

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E
TECNOLOGIA GOIANO – CAMPUS RIO VERDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTU SENSU* EM
AGROQUÍMICA**

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA VIA CATÁLISE
ALCALINA DO ÓLEO DE CRAMBE (*Crambe abyssinica*
Hochst)**

Autor: Eduardo Vieira Silveira

Orientador: Dr. Carlos Frederico de Souza Castro

Rio Verde – GO

fevereiro - 2015

**Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus
Rio Verde – Programa de Pós-Graduação *Strictu Sensu* em
Agroquímica**

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO METÁLICA VIA CATÁLISE
ALCALINA DO ÓLEO DE CRAMBE (*Crambe abyssinica*
Hochst)**

Aluno: Eduardo Vieira Silveira

Orientador: Dr. Carlos Frederico de Souza Castro

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM AGROQUÍMICA, no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde – Área de concentração Agroquímica.

Rio Verde – GO

fevereiro - 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Silveira, Eduardo Vieira

V657o Otimização do processo de transesterificação metílica via catálise alcalina do óleo de crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) / Eduardo Vieira Silveira. -- Rio Verde. -- 2015.

55 f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde, 2015.

Orientador: Dr. Carlos Frederico de Souza Castro.

Bibliografia

1. Modelagem. 2. Biodiesel. 3. Superfície de resposta. I. CASTRO, Carlos Frederico de Souza, orientador. II. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde.

CDD: 662.69

**Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus
Rio Verde – Programa de Pós-Graduação *Strictu Sensu* em
Agroquímica**

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO METÁLICA VIA CATÁLISE
ALCALINA DO ÓLEO DE CRAMBE (*Crambe abyssinica*
Hochst)**

Aluno: Eduardo Vieira Silveira

Orientador: Dr. Carlos Frederico de Souza Castro

TITULAÇÃO: Mestre – APROVADO em: 26 de fevereiro de 2015.

Prof. Dr. Francisco Fernandes Gambarra Neto

Avaliador externo

Membro – Embrapa/Campina Grande - PB

Prof.^a Dr.^a Cássia Cristina Fernandes Alves

Avaliadora interna

Membro – IFGoiano/Rio verde - GO

Dr. Carlos Frederico de Souza Castro

Presidente da banca (Orientador)

Membro – IFGoiano/Rio Verde - GO

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde e todos os docentes do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Obrigado a todos colaboradores que de maneira direta ou indireta mantêm a continuidade dos serviços e estudos. Obrigado pela amizade, pelo incentivo, auxílio na execução dos meus trabalhos e demais atividades.

Ao professor Dr. Carlos Frederico de Souza Castro pela amizade, paciência e apoio, e por acreditar em minha capacidade me aceitando como orientado.

Ao professor da UFG de Goiânia, Dr. Luciano Morais Lião, pela colaboração com as análises de RMN de ^1H .

Ao Dr. Francisco Fernandes Gambarra Neto, pela colaboração com o desenvolvimento da metodologia de superfície de resposta.

Aos meus companheiros do Laboratório de Química Tecnológica, pela parceria em todos os momentos acadêmicos e principalmente pela amizade. Aqueles que me ajudaram nos momentos de precisão e aos que aceitaram minha ajuda com gratidão.

A minha família, por me dar força e inspiração em buscar conhecimentos e realização de sonhos.

BIOGRAFIA DO AUTOR

Eduardo Vieira Silveira, filho de Luzia Vieira da Silveira e Jerônimo Walter Inácio da Silveira, nascido em 11 de janeiro de 1990, natural de Rio Verde – GO.

Em dezembro de 2012, concluiu sua graduação em Licenciatura em Química, pelo Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde, e em agosto de 2013 concluiu o Bacharelado em Química através da mesma instituição.

Em março de 2013, ingressou no Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Agroquímica pelo Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde, realizando 24 meses depois, no dia 26 de fevereiro de 2015, a defesa de sua dissertação, intitulada como: Otimização do Processo de Transesterificação Metálica via Catalise Alcalina do Óleo de Crambe (*Crambe abyssinica* Hochst).

Carrega consigo a visão de ingressar e concluir o doutorado em química, com intuito de continuar a desenvolver pesquisas e atuar na área de docência em instituição de nível superior.

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE TABELAS	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES	IX
RESUMO	XI
ABSTRACT	XIII
CAPÍTULO I	
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1.1.1 O Biodiesel	4
1.1.2 Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB).....	8
1.1.3 Balanço Energético Nacional	8
1.1.4 Cultura de Crambe (<i>Crambe abyssinica</i> Hochst)	10
1.1.5 Obtenção dos Ésteres Alquílicos	12
1.1.6 Reação de Transesterificação	12
1.1.7 Avaliação do Rendimento da Reação de Transesterificação, a Partir da Técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ¹ H)	14
1.1.8 Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)	16
1.2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	19
CAPÍTULO II	
OBJETIVOS	24
Objetivo Geral	24
Objetivos Específicos	24

OPTIMIZATION OF PROCESS TRANSESTERIFICATION METHYL BY CATALYSIS OF ALKALINE CRAMBE OIL (<i>Crambe abyssinica</i> Hochst)	25
Abstract	25
INTRODUÇÃO	26
Biodiesel	26
O crambe	26
Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹ H)	26
Metodologia de superfície de resposta (MSR)	27
PARTE EXPERIMENTAL	28
Modelo experimental	28
Reações de transesterificação	28
Análise cromatográfica	29
Análise de RMN de ¹ H	29
Cálculo das Integrações dos deslocamentos químicos	30
Tratamento estatístico	30
RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
CONCLUSÃO	38
MATERIAL SUPLEMENTAR	39
AGRADECIMENTOS	40
REFERÊNCIAS	40

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Problemas, causas e possíveis soluções para o uso de óleo vegetal como combustível em motores de combustão interna de ciclo diesel (PAIVA, 2010)	4
Tabela 2. Ácidos graxos comumente encontrados em biodiesel.....	6
Tabela 1. Valores e níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial	28
Tabela 2. Características físico-químicas do óleo de crambe bruto e desacidificado	31
Tabela 3. Composição dos ácidos graxos do óleo de crambe	32
Tabela 4. Condições reacionais representadas em função de sua codificação e de seus valores, seguidas de seus respectivos rendimentos em porcentagem	33
Tabela 5. Análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático	34
Tabela 6. Representação dos termos do modelo com seus respectivos coeficientes da equação de regressão acompanhado de suas significâncias	34

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Gráfico da repartição da oferta interna de energia no Brasil, em 2014 (EPE, 2015)	9
Figura 2. Gráfico da variação de oferta interna de energia no Brasil, entre 2012 e 2013 (EPE, 2015)	9
Figura 3. Gráfico do consumo final de energia no Brasil em 2013, a partir de diferentes fontes energéticas	10
Figura 4. Plantas de crambe: (A) Florescimento, (B) folhas (FUNDAÇÃO MS, 2014).....	11
Figura 5. Representação da reação de transesterificação a partir de um mol de triacilglicerídeos com três mols de álcool na presença de um catalisador, formando três mols de ésteres alquílicos mais um mol de glicerol, em que R ₁ , R ₂ e R ₃ representam as cadeias carbônicas dos respectivos ácidos graxos que compõem o triacilglicerídeo, e R ₄ representa a cadeia carbônica do álcool	13
Figura 6. Espectro de RMN de ¹ H de biodiesel de crambe, com percentual de 79,4% de conversão de triacilglicerídeos (óleo vegetal) em ésteres metílicos (biodiesel)	14
Figura 7. Espectro superior: RMN de ¹ H do óleo bruto de crambe. Espectro inferior: RMN de ¹ H de biodiesel de crambe, com percentual de 75,9% de conversão de triacilglicerídeos (óleo vegetal) em ésteres metílicos (biodiesel)	16
Figura 1. (a): representação da estrutura molecular de triacilglicerídeo, e os deslocamentos químicos dos seus hidrogênios α-CH ₂ estão representados dentro do retângulo vermelho; (b): representação da estrutura molecular de éster metílico, e os	

deslocamentos químicos dos seus hidrogênios metoxílicos estão representados dentro do retângulo vermelho	30
Figura 2. Cromatograma da condição reacional 17 (representado na Tabela 4)	31
Figura 3. Gráfico de contorno da interação entre razão óleo/metanol e percentagem do catalisador, com as variáveis “temperatura” e “tempo” com valores fixos de 0 (valor codificado), e as respectivas respostas representadas em cada contorno do gráfico.....	35
Figura 4. Gráfico de contorno da interação entre razão óleo/metanol e temperatura, com as variáveis tempo e percentagem de catalisador com valores fixos em 0 (valor codificado), e as respectivas respostas representadas em cada contorno do gráfico.....	36
Figura 5. Gráfico de contorno da interação entre razão óleo/metanol e tempo, com as variáveis “temperatura” e “percentagem de catalisador” com valores fixos em 0 (valor codificado), e as respectivas respostas representadas em cada contorno do gráfico.....	37
Figura 6. Gráfico de contorno da interação entre temperatura e tempo, com o valor da variável “razão óleo/metanol” fixo em 1 (valor codificado) e percentagem de catalisador com valor fixo em -1 (valor codificado). Em “ <i>prediction</i> ” situa-se uma predição com resposta igual a 98,00%	38
Figura 1S. Espectro de RMN de ^1H do óleo bruto de crambe (CDCl_3 , 500,13 MHz)	39
Figura 2S. Espectro de RMN de ^1H do produto da transesterificação da condição reacional 10, visível na Tabela 4 (CDCl_3 , 500,13 MHz)	39

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES

Símbolo/Sigla	Significado	Unidade de Medida (S.I.)
MSR	Metodologia de superfície de resposta	---
RMN de ^1H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio	
CDCl_3	Clorofórmio deuterado	---
THF	Tetrahidrofurano	---
MeOH	Metanol	---
MHz	Mega-hertz	Hz
K	Kelvin	K
Kg	Quilograma	kg
μL	Microlitro	L
g	Gramma	kg
h	Horas	s
T	Tesla	$\text{kg}/\text{A}\cdot\text{s}^2$
ppm	Partes por milhão	ppm
FID	Detector por ionização de chama	---
I_{AG}	Integração dos hidrogênios dos triglicerídeos	---
A_{ME} e I_{ME}	Integração dos hidrogênios metoxílicos	---
A_{CH_2}	Integração dos hidrogênios $\alpha\text{-CH}_2$	---
Na_2SO_4	Sulfato de sódio	---
NaHCO_3	Hidrogenocarbonato de sódio	---
NaOH	Hidróxido de sódio	---
CaO	Óxido de cálcio	---
CO_2	Dióxido de carbono	---
I_2	Iodo	---

<i>p</i>	Probabilidade	---
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis	---
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel	---
EPE	Empresa de Pesquisa Energética	---
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística	---
MP	Medida Provisória	---
kg/ha	Quilograma por hectare	---
GC-MS	Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas	---
ANOVA	Análise de variância	---
meq	Miliequivalente	---
m/m	Massa por massa	---

RESUMO

SILVEIRA, EDUARDO VIEIRA. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, fevereiro de 2015. **Otimização do processo de transesterificação metílica via catálise alcalina do óleo de crambe (*Crambe abyssinica* Hochst)**. Orientador: Dr. Carlos Frederico de Souza Castro; Coorientador: Dr. Edson Luiz Souchie.

A busca por novas fontes alternativas de energia aos combustíveis fósseis tem gerado grande número de estudos, principalmente na área de biocombustíveis e energias renováveis. O crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) é uma oleaginosa pertencente à família das Brassicaceae; seu cultivo é totalmente mecanizado apresentando ciclo de 90 a 100 dias, com sementes possuindo elevado teor em óleo. Por não competir no ramo alimentício, o crambe se torna uma ótima opção para safrinha e produção de biodiesel. Este trabalho teve como objetivo a otimização do processo de transesterificação metílica via catálise alcalina do óleo de crambe. Para a quantificação da resposta nas reações de transesterificação foi utilizado a técnica de RMN de ^1H seguido de interpretação dos sinais com *software* e equações matemáticas. A partir das respostas obtidas, foi aplicado a técnica de metodologia de superfície de resposta a partir do *software Design Expert*, obtendo-se modelo quadrático capaz de prever inúmeras condições reacionais e suas devidas respostas, com gráficos de contorno para análise visual da influência de cada variável no modelo. A partir dos valores de p, nota-se a insignificância da variável razão óleo/metanol no intervalo testado. O tempo e a temperatura são as variáveis de grande impacto no modelo desenvolvido, apresentando valores de $p < 0.01$. A condição reacional selecionada para teste do modelo foi: óleo/metanol = 1:4,5 (m/m); percentagem de

catalisador = 3,5%; temperatura = 38°C; tempo reacional = 1,90 horas, com uma predição de 98,0%, e resposta real de $97,80 \pm 0,1\%$.

PALAVRAS-CHAVE: modelagem, biodiesel, superfície de resposta.

ABSTRACT

The search for new alternative energy sources to fossil fuels has generated a large number of studies, especially in the area of biofuels and renewable energy. The crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) is an oilseed belonging to the family of Brassicaceae; its cultivation is fully mechanized having 90 to 100 day cycle, with seeds having higher oil content. Because it does not compete in the food industry, the crambe becomes a great option for off-season and biodiesel production. This study aimed to optimize the process of methyl transesterification by alkaline catalysis of crambe oil. For quantification of the response in the transesterification reactions was used the $^1\text{H-NMR}$ technique followed by signals interpretation of the signals with software and mathematical equations. From the responses, the response surface methodology technique was applied using the software Design Expert, obtaining a quadratic model able to predict several reaction conditions and their respective answers, with contour plots for visual analysis of the influence of each variable in the model. From the p values, there is the insignificance of the variable ratio oil / methanol in the tested range. The time and temperature are the variables of significant impact on the developed model, with values of $p < 0.01$. The reaction conditions chosen for the model test was: oil / methanol = 1: 4.5 (m/m); catalyst percentage = 3.5%; temperature = 38 ° C; reaction time = 1.90 hours, with a prediction of 98.0%, and a real answer of $97.80 \pm 0.1\%$.

Keywords: modeling; biodiesel; response surface.

1. INTRODUÇÃO

A busca por novas fontes alternativas de energia aos combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) tem gerado grande número de estudos, principalmente na área de biocombustíveis e energias renováveis (MORAIS et al., 2013). O biodiesel é um dos exemplos mais bem-sucedidos de fonte de energia alternativa.

Os óleos vegetais comuns utilizados para a produção de biodiesel também são importantes matérias-primas para a indústria alimentar (colza, soja, palma, girassol e outros). Portanto, as fontes de óleos vegetais não alimentares têm sido investigadas como biomassa para a produção de biocombustíveis, deste modo, não vindo a competir com o ramo alimentício. Para esta finalidade, é desejável que a cultura apresente produtividade de óleo elevada, uma boa qualidade, facilidade de cultivo e resistência às mudanças climáticas (ONOREVOLI et al., 2014).

O crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) é uma oleaginosa pertencente à família das Brassicaceae, seu cultivo é totalmente mecanizado apresentando ciclo de 90 a 100 dias, com sementes possuindo elevado teor em óleo (aproximadamente 35% em massa). Por não competir no ramo alimentício se torna uma ótima opção para safrinha e produção de biodiesel (FUNDAÇÃO MS, 2014; CARDOSO et al., 2012; MAUAD et al., 2013).

O Biodiesel tem potencial de reduzir as emissões de gases causadores do efeito estufa e a dependência de combustíveis estrangeiros, no entanto, ainda se esforça para se tornar competitivo com o diesel de origem fóssil (MICIC et al., 2014).

Devido a diversos fatores, como: aumento constante de veículos menores circulando nas vias urbanas e rodovias, aumento do tráfego de carretas transportadoras, aumento da venda de geradores movidos a diesel, e outros mais, resultam em aumento constante do consumo e produção de biodiesel.

Um fator atual, e em destaque, que contribui para este aumento, foi a iniciativa da atual Presidenta da República (Sra. Dilma Rousseff) em propor uma Medida Provisória, que, com força de lei, estabelece a adição mínima obrigatória de biodiesel nos percentuais de 6% e 7%, em julho e novembro de 2014, respectivamente, ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional (PLANALTO, 2015).

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de cadeias longas, uma vez que a sua produção também resulta num coproduto, o glicerol. É usado parcialmente ou na substituição total de diesel em motores de combustão interna de ciclo diesel, pode ser obtido através de diferentes tipos de reação, como a pirólise, o craqueamento e a transesterificação, e este último, vem a ser o método mais utilizado, a partir de óleo vegetal, um álcool de baixo peso molecular e um catalisador ácido, alcalino ou enzimático (WAZILEWSKY et al., 2013).

A reação de transesterificação mais utilizada industrialmente, ocorre a partir de catalisador alcalino em meio homogêneo, pois resulta em ótimas conversões e com custo de produção menor. Entretanto para que este processo seja tecnicamente viável o óleo deve conter baixo teor de ácidos graxos livres e de umidade, para que não ocorra reações paralelas como a saponificação, assim evitando perdas no rendimento do processo de alcoólise (CORDEIRO et al., 2011; LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

Ao aplicar a metodologia de transesterificação para produção de biodiesel a partir do óleo de crambe, algumas variáveis como: razão entre óleo e álcool, concentração do catalisador, temperatura e tempo reacional, são fatores importantes a serem controlados. Portanto, a otimização dos parâmetros que influenciam estatisticamente é de grande importância para a conversão satisfatória de triacilglicerídeos (óleo) em ésteres alquílicos (biodiesel).

Programas estatísticos avançados tem sido amplamente utilizado para a caracterização, otimização e modelagem de processos. As técnicas utilizadas nos projetos experimentais se tornaram uma ferramenta importante; permitem a obtenção de melhor compreensão do processo, em termos das interações entre os parâmetros que precisam ser otimizados. A metodologia de superfície de resposta é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas que foi encontrada para estudar o efeito de vários fatores que influenciam a resposta do sistema, bem como otimizar as variáveis de um processo. Além disso, é essencial para a escolha de um método de concepção experimental adequado que avaliará os efeitos dos parâmetros principais envolvidos no método de tratamento e das

suas interações prováveis, através de número mínimo de experimentos. Fornece também grande quantidade de informações e é a abordagem mais econômica, pois um pequeno número de experimentos é realizado para monitorar a interação das variáveis independentes sobre a resposta. Na otimização convencional, o aumento do número de experimentos necessários para concluir a investigação, leva ao aumento de tempo e despesas, bem como ao aumento da utilização de reagentes e diferentes materiais (KIRMIZAKIS et al., 2014).

Devido a todos estes fatores mencionados, desperta-se o interesse pela busca de novos conhecimentos que relacionam o óleo de crambe e o biodiesel. Neste trabalho buscou-se construir um modelo matemático que proporcione prever a conversão de óleo em biodiesel, a partir da manipulação das condições reacionais, com a finalidade de aperfeiçoar um processo; reduzir impactos ambientais por causa do descarte excessivo de resíduos e reduzir custos de produção.

1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1.1 O Biodiesel

O petróleo move o mundo moderno e está presente em nosso cotidiano, de diferentes formas, como: combustíveis, fertilizantes, plásticos, tintas, borracha, entre outros (PETROBRÁS, 2015).

Combustíveis de origem fóssil provêm de uma fonte limitada; fato que desperta o interesse pela busca de fontes diversificadas, e principalmente, que sejam renováveis. A bioenergia é uma das principais alternativas que promovem a segurança energética através da substituição de combustíveis fósseis (SEABRA & MACEDO, 2011), e dentre as que mais se destacam, pode-se citar as derivadas de oleaginosas, como o biodiesel.

Problemas com o uso direto de óleos vegetais em motores de combustão interna, de ciclo diesel, aparecem a curto e longo prazo, prejudicando o seu funcionamento. A Tabela 1, apresenta problemas e prováveis causas do uso direto de óleo vegetal como combustíveis, apresentando em sua última coluna, possíveis soluções para isto.

Tabela 1. Problemas, causas e possíveis soluções para o uso de óleo vegetal como combustível em motores de combustão interna de ciclo diesel (PAIVA, 2010).

Problemas a curto prazo	Causas	Possíveis soluções
1. Ausência de partida em baixas temperaturas.	Alta viscosidade; baixo número de cetanos; baixo ponto de ignição do óleo.	Pré-aquecimento do combustível antes da injeção; transesterificação.
2. Entupimento de filtros, linhas e injetores.	Gomas naturais (fosfatídeos) de óleos vegetais; cinzas.	Refinamento do óleo; filtragem para 4 micrômetros.
3. Trepidação do motor.	Número de cetanos muito baixo; tempo de injeção impróprio.	Ajuste da injeção; uso de motores de alta compressão; pré-aquecimento do combustível antes da injeção; transesterificação.
4. Carbonificação de injetores em pistões e na cabeça do motor.	Alta viscosidade do óleo; combustão incompleta.	Pré-aquecimento do combustível antes da injeção; alternar para diesel durante o regime parcial de carga; transesterificação.
5. Depósito de carbono em pistões e na cabeça do motor.	Alta viscosidade do óleo; combustão incompleta.	Pré-aquecimento do combustível antes da injeção; alternar para diesel durante o regime parcial de carga; transesterificação.

Tabela 1. Continuação.

Problemas a longo prazo	Causas	Possíveis soluções
6. Desgaste excessivo do motor.	Alta viscosidade do óleo; combustão incompleta; alto índice de ácidos graxos livres; diluição do combustível no lubrificante.	Pré-aquecimento do combustível antes da injeção; alternar para diesel durante o regime parcial de carga; transesterificação; aditivos.
7. Falha na lubrificação do motor devido a polimerização.	Aglomerção de moléculas poli-insaturadas em razão de vazamento da mistura ar-combustível na camisa do motor.	Pré-aquecimento do combustível antes da injeção; alternar para diesel durante o regime parcial de carga; transesterificação; aditivos.

O biodiesel possui vantagem no aspecto ambiental, com menor emissão de gás carbônico (CO₂), ausência de enxofre e menor geração de partículas poluentes (PETROBRÁS, 2015; LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Segundo Freitas e Kaneko (2011), um levantamento de emissões de CO₂ entre 1970 e 2009, revela que a atividade econômica e o aumento populacional são as principais forças que promovem o aumento destas emissões, porém, a adição de biocombustíveis na matriz energética é o principal contribuinte para a redução da mesma. Outro fator ambiental de destaque, é a maior biodegradabilidade do biodiesel, quando comparado com o diesel (SILVA et al., 2012).

Apesar de inúmeras pesquisas relacionadas ao biodiesel, com a produção a partir de oleaginosas, como: soja, girassol, palma, crambe, nabo forrageiro, pinhão-manso, mamona, dentre outras, ainda é constante o surgimento de novas tecnologias e fontes de obtenção da matéria-prima, como por exemplo: as microalgas e fungos (CHEN et al., 2011; HUANG et al., 2010).

O biodiesel é composto por ésteres alquílicos de ácidos graxos, derivados de reações entre óleos vegetais e/ou gordura animal com álcoois de baixo peso molecular, principalmente com metanol (BASSO et al., 2014; AARTHY et al., 2014). Podem ser produzidos a partir de diferentes processos, como: pirólise, craqueamento, hidrólise seguida de esterificação e transesterificação. Nesta última, a velocidade da reação pode ser aumentada com o uso de diferentes catalisadores, que se dividem nas seguintes classes: homogêneos, heterogêneos e enzimáticos (AARTHY et al., 2014).

A catálise homogênea é a principal rota catalítica utilizada industrialmente para produção de biodiesel, e ainda, pode ser dividida em catalisadores ácidos, como: o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido clorídrico (HCl), e catalisadores alcalinos, como: o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). Estes catalisadores são mais utilizados

pelo fato de diminuírem consideravelmente o tempo reacional, fácil disponibilidade e menores preços (SILVA et al., 2014; CORDEIRO et al., 2011).

Os catalisadores heterogêneos trabalham com adsorção dos reagentes sobre sua superfície e dessorção de produtos. O óxido de cálcio (CaO) é um dos mais utilizados em estudos, em que são demonstradas algumas desvantagens quando comparados com outros catalisadores homogêneos, como por exemplo, a necessidade de grande quantidade em massa e maior tempo reacional. As principais vantagens dos catalisadores que pertencem a esta classe são: possibilidade de reutilização, menor emissão de efluentes e menor complexidade de purificação do biodiesel, com isto, é contínua a busca por catalisadores heterogêneos mais eficientes (NIU et al., 2014).

Um das principais vantagens dos catalisadores enzimáticos são: suaves condições reacionais; fácil recuperação após uso, possibilitando ser reutilizado em um novo processo e uso em materiais com alto teor de ácidos graxos livres e água, sem reações paralelas, como a saponificação. Porém, em comparação com catalisadores homogêneos e heterogêneos, os enzimáticos possuem maior custo de produção e maior instabilidade na presença de metanol em excesso (JADHAV & GOGATE, 2014; YAN et al., 2014; AARTHY et al., 2014).

A imiscibilidade dos reagentes num processo de transesterificação, provoca redução na taxa de transferência de massa, resultando em maior tempo de reação e elevação no custo final do processo. Várias alternativas têm sido testadas, com intuito de aumentar a interação entre os participantes da reação, como: radiação ultrassônica para emulsificação, através de microturbulência gerado por bolhas de cavitação; agentes de miscibilidade, como o THF (tetrahidrofurano); e agitação mecânica com níveis altíssimos de rotação (YAN et al., 2014; JADHAV & GOGATE, 2014; BARBOSA, 2012).

Em escala industrial, o biodiesel é produzido através da reação de transesterificação de triglicerídeos, que são estruturados por diferentes tipos de ácidos graxos. Segundo um levantamento bibliográfico feito por Hoekman et al., (2012), existem alguns ácidos graxos que são comumente encontrados no biodiesel, e esses, podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2. Ácidos graxos comumente encontrados em biodiesel.

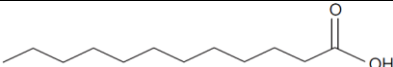
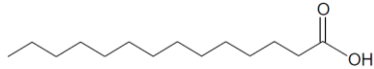
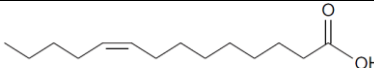
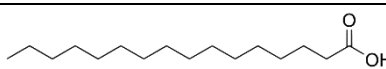
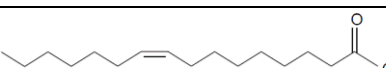
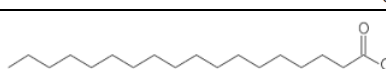
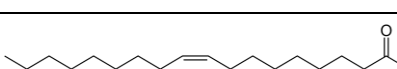
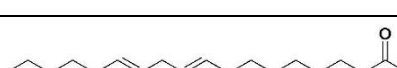

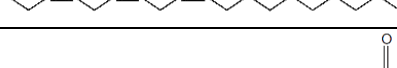
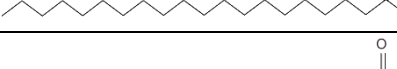
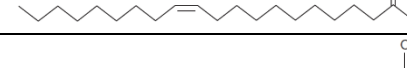
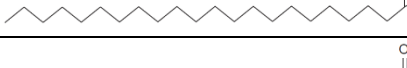
Nome Comum	Abrev.	Fórmula Molecular	Massa Molar	Estrutura Molecular
Ácido láurico	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200.32	

Tabela 2. Continuação.

Nome Comum	Abrev.	Fórmula Molecular	Massa Molar	Estrutura Molecular
Ácido mirístico	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.38	
Ácido miristoleico	14:1	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	226.26	
Ácido palmítico*	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.43	
Ácido palmitoleico	16:1	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254.42	
Ácido esteárico*	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.48	
Ácido oleico*	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.47	
Ácido linoleico*	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.46	
Ácido linolênico*	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278.44	
Ácido araquídica	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312.54	
Ácido gondoico	20:1	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310.53	
Ácido behênico	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340.60	
Ácido erúcico	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338.58	

*Estão entre os mais comuns.

Diferentes propriedades químicas e físicas num biodiesel, como: viscosidade; índice de cetano; ponto de fluidez, ponto de fulgor; índice de iodo; massa específica, estabilidade oxidativa e outros, podem ser explicadas pelo perfil de ácidos graxos que o compõe. Duas das características dos ácidos graxos que influenciam suas propriedades são: o tamanho da cadeia carbônica e o grau de insaturações. A insaturação elevada pode interferir na viscosidade, densidade, desempenho em baixas temperaturas, índice de cetano e índice de iodo, especificamente, quanto maior a insaturação, menores serão o índice de cetano e a estabilidade oxidativa. Duas importantes propriedades do biodiesel, como: o desempenho em baixas temperaturas e, a estabilidade oxidativa, podem ser garantidas por duas características dos ácidos graxos, a primeira: por pequenas concentrações de cadeia longa saturada, e a segunda: por pequenas concentrações de ácidos graxos poli-insaturados (HOEKMAN et al., 2012).

1.1.2 Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB)

Em 2003, surgiu a ideia da implantação deste programa pelo Governo Federal, que começou a tomar forma em 2004, tornando legal somente em 2005, a partir da Lei 11.097/05, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira.

A Lei 11.097/05 foi aprovada pela Câmara dos Deputados em 2005, introduzindo emendas com a obrigatoriedade da mistura de 2% de biodiesel ao diesel mineral, pelo período de três anos, com previsão de aumento para 5% após 8 anos (PLANALTO, 2015).

O PNPB surgiu com a finalidade de estimular a produção e uso do biodiesel de forma sustentável, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda. Este programa prevê, entre outras vantagens, a redução de tributos federais sobre a produção de biodiesel, desde que as empresas produtoras incluam em seus projetos a agricultura familiar, obtendo assim, o Selo Combustível Social, um instrumento de incentivo ao setor produtivo e que tem contribuído para o desenvolvimento do programa. O resultado, após seis anos, é que praticamente todos os projetos aprovados contam com a participação dos agricultores familiares (BODIESELBR, 2014; PLANALTO, 2015; LEITE et al., 2013).

A Presidente Dilma Rousseff, durante a cerimônia no Palácio do Planalto que ocorreu no dia 28 de maio de 2014, anunciou a edição da Medida Provisória (MP 647/14) que viria a aumentar a adição do biodiesel no óleo diesel. Esta MP foi aprovada pela Câmara dos Deputados no dia 06 de agosto de 2014, convertendo-a em lei, o aumento do percentual de mistura de 5% para 6% a partir de 1º de julho, e para 7% a partir do dia 1º de novembro (CÂMARA DOS DEPUTADOS, 2015; GLOBO, 2015; PLANALTO, 2015). Segundo o site do planalto, cada ponto percentual representa aumento de 600 milhões de litros na demanda pelo biodiesel, e esta demanda seria facilmente suprida pelas grandes empresas produtoras juntamente com os agricultores familiares.

1.1.3 Balanço Energético Nacional

A capacidade produtiva de um segmento energético pode ser determinada por características particulares, como: sua disponibilidade, preço e qualidade. A criação e desenvolvimento da indústria de biodiesel no Brasil têm sido trabalhados com base em metas estabelecidas pelo PNPB (LAMAS & GIACAGLIA, 2013).

A Empresa de Pesquisa Energética (EPE), empresa pública federal vinculada ao Ministério de Minas e Energia, apresenta a repartição da oferta interna de energia no Brasil, e em 2014, se resume em 41,0% de fontes renováveis, e 59,0% de não renováveis, em que a maior ofertante é o petróleo e seus derivados. Cada contribuinte com seu percentual de participação, podem ser observados no gráfico da Figura 1.

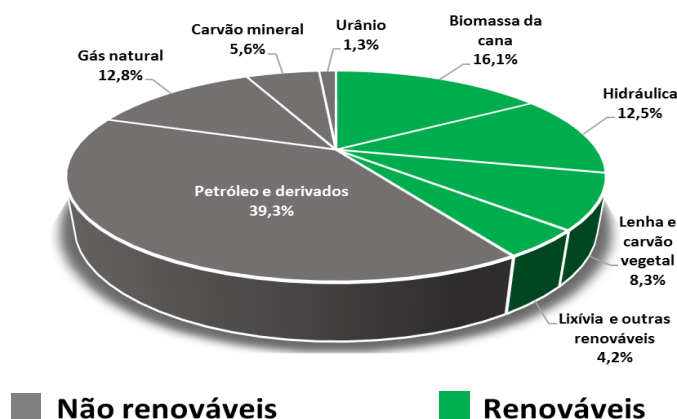


Figura 1. Gráfico da repartição da oferta interna de energia no Brasil, em 2014 (EPE, 2015).

A curva da oferta destas energias, são diretamente afetadas por preços de venda, custos de matéria-prima e quantidade demandada. No Brasil, entre 2012 e 2013, houve variação de oferta das diferentes fontes de energia, com reduções de eficiência nas energias do tipo: hidráulica, do urânio, lenha e carvão vegetal, e o aumento nas demais. Estas variações podem ser observadas de maneira quantitativa na Figura 2.

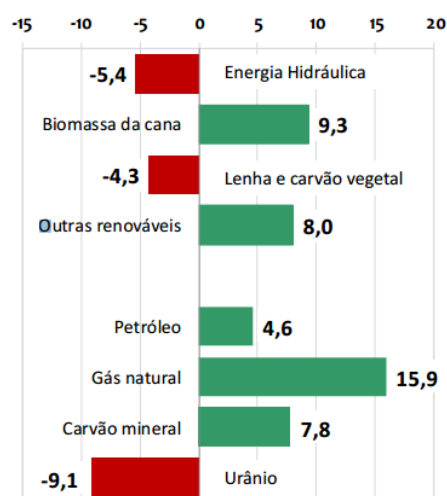


Figura 2. Gráfico da variação de oferta interna de energia no Brasil, entre 2012 e 2013 (EPE, 2015).

Além da oferta energética, pode-se também citar, a demanda energética do Brasil, ou seja, o percentual de energia buscada pelos consumidores. Na Figura 3, é possível observar de maneira detalhada, o consumo final de energias renováveis e não renováveis por cada fonte, durante o ano de 2013. No percentual de óleo diesel consumido (18,8%), está incluso a fração legal de biodiesel no período (5%).

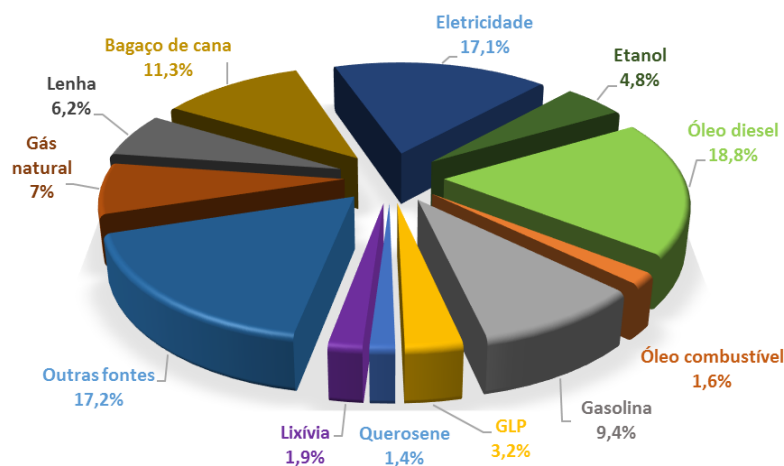


Figura 3. Gráfico do consumo final de energia no Brasil em 2013, a partir de diferentes fontes energéticas (EPE, 2015).

1.1.4 Cultura de Crambe (*Crambe abyssinica* Hochst)

A cultura crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) é uma oleaginosa pertencente à família das Brassicaceae, uma planta originária da Etiópia e domesticada no mediterrâneo, cujas sementes possuem elevado teor em óleo (aproximadamente 35% em massa), sendo uma das fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel no Brasil. Seu cultivo é totalmente mecanizado apresentando ciclo de 90 a 100 dias se tornando uma ótima opção para safrinha (FUNDAÇÃO MS, 2014).

No Brasil, a produção e comercialização das sementes de crambe foi introduzida a pouco tempo. As sementes podem ser preservadas por período prolongado a partir da redução do seu teor de água em níveis adequados, agregando resistência a efeitos danosos como a germinação ao longo do armazenamento. O crambe é uma oleaginosa com algumas vantagens, como: precocidade, tolerância ao calor, frio e seca, baixo custo de produção, maior produção de óleo em comparação as outras culturas, e como característica mais importante, não compete com culturas destinadas à produção de alimento, tornando viável seu cultivo para produção de biocombustível (RURAL BIO ENERGIA, 2011). Oleaginosas que não competem no ramo alimentício, como o crambe, cultivadas exclusivamente para produção em massa de biodiesel, evita perturbação do

preço de óleos vegetais comestíveis (MOFIJUR et al., 2014; CASTANHEIRA et al., 2014). Imagens do crambe podem ser vistas na Figura 4.

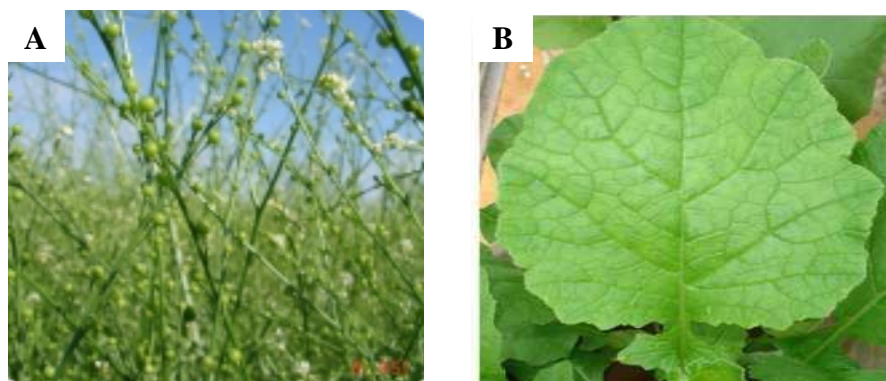


Figura 4. Plantas de crambe: (A) Florescimento, (B) folhas (FUNDAÇÃO MS, 2014).

O crambe possui rendimentos satisfatórios em relação ao seu cultivo, quando comparada com demais oleaginosas empregadas na produção de biodiesel. Foram obtidos rendimentos de até 2.800 kg/ha em canteiros experimentais, e em plantações comerciais mantém sua média entre 1.350 a 2.000 kg/ha (N&S AGRICONSULT, 2014; BIODIESELBR, 2014). No ano de 2013, em todo o Brasil, a soja teve o rendimento médio de 2.932 kg/ha, já o sorgo 2.682 kg/ha, segundo dados do IBGE.

O óleo é um dos constituintes de maior importância nas plantas, aproximadamente dois terços do mesmo são utilizados na alimentação humana. São constituídos por triacilglicerídeos, líquidos em temperatura ambiente. Uma diferenciação entre as oleaginosas se baseia na diversidade de ácidos graxos e no comprimento da cadeia carbônica, juntamente com seu grau de saturação, propriedades estas que afetam diretamente na viscosidade, densidade, acidez, resistência a oxidação e outras. O óleo de crambe pode ser extraído por solventes orgânicos apolares como o hexano ou éter de petróleo, ou prensagem mecânica (LEHNINGER; NELSON; COX, 2007).

Dentre as diferentes aplicações do óleo de crambe se destaca a produção de polímeros, medicamentos, borracha sintética, óleo lubrificante biodegradável e produção de biodiesel. Possui as mesmas características de utilização de outros óleos minerais, com a vantagem de ser facilmente biodegradável. Sua tolerância a alta temperatura o faz ser utilizável como óleo de transmissão em maquinários agrícolas, caminhões e alguns automóveis populares. Sendo também utilizado na inibição de corrosão, como ingrediente na manufatura de borracha sintética, isolamento elétrico, confecção de películas plásticas,

surfactantes e agentes de flutuação (FUNDAÇÃO MS, 2014; RURAL BIO ENERGIA, 2011; WERNER et al., 2013).

Em sua composição lipídica, o óleo de crambe possui como composto majoritário, o ácido erúico, com aproximadamente 55%, e em segundo lugar, o ácido oleico com 20%. Os demais ácidos graxos que compõem sua estrutura são: linoleico, linolênico, gadoleico, behênico, palmítico, palmitoleico, esteárico, araquídico, lignocérico e nervônico (NO et al., 2013; FEROLDI et al., 2012). Devido a presença de ácido erúico em sua composição, principalmente por ser o composto majoritário, o óleo de crambe se torna inviável para o ramo alimentício, pois é altamente tóxico (ZANETTI et al., 2003), portanto, seu cultivo se estende principalmente ao ramo de biocombustíveis e demais produtos, como os já mencionados.

A estabilidade oxidativa de um biodiesel tem relação inversa com o grau de insaturação dos ácidos graxos que o compõe (HOEKMAN et al., 2012). Devido a predominância do ácido erúico no óleo de crambe (22:1) e do ácido linoleico no óleo de soja (18:2), o biodiesel produzido a partir do óleo de crambe possui estabilidade oxidativa superior ao do óleo de soja (WAZILEWSKI et al., 2013).

1.1.5 Obtenção dos Ésteres Alquílicos

Os ésteres de ácidos graxos são utilizados para a fabricação de diversos produtos, como medicamentos, aromas, sabões, cosméticos, lipídeos estruturados e biocombustíveis. Sua obtenção pode se dar a partir de diferentes processos, como: craqueamento térmico, transesterificação enzimática, transesterificação supercrítica, esterificação de ácidos graxos e transesterificação ácida ou alcalina. Este último processo citado é comumente utilizado em grande escala nas indústrias de produção de biodiesel, pois se destaca por ser um processo rápido e de custo reduzido em comparação com os demais (LIAO & CHUNG, 2013).

1.1.6 Reação de Transesterificação

Os óleos vegetais surgiram como alternativa de combustível, um estudo iniciado por Rudolf Diesel, em que estes eram utilizados *in natura*, causando problemas como acúmulo de óleo nos bicos injetores, combustão incompleta, deposição de carvão na câmara de combustão, entre outros. A partir disto, algumas iniciativas foram tomadas para melhoramento do desempenho dos motores de ciclo diesel, como por exemplo,

diluição, craqueamento catalítico, emprego de agentes de miscibilidade, transesterificação e outros. Dentre todas estas alternativas, a transesterificação com álcool de baixo peso molecular tem sido utilizada com maior frequência por produtores de biodiesel, pois o processo é simples e o biodiesel obtido ao final da reação possui propriedades muito similares aos do diesel de origem fóssil (GUESTI et al., 2012).

O biodiesel é um combustível líquido, biodegradável e não tóxico produzido a partir de diferentes matérias-primas. Uma reação química entre triacilglicerídeos (óleo vegetal ou gordura animal) e álcool de baixo peso molecular (metanol ou etanol) na presença de um catalisador homogêneo (ácido ou alcalino), heterogêneo ou enzimático, produz ésteres alquílicos, conhecidos comercialmente como biodiesel, sendo necessário o controle do processo para a obtenção de rendimentos satisfatórios (SILVA; LAVAGNOLLI; NOLLA, 2011).

Como pode ser observado na Figura 5, a estequiometria da reação de transesterificação é de 1:3 de triacilglicerídeo e álcool. Em virtude desta reação possuir caráter reversível, o agente esterificante (álcool) é adicionado em excesso ao meio reacional para que o equilíbrio seja deslocado para os produtos, favorecendo maior formação dos ésteres alquílicos (GERIS et al., 2007).

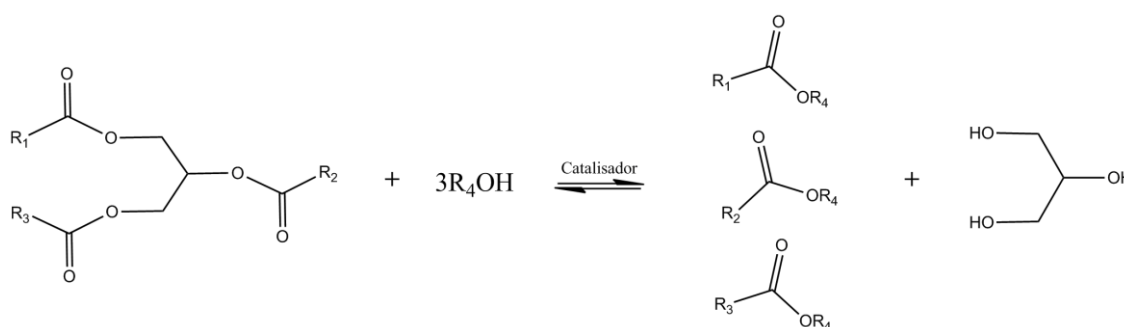


Figura 5. Representação da reação de transesterificação a partir de um mol de triacilglicerídeos com três mols de álcool na presença do catalisador, formando três mols de ésteres alquílicos mais um mol de glicerol, em que R_1 , R_2 e R_3 representam as cadeias carbônicas dos respectivos ácidos graxos que compõem o triacilglicerídeo, e R_4 representa a cadeia carbônica do álcool.

Além disto, na reação de transesterificação a glicerina também é obtida como coproduto, agregando valor ao processo, pois existe grande diversidade de processos na indústria química que utiliza a glicerina como reagente ou umectante (SANTOS, 2010). Na sua forma pura, a glicerina possui grande aplicação nos setores de cosméticos,

alimentos, fumo, higiene pessoal e medicamentos, muito utilizada também em confecção de explosivos (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Quando obtido por transesterificação via catálise homogênea, o glicerol obtido apresenta teor residual do sal entre 5% e 7%, necessitando de purificação mais eficiente dependendo da nova aplicação. Em contrapartida, num processo de transesterificação catalisada por lipase ou catalisadores heterogêneos, a purificação da glicerina se torna mais simples (AARTHY et al., 2014).

1.1.7 Avaliação do Rendimento da Reação de Transesterificação, a Partir da Técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H)

A análise de RMN de ^1H permite determinar o rendimento da transesterificação por meio de equações simples, construção de curvas de calibração ou pelo uso de um padrão interno ou externo. Os sinais obtidos com deslocamento químico em aproximadamente 3,70 ppm correspondem aos hidrogênios metoxílicos (biodiesel), e se apresentam na forma de um singlete. Os sinais obtidos em aproximadamente 2,26 ppm correspondem aos hidrogênios $\alpha\text{-CH}_2$, apresentando-se como um triplete. Estes são dois sinais distintos que podem ser utilizados para confirmação do percentual de conversão de triacilglicerídeos em ésteres metílicos (TARIQ et al., 2011), e ambos podem ser observados no espectro de RMN de ^1H na Figura 6.

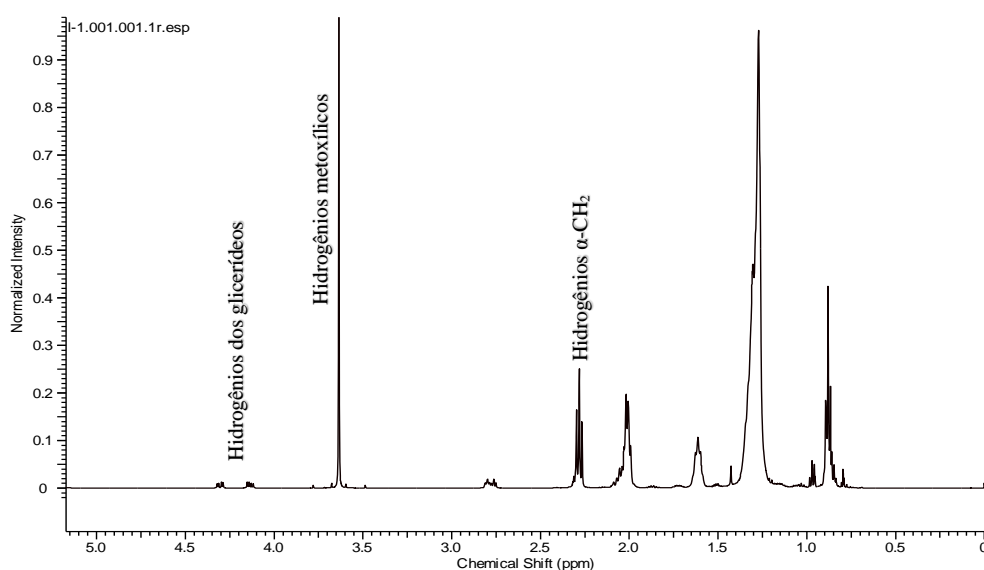


FIGURA 6. Espectro de RMN de ^1H de biodiesel de crambe, com percentual de 79,4% de conversão de triacilglicerídeos (óleo vegetal) em ésteres metílicos (biodiesel).

Segundo Tariq e colaboradores (2011), a partir das intensidades dos sinais correspondentes aos citados no parágrafo anterior, obtidos por RMN de ^1H , o rendimento da reação de transesterificação metílica de algum óleo pode ser calculado pela equação 1, que segue abaixo:

(Equação 1)

$$C = 100 \times \frac{2A_{ME}}{3A_{CH_2}}$$

Em que:

C = Rendimento da reação de transesterificação (%);

A_{ME} = Integração dos hidrogênios metoxílicos (3,7 ppm);

A_{CH_2} = Integração dos hidrogênios $\alpha\text{-CH}_2$ (2,26 ppm).

Segundo Andrade et al. (2012), pode-se utilizar uma maneira diferente para o monitoramento da conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos, a partir dos deslocamentos químicos em 4,2 – 4,4 ppm (correspondente aos hidrogênios do triglicerídeo) e em 3,7 ppm (correspondente aos hidrogênios metílicos). Desta maneira, pode-se observar no espectro superior da Figura 7 (óleo bruto) a presença dos sinais em 4,2 – 4,4 ppm, já no espectro inferior (biodiesel com 75,9% de éster metílico), estes sinais diminuem pela quebra das posições 1, 2 e 3 dos triglicerídeos, formando os ésteres metílicos, sendo observado em 3,7 ppm.

Desta forma, o rendimento da reação de transesterificação pode ser quantificado a partir da equação 2, que segue abaixo:

(Equação 2)

$$C = 100 \times \left(\frac{5 \times I_{ME}}{5 \times I_{ME} + 9 \times I_{AG}} \right)$$

Em que:

C = Rendimento da reação de transesterificação (%);

I_{ME} = Integração dos hidrogênios metoxílicos (3,7 ppm);

I_{AG} = Integração dos hidrogênios do triglicerídeo (4,2 – 4,4 ppm);

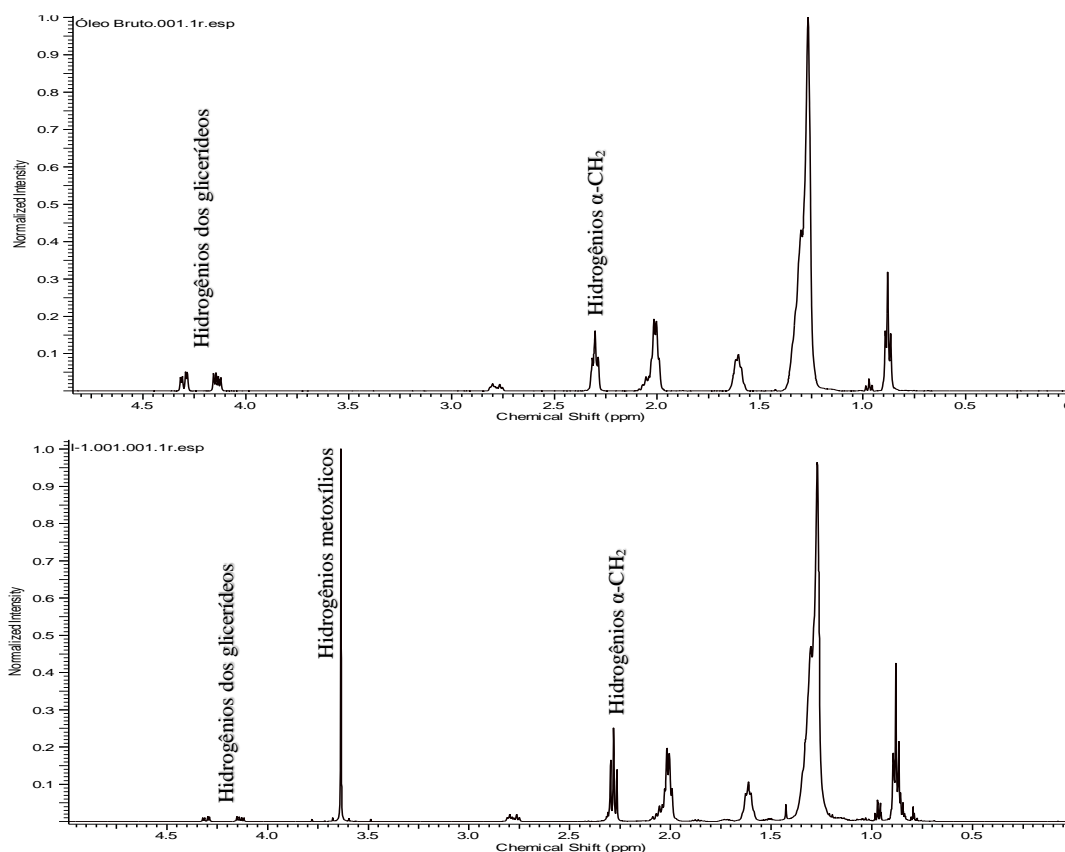


FIGURA 7. Espectro superior: RMN de ^1H do óleo bruto de crambe. Espectro inferior: RMN de ^1H de biodiesel de crambe, com percentual de 75,9% de conversão de triacilglicerídeos (óleo vegetal) em ésteres metílicos (biodiesel).

Existe ainda na literatura, diversas outras equações para o monitoramento da conversão de biodiesel a partir da técnica de RMN de ^1H . Em um estudo feito por Paiva (2010), por exemplo, foi realizado um monitoramento da reação de transesterificação do óleo de babaçu, porém, o agente esterificante utilizado foi o etanol, desta forma, torna-se necessário outra equação para o cálculo de conversão. Neste trabalho, o autor realizou diferentes misturas binárias de ésteres etílicos do óleo de babaçu com o próprio óleo bruto, e utilizou a metodologia descrita por Garcia (2006) para o monitoramento das reações, com apenas os sinais entre 4,05 – 4,35 ppm.

1.1.8 Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

A otimização de um processo, na maioria das vezes, é realizada quando se busca melhorar o desempenho de um método já conhecido, para assim, reduzir custos de produção. Diante de diversas técnicas, uma delas, é a MSR.

Uma das vantagens da MSR, é a possibilidade de obtenção de grande quantidade de informações a partir de pequeno número de experimentos, proporcionando agilidade e economia em um estudo (BEZERRA et al., 2008).

A MSR é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas que foi encontrada para ser uma ajuda útil para se estudar o efeito de vários fatores que influenciam a resposta de um sistema, bem como otimizar as variáveis de um processo, podendo ser aplicada satisfatoriamente em uma otimização da produção de biodiesel. Na otimização convencional, o aumento do número de experiências necessárias para concluir a investigação, leva ao aumento de tempo e despesas, bem como um aumento da utilização de reagentes e diferentes materiais (KIRMIZAKIS et al., 2014). Se conhecer a natureza das relações entre respostas e variáveis, ou seja, a superfície de resposta, torna-se possível a determinação dos valores ótimos de condições reacionais (FERREIRA et al., 2007).

De processos simples até os mais versáteis, a MSR pode ser usada para conhecer a influência das variáveis em um processo. Patil et al., (2011), a partir da MRS, otimizou um processo de transesterificação assistida por micro-ondas de lipídios provindos de microalgas. Neste trabalho, foi investigado apenas três variáveis: proporção entre alga seca e metanol; concentração do catalisador e o tempo reacional, determinando ao final do estudo, condições ótimas para produção de biodiesel.

Ao aplicar a metodologia de transesterificação para produção de biodiesel a partir do óleo de crambe, algumas variáveis como: razão entre óleo e álcool, concentração do catalisador, temperatura e tempo reacional, são fatores importantes a serem controlados. Portanto, a otimização dos parâmetros que influenciam é de grande importância para a conversão satisfatória de triacilglicerídeos (óleo) em ésteres alquílicos (biodiesel).

De acordo com Goswami et al., (2012), a partir de dados obtidos por um planejamento fatorial composto com ponto central, com quatro variáveis, pode-se ajustar um modelo quadrático empírico. Este modelo pode ser escrito como na equação 3, que segue abaixo:

(Equação 3)

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{44}X_4^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + r$$

Em que:

Y = resposta do processo;

b_0 = coeficiente de interceptação;

b = coeficiente de regressão;

r = incerteza entre o valor previsto e o real.

Após a realização dos experimentos referente ao planejamento fatorial citado, os dados obtidos são tratados estatisticamente, e aplicados na equação 3 para a criação do modelo específico para tal otimização.

Para o desenvolvimento da equação de regressão, as variáveis a serem testadas são codificadas de acordo com a equação 4, que segue abaixo:

(Equação 4)

$$X_i = \frac{(X_i - X_i^*)}{\Delta X_i}$$

Em que:

X_i = valor codificado da variável independente;

X_i^* = valor codificado da variável independente no ponto central;

ΔX_i = amplitude entre as variáveis.

1.1.9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Morais, V. S.; Castro, E. V. R.; Carneiro, M. T. W. D.; Brandão, G. P.; Júnior, R. F.; Sena, D. R. *Quím. Nova* **2013**, *36*, 587.
2. Onorevoli, B.; Machado, M. E.; Dariva, C.; Franceschi, E.; Krause, L. C.; Jacques, R. A.; Camarão, E. B. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *52*, 8.
3. <http://www.fundacaoms.org.br/>, acessada em Novembro 2014.
4. Cardoso, R. F.; Binotti, F. F. S.; Cardoso, E. D. *Pesqui. Agropecu. Trop.* **2012**, *42*, 272.
5. Mauad, M.; Garcia, R. A.; Vitorino, A. C. T.; Silva, R. M. M. F.; Garbiate, M. V.; Coelho, L. C. F. *Cienc. Rural* **2013**, *43*, 771.
6. Micic, R. D.; Tomic, M. D.; Beijo, F. E.; Nikolic-Djoric, E. B.; Simikic, M. D. *Energy Convers. Manage* **2014**, *86*, 717.
7. <http://www2.planalto.gov.br>, acessada em Janeiro 2015.
8. Wazilewsky, W. T.; Bariccatti, R. A.; Martins, G. I.; Secco, D.; Souza, S. N. M.; Rosa, H. A.; Chaves, L. I. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *43*, 207.
9. Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P. *Quím. Nova* **2011**, *34*, 477.
10. Leung, D. Y.; Wu, X.; Leung, M. *Appl. Energy* **2010**, *87*, 1083.
11. Kirmizakis, P.; Tsamoutsoglou, C.; Kayan, B.; Kalderis, D. *J. Environ. Management* **2014**, *146*, 9.
12. <http://www.petrobras.com/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia>, acessada em Janeiro 2015.

13. Seabra, J. E. A.; Macedo, I. C. *Energy Policy* **2011**, *39*, 421.
14. Paiva, E. J. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2010.
15. Freitas, L. C.; Kaneko, S. *Energy Policy* **2011**, *39*, 1495.
16. Silva, G. S.; Marques, E. L. S.; Dias, J. C. T.; Lobo, I. P.; Gross, E.; Brendel, M.; Cruz, R. S.; Rezende, R. P. *Appl. Soil Ecology* **2012**, *55*, 27.
17. Chen, C.; Yeh, K.; Aisyah, R.; Lee, D.; Chang, J. *Bioresour. Technol* **2011**, *102*, 71.
18. Huang, G.; Chen, F.; Wei, D.; Zhang, X.; Chen, G. *Appl. Energy* **2010**, *87*, 38.
19. Basso, R. C.; Miyake, F. H.; Meirelles, A. J. A.; Batista, E. A. C. *Fuel* **2014**, *117*, 590.
20. Aarthy, M.; Gowthaman, M. K.; Rose, C.; Kamini, N. R. *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, *92*, 1591.
21. Silva, M. G. S.; Ferreira, K. J. N.; Teixeira, M. M.; Silva, F. C.; Maciel, A. P. *Revista da Universidade Vale do Rio Verde* **2014**, *12*, 434.
22. Niu, S.; Huo, M.; Lu, C.; Liu, M.; Li, H. *Bioresour. Technol.* **2014**, *158*, 74.
23. Jadhav, S. H.; Gogate, P. R. *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21*, 1381.
24. Yan, Y.; Li, X.; Wang, G.; Gui, X.; Li, G.; Su, F.; Wang, X.; Liu, T. *Appl. Energy* **2014**, *113*, 1614.
25. Barbosa, F. G. F. T.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2012.
26. Hoekman, S. K.; Broch, A.; Robbins, C.; Ceniceros, E.; Natarajan, M. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2012**, *16*, 143.

27. <http://www.biodieselbr.com/plantas/crambe/crambe-abyssinica.htm>, acessada em dezembro 2014.
28. <http://www.ibge.gov.br/home>, acessada em Janeiro 2015.
29. Leite, J. G. D. B.; Bijman, J.; Giller, K.; Slingerland, M. *Environ. Sci. Policy* **2013**, 27, 195.
30. <http://www2.camara.leg.br>, acessada em Janeiro 2015.
31. <http://g1.globo.com/>, acessada em Janeiro 2015.
32. Lamas, W. Q.; Giacaglia, G. E. O. *Energy Policy* **2013**, 63, 321.
33. <http://www.epe.gov.br/Estudos/Paginas/Balan%C3%A7o%20Energ%C3%A9tico%20Nacional%20E2%80%9320BEN/EPEDisponibilizaoRelat%C3%B3rioFinaldoBalan%C3%A7oEnerg%C3%A9ticoNacional%20E2%80%9320BEN2014.aspx>, acessada em Janeiro 2015.
34. <http://ruralbioenergia.com.br/crambe.asp>, acessada em Setembro 2011.
35. Mofijur, M.; Masjuki, H. H.; Kalam, M. A.; Atabani, A. E.; Fattah, I. M. R.; Mobarak, H. M. *Ind. Crops Prod.* **2014**, 53, 78.
36. Castanheira, E. G.; Grisoli, R.; Freire, F.; Pecora, V.; Coelho, S. T. *Energy Policy* **2014**, 65, 680.
37. http://www.agriconsult.com.br/Cont_Default.aspx?idnews=271, acessada em Dezembro 2014. (N&S AGRICONSULT)
38. Lehninger, A. L.; Nelson, D. L.; Cox, M. M. Em *Lehninger: princípios de bioquímica*. 4th ed., São Paulo: Sarvier, 2007.

39. Werner, E. T.; Lopes, J. C.; Júnior, D. G.; Lubber, J.; Amaral, J. A. T. *Idesia, Arica* **2013**, *31*.
40. No, D. S.; Zhao, T. T.; Kim, B. H.; Choi, H-D.; Kim, I-H. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2013**, *87*, 6.
41. Feroldi, M.; Cremones, P. A.; Feiden, A.; Rossi, E.; Nadaleti, W. C.; Antonelli, J. *Revista Brasileira de Energias Renováveis* **2012**, *2*, 11.
42. Zanetti, G. D.; Manfron, M. P.; Hoelzel, S. C. S.; Pagliarin, V. P.; Morel, A. F. *Acta Farm. Bonaerense* **2003**, *22*, 62.
43. Liao, C.; Chung, T. *Chem. Eng. Res. Des.* **2013**, *91*, 2457.
44. Guesti, G. F.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. *Química Nova* **2012**, *35*, 2012.
45. Silva, T. R. B.; Lavagnolli, R. F.; Nolla, A. *Journal of Food, Agriculture e Environment* **2011**, *9*.
46. Geris, R.; Santos, N. A. C.; Amaral, B. A.; Maia, I. S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M. *Química Nova* **2007**, *30*, 1369.
47. Santos, V. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Paraná, Brasil, 2010.
48. Mota, C. J. A.; Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C. *Química Nova* **2009**, *32*.
49. Tariq, M.; Ali, S.; Ahmad, F.; Ahmad, M.; Zafar, M.; Khalid, N.; Khan, M. A. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 336.
50. Andrade, D. F.; Mazzei, J. L.; Kaiser, C. R.; D'Avila, L. A. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2012**, *89*, 619.
51. Garcia, C. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006.

52. Bezerra, M. A.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Villar, L. S.; Escaleira, L. A. *Talanta* **2008**, *76*, 965.

53. Ferreira, S. L. C.; Bruns, R. E.; Ferreira, H. S.; Matos, G. D.; David, J. M.; Brandão, G. C.; Silva, E. G. P.; Portugal, L. A.; Reis, P. S.; Souza, A. S.; Santos, W. N. L. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *597*, 179.

54. Patil, P. D.; Gude, V. G.; Mannarswamy, A.; Cooke, P.; Munson-Mcgee, S.; Nirmalakhandan, N.; Lammers, P.; Deng, S. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 1399.

55. Goswami, D.; Basu, J. K.; De, S. *Chem. Eng. J.* **2012**, *181*, 542.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral:

- Otimizar o processo de transesterificação metílica do óleo de crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) via catalisador homogêneo alcalino.

Objetivos Específicos:

- Caracterizar o óleo bruto e tratado de crambe;
- Quantificar os ácidos graxos do óleo de crambe;
- Determinar a influência das variáveis envolvidas no processo sobre a resposta;
- Construir, através da metodologia de superfície de resposta, um modelo matemático que forneça condições ótimas para produção de biodiesel.

3. CAPÍTULO I

(Normas de acordo com a revista Química Nova)

OPTIMIZATION OF PROCESS TRANSESTERIFICATION METHYL BY CATALYSIS OF ALKALINE CRAMBE OIL (*Crambe abyssinica* Hochst)

Biodiesel stands out as one of the most successful examples of an alternative source of energy. The crambe is an excellent alternative for biodiesel production because it does not compete with the food industry and has favorable physicochemical characteristics. This work studied with the aid of $^1\text{H-NMR}$ and response surface methodology, the optimization of methyl transesterification process of crambe oil. The variables tested were: ratio of oil / methanol; catalyst percentage; reaction time and temperature. The reaction conditions were built from a factorial design 2^4 compound central point, which resulted in conversions between 75.35% and 99.85%. The ANOVA of the model demonstrated value of $F = 6.5$, $p < 0.0001$ and $R^2 = 0.8640$. The variables tested, any variation of the of oil / methanol ratio and the quadratic effect of the of catalyst percentage is not significant, since the effects of the first order time, and first and second-order temperature, are highly significant for the model and the amplitude tested. From the model was created the following reaction conditions: oil / methanol = 1: 4.5; proportion of catalyst = 3.5%; temperature = 38 °C; reaction time = 1.90 hours with prediction 98.00% conversion, resulting in an actual value of $97.8 \pm 0.1\%$.

Keywords: modeling; biodiesel; response surface.

3.1 INTRODUÇÃO

3.1.1 Biodiesel

O biodiesel é um dos exemplos mais bem-sucedidos de fonte de energia alternativa^{1,2}, composto por ésteres alquílicos de cadeia longa, de uso legal e obrigatório na mistura com diesel (atualmente B7) em motores de combustão interna de ciclo diesel³. Pode ser obtido através de diferentes tipos de reação, como a pirólise, o craqueamento e a transesterificação. Esta última, é o método mais utilizado em escala industrial, a partir de óleo vegetal, um álcool de baixo peso molecular e um catalisador ácido, alcalino ou enzimático⁴.

3.1.2 O crambe

O crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) é uma oleaginosa pertencente à família das Brassicaceae, seu cultivo é totalmente mecanizado apresentando ciclo de 90 a 100 dias, com sementes possuindo elevado teor em óleo. Por não competir no ramo alimentício, o óleo de crambe se torna uma ótima opção para safrinha e produção de biodiesel⁵⁻⁷.

A estabilidade oxidativa e o bom desempenho do biodiesel possuem relação inversa com o grau de insaturação dos ésteres alquílicos que o compõem⁸, por isso, o fato de o óleo de crambe ter o ácido erúcido como majoritário (22:1), enquanto no óleo de soja predomina o ácido linoleico (18:2), faz com que o óleo de crambe seja matéria-prima mais adequada para a produção do biocombustível com propriedades superiores⁴.

3.1.3 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹H)

A análise de RMN de ¹H permite determinar o rendimento da reação de transesterificação metílica, através de equações simples, construção de curvas de calibração ou pelo uso de um padrão interno⁹. Os sinais obtidos com deslocamento químico em 3,70 ppm correspondem aos hidrogênios metoxílicos (biodiesel). Os sinais obtidos em 2,26 ppm correspondem aos hidrogênios α -CH₂. Estes são dois sinais distintos que podem ser utilizados para confirmação do percentual de conversão de triacilglicerídeos em ésteres metílicos, a partir da Equação 1, que segue abaixo¹⁰:

(Equação 1)

$$C = 100 \times \frac{2A_{ME}}{3A_{CH_2}}$$

Na Equação 1: C = rendimento da reação de transesterificação (%); A_{ME} = integração dos hidrogênios metoxílicos (3,7 ppm); A_{CH_2} = integração dos hidrogênios α -CH₂ (2,26 ppm).

3.1.4 Metodologia de superfície de resposta (MSR)

A MSR é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas que foi criada para estudar o efeito de vários fatores que influenciam na resposta de um sistema^{11,12,13}. Ao aplicar a MSR para otimizar um processo de produção de biodiesel, algumas variáveis tornam-se importantes neste estudo, como: razão entre óleo e álcool, concentração do catalisador, temperatura e tempo reacional.

A partir de dados obtidos por um planejamento fatorial composto com ponto central, com quatro variáveis, pode-se ajustar um modelo quadrático empírico. Este modelo pode ser escrito como na Equação 2, que segue abaixo¹⁴:

(Equação 2)

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{44}X_4^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + r$$

Na equação 2: Y = resposta do processo (%); b_0 = coeficiente de interceptação; r = incerteza entre o valor previsto e o real.

Para o desenvolvimento da equação de regressão, as variáveis a serem testadas são codificadas de acordo com a Equação 3, que segue abaixo:

(Equação 3)

$$X_i = \frac{(X_i - X_i^*)}{\Delta X_i}$$

Na equação 3: X_i = valor codificado da variável independente; X_i^* = valor codificado da variável independente no ponto central; ΔX_i = amplitude entre as variáveis.

Assim, este trabalho teve como objetivo geral, otimizar o processo de

transesterificação metílica via catálise alcalina do óleo de crambe, com o uso da metodologia de superfície de resposta para análise da influência das variáveis envolvidas no processo.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

O óleo de crambe foi obtido por doação pela Fundação Mato Grosso do Sul, sem nenhum tratamento. Porque o óleo recebido estava com acidez elevada, realizou-se um processo de desacidificação, com solução supersaturada de NaHCO_3 , na proporção de 1:5 de óleo/ NaHCO_3 , com agitação constante durante 48 horas e a temperatura ambiente.

As caracterizações físico-químicas realizadas, sobre o óleo bruto e tratado, foram: índice de acidez, índice de iodo e índice de peróxido, todas de acordo com a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz¹⁵. Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico da marca “Dinâmica”.

3.2.1 Modelo experimental

O modelo experimental foi montado a partir do planejamento fatorial 2^4 com 6 pontos centrais e 8 axiais, resultando em 30 experimentos; para assim, fornecer dados sobre os efeitos das variáveis independentes, que foram: razão óleo/metanol, percentagem de catalisador, temperatura e tempo reacional. Os níveis e seus respectivos valores podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores e níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial

Variáveis	Níveis e seus valores				
	-2	-1	0	1	2
Razão Óleo/Metanol (X_1)	1:0,5	1:4,5	1:8,5	1:12,5	1:16,5
Concentração do Catalisador (%) (X_2)	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5
Temperatura (°C) (X_3)	25	35	45	55	65
Tempo (horas) (X_4)	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5

3.2.2 Reações de transesterificação

Cada reação de transesterificação foi realizada em duplicata, utilizando álcool metílico como agente esterificante e NaOH como catalisador alcalino, resultando nas condições descritas na Tabela 4, com seus respectivos rendimentos em percentagem.

Para o preparo das condições reacionais descritas na Tabela 4, foi realizado o seguinte procedimento: Em um béquer, solubilizou-se o NaOH no metanol, formando a

solução 1. Em um balão de fundo redondo, contendo o óleo nas devidas proporções da condição reacional, foi adicionado a solução 1, dando origem à solução 2. O balão contendo a solução 2, a temperatura ambiente, foi submerso em banho-maria na temperatura correspondente ao experimento, sob refluxo e agitação constante. Após o tempo estabelecido pela condição reacional, a mistura foi colocada em um funil de separação, eliminando a parte hidrofílica (fase inferior da mistura). A parte lipofílica (fase superior da mistura) foi lavada com água destilada previamente aquecida, para eliminação de resíduos da reação e estabilização do pH. Posteriormente, adicionou-se hexano, para a melhor separação das fases e solubilização do óleo e sulfato de sódio anidro para eliminar vestígios de água. A mistura passou por filtragem com papel filtro quantitativo para remover o sulfato de sódio anidro, e destilada à pressão reduzida para separação do hexano. As amostras foram armazenadas em eppendorfs e enviadas para análise de RMN de ^1H .

3.2.3 Análise cromatográfica

Para a quantificação dos ácidos graxos que compõem o óleo de crambe, foi utilizado cromatógrafo a gás da “Shimadzu 2010”, com detector FID e injetor *split/splitless*. A coluna capilar foi a DBWAX (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm). O forno operou sob temperatura inicial de 70 $^{\circ}\text{C}$, sendo aquecido a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 240 $^{\circ}\text{C}$, e mantido nesta temperatura por 13 minutos, sendo novamente aquecido a 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 250 $^{\circ}\text{C}$. O injetor foi mantido a temperatura de 350 $^{\circ}\text{C}$ com volume de injeção de 2 μL , no modo *split*, na razão de *split* 10:1. A temperatura do detector foi de 350 $^{\circ}\text{C}$. Hidrogênio 5.0 foi usado como gás de arraste com velocidade linear a 45 cm/s e nitrogênio como gás auxiliar com velocidade linear a 40 mL/min. O volume de injeção foi de 1 μL .

Os FAMES (ésteres metílicos de ácidos graxos) foram identificados pela comparação dos tempos de retenção com amostras do óleo de soja que possui composição conhecida e por injeção de padrões de referência de FAME (NuCheckPrep®) e por análises via Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS).

3.2.4 Análise de RMN de ^1H

Os espectros de RMN de ^1H foram adquiridos em CDCl_3 , a 298 K, em um equipamento “Bruker Avance III 500”, operando a 11,75 T, observando o núcleo de hidrogênio a 500,13 MHz. O espectrômetro foi equipado com uma sonda multinuclear de

detecção inversa para tubo de 5 mm de diâmetro – TBI. O tempo de aquisição foi de 4 s e o de espera igual a 2 s, usando a sequência de pulsos padrão.

3.2.5 Cálculo das integrações dos deslocamentos químicos

Para determinar as intensidades dos sinais obtidos com deslocamento químico aproximados em 3,70 ppm (hidrogênios metoxílicos) e em 2,26 ppm (hidrogênios α -CH₂), foi utilizado o *software ACD/ NMR Processor Academic Edition (Release: 12.00, Product Version: 12.01, Build 39104, 18 mar. 2010)*. Utilizou-se a equação 1 para avaliar o percentual de conversão das reações de transesterificação.

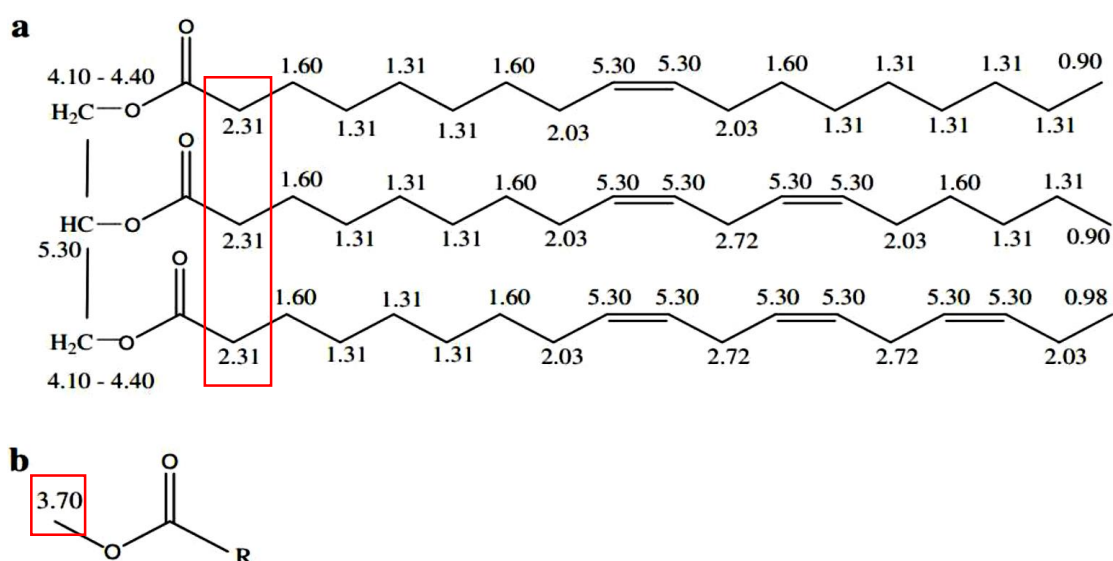


Figura 1. (a): representação da estrutura molecular de um triacilglicerídeo, e os deslocamentos químicos dos seus hidrogênios α -CH₂ estão representados dentro do retângulo vermelho; (b): representação da estrutura molecular de um éster metílico, e os deslocamentos químicos dos seus hidrogênios metoxílicos estão representados dentro do retângulo vermelho

3.2.6 Tratamento estatístico

Para análise de regressão, análise de variância (ANOVA) e obtenção dos gráficos de contorno, utilizou-se o pacote do *software Design Expert 9*, versão 9.0.3.1. Através de análise dos gráficos de contorno da superfície de resposta e otimização numérica através deste *software*, foram determinados valores ótimos das variáveis para este trabalho.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo das características físico-químicas do óleo é fundamental para conhecermos sua qualidade antes que seja submetido ao processo de produção de biodiesel^{16,17}. Observando a Tabela 2, é notável a redução significativa do índice de acidez após o processo de desacidificação, estando dentro das normas estabelecidas pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis)³.

Após o processo de desacidificação, nota-se que houve aumento dos índices de peróxido e iodo, provavelmente, pelo fato de os ácidos graxos saponificados e eliminados no processo serem a maioria saturados, elevando a proporção de ácidos graxos insaturados, e também, pelo óleo estar em contato direto com uma proporção grande de água por 48 horas e agitação constante, ocasionando a oxidação do mesmo.

Tabela 2. Características físico-químicas do óleo de crambe bruto e desacidificado

Parâmetros	Óleo Bruto	Óleo Desacidificado
Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)	3,78 ± 0,3	0,17 ± 0,2
Índice de Peróxido (meq O ₂ /Kg óleo)	10,52 ± 0,6	26,58 ± 0,4
Índice de Iodo (g I ₂ / 100g óleo)	30,70 ± 2,2	35,80 ± 0,8

A partir da Tabela 3, é possível observar a predominância do ácido erúico (54,5%) na composição do óleo de crambe, e na sequência, do ácido oleico (21,7%), com menos da metade do majoritário correspondente. O ácido erúico é um ácido graxo de cadeia longa, tóxico para consumo humano, podendo causar lesões e distúrbios no metabolismo, por isto, não é utilizado no ramo alimentício¹⁸. A Figura 2 mostra o cromatograma do biodiesel de crambe, com seus respectivos tempos de retenção.

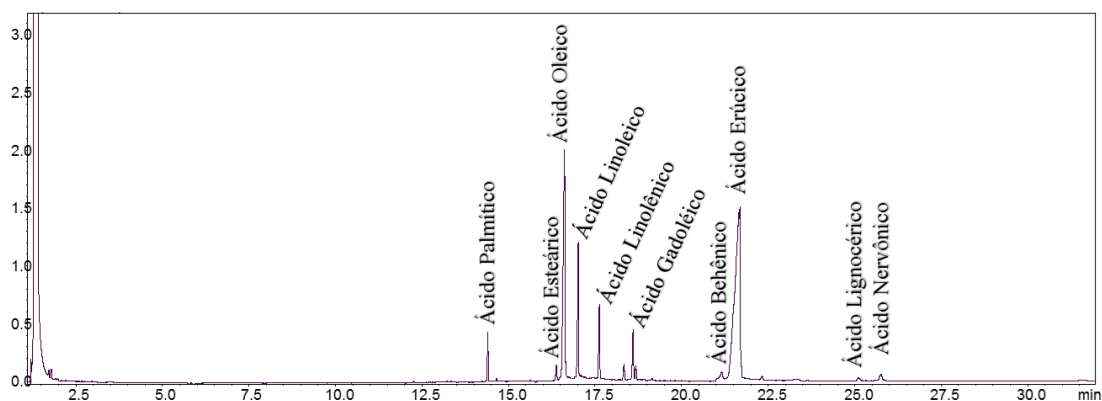


Figura 2. Cromatograma da condição reacional 17 (representado na Tabela 4)

Conforme dados da Tabela 3, nota-se a concordância da composição do óleo de crambe usado neste trabalho com dados relatados por diferentes autores^{18,19}.

Tabela 3. Composição dos ácidos graxos do óleo de crambe

Éster Metílico do Ácido Graxo	Teor (%)	No et al., 2013 (%)
Palmítico (C16:0)	2,5	2,2
Palmitoleico (C16:1 c9)	0,4	0,2
Esteárico (C18:0)	1,0	0,8
Oleico (C18:1 c9)	21,7	17,5
Linoleico (C18:2 c9,12)	8,4	9,3
Linolênico (C18:3 c9,12,15)	4,6	2,5
Araquídico (C20:0)	1,1	0,9
Gadoleico (C20:1 c9)	3,4	2,0
Behênico (C22:0)	1,0	2,3
Erúcido (C22:1 c13)	54,5	59,8
Lignocérico (C24:0)	0,4	0,9
Nervônico (C24:1 c15)	1,0	1,5

Através dos espectros obtidos por RMN de ¹H, foram obtidas as intensidades relativas aos deslocamentos químicos dos hidrogênios metoxílicos (3,7 ppm) e hidrogênios α-CH₂ (2,26 ppm), e estes substituíram as variáveis da Equação 1 para cálculo do percentual de conversão de cada condição reacional. Espectros de RMN de ¹H do óleo de crambe bruto e do produto da transesterificação da condição reacional 10, podem ser observados nas Figuras 1S e 2S.

Na Tabela 4, está representada todas as condições reacionais e seus respectivos rendimentos. Os espectros de RMN de ¹H das condições avaliadas, variam de 71,95% a 99,85% de conversão, valores próximos ao da literatura para condições similares²⁰. Estes altos rendimentos se devem ao uso da transesterificação alcalina, sendo um dos métodos mais eficientes para produção de biodiesel²¹.

Das 30 condições testadas, observáveis na Tabela 4, 26 atingiram a conversão maior do que 96,5%, sendo possível a simples escolha de uma destas para o processo de produção. Porém, para maior eficiência, estas 30 condições foram utilizadas para a otimização do processo, através da metodologia de superfície de resposta, e assim, manipular todas as variáveis e prever através de um modelo matemático o percentual de conversão que teoricamente seria atingindo.

Tabela 4. Condições reacionais representadas em função de sua codificação e de seus valores, seguidas de seus respectivos rendimentos em percentagem

Exp.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	O/A	Catal. (%)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendim. (%)
1	-1	-1	-1	-1	1:4,5	1,5	35	1,5	75,95±2,7
2	1	-1	-1	-1	1:12,5	1,5	35	1,5	75,35±0,1
3	-1	1	-1	-1	1:4,5	3,5	35	1,5	98,45±1,1
4	1	1	-1	-1	1:12,5	3,5	35	1,5	98,75±0,1
5	-1	-1	1	-1	1:4,5	1,5	55	1,5	98,70±0,5
6	1	-1	1	-1	1:12,5	1,5	55	1,5	99,15±0,3
7	-1	1	1	-1	1:4,5	3,5	55	1,5	99,30±0,4
8	1	1	1	-1	1:12,5	3,5	55	1,5	99,55±2,3
9	-1	-1	-1	1	1:4,5	1,5	35	3,5	99,20±0,1
10	1	-1	-1	1	1:12,5	1,5	35	3,5	98,00±1,6
11	-1	1	-1	1	1:4,5	3,5	35	3,5	99,30±0,3
12	1	1	-1	1	1:12,5	3,5	35	3,5	99,25±0,1
13	-1	-1	1	1	1:4,5	1,5	55	3,5	99,45±0,2
14	1	-1	1	1	1:12,5	1,5	55	3,5	99,30±0,6
15	-1	1	1	1	1:4,5	3,5	55	3,5	99,30±0,3
16	1	1	1	1	1:12,5	3,5	55	3,5	99,30±1,0
17	-2	0	0	0	1:0,5	2,5	45	2,5	99,85±0,3
18	2	0	0	0	1:16,5	2,5	45	2,5	99,85±2,2
19	0	-2	0	0	1:8,5	0,5	45	2,5	99,60±3,4
20	0	2	0	0	1:8,5	4,5	45	2,5	99,70±2,9
21	0	0	-2	0	1:8,5	2,5	25	2,5	71,95±3,2
22	0	0	2	0	1:8,5	2,5	65	2,5	99,40±2,4
23	0	0	0	-2	1:8,5	2,5	45	0,5	92,20±0,5
24	0	0	0	2	1:8,5	2,5	45	4,5	99,00±0,3
25	0	0	0	0	1:8,5	2,5	45	2,5	99,85±0,1
26	0	0	0	0	1:8,5	2,5	45	2,5	99,75±1,5
27	0	0	0	0	1:8,5	2,5	45	2,5	99,50±0,4
28	0	0	0	0	1:8,5	2,5	45	2,5	99,55±2,1
29	0	0	0	0	1:8,5	2,5	45	2,5	99,55±0,6
30	0	0	0	0	1:8,5	2,5	45	2,5	99,40±0,2

Na Tabela 5, é possível observar a análise de variância (ANOVA) do modelo quadrático gerado através da metodologia de superfície de resposta, com auxílio do *software Design Expert*. O valor de F é 6,5, representando boa significância do modelo. O valor de $p < 0,0001$ significa que o erro tem 0,01% de chance de ocorrer pelo o ruído. A partir do coeficiente de correlação $R^2 = 0,8640$, significa que apenas 13,6% das variações não podem ser explicadas pelo modelo. O coeficiente de determinação ajustado $Adj R^2 = 0,7265$ tem valor elevado, ou seja, demonstra boa significância. O valor do coeficiente $R = 0,8585$, mostra boa correlação entre o valor previsto e o valor real de

resposta. Os resultados de ANOVA se assemelham com outros estudos similares na literatura^{14, 22,23,24}.

Tabela 5. ANOVA para o modelo quadrático

Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Significância dos quadrados	Valor de F	Probabilidade <i>p</i>
Modelo	1.446,57	14	103,33	6,5	< 0,0001
Erro Puro	0,46	5	0,093		
Cor. Total	1.684, 92	29			

A equação de regressão (Equação 2) com suas interceptações traduzidas, pode ser representada através da Equação 4, que segue abaixo:

(Equação 4)

$$Y = 99.43 - 0.042X_1 + 2.26X_2 + 4.36X_3 + 2.56X_4 + 0.33X_1^2 - 0.098X_2^2 - 3.22X_3^2 - 0.74X_4^2 + 0.13X_1X_2 + 0.13X_1X_3 - 0.11X_1X_4 - 2.90X_2X_3 - 2.86X_2X_4 - 2.91X_3X_4 + r$$

Na Tabela 6, é possível observar todos os termos do modelo quadrático desenvolvido, acompanhado dos valores estimados de seus coeficientes e da significância de cada um destes. Alguns termos como: X_1 , X_1^2 , X_2^2 , $X_1 \times X_2$, $X_1 \times X_3$ e $X_1 \times X_4$, possuem valor de *p* alto, ou seja, demonstram pequena interferência na resposta sobre o intervalo estudado.

Tabela 6. Representação dos termos do modelo com seus respectivos coeficientes da equação de regressão acompanhados de suas significâncias

Termo do Modelo	Coefficiente Estimado	Erro Padrão	Valor de <i>p</i>
b_0	99.43	1.63	-
X_1	- 0.042	0.81	0.96
X_2	2.26	0.81	0.01
X_3	4.36	0.81	< 0.01
X_4	2.56	0.81	< 0.01
X_1^2	0.33	0.76	0.67
X_2^2	- 0.098	0.76	0.90
X_3^2	- 3.22	0.76	< 0.01
X_4^2	- 0.74	0.76	0.35
$X_1 \times X_2$	0.13	1.00	0.90
$X_1 \times X_3$	0.13	1.00	0.89

Tabela 6. Continuação

$X_1 \times X_4$	- 0.11	1.00	0.91
$X_2 \times X_3$	- 2.90	1.00	0.01
$X_2 \times X_4$	- 2.86	1.00	0.01
$X_3 \times X_4$	- 2.91	1.00	0.01

A razão óleo/metanol na primeira ordem ($p = 0.96$) e seu efeito quadrático ($p = 0.67$) possuem significância muito pequena, mostrando quase nenhuma dependência da resposta para esta variável no intervalo estudado, ou seja, o aumento ou redução do valor desta razão não interfere significativamente no percentual da conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos. Observa-se que em todos os termos do modelo que envolvem X_1 possuem significância muito baixa, seja em sua alteração isolada ou um efeito sinérgico quando interagida com as demais variáveis. Isto é um ponto favorável, pois na prática, em qualquer situação pode ser alterada a quantidade de metanol sem interferir significativamente no percentual de conversão. Este efeito também pode ser observado no gráfico de contorno mostrado na Figura 3.

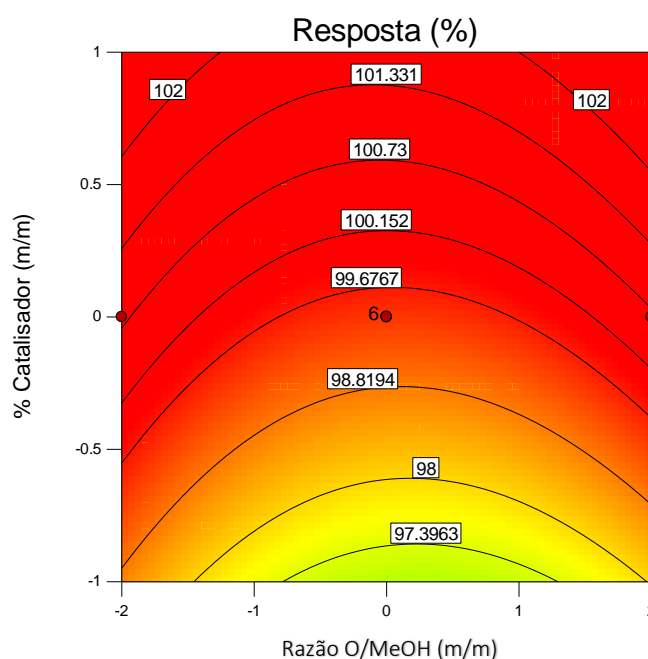


Figura 3. Gráfico de contorno da interação entre razão óleo/metanol e percentagem do catalisador, com as variáveis “temperatura” e “tempo” com valores fixos em 0 (valor codificado), e as respectivas respostas representadas em cada contorno do gráfico

Para processos envolvendo radiação de micro-ondas e biomassa de algas, a quantidade de metanol interfere significativamente no resultado da conversão²³, porém, em processos similares ao presente trabalho (aquecimento térmico e óleo vegetal de oleaginosa terrestre) a significância continua pequena²².

O efeito da primeira ordem do percentual de catalisador ($p = 0.01$) é mais significativo do que seu efeito quadrático ($p = 0.90$), ou seja, a mudança desta variável pode afetar a resposta de maneira pouco significativa. Porém, a interação de X_2 com as demais variáveis, exceto X_1 (razão óleo/metanol), possuem boa significância ($p = 0.01$).

A temperatura (X_3) é um efeito altamente significativo no processo de transesterificação. Observando a Tabela 6, os efeitos de primeira e segunda ordem são altamente significativos (< 0.01), revelando sua influência impactante no processo de transesterificação. A temperatura aumenta a energia vibracional das moléculas, ocorrendo a colisão mais efetiva entre estas, de maneira que a reação seja mais rápida e converta maior número de reagentes em produtos²⁵. As interações cruzadas que X_3 participa, são todas significativas ($p = 0.01$), exceto com X_1 ($p = 0.89$). O efeito desta variável pode ser observado no gráfico de contorno mostrado na Figura 4.

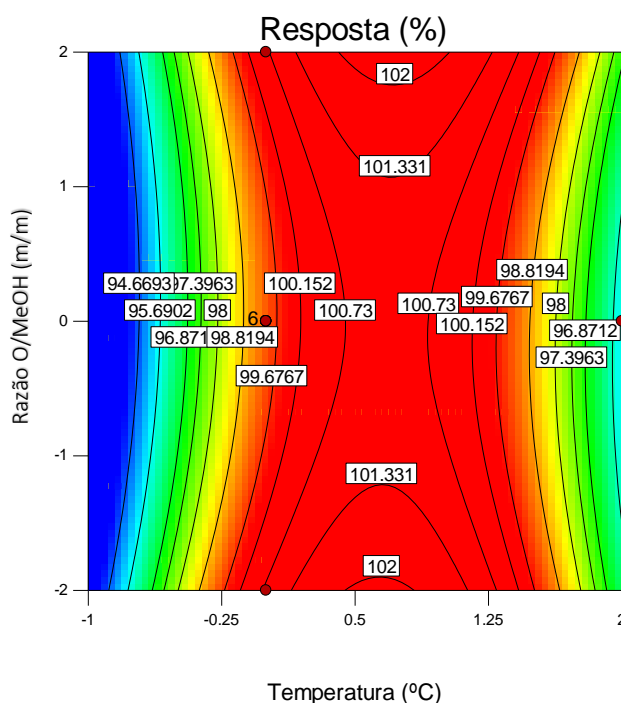


Figura 4. Gráfico de contorno da interação entre razão óleo/metanol e temperatura, com as variáveis tempo e percentagem de catalisador com valores fixos em

0 (valor codificado), e as respectivas respostas representadas em cada contorno do gráfico

A primeira ordem do efeito tempo ($p = < 0.01$) é muito significativa, porém a sua alteração pode provocar um efeito não muito significativo, por causa do valor de p de segunda ordem ($p = 0.35$) ser maior. O tempo é fundamental no processo para que se atinja um rendimento satisfatório, porém, em certo momento, o tempo reacional prolongado passa a ser um desgaste desnecessário de recurso, pois o ponto de equilíbrio da reação já foi atingido. Um tempo reacional ótimo é o menor tempo possível para que se atinja a resposta desejada. As interações cruzadas que X_4 participa, são todas significativas ($p = 0.01$), exceto com X_1 ($p = 0.91$). Um gráfico de contorno com a variável tempo é mostrado na Figura 5.

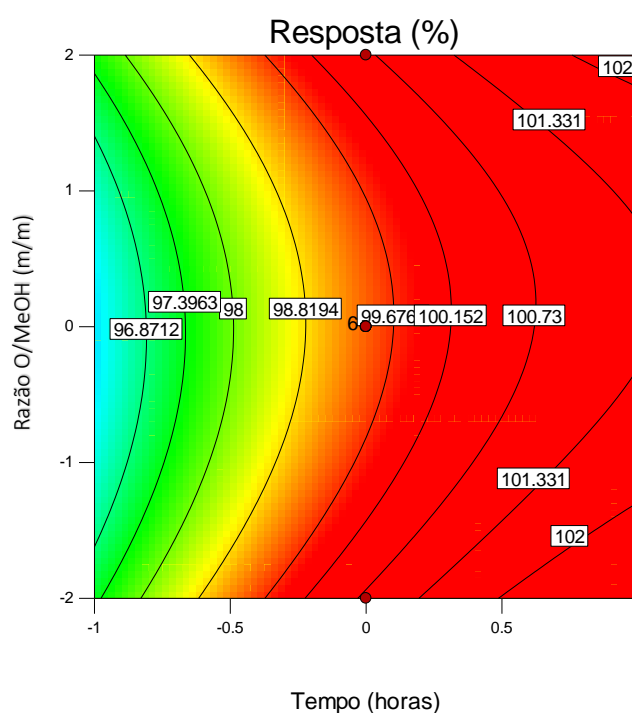


Figura 5. Gráfico de contorno da interação entre razão óleo/metanol e tempo, com as variáveis “temperatura” e “percentagem de catalisador” com valores fixos em 0 (valor codificado), e as respectivas respostas representadas em cada contorno do gráfico

A partir do modelo desenvolvido, diversas condições reacionais podem ser montadas com o seu uso, e assim prever suas respectivas respostas. Uma condição reacional que o modelo propõe é: razão óleo/metanol = 1:4,5; percentagem de

catalisador= 3,5%; temperatura = 38 °C; tempo reacional = 1,90 horas. Esta condição apresenta uma resposta empírica de 98,0%, e foi escolhida devido o emprego de baixa temperatura, tempo reacional pequeno e baixo consumo de metanol, simulando uma aplicação industrial que visa redução de custos de produção.

Na Figura 6 é mostrado esta condição reacional a partir do gráfico de contorno gerado. Após a parte experimental da validação do modelo, a resposta real obtida foi de $97,8 \pm 0,1\%$.

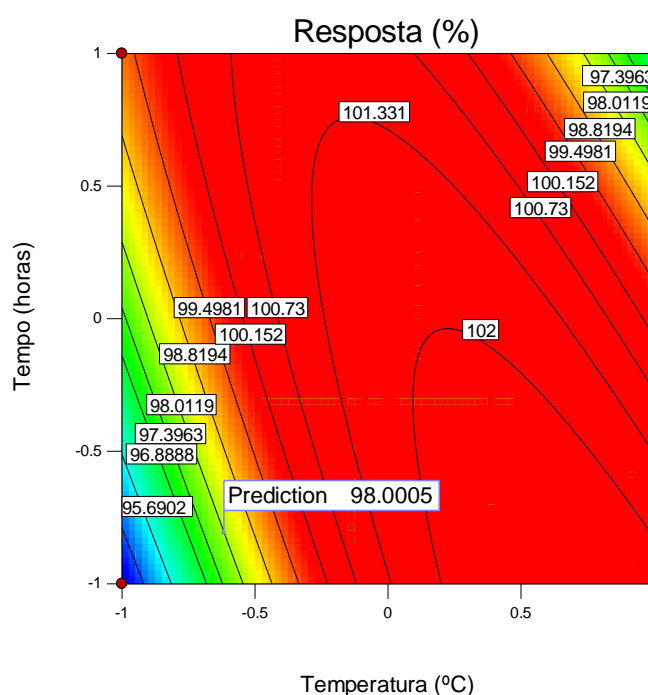


Figura 6. Gráfico de contorno da interação entre temperatura e tempo, com o valor da variável “razão óleo/metanol” fixo em 1 (valor codificado) e percentagem de catalisador com valor fixo em -1 (valor codificado). Em “prediction” encontra-se uma predição com resposta igual a 98,00%

3.4 CONCLUSÃO

O presente estudo determinou com sucesso diversas combinações ótimas do processo de transesterificação metílica via catálise alcalina do óleo de crambe. O tratamento do óleo bruto de crambe seguido de análises físico-químicas, demonstram a validade do óleo para o processo de produção de biodiesel. A composição dos ácidos graxos, determinada por cromatografia gasosa, comprovam a predominância do ácido erúxico com 54,5%.

A partir da MSR, seguido de otimização numérica com o *software Design Expert*, demonstrou-se inúmeras condições reacionais ótimas a serem empregadas em um processo de produção de biodiesel, como por exemplo: razão óleo/metanol = 1:4,5; percentagem de catalisador = 3,5%; temperatura = 38 °C e tempo reacional = 1,90 horas, com rendimento esperado de 98,0% e real de 97,8±0,1%.

A razão óleo/metanol é uma variável que não influencia significativamente na resposta. A temperatura, o tempo reacional e a percentagem de catalisador, demonstraram maiores significância no modelo proposto, de maneira isolada ou sinérgica, demonstrando uma maior necessidade de atenção durante um planejamento de produção. Dentre estas, a variável mais significativa para o modelo foi a temperatura, tanto individualmente quanto cumulativa.

3.5 MATERIAL SUPLEMENTAR

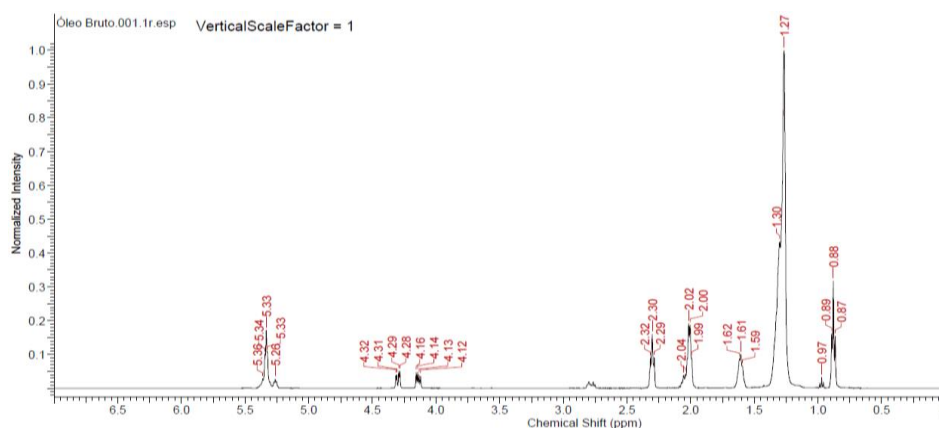


Figura 1S. Espectro de RMN de ^1H do óleo bruto de crambe (CDCl_3 , 500,13 MHz)

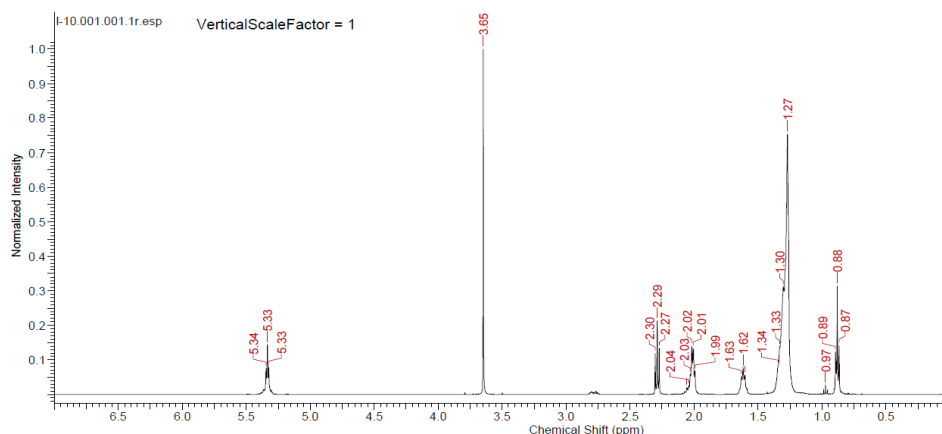


Figura 2S. Espectro de RMN de ^1H do produto da transesterificação da condição reacional 10, visível na Tabela 4 (CDCl_3 , 500,13 MHz)

3.6 AGRADECIMENTOS

Ao orientador do trabalho: Dr. Carlos Frederico de Souza Castro; aos professores colaboradores: Dr. Luciano Morais Lião e Dr. Francisco Fernandes Gambarra Neto; aos colegas de trabalho do Laboratório de Química Tecnológica do Instituto Federal Goiano – Câmpus Rio Verde; à Capes e ao CNPq pelo suporte financeiro.

3.7 REFERÊNCIAS

1. Morais, V. S.; Castro, E. V. R.; Carneiro, M. T. W. D.; Brandão, G. P.; Júnior, R. F.; Sena, D. R. *Quím. Nova* **2013**, *36*, 587.
2. Onorevoli, B.; Machado, M. E.; Dariva, C.; Franceschi, E.; Krause, L. C.; Jacques, R. A.; Camarão, E. B. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *52*, 8.
3. <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm>, acessada em Dezembro 2014.
4. Wazilewsky, W. T.; Bariccatti, R. A.; Martins, G. I.; Secco, D.; Souza, S. N. M.; Rosa, H. A.; Chaves, L. I. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *43*, 207.
5. <http://www.fundacaoms.org.br/>, acessada em Novembro 2014.
6. Cardoso, R. F.; Binotti, F. F. S.; Cardoso, E. D. *Pesqui. Agropecu. Trop.* **2012**, *42*, 272.
7. Mauad, M.; Garcia, R. A.; Vitorino, A. C. T.; Silva, R. M. M. F.; Garbiate, M. V.; Coelho, L. C. F. *Cienc. Rural* **2013**, *43*, 771.
8. Hoekman, S. K.; Broch, A.; Robbins, C.; Cenicerros, E.; Natarajan, M. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2012**, *16*, 143.
9. Andrade, D. F.; Mazzei, J. L.; Kaiser, C. R.; D'Avila, L. A. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2012**, *89*, 619.

10. Tariq, M.; Ali, S.; Ahmad, F.; Ahmad, M.; Zafar, M.; Khalid, N.; Khan, M. A. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 336.
11. Kirmizakis, P.; Tsamoutsoglou, C.; Kayan, B.; Kalderis, D. *J. Environ. Management* **2014**, *146*, 9.
12. Bas, D.; Boyaci, I. H. *J. Food Eng.* **2007**, *78*, 836.
13. Bezerra, M. A.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Villar, L. S.; Escaleira, L. A. *Talanta* **2008**, *76*, 965.
14. Goswami, D.; Basu, J. K.; De, S. *Chem. Eng. J.* **2012**, *181*, 542.
15. Instituto Adolfo Lutz. Métodos Físico-Químicos para análises de alimentos. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.
16. Dabdoub, M. J.; Bronzel, J. L.; Rampin, M. A. *Quím. Nova* **2009**, *32*, 776.
17. Correia, I. M. S.; Araújo, G. S.; Paulo, J. B. A.; Sousa, E. M. B. D. *Sci. Plena* **2014**, *10*.
18. No, D. S.; Zhao, T. T.; Kim, B. H.; Choi, H-D.; Kim, I-H. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2013**, *87*, 6.
19. Feroldi, M.; Cremones, P. A.; Feiden, A.; Rossi, E.; Nadaleti, W. C.; Antonelli, J. *Revista Brasileira de Energias Renováveis* **2012**, *2*, 11.
20. Alexandre, E. C. F.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto Federal Goiano – Câmpus Rio Verde, Brasil, 2013.
21. Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P. *Quím. Nova* **2011**, *34*, 477.
22. Tiwari, A. K.; Kumar, A.; Raheman, H. *Biomass & Bioenergy* **2007**, *31*, 569.

23. Patil, P. D.; Gude, V. G.; Mannarswamy, A.; Cooke, P.; Munson-Mcgee, S.; Nirmalakhandan, N.; Lammers, P.; Deng, S. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 1399.

24. Liao, C.; Chung, T. *Chem. Eng. Res. Des.* **2013**, *91*, 2457.

25. Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E. Em *Química Orgânica: Estrutura e Função*. 4th ed., Porto Alegre: Bookman, 2004.