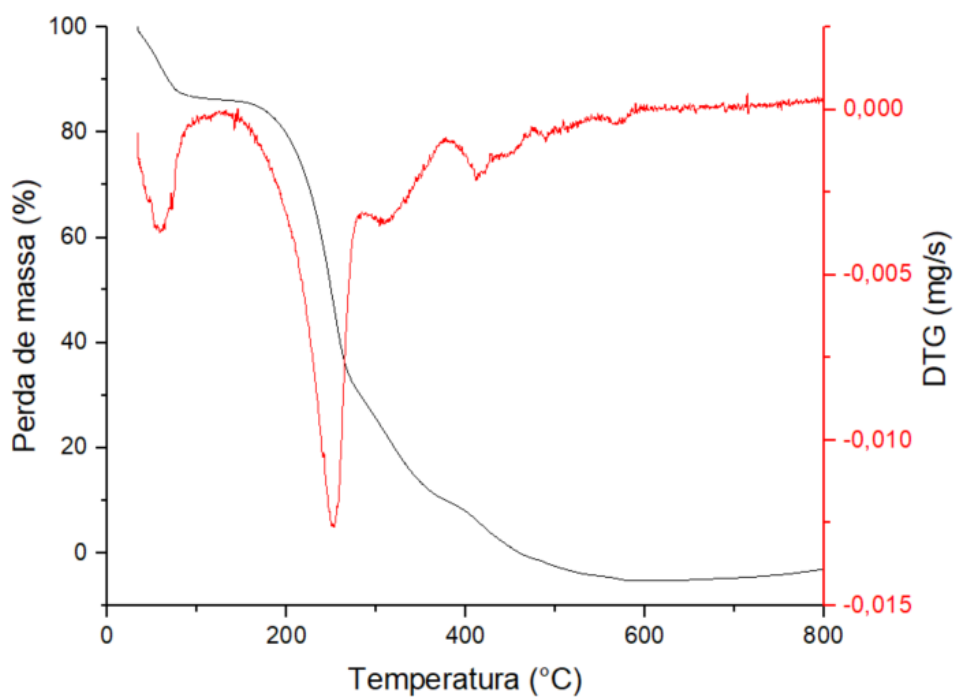


Figura 5.23. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 10

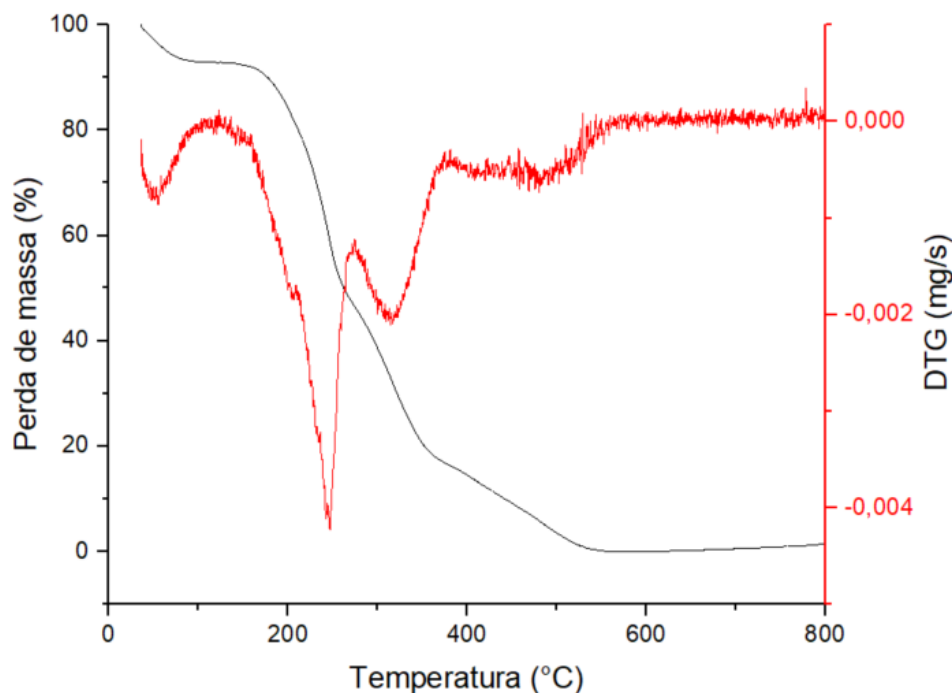


Figura 5.24. TG e DTG do planejamento com butanol: Reação 11

Os erros foram calculados como o valor absoluto entre a diferença da conversão calculada com os dados experimentais e a conversão predita pelo modelo.

Da Tabela 5.11, observa-se que o modelo conseguiu prever a conversão muito próximo aos valores encontrados experimentalmente, com erro variando entre 0,007 e 8,402. Sendo assim, pode-se confiar no modelo e correlacionar a razão molar, o tempo e a quantidade de catalisador na variável conversão de biodiesel. Percebe-se também, que ao aumentar as condições operacionais como razão e quantidade de catalisador, o rendimento tende a aumentar.

Utilizando o software Minitab®, foi feita a análise do planejamento 2^3 para os resultados de conversão, a Equação 5.3, representa a equação completa do modelo para a resposta que é a conversão do biodiesel com fatores para valores reais, já a Equação 5.4, representa o modelo para valores codificados.

$$\begin{aligned}
 \text{Conversão} = & -52,50 + 13,360 A/O + 25,90 \text{ Tempo} + 35,82 \text{ Cat} \\
 & - 5,921 A/O \times \text{Tempo} - 5,887 A/O \times \text{Cat} \\
 & - 14,22 \text{ Tempo} \times \text{Cat} + 4,503 A/O \times \text{Tempo} \times \text{Cat}
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

$$\begin{aligned}
\text{Convers\~ao} = & 42,837 + 11,589 A/O + 4,780 \text{ Tempo} + 9,872 \text{ Cat} \\
& + 0,833 A/O \times \text{Tempo} + 0,877 A/O \times \text{Cat} \\
& + 3,198 \text{ Tempo} \times \text{Cat} + 2,251 A/O \times \text{Tempo} \times \text{Cat}
\end{aligned} \tag{5.4}$$

Onde, **A/O** é a razão álcool/óleo, **Cat** a porcentagem de catalisador e **Tempo** o tempo reacional.

Na Tabela 5.12, tem-se os resultados da Análise de Variância obtidos também pelo Software Minitab® 19.

Tabela 5.12. Resultados da ANOVA para o planejamento 2^3 para a conversão, encontrada através de TG, do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol, KOH, a 65°C

Fonte	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Valor F	Valor-P
Modelo	8	2325,52	290,69	1483,18	0,001
A/O	1	1074,49	1074,49	5482,32	0
Tempo	1	182,83	182,83	932,83	0,001
Cat	1	779,61	779,61	3977,79	0
A/O*Tempo	1	5,55	5,55	28,34	0,034
A/O*Cat	1	6,16	6,16	31,43	0,03
Tempo*Cat	1	81,83	81,83	417,52	0,002
A/O*Tempo*Cat	1	40,55	40,55	206,92	0,005
Curvatura	1	154,5	154,5	788,3	0,001
Erro	2	0,39	0,2		
Total	10	2325,91			

O valor de R^2 foi igual a 99,98% e R^2 (ajustado) de 99,92%, ou seja, o modelo consegue explicar 99,98% da variação dos parâmetros na conversão de biodiesel. R^2 ajustado é a variação estatística para ajuste do número de fatores do modelo com seu valor de 99,2 %. Como essas razões tem valor próximo ao máximo, é possível considerar que há uma ótima previsão dos dados se comparado aos valores experimentais.

Com o teste F, é possível se analisar a significância do modelo, neste caso possui 8 graus de liberdade para o modelo e 2 graus de liberdade para o erro, $F_{8,2}$ que de acordo com a Tabela A.2 (Apêndice), tem o valor de 19,40 e comparando com o F_{calc} da Tabela 5.14, tem-se o valor de 1483,18 que é maior que o F tabelado e por isso pode-se concluir que dentro do intervalo de confiança de 95%, o modelo é significativo.

Já para o valor do erro, o teste F possui 1 grau de liberdade para todos os tratamentos, o F tabelado para o erro é $F_{1,2}=18,51$, e o F_{calc} encontrado na Tabela 5.12 foi maior para todos os efeitos, o que prova mais uma vez que esses fatores e suas interações são significativos estatisticamente.

Verificando agora o valor P, foi estabelecido um nível de confiança de 95%, ou seja, $\alpha = 0,05\%$, para isso os fatores e suas interações devem ter valor-P menor que 0,05. O modelo tem valor-P de 0,001, então pode-se constatar que o modelo é significativo a um nível de confiança de 95%.

Ao analisar a Tabela 5.12, são vistos que os valores-P para os três fatores, razão álcool:óleo, tempo de reação, quantidade de catalisador, bem como suas interações possuem valor menor que 0,05, sendo assim, todos os fatores e suas interações são significativos no modelo.

Para verificar isso é possível também a construção do Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados e o Gráfico Normal dos Efeitos Padronizados, que são mostrados nas Figuras 5.25 e 5.26.

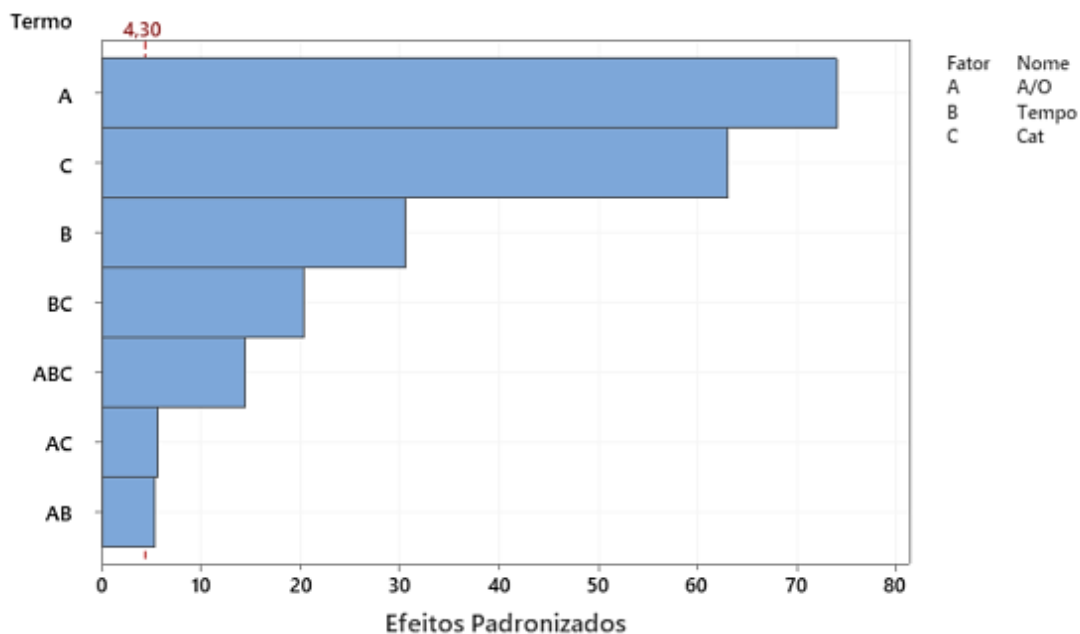


Figura 5.25. Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para o planejamento 2^3 para conversão encontrada pela TG do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol, KOH, a 65°C

A Figura 5.25 reforça a estatística vista na Tabela 5.12 dos valores-P, todas as barras cruzam a linha de referência, ou seja, todos estão dentro do nível de confiança de 95% e desta forma, pode-se concluir que a conversão é mais sensível a todos os efeitos. Sendo os fatores individuais os efeitos que possuem maior domínio sobre a conversão de biodiesel.

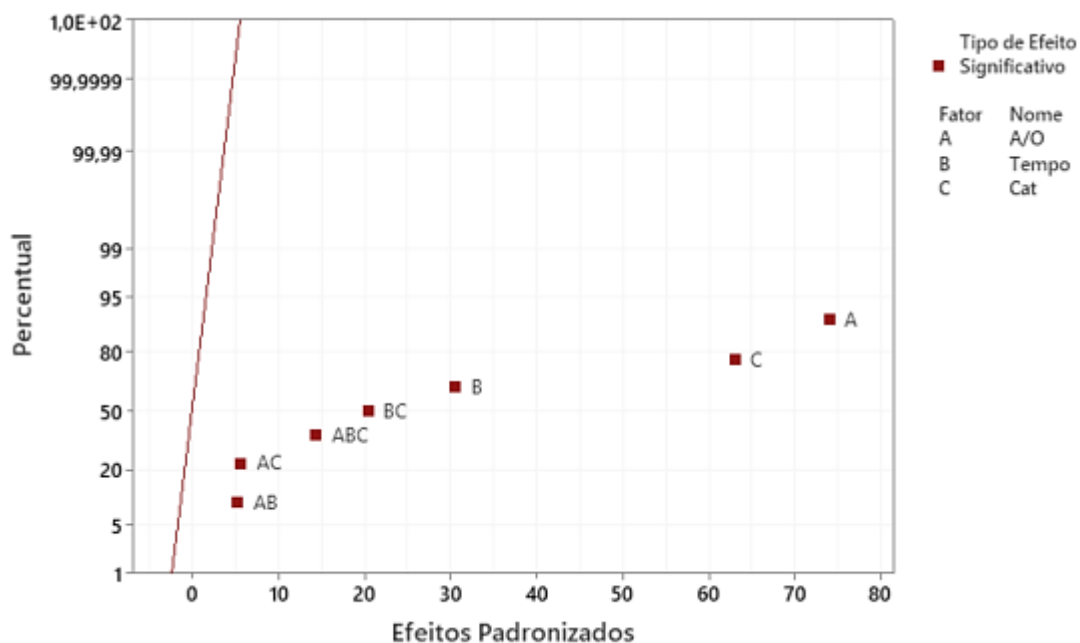


Figura 5.26. Gráfico normal dos efeitos padronizados para o planejamento experimental 2^3 para conversão encontrada pela TG do biodiesel obtido do óleo de soja, com butanol, KOH, a 65°C

Fonte: Minitab® 19

Para analisar qual efeito tem relação direta com a alteração positiva ou negativa do valor da conversão, foi feito o Gráfico Normal dos Efeitos Padronizados (Figura 5.26). Na análise do gráfico normal, é checado se há concordância entre o resultado calculado e o modelo ajustado, onde é possível se ter um nível de 95% de confiança. Isso é visto se analisados os efeitos a linha de ajuste de distribuição, verificando qual a influência na resposta (BORGES; SEVERINO, 2018).

Analisando a Figura 5.26, verificam-se os pontos em vermelho como significativos e se houvessem não significativos estariam em azul. É possível perceber que todos os efeitos e suas interações foram significativos e influenciam de forma positiva no aumento da conversão de biodiesel.

Na Figura 5.27 é apresentado o gráfico de contorno para a conversão de biodiesel em função da razão de álcool:óleo e do tempo de reação. Na Figura 5.28, o gráfico em função do tempo de reação e da quantidade de catalisador. E na Figura 5.29, o gráfico em função da razão álcool:óleo e da quantidade de catalisador.

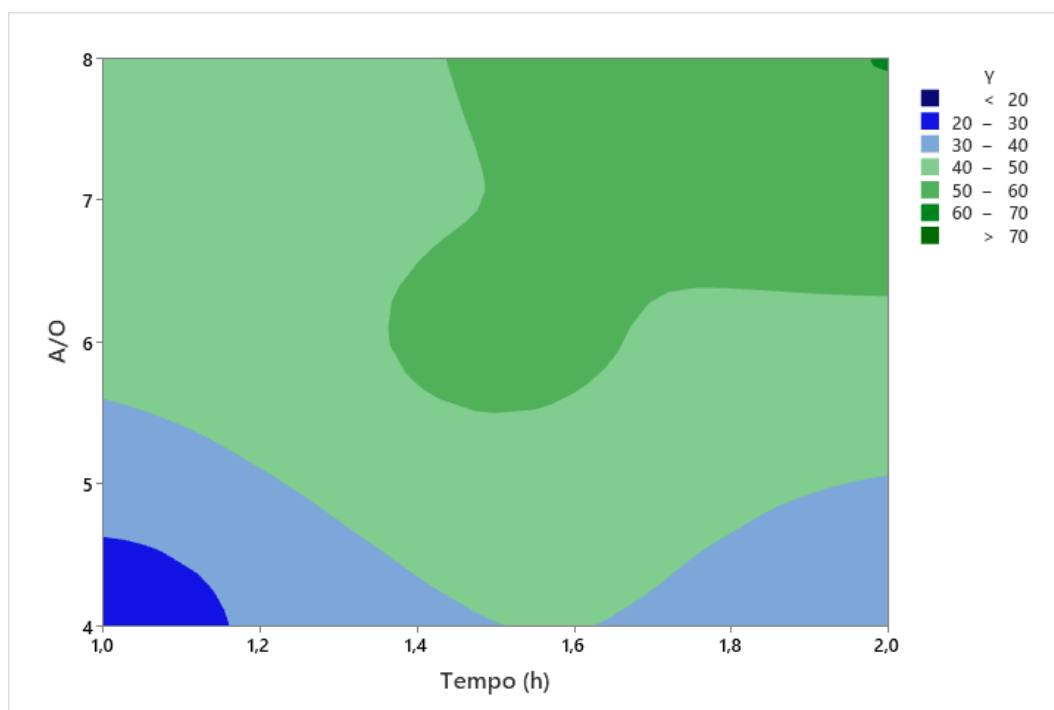


Figura 5.27. Gráfico de contorno para conversão de biodiesel, obtido do óleo de soja, com butanol e KOH a 65 °C, em função dos efeitos: razão álcool:óleo e tempo reacional (hora)

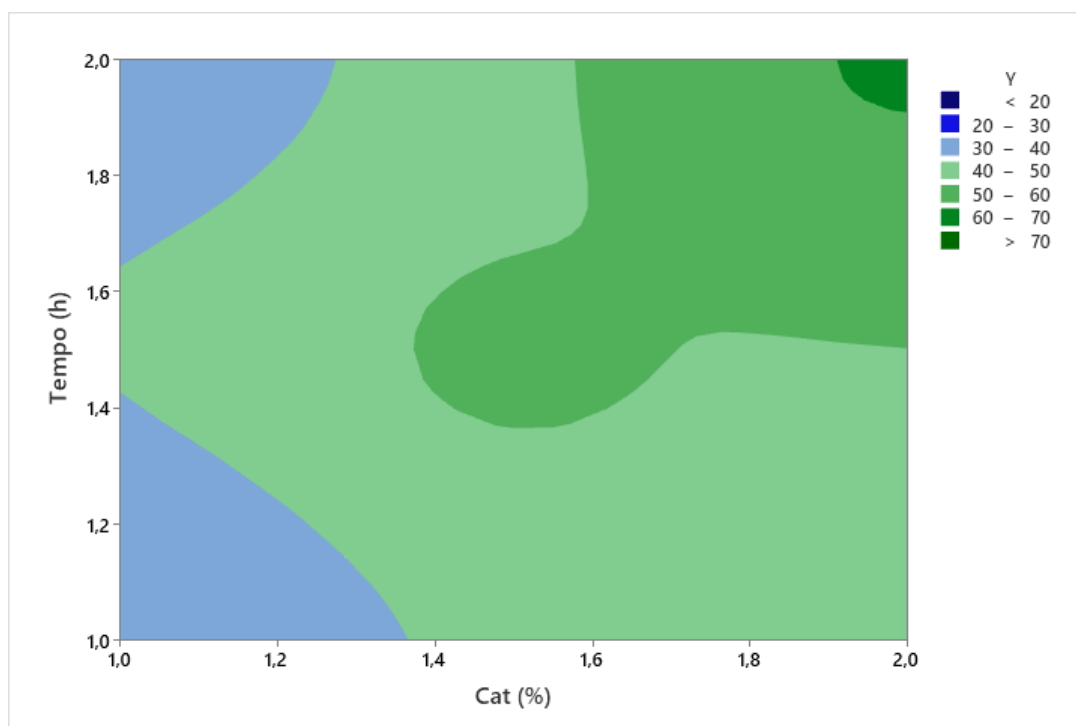


Figura 5.28. Gráfico de contorno para conversão de biodiesel, obtido do óleo de soja, com butanol e KOH a 65 °C, em função dos efeitos: tempo reacional (hora) e quantidade de catalisador (%)

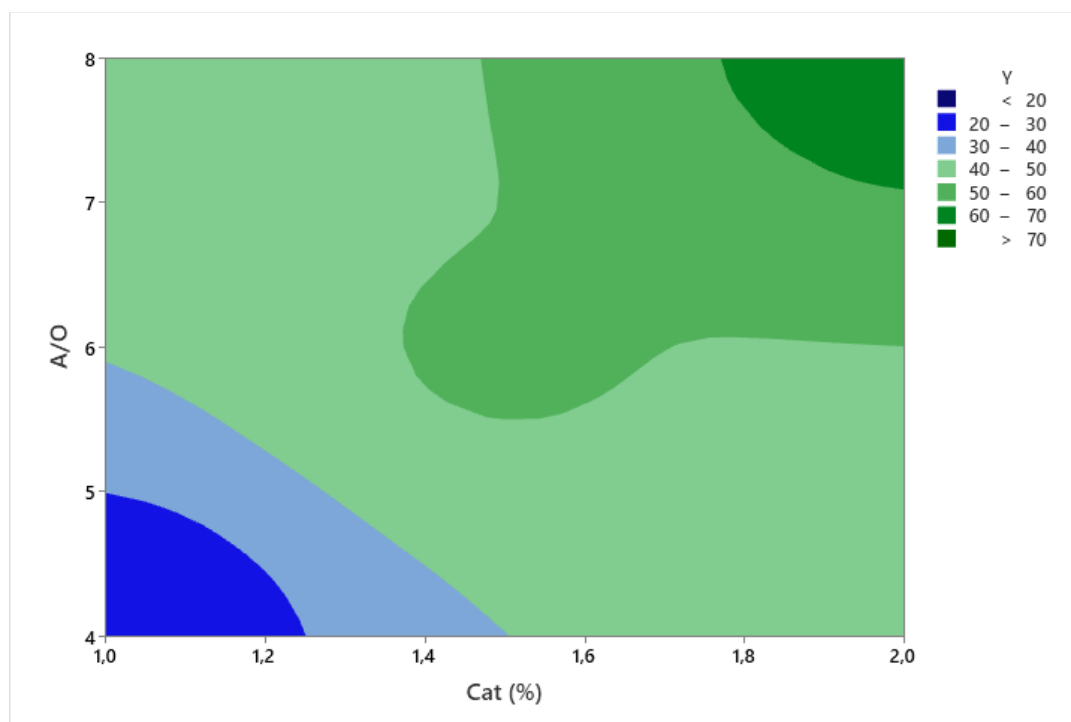


Figura 5.29. Gráfico de contorno para conversão de biodiesel, obtido do óleo de soja, com butanol e KOH a 65 °C, em função dos efeitos: razão e quantidade de catalisador (%)

Na Figura 5.27 observa-se que à medida que a razão de álcool:óleo aumenta, a conversão de biodiesel também aumenta, e ainda da análise do gráfico de Pareto, percebe-se que a razão foi a variável que mais influenciou na conversão. Na revisão feita por Musa (2016), foi estudado o efeito da razão molar de álcool:óleo na produção de biodiesel e foi visto que a razão molar é um dos fatores mais significativos que afetam diretamente a eficiência de conversão, o rendimento e o custo de produção do biocombustível.

O excesso de álcool que é necessário na reação de transesterificação, aumenta a conversão de ésteres em pouco tempo. Outro ponto que é uma consequência disso, o rendimento do biodiesel aumenta com o aumento da concentração do álcool, mas esse aumento só acontece até um certo limite de razão álcool:óleo (MATHIYAZHAGAN; GANAPATHI, 2011).

Ainda no gráfico de contorno (Figura 5.27), tem-se que a conversão de biodiesel também aumenta com o tempo reacional, porém, a valores baixos de razão molar e tempos iniciais, a conversão se mantém. Razões a partir de 6,5, o aumento do tempo pode-se ver

um aumento no rendimento do biodiesel. Um pouco antes razão 5:1, a conversão se mantém fixa até 72 minutos (1,2 hora), após este tempo seu valor aumenta e ao chegar próximo aos 108 minutos (1,8 hora), a conversão decresce e volta ao valor obtido aos 72 minutos.

Existem alguns fatores que explicam a diminuição do efeito do tempo na reação, um deles é a taxa de reação. A taxa é diretamente proporcional a concentração de óleo na reação, então com o início da reação, a concentração de óleo começa a decrescer e a taxa de reação também. Outro ponto a ser considerado é que a reação de transesterificação é reversível e atinge um equilíbrio com o tempo reacional (VIVEK; GUPTA, 2004).

Silitonga *et al.* (2017), estudaram o efeito do tempo de reação na conversão para a produção de biodiesel com diferentes metodologias. O tempo reacional foi variado de 30 a 150 minutos, o ponto ótimo foi encontrado a 90 minutos e após esse tempo, a conversão começou a diminuir, o que foi visto também neste trabalho ao analisar o gráfico de superfície de resposta apresentado na Figura 5.27.

Similarmente, Vivek e Gupta (2004) também concluíram que o efeito do tempo na conversão decresce com o tempo reacional, inicialmente a conversão aumenta com o tempo, entretanto, após um certo tempo de reação a conversão decresce.

Isto também pode ser visto na Figura 5.28, onde pode-se observar o gráfico de contorno da conversão versus tempo reacional e quantidade de catalisador, ao aumentar o tempo reacional a conversão aumenta, porém após aproximadamente 96 minutos, o rendimento decresce.

Comparando as Figuras 5.28 e 5.29, pode-se perceber que a conversão cresce ao aumentar a quantidade de catalisador, entretanto, entre 1,4 e 1,5 % o valor de conversão permanece fixo mesmo ao adicionar mais catalisador a reação, isso é decorrente da natureza da reação ser reversível.

Semelhante a este trabalho, He *et al.* (2019) estudaram concentrações de 1 a 6% na reação de transesterificação para obtenção de biodiesel, em busca do efeito da concentração de catalisador na conversão. O rendimento de biodiesel aumentou com o aumento da concentração de catalisador tendo seu ponto ótimo com 5% onde obteve 93,1% de conversão. Porém, ao testar com 6% a conversão foi de 92,8%, relativamente muito próximo a 5%, ou seja, não é necessário adicionar maior quantidade de catalisador

pois o rendimento se manterá nessas condições, o que vai de acordo com os resultados visto através na análise do gráfico de superfície apresentado na Figura 5.28.

Dubé, Tremblay e Liu, (2007), analisaram o efeito da concentração de catalisador na conversão do óleo de canola em biodiesel. O aumento da concentração de catalisador aumentou o rendimento da reação consideravelmente, no entanto, a 70 °C as concentrações de 2 a 6% mantiveram praticamente o mesmo rendimento, o que também vai de acordo com o que é visto nas Figuras 5.28 e 5.29, o rendimento cresce ao aumentar a quantidade de catalisador até que em um certo limite esse rendimento tende a permanecer o mesmo.

Na Tabela 5.13 estão apresentados todos os resultados de densidade, viscosidade e conversão para os experimentos do planejamento fatorial 2^3 .

Tabela 5.13. Resultados de densidade, viscosidade e conversão para os experimentos do planejamento fatorial variando razão molar, tempo e quantidade de catalisador do biodiesel obtido do óleo de soja com butanol

Exper.	Razão	Tempo	% Cat	Densidade (kg/m ³)	Viscosidade (cSt)	Conversão (%)
1	4	1h	1	889,41	11,10	19,25
2	8	2h	1	867,88	5,86	43,51
3	4	1h	1	890,81	9,01	25,25
4	8	2h	1	871,35	4,28	43,84
5	4	1h	2	886,65	7,83	35,35
6	8	2h	2	865,83	4,15	54,11
7	4	1h	2	873,67	7,04	45,14
8	8	2h	2	850,18	3,10	76,24
PtCt	6	1h30	1,5	878,17 ± 4,47	3,82 ±0,37	51,25 ± 0,36

5.4. Cinética da reação

Para o estudo cinético da reação com butanol, as reações foram feitas variando o tempo reacional, com razão álcool/óleo de 8:1, 2% de KOH e 65°C, foi possível obter o comportamento da densidade, viscosidade e conversão em função do tempo.

5.4.1. Densidade

De acordo com o gráfico apresentado na Figura 5.30 a densidade tem seu valor com pequenas variações a partir de 30 minutos de reação, e variando entre 861,3670 e 868,5598 kg.m⁻³. O primeiro ponto a 15 minutos se distancia dos demais por sua conversão ser ainda muito baixa, sendo composto por maiores quantidades de reagentes, óleo e álcool, do que de produto, biodiesel formado.

Como foi demonstrado no planejamento fatorial 2³, o tempo reacional dentre os limites estudados não teve significância no modelo, já a razão álcool/óleo obteve significância no modelo obtido. Nesse planejamento variando o tempo para o estudo cinético a razão é mantida fixa em 8:1.

A Figura 5.30 apresenta esse decaimento de densidade com o avançar do tempo reacional.

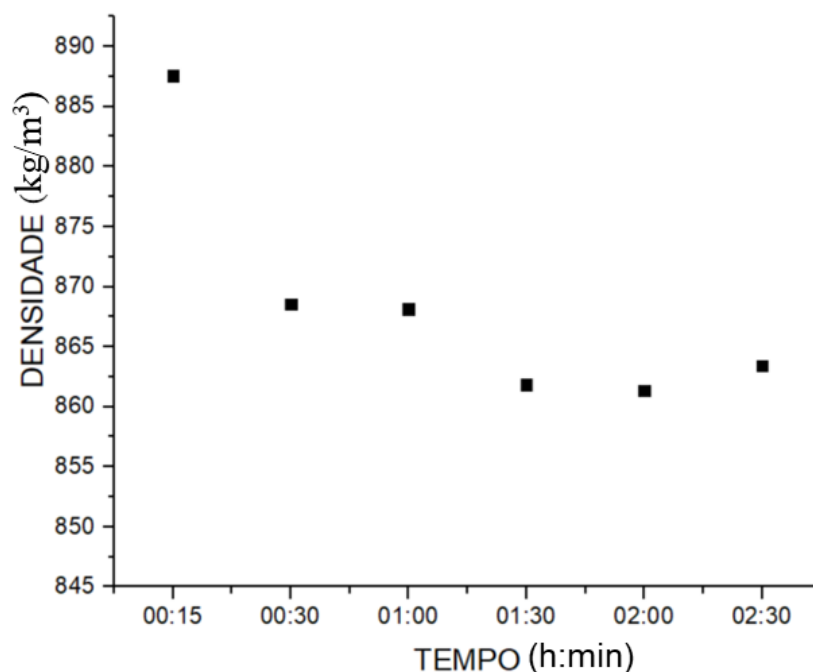


Figura 5.30. Resultados da densidade variando o tempo reacional para a obtenção de biodiesel utilizando óleo de soja, com butanol e KOH a 65 °C

5.4.2. Viscosidade

De acordo com o gráfico apresentado na Figura 5.31 a viscosidade tem seu valor decrescido com o passar do tempo reacional com uma variação total de 5,58 cSt. Quanto maior a conversão em éster, menor será a viscosidade.

Como foi demonstrado no planejamento fatorial 2^3 , o tempo reacional tem significância no modelo, e por isso a viscosidade decair e manter um padrão que está representado na Figura 5.31.

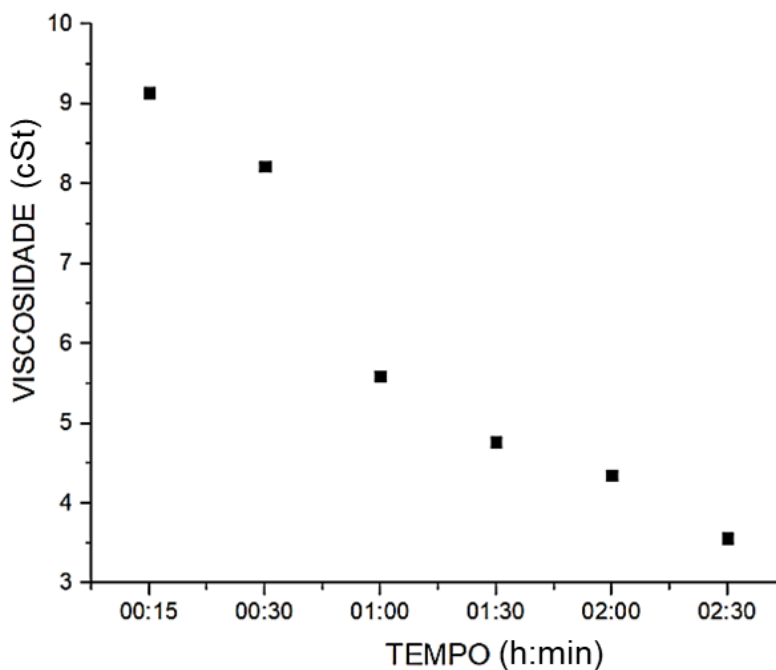


Figura 5.31. Resultados da viscosidade cinemática (cSt) variando o tempo reacional para a obtenção de biodiesel utilizando óleo de soja, com butanol e KOH a 65 °C

5.4.3. Conversão

Na Tabela 5.14 estão apresentados os resultados para a conversão do biodiesel, o rendimento cresce com o passar do tempo obtendo seu maior valor com 2 horas e 30 minutos de reação.

Tabela 5.14. Resultado da conversão (TG) na curva de variação do tempo

Tempo Reacional (min)	Conversão (%)
15	31,425
30	53,057
60	58,74
90	75,339
120	76,239
150	79,771

Nas Figuras 5.32 a 5.38 tem-se a TG e DTG das reações feitas para o estudo cinético da reação, com seu decaimento na faixa de temperatura estipulada através de análises prévias para o biodiesel. Nessa faixa será analisada a perda de massa.

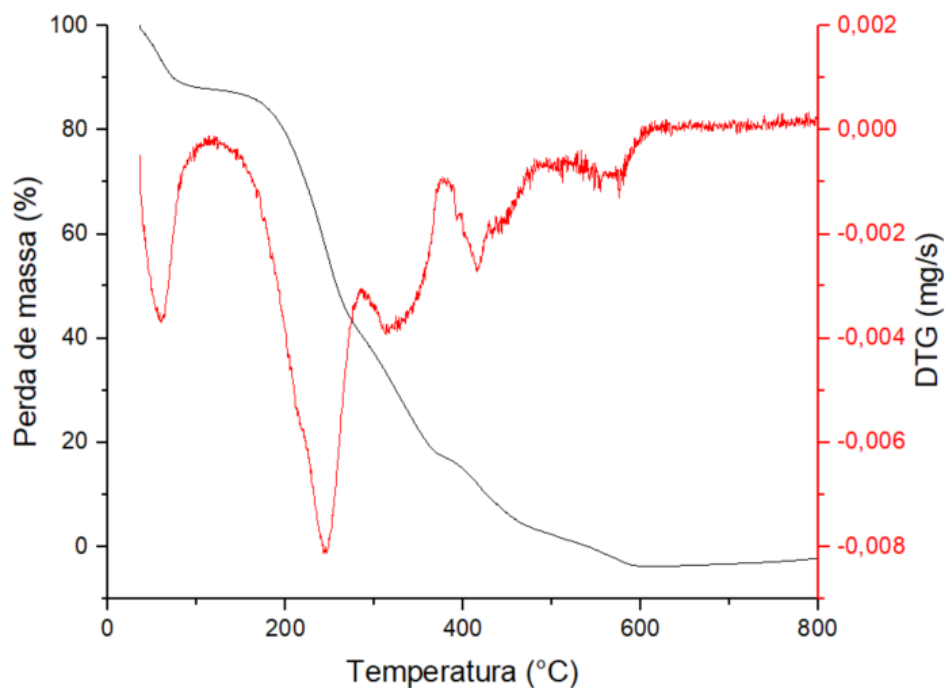


Figura 5.32. TG e DTG das reações com butanol para a curva cinética: 15 minutos

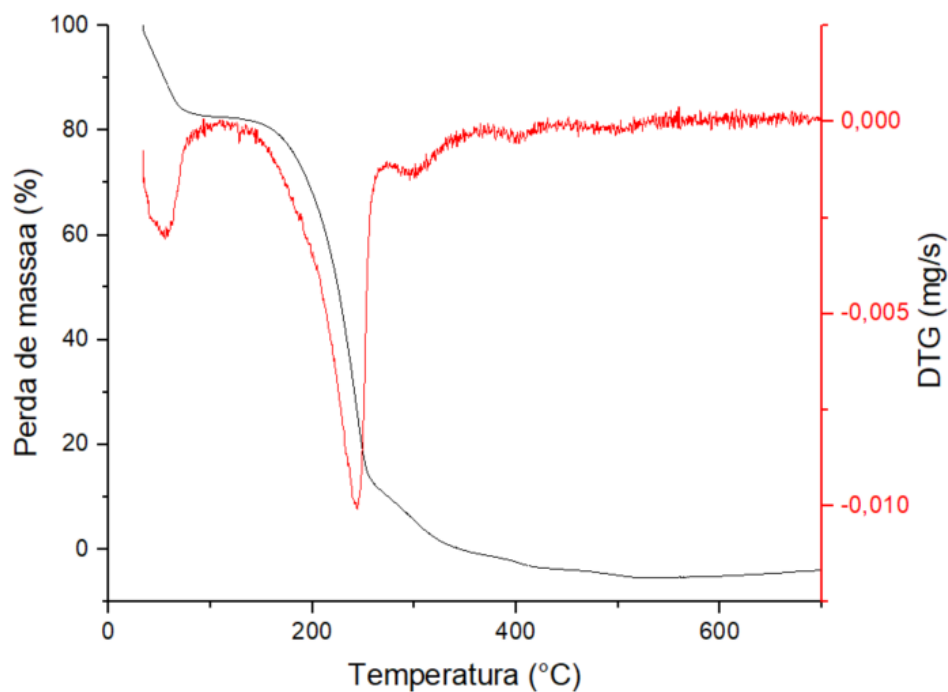


Figura 5.33. TG e DTG das reações com butanol para a curva cinética: 30 minutos

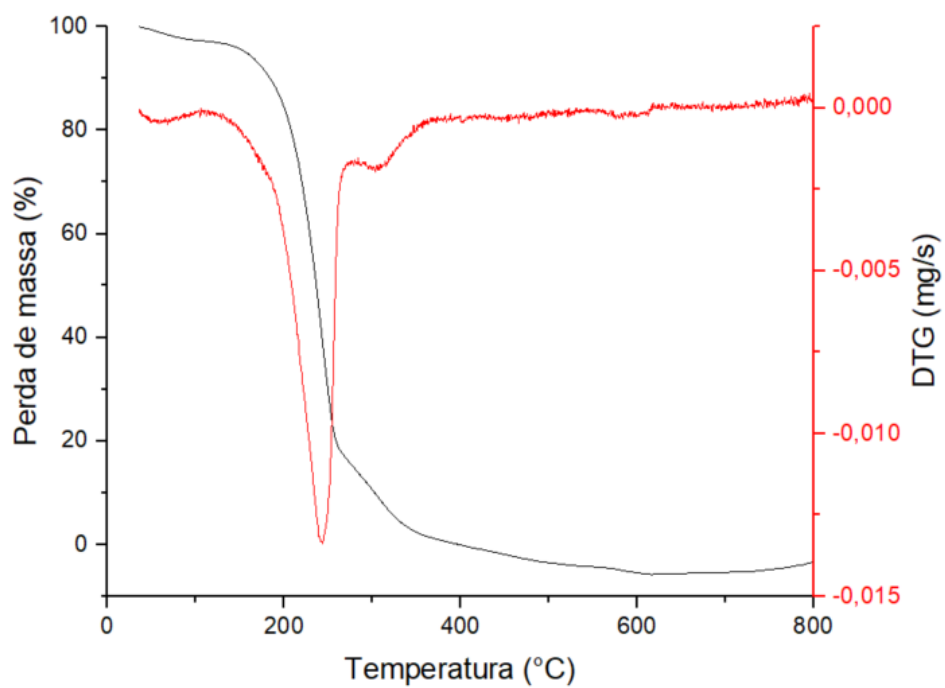


Figura 5.34. TG e DTG das reações com butanol para a curva cinética: 1 hora

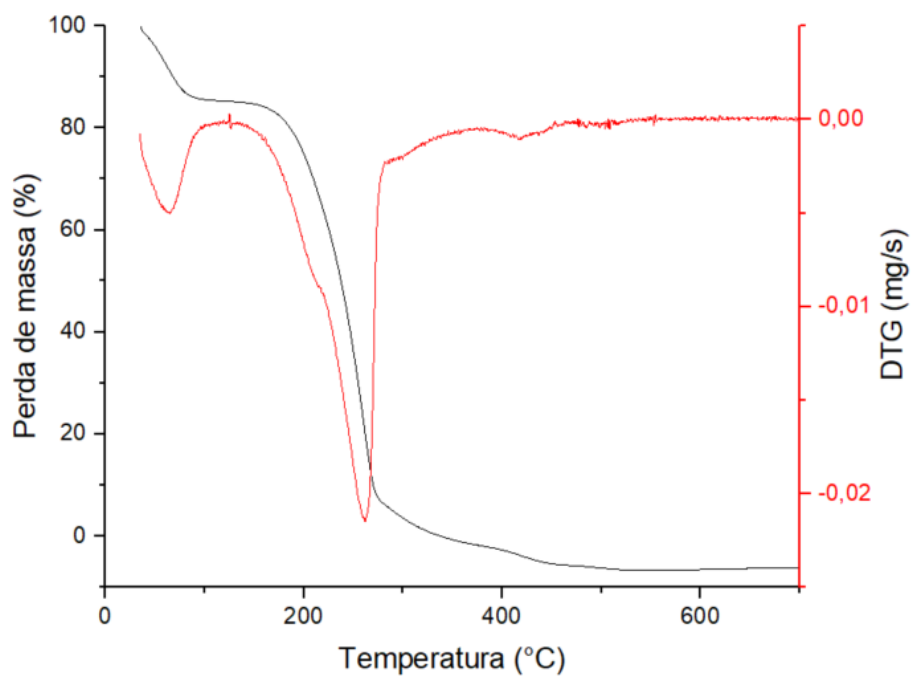


Figura 5.35. TG e DTG das reações com butanol para a curva cinética: 1 hora e 30 minutos

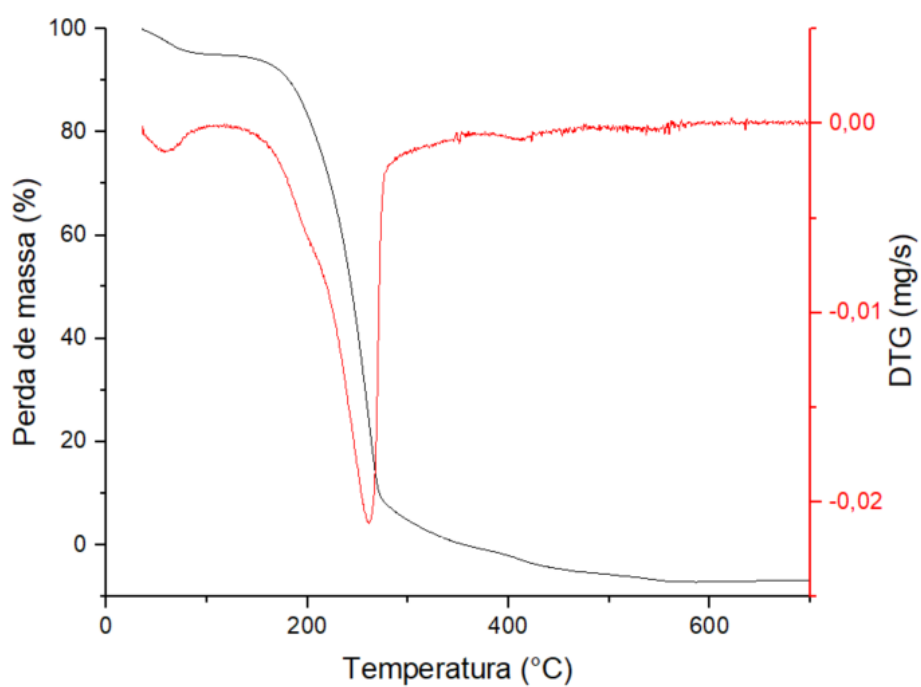


Figura 5.36. TG e DTG das reações com butanol para a curva cinética: 2 horas

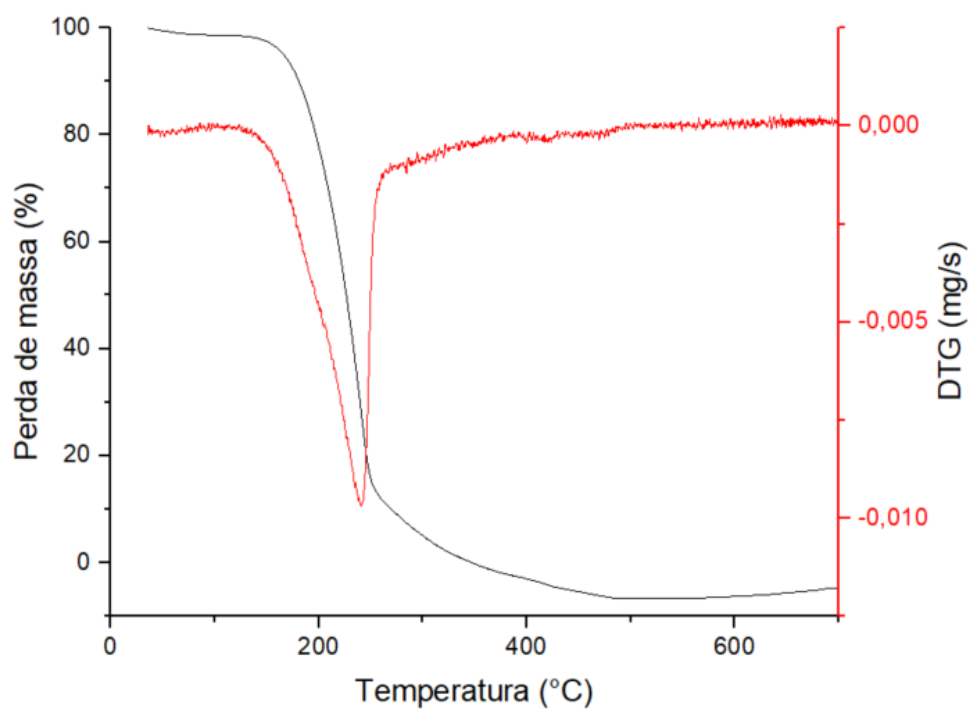


Figura 5.37. TG e DTG das reações com butanol para a curva cinética: 2 horas e 30 minutos

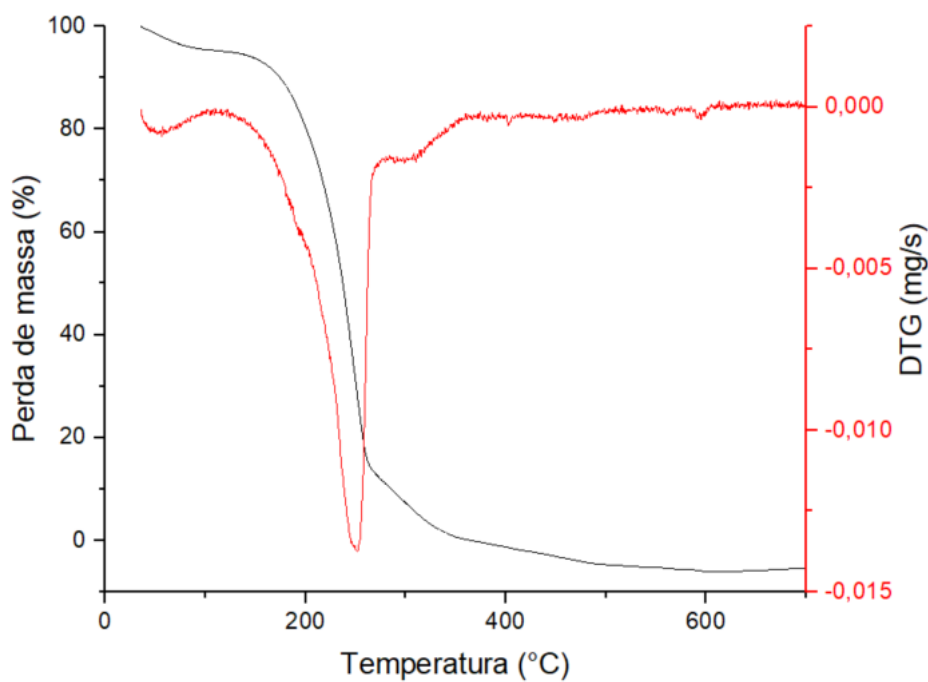


Figura 5.38. TG e DTG das reações com butanol para a curva cinética: 3 horas

Seguindo a metodologia proposta por Singh e Fernando (2007), os dados apresentados na Tabela 5.15 foram utilizados nas equações da Tabela 4.5 para obtenção dos coeficientes de correlação R^2 (Tabela 5.12) para encontrar a ordem da reação de produção de biodiesel utilizando butanol.

Tabela 5.15. Coeficientes de correlação R^2 para diferentes ordens de reação

Caso	1	2	3	4	5	6	7	8
R^2	0,8981	0,9559	0,0474	0,6869	0,9865	0,0968	0,8966	0,0362

O maior valor ocorreu no caso 5 onde o R^2 obteve valor de 0,9865, onde $\alpha=2$ e $\beta=0$. O coeficiente angular que corresponde a constante de velocidade k teve valor de $3 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$. Sendo assim, na reação de transesterificação do óleo de soja, com butanol e hidróxido de potássio, a temperatura de 65 °C, a reação é de segunda ordem e sua equação cinética é descrita pela Equação 5.5.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad (5.5)$$

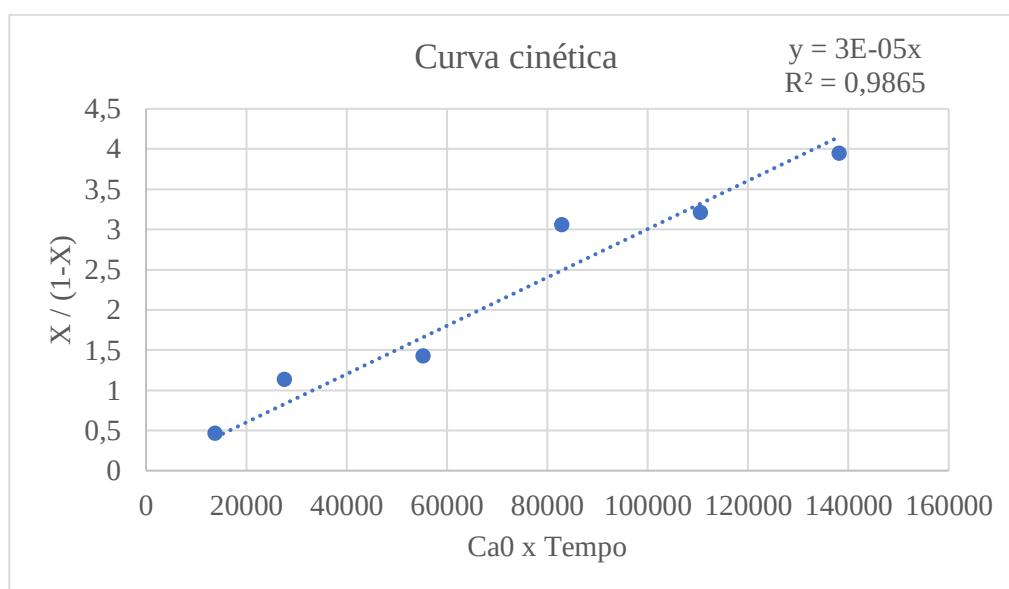


Figura 5.39. Gráfico de $X(1-X)$ versus o tempo de reação

Karmee *et al.* (2004), fizeram um estudo cinético da reação de transesterificação do óleo de Karanja, catalisada por hidróxido de potássio (1% em massa), e como álcool

o metanol a uma razão de 10:1. A reação foi dada como de segunda ordem e sua constante cinética possui valor a 60 °C de 0,0072 min⁻¹. Se comparado a este trabalho, Karmee *et al.* obteve um valor para a constante cinética menor, porém similarmente a este estudo obteve a mesma ordem de reação.

Colucci, Borrero e Alape (2005), avaliaram a reação de transesterificação do óleo de soja com ultrassom, hidróxido de potássio como catalisador, e metanol, etanol, 2-propanol e 1-butanol. A ordem da reação foi testada por diferentes métodos e três temperaturas, 25, 40 e 60 °C, nos três casos obtiveram reação de segunda ordem e a constante cinética foi de 0,1056 min⁻¹. A mesma ordem de reação avaliada nas reações de biodiesel com butanol apresentadas neste trabalho.

Na Tabela 5.16 estão apresentados os resultados de densidade, viscosidade e conversão para o biodiesel de óleo de soja, com butanol, 2% de KOH e 65 °C, razão molar 8:1. Como apresentado anteriormente, para o maior tempo reacional, a densidade mantém seu valor, a viscosidade decresce e a conversão de óleo em éster aumenta.

Tabela 5.16. Resultados de densidade, viscosidade e conversão para o biodiesel de óleo de soja, com butanol, 2% de KOH e 65 °C, razão molar 8:1, variando o tempo reacional

Tempo Reacional (min)	Densidade (kg/m ³)	Viscosidade (cSt)	Conversão (%)
15	887,56	9,14	31,42
30	868,56	8,22	53,06
60	868,14	5,60	58,74
90	861,85	4,77	75,34
120	861,37	4,35	76,24
150	863,42	3,56	79,77

Na Figura 5.40 tem-se o gráfico de superfície dessas variáveis respostas.

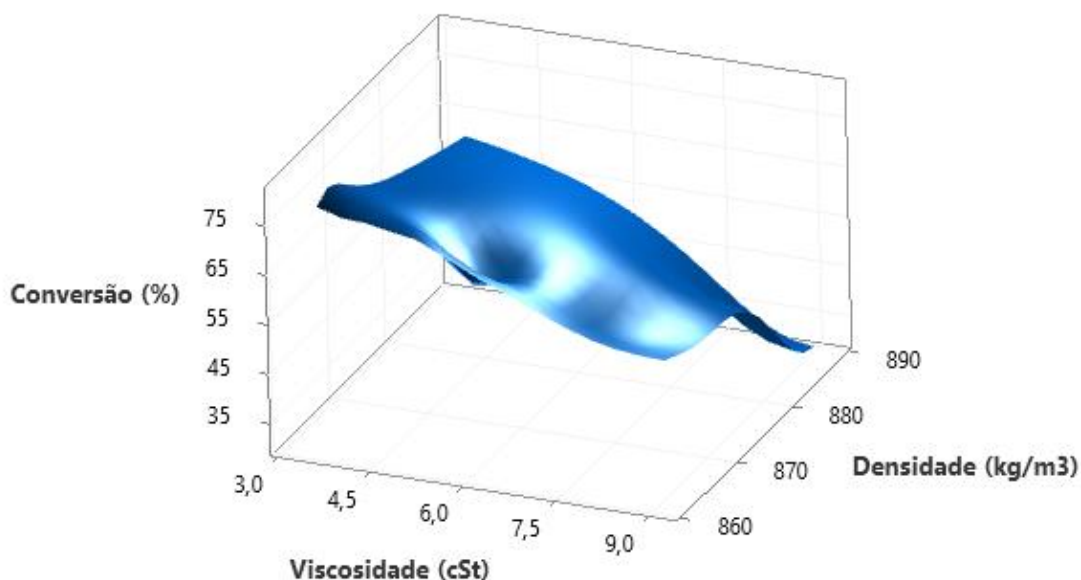


Figura 5.40. Gráfico de superfície das variáveis respostas variando o tempo de 15 minutos a 2 horas e 30 minutos

5.5. Correlacionando as variáveis resposta

Com os dados de resposta de densidade, viscosidade e conversão da Tabela 5.16 foi modelada uma equação empírica que correlacionasse essas propriedades a conversão com a variação do tempo. Utilizando a Equação 5.6 e com os dados de conversão resultados da análise termogravimétrica, foram calculados os parâmetros a, b, c e d.

$$\text{Conversão} = a + b * \text{densidade} + c * \text{viscosidade} + d * \text{densidade} * \text{viscosidade} \quad (5.7)$$

E assim, a Equação 5.7 foi obtida:

$$\text{Conversão} = 27,37 + 0,08 * \text{densidade} + 85,75 * \text{viscosidade} - 0,10 * \text{densidade} * \text{viscosidade} \quad (5.8)$$

O erro entre os valores de conversão apresentados pela TG e os calculados com a Equação 5.8 foi de $2,75 \pm 5,35$.

Na Figura 5.41 é apresentado o gráfico de superfície dos valores calculados para conversão com a Equação 5.8.

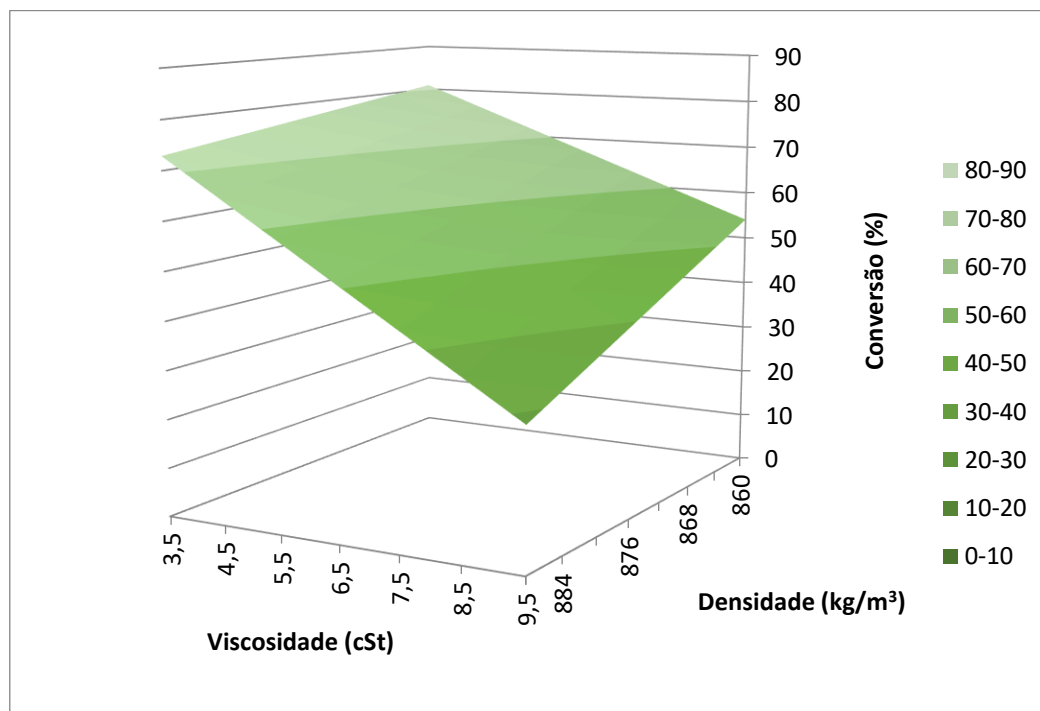


Figura 5.41. Correlação da densidade e viscosidade com a variável conversão

Capítulo 6

Conclusão

6. Conclusão

- Foi possível detalhar a reação para produção de biodiesel utilizando butanol através da variação de algumas propriedades como razão óleo álcool, tempo de reação e quantidade de catalisador, criando um modelo para conversão a partir dessas propriedades e também desenvolvendo a cinética da reação;
- Nas reações de variação de álcoois foi visto que ao aumentar a razão molar de álcool:óleo a densidade teve diminuição, isso ocorreu, pois, ao aumentar apenas a variável razão, a amostra tem maior concentração de éster e menor concentração de triglicerídeos. Para as reações do planejamento fatorial a densidade variou entre 889,41 kg/m³ e 850,18 kg/m³, com a construção do modelo, conclui-se que apenas a razão é fator significativo para a densidade, e o modelo conseguiu prever bem os dados com erro médio de 4,15 kg/m³ em relação aos dados experimentais. Para os ensaios de tempo de reação, ao aumentar o tempo reacional a densidade tem seu valor decrescido e isso se explica pela concentração de ésteres produzido em cada tempo reacional;
- Para a análise de viscosidade, nas reações de variação de álcoois foi visto que ao aumentar a razão molar de álcool:óleo a viscosidade teve diminuição, e ao aumentar a cadeia de álcool utilizada na produção de biodiesel, a viscosidade aumenta. Para as reações do planejamento fatorial foi visto que a viscosidade variou entre 11,10 cSt e 3,10 cSt, com a construção do modelo, conclui-se que a razão e a quantidade de catalisador são fatores significativos para a viscosidade, e o erro entre os valores previstos e os experimentais foi de 2,72 cSt. Para os testes de tempo, ao aumentar o tempo reacional a viscosidade tem seu valor decrescido;
- Na análise termogravimétrica observou-se que através dos gráficos de TG existem eventos de decomposição térmica característicos para o óleo de soja (300 a 550 °C), para o butanol (30 a 90 °C) e para o biodiesel (150 e 250 °C) e através da porcentagem de degradação é possível quantificar a conversão de ésteres;
- Utilizando diferentes álcoois, conclui-se que para menores cadeias de álcoois a conversão tem melhor valor sendo o metanol o melhor entre os demais. Para a razão 10:1 obtiveram os resultados de conversão: metanol 99,28%, etanol

81,72%, 2-propanol 7,50% e butanol 49,74%. Ainda assim, devem ser verificadas outras propriedades na escolha do melhor álcool para a produção de biodiesel como lubricidade e o fator ambiental, como é o caso do butanol;

- A conversão foi analisada para o planejamento fatorial 2^3 , foram verificados os efeitos da razão álcool:óleo, do tempo de reação e da quantidade de catalisador (KOH), todos os fatores foram significativos inclusive as interações entre eles, o que foi provado pela análise de variância. O ponto ótimo do planejamento ocorreu com razão 8:1, 2% em massa de catalisador, por duas horas, onde obteve 76,24% de conversão;
- O biodiesel com butanol foi testado fixando a razão, a temperatura e a quantidade de catalisador a fim de variar o tempo, de 15 minutos a 2 horas e 30, para a curva cinética. A ordem da reação que se ajustou aos dados experimentais foi a de segunda ordem com $\alpha=2$ e $\beta=0$, e a constante cinética k obtida tem seu valor de $3 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$;
- Concluindo, a reação de transesterificação utilizando o butanol foi modelada e mostrou que a utilização desse álcool pode ter grandes vantagens na produção de biodiesel por alcançar conversões desejáveis com razões baixas de álcool;
- Para trabalhos futuros, recomenda-se o teste do biodiesel feito com butanol em motor para a realização de um teste verificando a curva de potência, o que somaria junto as análises de densidade, viscosidade e conversão deste trabalho. Também é desejável se testar o modelo para maiores valores dos fatores experimentais, como maiores razões de álcool com o objetivo de aumentar a conversão para que o combustível esteja dentro das normas de uso.

Referências bibliográficas

Referências

ABBAH, E. C. *et al.* Effect of Reaction Temperature on the Yield of Biodiesel From Neem Seed Oil. **American Journal of Energy Science**, [S. l.], v. 3, n. 3, p. 16–20, 2016.

AL-SAKKARI, E. G. *et al.* Kinetic study of soybean oil methanolysis using cement kiln dust as a heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 206, p. 146–157, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.008>

ANDRADE, Maria Rosiane de Almeida. **MoO₃ suportado na MCM-41 como catalisador heterogêneo reutilizável na reação de transesterificação**. 2017. - Universidade Federal de Campina Grande, [s. l.], 2017.

ANP. **Biodiesel**. [s. l.], 2020. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 15 set. 2020.

ASSIS, Cristiane Silva de *et al.* Uso do metanol e risco de exposição dos trabalhadores de uma usina de biodiesel Use of methanol and workers ' risk of exposure at a biodiesel plant. **Revista Brasileira Med Trab**, [S. l.], v. 15, n. 1, p. 29–41, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.5327/Z1679443520177031>

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 50, p. 696–718, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.038>

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001. *E-book*.

BASKAR, G. *et al.* Optimization and kinetics of biodiesel production from Mahua oil using manganese doped zinc oxide nanocatalyst. **Renewable Energy**, [S. l.], 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.10.077>

BASKAR, G.; AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 57, p. 496–504, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.101>

- BORGES, Gisele Alves; SILVA, Edson Ferreira. Catálise Enzimática: uma estratégia promissora na produção de biodiesel. **Almanaque Multidisciplinar de Pesquisa**, [S. l.], v. 1, p. 159–169, 2015.
- BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 16, n. 5, p. 2839–2849, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.071>
- BORGES, Rafael De Assis; SEVERINO, Hebert Antônio Moreira. Planejamento Fatorial no Experimento do Pêndulo Simples. **Revista Brasileira de Engenharia e Física Aplicada**, [S. l.], 2018.
- BUTTON, Sérgio Tonini. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados**. Campinas: [s. n.], 2012.
- CAI, Junmeng *et al.* Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk. [S. l.], n. September, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.113>
- CLEMENTE, Tom E.; CAHOON, Edgar B. Soybean oil: Genetic approaches for modification of functionality and total content. **Plant Physiology**, [S. l.], v. 151, n. 3, p. 1030–1040, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1104/pp.109.146282>
- COLUCCI, José A.; BORRERO, Ernesto E.; ALAPE, Fabio. Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, [S. l.], v. 82, n. 7, p. 525–530, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11746-005-1104-3>
- CORDEIRO, Claudiney Soares *et al.* Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, [S. l.], v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000300021>
- CORRÊA, Douglas. **ANP aprova aumento do percentual de adição de biodiesel ao óleo diesel**. [s. l.], 2019. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2019-08/anp-aprova-aumento-do-percentual-de-adicao-de-biodiesel-ao-oleo-diesel>. Acesso em: 8 dez. 2020.

DE OLIVEIRA, Fernando C.; COELHO, Suani T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 75, n. July 2015, p. 168–179, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.060>

DE SOUSA, Fabiana P. *et al.* **Performance of CaO from different sources as a catalyst precursor in soybean oil transesterification: Kinetics and leaching evaluation**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2016. v. 4E-book. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.009>

DEMIRBAS, Ayhan. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, [S. l.], v. 31, n. 5–6, p. 466–487, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2005.09.001>

DEMIRBAS, Ayhan. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. **Fuel**, [S. l.], v. 87, n. 8–9, p. 1743–1748, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.08.007>

DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, A. Y.; LIU, J. Biodiesel production using a membrane reactor. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 98, n. 3, p. 639–647, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.02.019>

DURAKOVIC, Benjamin. Design of experiments application, concepts, examples: State of the art. **Periodicals of Engineering and Natural Sciences**, [S. l.], v. 5, n. 3, p. 421–439, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.21533/pen.v5i3.145>

ENCINAR, José M.; GONZÁLEZ, Juan F.; RODRIGUEZ-REINARES, A. Biodiesel from Used Frying Oil . Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], p. 5491–5499, 2005.

FONSECA, Jhessica Marchini *et al.* Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 184, n. January, p. 205–218, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.061>

GAO, Yixia *et al.* Butyl-biodiesel production from waste cooking oil : Kinetics , fuel properties and emission performance. **Fuel**, [S. l.], v. 236, n. June 2018, p. 1489–1495, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.015>

- GARCIA, Camila Martins. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. - Universidade Estadual de Campinas, [s. l.], 2006. Disponível em: http://taurus.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/249523/1/Garcia_CamilaMartins_M.pdf
- GEUENS, Jeroen *et al.* Microwave-assisted catalyst-free transesterification of triglycerides with 1-butanol under supercritical conditions. **Energy and Fuels**, [S. l.], v. 22, n. 1, p. 643–645, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef700617q>
- GIAKOUMIS, Evangelos G.; SARAKATSANIS, Christos K. Estimation of biodiesel cetane number, density, kinematic viscosity and heating values from its fatty acid weight composition. **Fuel**, [S. l.], v. 222, n. January, p. 574–585, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.187>
- GÜLÜM, Mert; BILGIN, Atilla. Density, flash point and heating value variations of corn oil biodiesel-diesel fuel blends. **Fuel Processing Technology**, [S. l.], v. 134, p. 456–464, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.02.026>
- GÜLÜM, Mert; BILGIN, Atilla. Measurements and empirical correlations in predicting biodiesel-diesel blends' viscosity and density. **Fuel**, [S. l.], v. 199, n. x, p. 567–577, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.001>
- HÁJEK, Martin *et al.* Transesterification of rapeseed oil by butanol and separation of butyl ester. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.007>
- HAJJARI, Masoumeh *et al.* A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 72, n. November 2016, p. 445–464, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.034>
- HANH, Hoang Duc *et al.* Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field. **Renewable Energy**, [S. l.], v. 34, n. 3, p. 766–768, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.04.007>
- HANIF, Muhammad Asif *et al.* Optimized production and advanced assessment of biodiesel: A review. **International Journal of Energy Research**, [S. l.], v. 42, n. 6, p. 2070–2083, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/er.3990>

HAUN, William *et al.* Improved soybean oil quality by targeted mutagenesis of the fatty acid desaturase 2 gene family. **Plant Biotechnology Journal**, [S. l.], v. 12, n. 7, p. 934–940, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/pbi.12201>

HE, Pan Yang *et al.* Low-energy synthesis of kaliophilite catalyst from circulating fluidized bed fly ash for biodiesel production. **Fuel**, [S. l.], v. 257, n. 13, p. 116041, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116041>

HOANG, Anh Tuan. Prediction of the density and viscosity of biodiesel and the influence of biodiesel properties on a diesel engine fuel supply system. [S. l.], v. 4177, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/20464177.2018.1532734>

HUANG, Xin *et al.* Pyrolysis kinetics of soybean straw using thermogravimetric analysis. **FUEL**, [S. l.], v. 169, p. 93–98, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.011>

ILMI, M. *et al.* Kinetic studies on the transesterification of sunflower oil with 1-butanol catalyzed by *Rhizomucor miehei* lipase in a biphasic aqueous-organic system. **Biochemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 114, p. 110–118, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.06.026>

ISHOLA, Felix *et al.* Production of biodiesel from palm olein with the aid of methanol and potassium hydroxide catalyst. **International Journal of Advanced Science and Technology**, [S. l.], v. 29, n. 5 Special Issue, p. 1076–1084, 2020.

ISTININGRUM, Reni Banowati *et al.* Effect of Reaction Temperature on Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Lipase as Biocatalyst. **AIP Conference Proceedings**, [S. l.], v. 020031, 2017.

JIN, Chao *et al.* Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 15, n. 8, p. 4080–4106, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.06.001>

KARMAKAR, Bisheswar; SAMANTA, Sucharita; HALDER, Gopinath. Delonix regia heterogeneous catalyzed two-step biodiesel production from *Pongamia pinnata* oil using methanol and 2-propanol. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 255, p. 120313, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120313>

KARMEE, Sanjib Kumar *et al.* Kinetic study of the base-catalyzed transesterification of monoglycerides from Pongamia oil. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, [S. l.], v. 81, n. 5, p. 425–430, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11746-004-0917-4>

KEERA, S. T.; EL SABAGH, S. M.; TAMAN, A. R. Castor oil biodiesel production and optimization. **Egyptian Journal of Petroleum**, [S. l.], v. 27, n. 4, p. 979–984, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.02.007>

KNOTHE, Gerhard; RAZON, Luis F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, [S. l.], v. 58, p. 36–59, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>

KNOTHE, Gerhard; STEIDLEY, Kevin R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, [S. l.], v. 84, n. 9, p. 1059–1065, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.01.016>

KUMAR, Dilip; VERMA, Bhawna. DEVELOPMENT OF ENZYMATIC BIODIESEL FROM VEGETABLE OIL AND QUANTIFICATION OF FATTY ACID BUTYL ESTERS Dilip Kumar * and Bhawna Verma. [S. l.], v. 11, n. 1, p. 187–194, 2018.

LIKOZAR, Blaz; LEVEC, Janez. Transesterification of canola , palm , peanut , soybean and sunflower oil with methanol , ethanol , isopropanol , butanol and tert -butanol to biodiesel : Modelling of chemical equilibrium , reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composit. **Applied Energy**, [S. l.], v. 123, p. 108–120, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.046>

LUJAJI, F. *et al.* Cetane number and thermal properties of vegetable oil , biodiesel , 1-butanol and diesel blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S. l.], p. 1175–1181, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0733-9>

MACIEL, Harine Matos; KHAN, Ahmad Saeed. Intensidade energética dos países integrantes do BRICS (Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul). **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, [S. l.], v. 4, n. 8, p. 443–459, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.21438/rbgas.040816>

MAHMUDUL, H. M. *et al.* Production, characterization and performance of biodiesel as an

alternative fuel in diesel engines – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 72, n. November 2016, p. 497–509, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.001>

MARINKOVIĆ, Dalibor M. *et al.* Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 56, p. 1387–1408, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.007>

MATHIYAZHAGAN, M.; GANAPATHI, a. Factors Affecting Biodiesel Production. **Research in Plant Biology**, [S. l.], v. 1, n. 2, p. 1–5, 2011.

MUSA, Idris Atadashi. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. **Egyptian Journal Of Petroleum**, [S. l.], p. 0–10, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.007>

NAVAS, Marisa B. *et al.* Transesterification of Soybean and Castor Oil with methanol and butanol Using Heterogeneous Basic Catalysts to obtain Biodiesel. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.04.068>

NOUREDDINI, H.; GAO, X.; PHILKANA, R. S. Immobilized Pseudomonas cepacia lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 96, n. 7, p. 769–777, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.05.029>

NYE, M. J. *et al.* Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: Preliminary tests. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [S. l.], v. 60, n. 8, p. 1598–1601, 1983. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02666593>

P. RAMOS, Luiz *et al.* Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Revista Virtual de Química**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170020>

REYNA-VILLANUEVA, L. R. *et al.* Biodiesel production using layered double hydroxides and derived mixed oxides: The role of the synthesis conditions and the catalysts properties on biodiesel conversion. **Fuel**, [S. l.], v. 251, n. March, p. 285–292, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.128>

ROOSTA, Aliakbar; VATAN, Farnaz. Modeling Effects of Mass Transfer Rate and Catalyst

Concentration on Biodiesel Production in Batch Reactors. **Chemical Engineering Communications**, [S. l.], v. 6445, n. March, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00986445.2016.1150266>

SÁNCHEZ, Marcos *et al.* A comparative study of the production of esters from Jatropha oil using different short-chain alcohols: Optimization and characterization. **Fuel**, [S. l.], v. 143, p. 183–188, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.064>

SANLI, H. *et al.* Effects of waste frying oil based methyl and ethyl ester biodiesel fuels on the performance, combustion and emission characteristics of a di diesel engine. **Fuel**, [S. l.], v. 159, p. 179–187, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.081>

SANLI, H.; CANAKCI, M. Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel. **Energy & Fuels**, [S. l.], v. 22, p. 2713–2719, 2008.

SANTOS, Ana Paula B.; PINTO, Angelo C. Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo. **Química Nova Escola**, [S. l.], v. 31, 2009.

SANTOS, Anne G. D. *et al.* Uso Da Termogravimetria Como Método Alternativo Para Medir a Conversão Dos Triglicerídeos Em Biodiesel. In: 2012, Campos do Jordão - SP. **VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria**. Campos do Jordão - SP: [s. n.], 2012. p. 1–4.

SANTOS, Jeronimo Alves dos; FERREIRA FILHO, Joaquim Bento de Souza. Substituição de combustíveis fósseis por etanol e biodiesel no Brasil e seus impactos econômicos: uma avaliação do Plano Nacional de Energia 2030. **Pesquisa e Planejamento Econômico**, [S. l.], v. 47, n. 3, 2017.

SANTOS, J. C. O. *et al.* Thermal Stability and Kinetic Study on Thermal Decomposition of Commercial Edible Oils by Thermogravimetry olive ; while the activation energy indicated the following stability order : **Food Engineering and Physical Properties**, [S. l.], v. 67, n. 4, 2002.

SCHUCHARDT, Ulf; SERCHELI, Ricardo; MATHEUS, Rogério. Transesterification of Vegetable Oils : a Review General Aspects of Transesterification Transesterification of Vegetable Oils Acid-Catalyzed Processes Base-Catalyzed Processes. **J. Braz. Chem. Soc.**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 199–210, 1998.

SENDZIKIENE, Egle *et al.* Optimization of low quality rapeseed oil transesterification with

butanol by applying the response surface methodology. **Renewable Energy**, [S. l.], v. 87, p. 266–272, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.10.024>

SILITONGA, A. S. *et al.* A comparative study of biodiesel production methods for Reutealis trisperma biodiesel. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, [S. l.], v. 39, n. 20, p. 2006–2014, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15567036.2017.1399174>

SILVA, Cláudia Bezerra. **Produção de biodiesel utilizando tensoativo e cascas de ovos de galinha**. 2020. - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, [s. l.], 2020.

SINGH, Alok Kumar; FERNANDO, Sandun D. Reaction kinetics of soybean oil transesterification using heterogeneous metal oxide catalysts. **Chemical Engineering and Technology**, [S. l.], v. 30, n. 12, p. 1716–1720, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ceat.200700274>

SINGH, Kawarpal; KUMAR, Sharoff Pon; BLÜMICH, Bernhard. Monitoring the mechanism and kinetics of a transesterification reaction for the biodiesel production with low field ¹H NMR spectroscopy. **Fuel**, [S. l.], v. 243, n. September 2018, p. 192–201, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.084>

SOUSA, F. P.; LUCIANO, M. A.; PASA, V. M. D. Thermogravimetry and Viscometry for Assessing the Ester Content (FAME and FAEE). **Fuel Processing Technology**, [S. l.], v. 109, p. 133–140, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.049>

SUAREZ, Paulo Anselmo Ziani; MENEGUETTI, Simoni Margareti Plentz. **Parâmetros físico-químicos para os processos de produção de biodiesel**. Brasília: [s. n.], 2015. *E-book*.

SUN, Yingqiang *et al.* Optimization of high-energy density biodiesel production from camelina sativa oil under supercritical 1-butanol conditions. **Fuel**, [S. l.], v. 135, p. 522–529, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.072>

TABATABAEI, Meisam *et al.* Reactor technologies for biodiesel production and processing : A review. **Progress in Energy and Combustion Science**, [S. l.], v. 74, p. 239–303, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.06.001>

TACIAS-PASCACIO, Veymar G. *et al.* Comparison of acid, basic and enzymatic catalysis on the production of biodiesel after RSM optimization. **Renewable Energy**, [S. l.], 2018.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.11.107>

TESFA, B. *et al.* Prediction models for density and viscosity of biodiesel and their effects on fuel supply system in CI engines. *[S. l.]*, v. 35, p. 2752–2760, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.04.026>

THANGARAJ, Baskar *et al.* Catalysis in biodiesel production — a review. **Clean Energy**, *[S. l.]*, p. 1–22, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/ce/zky020>

TORRES, Alicia *et al.* Analysis of the Content of Fatty Acid Methyl Esters in Biodiesel by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy: Method and Comparison with Gas Chromatography. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, *[S. l.]*, v. 97, n. 6, p. 651–661, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aocs.12350>

UCHOA, Antonia Flávia Justino. **Síntese de biodiesel por transesterificação do óleo da amêndoa da castanha do caju utilizando catálise heterogênea**. 2017. - Universidade Federal do Ceará, *[s. l.]*, 2017.

VERMA, Puneet; SHARMA, M. P. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, *[S. l.]*, v. 62, p. 1063–1071, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.054>

VERMA, Puneet; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, Gaurav. Impact of alcohol on biodiesel production and properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, *[S. l.]*, v. 56, p. 319–333, 2016 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.048>

VERMA, Puneet; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, Gaurav. Prospects of bio-based alcohols for Karanja biodiesel production: An optimisation study by Response Surface Methodology. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 183, p. 185–194, 2016 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.062>

VIVEK; GUPTA, A. K. Biodiesel production from Karanja oil. **Journal of Scientific and Industrial Research**, *[S. l.]*, v. 63, n. 1, p. 39–47, 2004.

VYAS, Amish P.; VERMA, Jaswant L.; SUBRAHMANYAM, Nandula. Effects of Molar Ratio, Alkali Catalyst Concentration and Temperature on Transesterification of Jatropha Oil with Methanol under Ultrasonic Irradiation. **Advances in Chemical Engineering and Science**, *[S. l.]*, v. 01, n. 02, p. 45–50, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.4236/aces.2011.12008>

WAHLEN, Bradley D.; BARNEY, Brett M.; SEEFELDT, Lance C. Synthesis of Biodiesel from Mixed Feedstocks and Longer Chain Alcohols Using an Acid-Catalyzed Method. [S. l.], p. 4223–4228, 2008.

WILKINSON, Leland. Statistical computing and graphics: Revising the Pareto chart. **American Statistician**, [S. l.], v. 60, n. 4, p. 332–334, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1198/000313006X152243>

YUAN, Wenqiao *et al.* Temperature-dependent kinematic viscosity of selected biodiesel fuels and blends with diesel fuel. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, [S. l.], v. 82, n. 3, p. 195–199, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11746-005-5172-6>

ZHANG, Qing *et al.* Monitoring of thermal behavior and decomposition products of soybean oil: An application of synchronous thermal analyzer coupled with Fourier transform infrared spectrometry and quadrupole mass spectrometry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S. l.], v. 115, n. 1, p. 19–29, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3283-0>

Anexo

Anexo

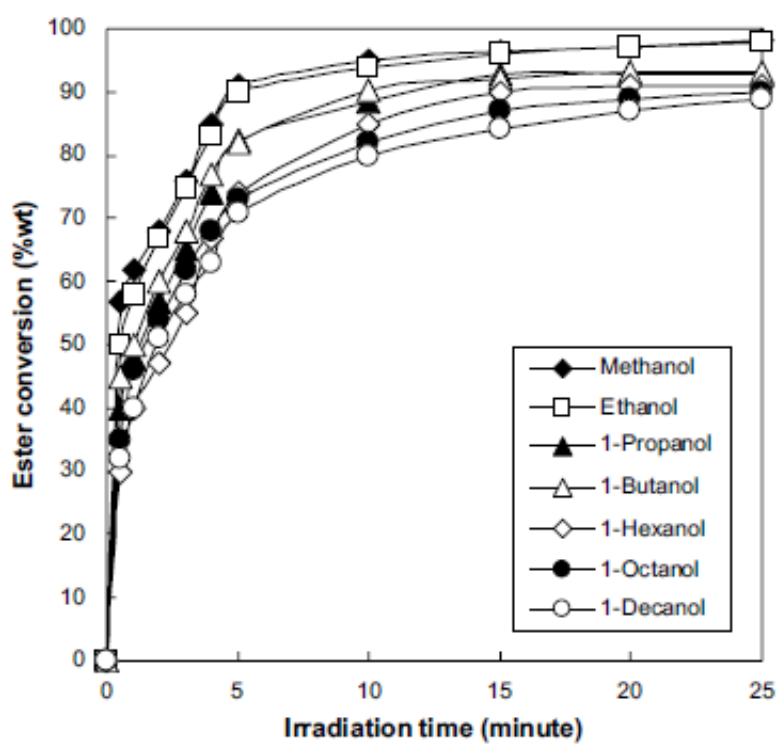


Figura A. 1. Conversão de éster com diferentes álcoois

$v_1 \backslash v_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,9	248,0	249,1	250,1	251,1	252,2	253,3	254,3
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50	
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

Figura A. 2. Pontos de percentagem da distribuição F, 5%

Fonte: (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001)