



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**  
**Instituto de Química**  
Programa de Pós-Graduação em Química - Mestrado e Doutorado



**ESTUDO DO BIODIESEL A PARTIR DA MISTURA DE  
BIODIESEIS DE ÓLEOS DE MAMONA, *Ricinus communis L.*,  
SOJA, *Glycine max* e PINHÃO-MANSO, *Jatropha curcas L.***

**Sandra da Silva Marqueti**

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Domingues Nazário

Co-orientador: Prof. Dr. Adriano César de Moraes Baroni

Campo Grande - 2016

**Unidade XI - Instituto de Química - UFMS**

Cidade Universitária, s/n \* Caixa Postal 549 Fone/Fax 067xx3345-7009 Fone 067xx3345-7010  
79070-900 \* Campo Grande (MS)\*

<http://www.ufms.br> e-mail: [pgquimica.propp@ufms.br](mailto:pgquimica.propp@ufms.br)



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**  
**Instituto de Química**  
Programa de Pós-Graduação em Química - Mestrado e Doutorado



**ESTUDO DO BIODIESEL A PARTIR DA MISTURA DE  
BIODIESEIS DE ÓLEOS DE MAMONA, *Ricinus communis L.*,  
SOJA, *Glycine max* e PINHÃO-MANSO, *Jatropha curcas L.***

**Sandra da Silva Marqueti**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química - Nível de Mestrado - da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Domingues Nazário

Co-orientador: Prof. Dr. Adriano César de Moraes Baroni

Campo Grande - 2016

**Unidade XI - Instituto de Química - UFMS**

Cidade Universitária, s/n \* Caixa Postal 549 Fone/Fax 067xx3345-7009 Fone 067xx3345-7010  
79070-900 \* Campo Grande (MS)\*

<http://www.ufms.br> e-mail: [pgquimica.propp@ufms.br](mailto:pgquimica.propp@ufms.br)

*Dedico este trabalho a Deus por  
sua bondade e misericórdia!*

## AGRADECIMENTOS

- A Deus, por sua eterna benignidade;
- Aos meus pais José Paulo e Maria pela paciência nos momentos difíceis;
- À minha filha Gabriella por ser fonte de estímulo e alegria na minha vida;
- Ao meu namorado Jorge Ruy pela alegria de estar ao seu lado;
- Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Domingues Nazário pela orientação e paciência;
- Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Viana pela oportunidade;
- Ao Prof. Dr. David Alex Arancibia Suárez e Martinho Estevão Correa Neto pelo auxílio no tratamento dos dados;
- A técnica do laboratório de RMN, Edilene Delphino Rodrigues, pelos espectros de RMN;
- Aos professores participantes da banca examinadora que, gentilmente, aceitaram participar da avaliação deste trabalho;
- Aos amigos do LABCOM: Osmar, Bruno, Rafael, Leandro, Francisco, Amandha, Eduardo e Joyce Mara pelo incentivo e companheirismo nas pesquisas do laboratório;
- Aos professores, técnicos e funcionários do Instituto de Química/UFMS que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho e no alicerce da minha formação;
- A CAPES por alguns meses de bolsa concedida;
- Aos presidentes Luiz Inácio Lula da Silva e Dilma Vana Rousseff pelos programas sociais implementados que foram de suma importância para a minha formação.

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”. (Marthin Luther King)*

Marqueti, S. S.; Estudo do biodiesel a partir da mistura de biodieseis de óleos de mamona, *Ricinus communis L.*, soja, *Glycine max* e pinhão-manso, *Jatropha curcas L.*, Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - Campo Grande, 24 de Julho de 2016.

## RESUMO

Biodiesel é um composto de mono-álquil éster de ácidos carboxílicos de cadeia longa, derivado da transesterificação de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. O biodiesel mais produzido no Brasil é derivado do óleo de soja, porém a estrutura química do óleo de soja torna o seu biodiesel susceptível a oxidação e conseqüentemente perda de qualidade do produto. Já o biodiesel de óleo de mamona é resistente à oxidação, mas, devido a sua estrutura mostrou-se alta viscosidade cinemática. Por ser um dos maiores produtor de soja do mundo e conseqüentemente detentor dos meios de produção desta oleaginosa. A soja é a oleaginosa mais usada para a produção de biodiesel no Brasil, porém, a soja é milenarmente utilizada na indústria alimentícia, fato que poderá contribuir para o aumento do preço da commodity devido à concorrência que poderá ocorrer entre a indústria alimentícia e de combustíveis. Mas, o pinhão-manso é uma planta de fácil cultivo, não faz parte da matéria prima para a indústria de alimentos e pode ser inserida no programa de desenvolvimento rural e social, porém o pinhão-manso também possui baixa estabilidade oxidativa. Devido às características dessas oleaginosas, buscou-se neste trabalho realizar um biodiesel composto dos biodieseis dessas três oleaginosas com a premissa de compensar os defeitos dos biodieseis componentes utilizando para o estudo o método do planejamento experimental de misturas.

Palavras-chave: Biodiesel, planejamento de misturas, viscosidade cinemática, estabilidade oxidativa.

Marqueti, S.S.; Biodiesel study from biodiesels mixture of castor oil, *Ricinus communis* L., soybean, *Glycine max* and *Jatropha*, *Jatropha curcas* L .., Dissertation (Master in Chemistry) - Graduate Program in Chemistry, Federal University of Mato Grosso do Sul - Campo Grande, July 24, 2016.

### **ABSTRACT**

Biodiesel is a mixture of mono-alkyl ester derived from long chain carboxylic acids, obtained from transesterification of vegetable oils or animal fats that fits the specification contained in the Technical Regulations of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels - ANP. The major biodiesel produced in Brazil is derived from soybean oil, but the chemical structure of soybean oil become its biodiesel susceptible to oxidation and consequently loss of product quality. Since castor oil biodiesel is oxidation resistant, but due to its structure was high kinematic viscosity. As one of the world's largest soybean producer and therefore holder of the means of production of this oilseed. Soy is the crop most used for biodiesel production in Brazil, but soy is thousands of years used in the food industry, a fact that may contribute to the increase in commodity prices due to competition that may occur between the food industry and fuels . But *jatropha* is an easy to grow plant is not part of the raw material for the food industry and can be inserted in the rural and social development program, but *jatropha* also has low oxidative stability. Due to the characteristics of these oil, we carried out a study of biodiesel mixtures using these three oil with the premise compensate the defects of biodiesels components using to study the method of experimental design blends.

Keywords: Biodiesel, experimental design blends, kinematic viscosity, oxidative stability.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>ANP</b>	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<b>AOCS</b>	American Oil Chemestrys' Society
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>BM</b>	Biodiesel Metílico
<b>BMOS</b>	Biodiesel Metílico de Óleo de Soja
<b>BMOPM</b>	Biodiesel Metílico de Óleo de Pinhão-Manso
<b>BMOM</b>	Biodiesel Metílico de Óleo de Mamona
<b>CCD</b>	Cromatografia em Camada Delgada
<b>CG</b>	Cromatografia Gasosa
<b>CLAE</b>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
<b>CNPE</b>	Conselho Nacional de Política Energética
<b>DOU</b>	Diário Oficial da União
<b>EN</b>	European Normalization
<b>ISO</b>	International Organization for Standardization
<b>OM</b>	Óleo de Mamona
<b>OPM</b>	Óleo de Pinhão-Manso
<b>OS</b>	Óleo de Soja
<b>PEFF</b>	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio
<b>PNPB</b>	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
<b>RMN<sup>1</sup>H</b>	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
<b>UFMS</b>	Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

## SUMÁRIO

RESUMO .....	6
ABSTRACT .....	7
1. INTRODUÇÃO .....	17
1.2. Objetivos .....	19
1.2.1. Objetivo geral .....	19
1.2.2. Objetivos específicos .....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	22
2.1. Biodiesel .....	22
2.2.1. Óleo de Mamona .....	23
2.2.2. Óleo de Pinhão-Manso.....	24
2.3. Produção de biodiesel.....	26
2.3.1. Processo de preparação do óleo para a produção de Biodiesel .....	26
2.3.2. Transesterificação .....	28
2.4. Misturas de Biodieseis.....	31
2.5. Viscosidade Cinemática .....	33
2.6. Estabilidade Oxidativa.....	36
2.7. Especificação do Biodiesel .....	38
2.7.1. Aspecto .....	39
2.7.2. Massa específica a 20 °C .....	39
2.7.3. Viscosidade cinemática a 40°C .....	39
2.7.4. Teor de água, máx. ....	40
2.7.5. Contaminação Total, máx. ....	40
2.7.6. Ponto de fulgor, mín. ....	40
2.7.7. Teor de éster, mín. ....	40
2.7.8. Resíduo de carbono, máx. ....	41
2.7.9. Cinzas sulfatadas, máx.....	41
2.7.10. Enxofre total, máx. ....	41
2.7.11. Sódio + Potássio, máx.....	42
2.7.12. Cálcio + Magnésio, máx. ....	42
2.7.13. Fósforo, máx.....	42

2.7.14. Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.....	42
2.7.15. Número Cetano.....	43
2.7.16. Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. ....	43
2.7.17. Índice de acidez, máx.....	44
2.7.18. Glicerol livre e total, máx; Mono, Di e Triacilglicerol, máx. ....	44
2.7.19. Metanol e/ou Etanol, máx. ....	44
2.7.20. Índice de Iodo.....	44
2.7.21. Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.....	45
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>47</b>
3.1. Processo de produção dos Biodieseis.....	47
3.1.2. Caracterização físico-química dos Óleos de Mamona, Pinhão manso e Soja. .....	47
3.1.1. Processo de produção do Biodiesel Metílico de Óleo de Mamona (BMOM) .....	48
3.1.2. Processo de produção do biodiesel metílico de óleo de pinhão-manso (BMOPM).....	50
3.1.3. Processo de produção do biodiesel metílico de óleo de soja (BMOS).....	53
3.2. Verificação da síntese de biodieseis.....	54
3.2.1. Cromatografia em Camada Delgada (CCD).....	55
3.2.2. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio RMN de <sup>1</sup> H.....	55
3.3. Caracterização físico-química dos biodieseis puros, suas misturas binárias e misturas ternárias. ....	55
3.3.1. Índice de acidez.....	57
3.3.2. Massa específica a 20 °C.....	57
3.3.3. Teor de água.....	57
3.3.4. Estabilidade à oxidação a 110°C.....	57
3.3.5. Viscosidade cinemática a 40°C.....	57
3.3.6. Ponto de fulgor.....	58
3.3.7. Ponto de entupimento de filtro a frio.....	58
3.3.8. Composição Química dos Ácidos Graxos, Teor de éster, Metanol, Glicerol livre e total, mono, di e triacilgliceróis.....	59
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>61</b>
4.1 Caracterizações das Matérias Primas.....	61

4.1.1 Propriedades Físico-Químicas das Matérias Primas .....	61
4.1.2 Perfil dos Ácidos Graxos das Matérias Primas .....	61
4.2 Caracterizações dos Biodieseis Metílicos (BM) .....	62
4.2.1 Cromatografia em Camada Delgada - CCD .....	62
4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio - RMN <sup>1</sup> H .....	63
4.2.3 Parâmetros Físico-Químicos dos Biodieseis puros e de suas misturas binárias e ternárias.....	65
4.3.3 Parâmetros do Planejamento Experimental .....	65
5. CONCLUSÕES .....	72
6. BIBLIOGRAFIA .....	74
7. ANEXOS.....	78

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura geral de um éster de ácido carboxílico.....	22
Figura 2: Estrutura das principais moléculas que compõe os BMOM, BMOPM e BMOS. ....	22
Figura 3: Estrutura Molecular dos componentes de um glicerídeo. ....	23
Figura 4: Triglicerídeo derivado de ácido ricinoleico.....	24
Figura 5: Triglicerídeo derivado de ácido oleico.....	25
Figura 6: Triglicerídeo derivado de ácido linoleico.....	26
Figura 7: Fluxograma do processo de preparação do óleo para a produção de Biodiesel. ....	28
Figura 8: Esquema de reação de transesterificação. ....	29
Figura 9: Fluxograma da produção, purificação, estocagem e caracterização dos B100. ....	30
Figura 10: Exemplo de gráfico de Contorno de Misturas. ....	33
Figura 11: (a) Representação de um fluido em repouso; (b) Representação de um fluido sob tensão de cisalhamento. ....	35
Figura 12: estrutura molecular do ácido ricinolêico, maior componente do óleo de rícino. ....	36
Figura 13: Esquema de oxidação do biodiesel derivado do ácido oleico. ....	38
Figura 14: Fluxograma dos parâmetros de qualidade a serem analisados no Biodiesel. ....	39
Figura 15: Neutralização do óleo de mamona. (a) óleo de mamona em descanso no meio básico; (b) separação da fase neutralizada e da fase do glicerol e (c) procedimento de lavagem da fase neutralizada. ....	49
Figura 16: Transesterificação do óleo de Mamona: (a) reação do OM com o alcoóxido; (b) separação do biodiesel do glicerol; (c) BMOM puro. ....	50
Figura 17: processo de neutralização do OPM. ....	51
Figura 18: procedimento de transesterificação do OPM. ....	53
Figura 19: Procedimento de transesterificação do OS. ....	54
Figura 20: Misturas de Biodieseis. ....	56
Figura 21: Placas da CCD para os BM. (a) BMOM, (b) BMOPM e (c) BMOS.....	63
Figura 22: Hidrogênios nas moléculas do triacilglicerídeo e do éster metílico. ....	63
Figura 23: RMN <sup>1</sup> H - OS e BMOS. ....	64
Figura 24: RMN <sup>1</sup> H - OPM e BMOPM. ....	64

Figura 25: RMN <sup>1</sup> H - OM e BMOM.....	64
Figura 26: Curva do efeito dos componentes sobre a Estabilidade Oxidativa do Biodiesel.....	67
Figura 27: Superfície de Resposta para análise da estabilidade oxidativa de biodieseis composto pela mistura de várias proporções dos BMOS, BMOPM e BMOM. ....	68
Figura 28: Curva do efeito dos componentes sobre a Viscosidade Cinemática do Biodiesel.....	69
Figura 29: Superfície de Resposta para análise da viscosidade cinemática de Biodieseis composto pela mistura de várias proporções dos BMOS, BMOPM e BMOM. ....	70
Figura 30: Curva do efeito dos componentes sobre a Estabilidade Oxidativa do Biodiesel.....	91
Figura 31: Superfície de Resposta para análise da massa específica de Biodieseis composto pela mistura de várias proporções dos BMOS, BMOPM e BMOM. ....	92
Figura 32: Curva do efeito dos componentes sobre o teor de água do Biodiesel.....	93
Figura 33: Superfície de Resposta para análise do teor de água de biodieseis composto pela mistura de várias proporções dos BMOS, BMOPM e BMOM. ....	93
Figura 34: Curva do efeito dos componentes sobre o índice de acidez do Biodiesel....	94
Figura 35: Superfície de Resposta para análise do índice de acidez de biodieseis composto pela mistura de várias proporções dos BMOS, BMOPM e BMOM. ....	94
Figura 36: Curva do efeito dos componentes sobre o Ponto de Entupimento do Filtro a Frio do Biodiesel.....	95
Figura 37: Superfície de Resposta para análise do Pnto de Entupimento de Filtro a Frio de biodieseis composto pela mistura de várias proporções dos BMOS, BMOPM e BMOM. ....	96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição média dos ácidos graxos do óleo de Mamona. ....	24
Tabela 2: Composição média dos ácidos graxos do óleo de Pinhão-Manso.....	25
Tabela 3: Composição média dos ácidos graxos do óleo de soja. ....	26
Tabela 4: Características dos Biodieseis puros.....	33
Tabela 5: Reagentes utilizados na produção do BMOM. ....	49
Tabela 6: Reagentes utilizados na produção do BMOPM. ....	52
Tabela 7: Reagentes utilizados na produção do BMOS.....	53
Tabela 8: Composição proporcional das misturas. ....	56
Tabela 9: Parâmetros para a CG-MS. ....	59
Tabela 10: Propriedades Físico-Químicas das Matérias Primas. ....	61
Tabela 11: Perfil dos Ácidos Graxos das Matérias Primas. ....	61
Tabela 12: Parâmetros Físico-Químicos dos Biodieseis puros e de suas misturas binárias e ternárias (anexo I). ....	65
Tabela 13: Proporções de todos os BM nas misturas. ....	65
Tabela 14: Resultados das estabilidades oxidativas das várias proporções dos Biodieseis. ....	66
Tabela 15: Resultados das viscosidades cinemáticas das várias proporções dos Biodieseis. ....	68
Tabela 16: Resultados das massas específicas das várias proporções dos Biodieseis. ....	91
Tabela 17: Resultados dos Teores de Água das várias proporções dos Biodieseis. ....	92
Tabela 18: Resultados dos Índices de Acidez das várias proporções dos Biodieseis. ....	93
Tabela 18: Resultados dos PEFf das várias proporções dos Biodieseis.....	95

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Soma das proporções dos componentes da mistura.....	32
Equação 2: $\tau$ é tensão de cisalhamento que é diretamente proporcional a força tangencial que age sobre o fluido F e inversamente proporcional a superfície do fluido A. ....	33
Equação 3: $\gamma$ é taxa de cisalhamento que é diretamente proporcional a deformação do fluido $\partial l$ e inversamente proporcional a espessura do fluido $\partial h$ . ....	34
Equação 4: a tensão de cisalhamento $\tau$ é diretamente proporcional a taxa de cisalhamento $\gamma$ e a viscosidade dinâmica $\mu$ . ....	34
Equação 5: a viscosidade dinâmica $\mu$ é diretamente proporcional a tensão de cisalhamento e inversamente proporcional a taxa de cisalhamento $\gamma$ . ....	34
Equação 6: a viscosidade cinemática $\nu$ é diretamente proporcional a viscosidade dinâmica $\mu$ e inversamente proporcional a massa específica $\rho$ . ....	34
Equação 7: Cálculo do índice de acidez. ....	47
Equação 10: onde $\hat{y}$ representa resposta dos dados experimentais; $x_1$ , $x_2$ e $x_3$ correspondem as proporções de BMOS, BMOPM e BMOM na mistura, respectivamente, e $b^*$ as variáveis estudadas. ....	55
Equação 11: Teor de éster. ....	59
Equação 12: Modelo de regressão da estabilidade oxidativa. ....	66
Equação 13: Modelo de regressão da viscosidade cinemática. ....	69
Equação 14: Modelo de regressão da massa específica. ....	91
Equação 15: Modelo de regressão do teor de água. ....	92
Equação 16: Modelo de regressão para o índice de acidez. ....	94
Equação 16: Modelo de regressão para o PEFF. ....	95

# INTRODUÇÃO

## 1. INTRODUÇÃO

O motor a diesel é um dispositivo que converte energia química em energia mecânica, impelindo veículos. A base do motor a diesel é a ignição por compressão. O motor a diesel foi inventado pelo engenheiro mecânico Rudolf Christian Karl Diesel. Diesel criou o motor de ignição por compressão para que funcionasse com o óleo de petróleo - por isto o óleo de petróleo é chamado de óleo diesel. Contudo, a primeira demonstração do funcionamento do motor a diesel, na Exposição de Paris em 1900, foi realizada com óleo de amendoim sem qualquer modificação no motor. Mesmo com a demonstração do uso de óleo vegetais para o funcionamento do motor a diesel, a oferta e o baixo custo do óleo mineral foram norteadores para a escolha deste óleo como combustível dos motores diesel. Entretanto, o óleo de origem fóssil é uma fonte não renovável e altamente poluente da atmosfera, fato que contribui para o efeito estufa. (KNOTHE, *et al.*, 2005)

O desenvolvimento da sociedade trouxe consigo a necessidade de segurança energética e proteção ambiental e conseqüentemente à ideia da inclusão de biocombustíveis na matriz energética não só do Brasil como do mundo. Biocombustíveis são combustíveis derivados da biomassa sintetizados para a substituição total ou parcial de combustíveis de origem fóssil. O Brasil é o país pioneiro no uso de biocombustíveis com destaque ao etanol, biocombustível produzido da cana de açúcar, e biodiesel, biocombustível oriundo de óleos vegetais ou gordura animal. (KNOTHE, *et al.*, 2005)

A busca por biocombustíveis no Brasil teve seu início em 1974 com o programa Proálcool. A princípio o etanol foi inserido na gasolina em proporções gradativas até que em 1979 foi permitido o uso de etanol puro e em 2003 a fabricação dos primeiros carros com tecnologia flex para etanol ou gasolina. Em janeiro de 2005 foi publicada no DOU a Lei 11.097 que introduz o biodiesel na matriz energética do Brasil. A Lei 11.097, no seu 4º artigo XXV, define biodiesel como “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”. (KNOTHE, *et al.*, 2005)

Esta mesma lei também estendeu as atribuições da Agência Nacional do Petróleo (ANP) que é o órgão regulador das atividades inerentes ao petróleo, ficando a partir

desta data, como Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, mas mantendo a sigla ANP. Sendo assim, quem estabelece normas regulatórias, autorizações e fiscalização das atividades relacionadas à produção, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, importação, exportação, distribuição, revenda e comercialização e avaliação de conformidade e certificação de biocombustíveis é a ANP. (PLANALTO, 1997)

Em relação ao óleo diesel, o biodiesel apresenta vantagens de eficiência funcional e ambiental. Em relação, às vantagens funcionais o biodiesel possui maior ponto de fulgor, índice de cetano e lubricidade. Nas vantagens ambientais destacamos a ausência de enxofre e compostos aromáticos em sua composição, destacando que a ausência de enxofre no diesel faz com que o combustível perca a lubricidade; além de contribuir para a taxa de emissão e absorção de carbono, já que o gás carbônico emitido pelo motor é absorvido pela biomassa na fotossíntese. (KNOTHE, *et al.*, 2005)

Os óleos vegetais, usados para a produção de biodiesel, são extraídos de diferentes espécies oleaginosas, sendo que o Brasil é um país detentor de uma vasta diversidade de oleaginosas, dentre as quais citamos: mamona, soja, pinhão-manso, nabo forrageiro, diversas palmáceas, etc. Porém, no Brasil, a soja é a oleaginosa mais usada para a produção do biodiesel, devido ao fato que essa cultura é muito antiga na produção brasileira e seus produtores já detêm os meios tecnológicos de produção, entretanto, o desenvolvimento regional e a inclusão social também poderão ser beneficiados com a produção de biodiesel, sendo possível pelo fato de muitas oleaginosas serem de fácil adaptação a climas áridos e independentes de muitos cuidados; podendo assim ser cultivadas por famílias de baixa renda, como o pinhão-manso e a mamona. (CASTANHEIRA, *et al.*, 2014).

No entanto, o biodiesel derivado do óleo da mamona não atende as características de qualidade especificadas pelo regulamento técnico da ANP, devido sua alta viscosidade, o que pode acarretar danos ao funcionamento dos motores, porém o biodiesel de óleo de mamona possui alta lubricidade e estabilidade oxidativa. Esta última característica é baixa nos biodieseis dos óleos de soja e pinhão-manso, que por sua vez possuem um valor de viscosidade cinemática dentro do intervalo de valores permitidos pelo órgão regulador.

No tocante, um grupo de pesquisadores do departamento de Engenharia Química e Engenharia Física, UEX, Espanha têm estudado a produção de Biodiesel a partir da mistura entre óleos brutos de diferentes oleaginosas e tem concluído que a qualidade do Biodiesel está atrelada a estrutura química dos ácidos graxos presentes no óleo utilizado como matéria-prima e que biodieseis produzidos a partir da mistura de óleos pode apresentar qualidades superiores ao biodiesel produzido por óleos puros, pelo fato de que a mistura dos óleos favorece a manipulação de propriedades como: viscosidade cinemática, estabilidade oxidativa, teor de éster, etc. (MARTINEZ, *et al.*, 2014).

Quanto à relação da influência de propriedades de componentes sobre a mistura, pesquisadores brasileiros têm estudado o uso de ferramentas estatísticas, planejamento experimental de misturas, o qual orienta a seleção de amostras cujas propriedades são monitoradas por gráficos de efeito de componentes e superfície de respostas apresentando regiões que representam composições adequadas para atender as especificações sem a necessidade de muitos experimentos. (FAXINA, *et al.*, 2008)

Sendo assim, propomos neste trabalho um estudo do comportamento das propriedades físico-químicas de um biodiesel composto por diversas proporções de biodieseis de óleos de soja, pinhão-manso e mamona por meio do planejamento experimental de misturas. Selecionando assim, as melhores proporções que atendam as especificações da ANP.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo geral**

Estudar a proporção de mistura de biodieseis de óleo de mamona, soja e pinhão-manso que atenda as especificações de viscosidade cinemática e estabilidade oxidativa por meio do planejamento de misturas.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

- Obter o biodiesel de soja por transesterificação alcalina;
- Obter o biodiesel de pinhão-manso por transesterificação alcalina;
- Obter o biodiesel de mamona por transesterificação alcalina;
- Efetuar o planejamento experimental das misturas;

- Avaliar a influência das proporções dos biodiesel nos parâmetros físico-químicos estabelecidos pela ANP, principalmente a viscosidade cinemática e estabilidade oxidativa.

# **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Biodiesel

De acordo com a ANP, biodiesel é um combustível composto de ésteres alquílicos 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 da ANP nº 4/2012. (ANP, 2014).

Os ácidos carboxílicos de cadeia longa, cadeias carbônica de 12 a 24 carbonos, são denominados ácidos graxos por serem constituintes de óleos e gorduras. Sendo assim, a estrutura geral de um biodiesel pode ser representada pela estrutura na Figura 1: (SOLOMONS, et al., 2002).

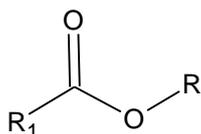


Figura 1: Estrutura geral de um éster de ácido carboxílico.

Na Figura 2 são elencados, respectivamente, exemplos de moléculas de biodiesel derivadas do ácido ricinoleico, principal ácido graxo do óleo da mamona; oleico, principal ácido graxo do óleo do pinhão-manso e linoleico, principal ácido graxo do óleo da soja.

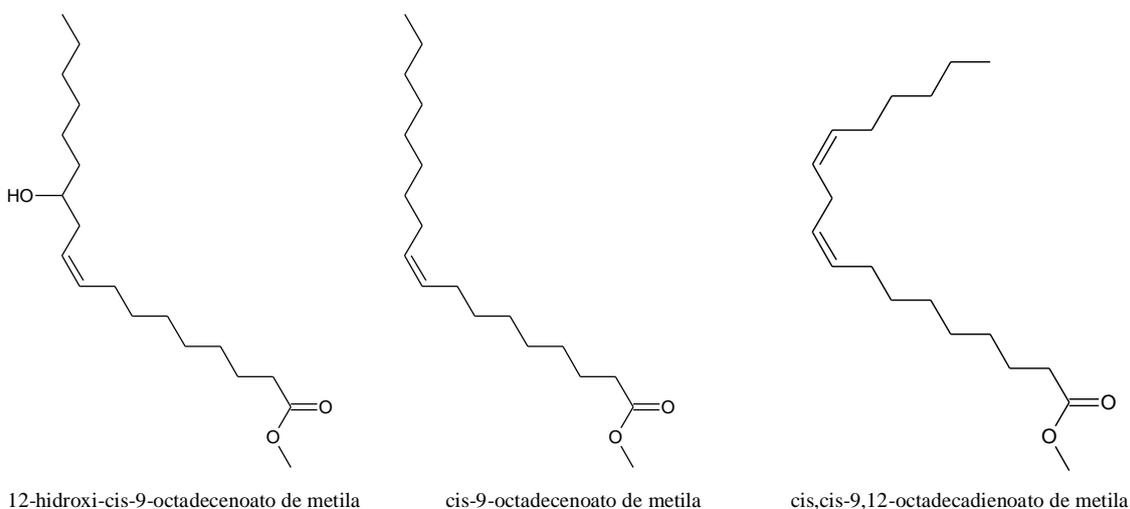


Figura 2: Estrutura das principais moléculas que compõe os BMOM, BMOPM e BMOS.

Em 23 de dezembro de 2003, o governo brasileiro lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Este programa visa incentivar e organizar a cadeia produtiva, industrial e comercial do biodiesel no Brasil, através de incentivos fiscais e facilidades de financiamentos, estruturando a base tecnológica e regulando o segmento. (PNPB, 2004).

## 2.2. Matéria prima para a produção de biodiesel

A matéria-prima usada na produção dos Biodieseis são as matérias graxas: óleos e gorduras de origem animal e ou vegetal. Os óleos e as gorduras de origem animal e vegetal fazem parte do grupo dos glicerídeos, também denominados monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos, que são ésteres derivados do glicerol e de ácidos graxos Figura 3. (ANP, 2014; DORSA, 2004; MORETTO, *et al.*, 1986)

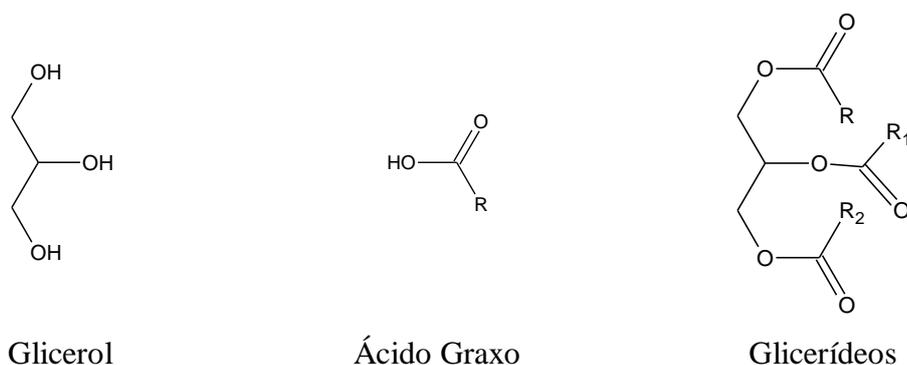
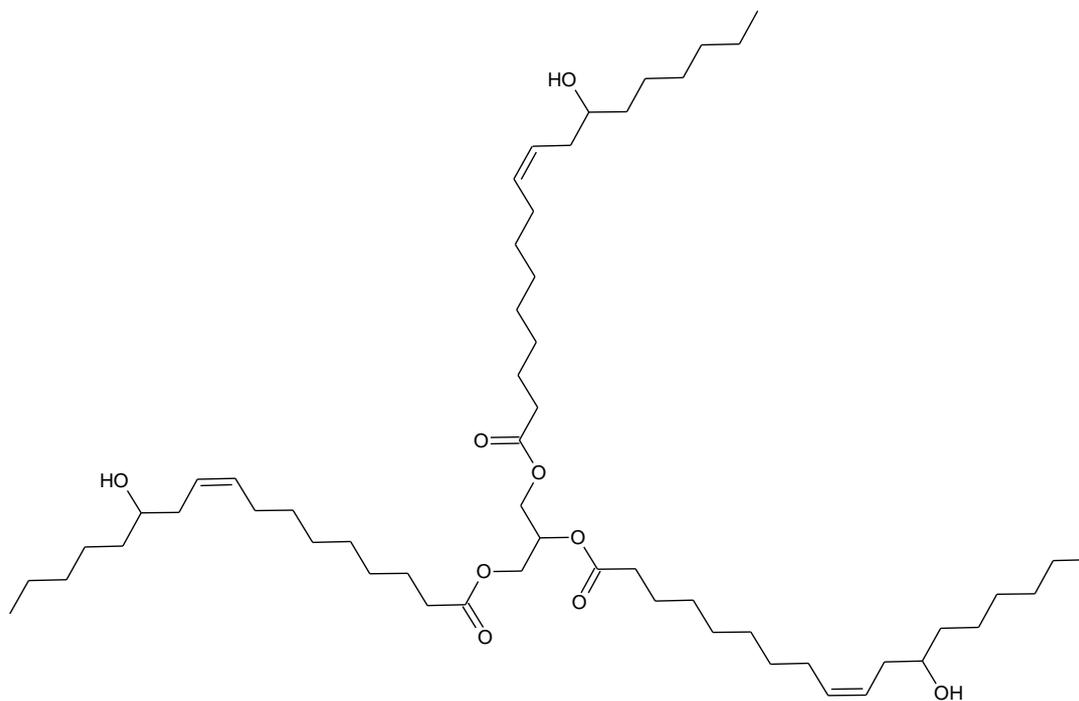


Figura 3: Estrutura Molecular dos componentes de um glicerídeo.

### 2.2.1. Óleo de Mamona

O óleo de mamona, também conhecido como óleo de rícino, é a matéria graxa extraída das sementes da planta *Ricinus communis*, mamoeira. A semente da mamoeira contém aproximadamente de 40 a 50% do óleo. O óleo contém de 85 a 95% dos glicerídeos derivados de ácido ricinoleico. O ácido ricinoleico é um monoácido carboxílico com 18 carbonos, uma insaturação no carbono 9 a partir do carbono da carboxila e uma hidroxila no carbono 12, figura 4 e tabela 1. A presença da hidroxila no carbono 12 do ácido ricinoleico caracteriza o seu óleo como um óleo altamente viscoso. E, por conseguinte o biodiesel do óleo de mamona se caracteriza por apresentar alta viscosidade. (MUTLU, *et al.*, 2010; SALIMON, *et al.*, 2010; DORSA, 2004).



triricinoleato de glicerila

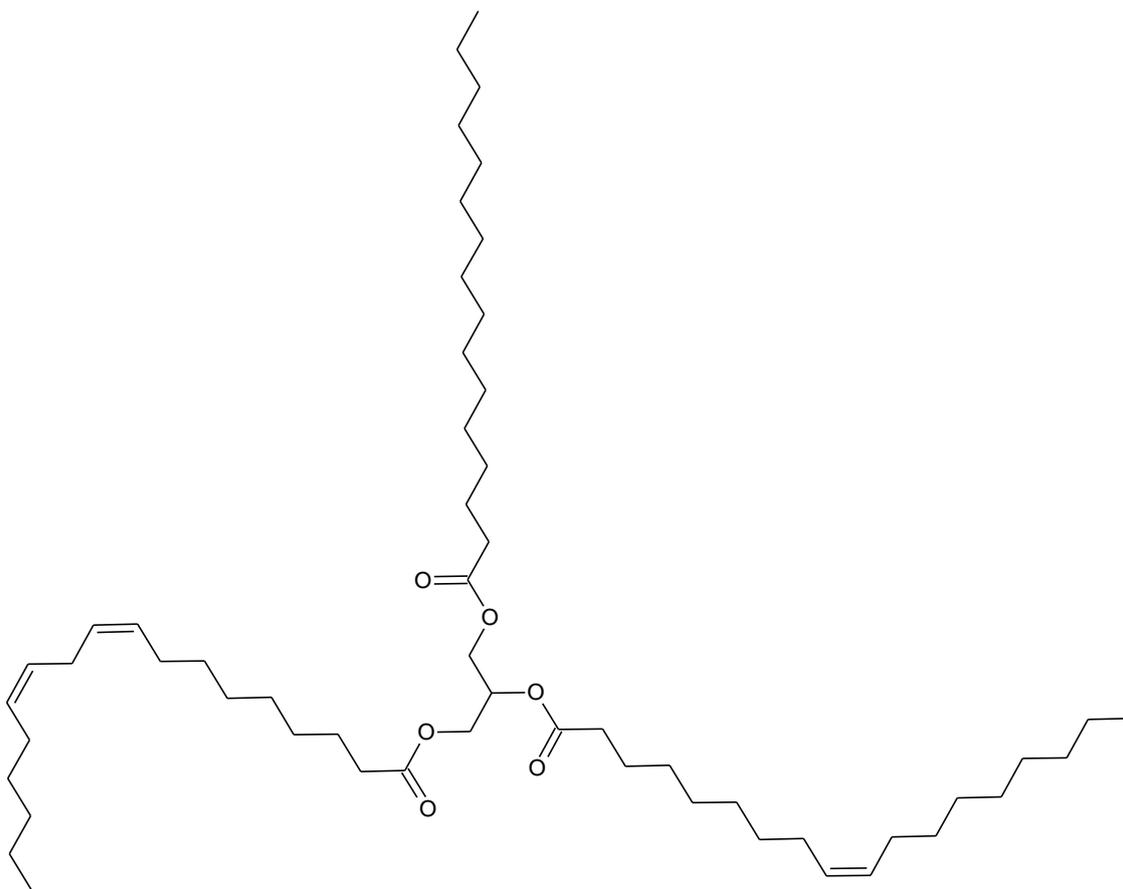
Figura 4: Triglicerídeo derivado de ácido ricinoleico.

**Tabela 1: Composição média dos ácidos graxos do óleo de Mamona.**

Composição média dos ácidos graxos do óleo de Mamona	
Ácido Graxo	Percentual
Ácido ricinoleico	85 a 95%
Ácido oleico	6 a 2%
Ácido linoleico	5 a 1%
Ácido linolênico	1 a 0,5%
Ácido esteárico	1 a 0,5%
Ácido palmítico	1 a 0,5%
Ácido dihidroxiesteárico	0,5 a 0,3%
Outros	0,5 a 0,2%

### 2.2.2. Óleo de Pinhão-Manso

O óleo de pinhão-manso é a matéria graxa extraída das sementes da planta *Jatropha curcas*, purgueira. A semente da purgueira contém aproximadamente de 34% do óleo. O óleo contém em média 90% dos triacilglicerídeos derivados de ácido oleico com 42%, ácido linoleico com 35% e ácido palmítico com 13%, figura 5 e tabela 2. O ácido oleico é um monoácido carboxílico com 18 carbonos, uma insaturação no carbono 9 a partir do carbono da carboxila. (ANDREU, 2010).



1-palmitato, 2-oleato, 3-linoleato de glicerila.

**Figura 5:** Triglicerídeo derivado de ácido oleico.

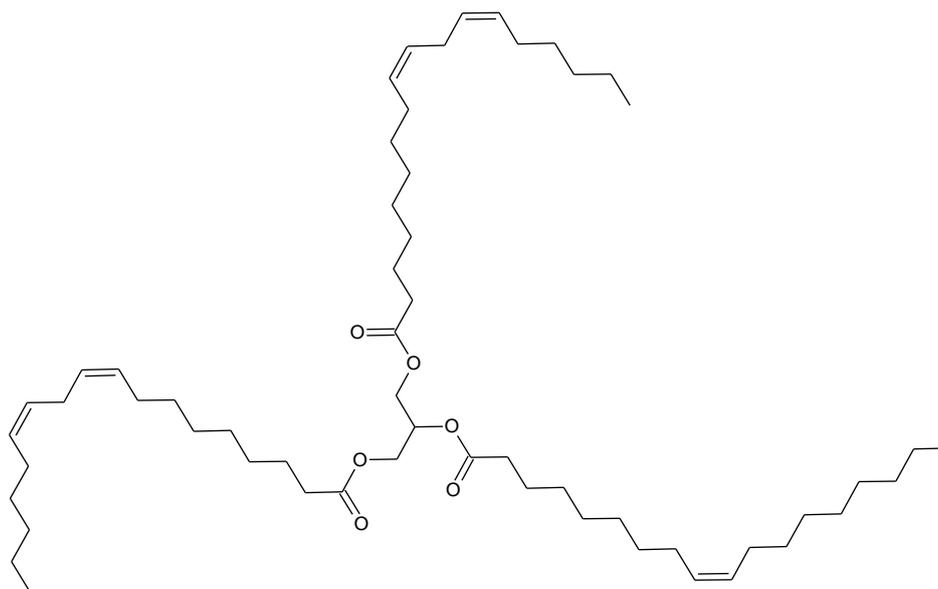
**Tabela 2:** Composição média dos ácidos graxos do óleo de Pinhão-Manso.

Composição média dos ácidos graxos do óleo de Pinhão-Manso	
Ácido Graxo	Percentual
Ácido oleico	34 a 45%
Ácido linoleico	29 a 44%
Ácido palmítico	14 a 16%
Ácido esteárico	3,7 a 9,8%
Ácido palmitoleico	0 a 1%

### 2.2.3. Óleo de Soja

O óleo de Soja é a matéria graxa extraída das sementes da planta *Glycine max*, feijão-soja. A semente do feijão-soja contém aproximadamente de 20% do óleo. O óleo contém em média 86% de ácidos graxos insaturados, dos quais, 54% de ácido linoleico. Estudos mostram que do total de ácidos graxos presentes nos genótipos de soja, o palmítico pode variar em média de 8 – 17%; o esteárico de 3– 30%; o oléico de 25 – 60%; o linoléico de 25 – 60%; e o linolênico de 2 –15%. Essa variabilidade na

composição dos ácidos graxos pode ser atribuída à genética da planta e às condições ambientais do local de cultivo da soja. O ácido linoleico é um monoácido carboxílico com 18 carbonos, com insaturações no carbono 9 e 12 a partir do carbono da carboxila, figura 6 e tabela 4. A poliinsaturação caracteriza o seu óleo como um óleo com propenso à oxidação. E, por conseguinte o biodiesel do óleo de soja com elevada concentração de ácido graxo linoleico possui baixa estabilidade à oxidação. (FREITAS, 2015) e (DORSA, 2004).



1,3-linoleato, 2-oleato de glicerila.

**Figura 6: Triglicerídeo derivado de ácido linoleico.**

**Tabela 3: Composição média dos ácidos graxos do óleo de soja.**

Composição média dos ácidos graxos do óleo de soja	
Ácido Graxo	Percentual
Ácido linoleico	25 a 60%
Ácido oleico	25 a 60%
Ácido esteárico	3 a 30%
Ácido palmítico	8 a 17%
Ácido linolênico	2 a 15%

## 2.3. Produção de biodiesel

### 2.3.1. Processo de preparação do óleo para a produção de Biodiesel

#### 2.3.1.1. Composição química de ácidos graxos do óleo

A composição química do óleo, ou seja, o perfil de ácidos graxos presentes é talvez a principal característica para prospecção da qualidade final do Biodiesel. Um exemplo é o Biodiesel de sebo bovino, rico em ácidos graxos saturados, que apresenta

elevado Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF), características atribuídas à presença dos componentes saturados em grande quantidade.

As técnicas mais comuns para determinação da composição são a Cromatografia a Gás (CG) e a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Para essa análise por CG, os triacilgliceróis são convertidos em ésteres metílicos e analisados. A identificação é feita com base no tempo de retenção por comparação com padrões cromatográficos. (MARTÍNEZ, et al., 2014) e (FREITAS, 2015).

#### 2.3.1.2. Degomagem do óleo

O óleo vegetal é um material formado por triglicerídeos. No entanto, em sua estrutura pode ocorrer à presença de fosfatídios que são estruturas semelhantes ao triglicerídeo, porém, um dos ácidos graxos é substituído por um éster de ácido fosfórico. A remoção dos fosfatídios no óleo é importante devido a sua ação emulsificante, podendo reter moléculas de água no óleo. O método utilizado para a remoção dos fosfatídios é a degomagem no qual é um processo de hidratação de fosfatídios, insolubilizando-os no óleo e os removendo por centrifugação. (DORSA, 2004).

As gomas são removidas basicamente por dois motivos, o primeiro é que elas consomem o catalisador da reação e segundo porque as especificações geralmente limitam os teores de fósforo no Biodiesel, como é o caso da legislação brasileira na qual o limite máximo permitido é 10 mg/Kg. (DORSA, 2004).

#### 2.3.1.3. Índice de Acidez do óleo

Para produzir Biodiesel por Transesterificação Alcalina a AOCS (American Oil Chemists Society) recomenda um óleo com índice de acidez máxima de 1mg KOH/g. (AOCS, 2003).

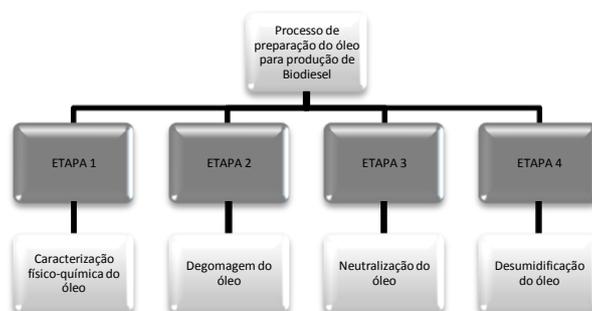
#### 2.3.1.4. Teor de Água do óleo

Tanto o óleo, quanto o álcool devem possuir teores mínimos de água, até no máximo 0,3%. A presença dela favorece a reação de saponificação, formação de sabões, comprometendo o rendimento. A água presente pode ainda hidrolisar os ésteres formados em ácido graxo livre.

#### 2.3.1.5. Massa Específica a 20°C do óleo

A Massa Específica é uma propriedade física que juntamente com outras propriedades pode caracterizar óleos para produção de Biodiesel. Ela está intrinsecamente relacionada à composição química.

A Figura 7 apresenta um fluxograma com um resumo das etapas de preparação do óleo para a produção de Biodiesel.



**Figura 7: Fluxograma do processo de preparação do óleo para a produção de Biodiesel.**

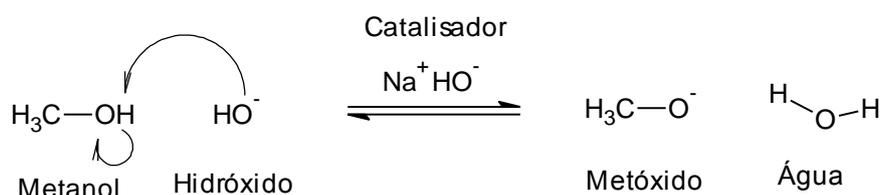
### 2.3.2. Transesterificação

A transesterificação é uma reação química, na qual uma molécula de éster reage com uma molécula de um álcool se transformando em outro éster e outro álcool. A transesterificação é uma reação catalisada e dependendo da qualidade do catalisador utilizado ela poderá ser classificada como transesterificação alcalina, quando o catalisador for uma base, ou ácida, quando o catalisador for um ácido. (KNOTHE, et al., 2005)

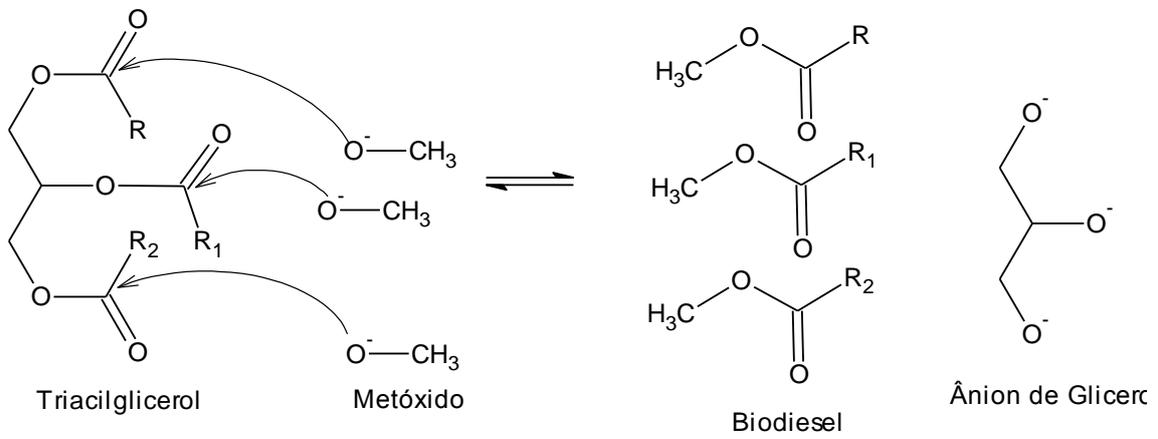
A transesterificação alcalina é o meio mais comum na indústria para a obtenção do Biodiesel, por ser mais rápida em relação à ácida. Neste caso, os ésteres de partida são triacilgliceróis, constituintes de óleos e gorduras o álcool, no geral, o metanol, etanol ou propanol, e para a catálise alcalina os hidróxidos de Sódio ou Potássio. (KNOTHE, et al., 2005)

O esquema de reação para a produção do Biodiesel por transesterificação alcalina metílica é demonstrado na Figura 8: (ANDREU, 2010)

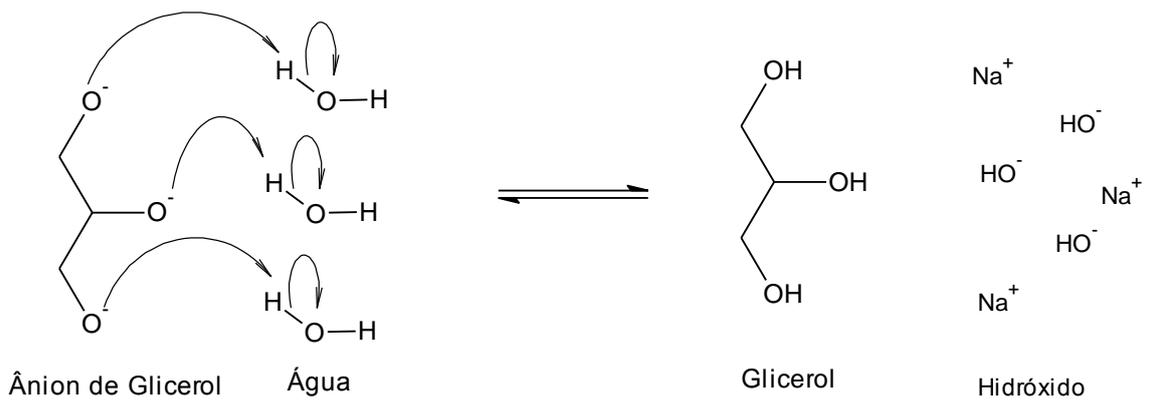
#### Formação do Metóxido



### Formação do Biodiesel



### Formação do Glicerol



### Reação Global

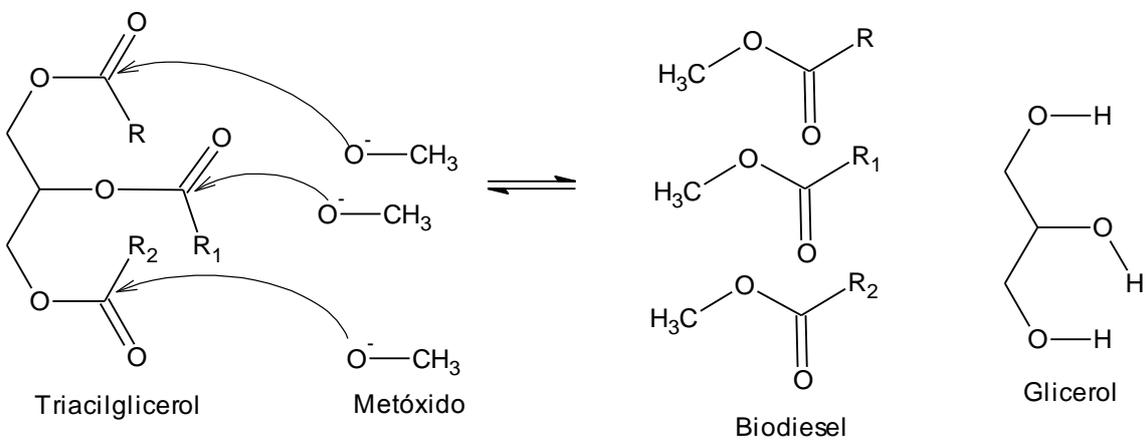


Figura 8: Esquema de reação de transesterificação.

Os produtos da reação de transesterificação alcalina de triglicerídeos são biodiesel e glicerina. A mistura biodiesel e glicerina são separadas pelo processo de decantação por diferenças de densidade, sendo a densidade da glicerina 1261,3 kg/m<sup>3</sup>, mais densa que a média dos biodieseis que variam de 800 a 900 kg/m<sup>3</sup>.(KNOTHE, et al., 2005)

Após a separação da glicerina, o biodiesel é submetido a uma lavagem com água acidificada para eliminar traços da substancia alcalina utilizada como catalizador. Seguindo o processo de purificação do biodiesel, o mesmo, é submetido ao aquecimento em estufa para a eliminação de água e do álcool utilizado na transesterificação. (KNOTHE, *et al.*, 2005)

Ao término do processo, o biodiesel é submetido à análise de conversão dos triacilglicerois em ésteres alquílicos por Cromatografia em Camada Delgada (CCD) e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN<sup>1</sup>H); e estocado em vidro âmbar sob refrigeração para caracterização. (FROEHNER, et al., 2007) e (KNOTHE, 2000).

O fluxograma da Figura 9 apresenta o resumo das etapas do processo de produção do biodiesel.

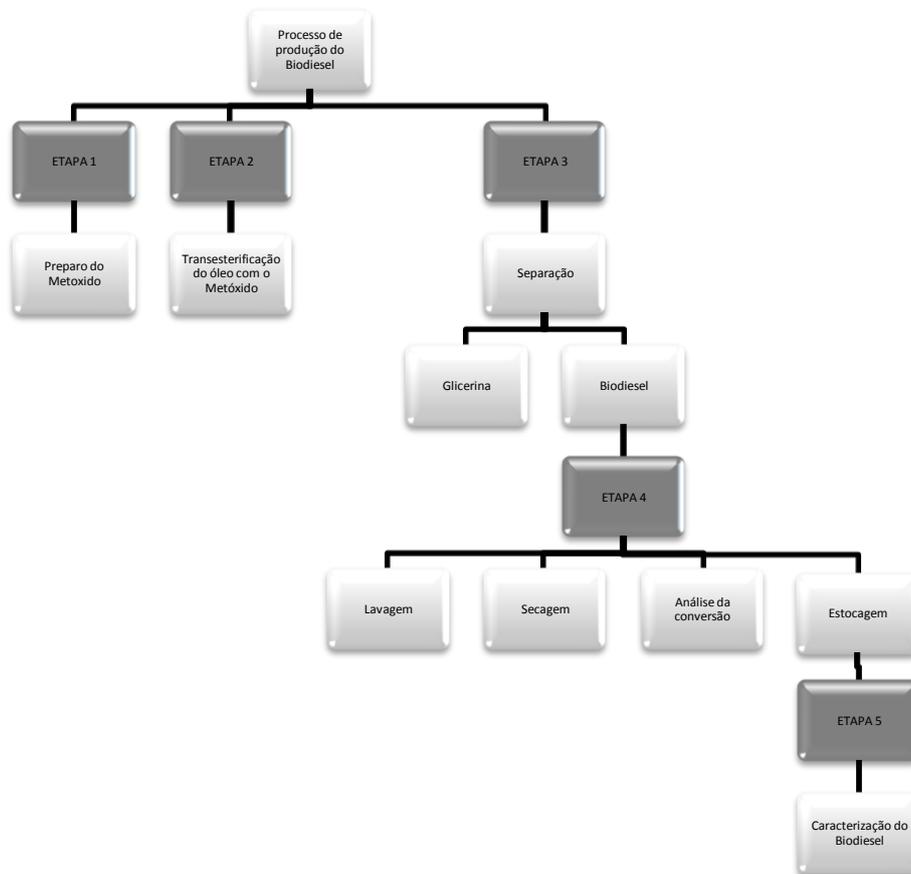


Figura 9: Fluxograma da produção, purificação, estocagem e caracterização dos B100.

## 2.4. Misturas de Biodieseis

O comportamento físico-químico de um biodiesel está relacionado com a estrutura da cadeia carbônica dos ácidos graxos que compõe a matéria graxa. A presença ou ausência de insaturações, ramificações, grupos funcionais, o número de carbonos na cadeia determina propriedades como capacidade de escoamento, temperatura de cristalização, inflamabilidade, resistência à oxidação, lubricidade, etc. (ALBUQUERQUE, *et al.*, 2009)

O biodiesel de mamona possui uma alta viscosidade, por ser proveniente do óleo de mamona, constituído em sua maioria pelo ácido ricinoleico. Isto se deve à hidroxila presente na cadeia carbônica que induz à ligação de hidrogênio, ligação forte, intermolecular entre a hidroxila e o oxigênio da carbonila de outro ácido ou a intramolecular, que pode ocorrer na própria molécula entre a hidroxila e a sua carbonila. (MUTLU, *et al.*, 2010)

O biodiesel de soja é constituído em sua maioria pelo ácido linoléico, que possui maior número de ácidos graxos insaturados, ocorrendo uma diminuição da viscosidade, pois há um enfraquecimento da força de dispersão entre as cadeias apolares em decorrência de uma menor área de contato e interações entre as moléculas. (ALBUQUERQUE, *et al.*, 2009)

As misturas possuem propriedades físicas diferentes dos seus componentes. Biodiesel derivado de misturas de biodiesel de soja, biodiesel de pinhão manso e biodiesel de mamona pode, portanto, apresentar melhoria nos seus parâmetros de qualidade em relação aos biodieseis componentes. Já que as propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus componentes. (ALBUQUERQUE, *et al.*, 2009)

## Planejamento Experimental

Quimiometria é o estudo do uso de métodos matemáticos e estatísticos no planejamento de experimentos, otimização de procedimentos e na análise de dados experimentais. Em suma, a quimiometria objetiva melhorar o uso de instrumentos de análise prevendo a melhor resposta com menor tempo, custo e resíduos. (MILLER, *et al.*, 2010).

Os principais métodos quimiométricos são: método de estatística multivariada e métodos de planejamento experimental.

Estatística Multivariada é um método quimiométrico que visa correlacionar a concentração do analito com toda a faixa espectral, possibilitando previsões estatisticamente confiáveis mesmo na presença de interferentes, desde que estes sejam conhecidos. (MILLER, et al., 2010)

Planejamento Experimental é um método quimiométrico sistemático que visa determinar as respostas desejadas, os fatores que podem afetar as respostas num experimento, selecionar o planejamento adequado para a aquisição das respostas, executar o trabalho experimental, examinar as respostas obtidas e concluir o trabalho. (MILLER, et al., 2010)

De acordo com as respostas procuradas e os fatores que influenciam essas respostas o Planejamento Experimental poderá ter diferentes métodos, por exemplo: planejamento fatorial e planejamento de misturas. (NETO, et al., 1995)

Neste trabalho procura-se avaliar as respostas, principalmente da viscosidade cinemática e da estabilidade oxidativa, do biodiesel composto em função da composição da mistura ternária de biodieséis de diferentes oleaginosas. Sendo, a proporção química de uma mistura, um fator dependente que influencia a resposta; o método apropriado para o nosso trabalho é o planejamento de misturas. (NETO, et al., 1995)

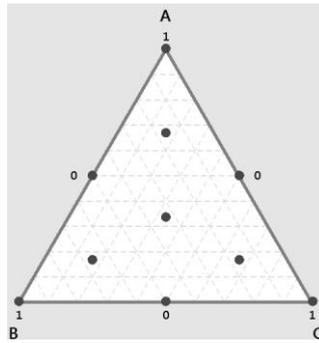
As propriedades de uma mistura são determinadas pela composição de seus componentes. Sendo assim, a soma das proporções de seus componentes sempre será de 100%. Para uma mistura de  $q$  componentes, teremos a seguinte equação 1: (NETO, et al., 1995)

$$\int_{i=1}^q x_i = 1$$

**Equação 1: Soma das proporções dos componentes da mistura**

Na qual  $x_i$ , representa a proporção do  $i$ -ésimo componente numa escala em que 100% corresponde a 1.

Para misturas ternárias a equação é escrita da seguinte forma:  $x_1+x_2+x_3=1$  o que corresponde a um triângulo equilátero. No qual os vértices representam os componentes puros, os lados às misturas binárias e a área as possíveis misturas ternárias. A variação de uma dada propriedade da mistura com a variação das suas proporções pode ser representada por uma superfície de resposta. (NETO, et al., 1995)



**Figura 10: Exemplo de gráfico de Contorno de Misturas.**

Com auxílio do Minitab Statistical Software o planejamento experimental foi elaborado com os biodieseis de óleo de pinhão-manso, óleo de mamona e óleo de soja puros e suas misturas binárias e ternárias visando a melhor proporção dos componentes que aprimorasse os valores da viscosidade cinemática e da estabilidade oxidativa de um biodiesel composto.

**Tabela 4: Características dos Biodieseis puros.**

Características dos biodieseis puros		
Biodiesel	Viscosidade cinemática	Estabilidade oxidativa
BMOPM	5,050	2,59
BMOS	4,274	3,71
BMOM	15,000	11,00

## 2.5. Viscosidade Cinemática

O ramo da ciência que estuda a viscosidade cinemática é denominado Reologia no qual o prefixo **Reo** é derivado do grego “rheo”, cujo significado é fluxo, e o sufixo **logia** é derivado do grego “logos”, que significa estudo. Sendo assim, Reologia é o estudo do fluxo dos fluidos. (MACHADO, 2002)

Fluidos são materiais que sofrem deformações quando submetidas a forças externas, tensão de cisalhamento. Os líquidos, gases e plasmas são exemplos de fluidos. Tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) é o nome do conjunto de forças ( $F$ ), que agem tangencialmente sobre a superfície de um material ( $A$ ). E este material será um fluido quando este sofrer deformações sob qualquer intensidade de uma tensão de cisalhamento. (BRUNETTI, 2008)

$$\tau = \frac{F}{A}$$

**Equação 2:**  $\tau$  é tensão de cisalhamento que é diretamente proporcional a força tangencial que age sobre o fluido  $F$  e inversamente proporcional a superfície do fluido  $A$ .

Taxa de cisalhamento ( $\gamma$ ) é a variação da deformação de cisalhamento ( $\partial\ell$ ) em relação com a variação da espessura ( $\partial h$ ).

$$\gamma = \frac{\partial\ell}{\partial h}$$

**Equação 3:**  $\gamma$  é taxa de cisalhamento que é diretamente proporcional a deformação do fluido  $\partial\ell$  e inversamente proporcional a espessura do fluido  $\partial h$ .

Nos fluidos newtonianos há uma proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, o coeficiente desta proporcionalidade é denominado viscosidade ( $\mu$ ) dinâmica ou absoluta. Lei básica da viscosimetria: (BRUNETTI, 2008)

$$\tau = \mu \cdot \gamma$$

**Equação 4:** a tensão de cisalhamento  $\tau$  é diretamente proporcional a taxa de cisalhamento  $\gamma$  e a viscosidade dinâmica  $\mu$ .

Viscosidade ( $\mu$ ), viscosidade dinâmica ou absoluta, é a resistência à deformação de um fluido quando a este é aplicada uma tensão de cisalhamento. (BRUNETTI, 2008)

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma}$$

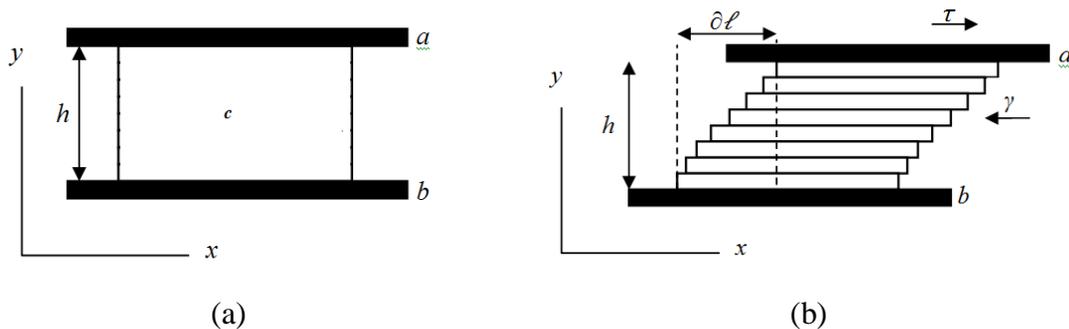
**Equação 5:** a viscosidade dinâmica  $\mu$  é diretamente proporcional a tensão de cisalhamento e inversamente proporcional a taxa de cisalhamento  $\gamma$ .

Viscosidade cinemática ( $\nu$ ) é a relação da viscosidade ( $\mu$ ) pela massa específica ( $\rho$ ) do fluido. (BRUNETTI, 2008)

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

**Equação 6:** a viscosidade cinemática  $\nu$  é diretamente proporcional a viscosidade dinâmica  $\mu$  e inversamente proporcional a massa específica  $\rho$ .

Para explicar como ocorre a deformação de um líquido sobre uma tensão de cisalhamento Newton usou o modelo de placas paralelas:



**Figura 11: (a) Representação de um fluido em repouso; (b) Representação de um fluido sob tensão de cisalhamento.**

A Figura 11 (a) esquematiza um fluido de espessura  $h$  em repouso entre duas placas paralelas:  $a$  é o esquema de uma placa móvel e  $b$  de uma placa fixa. O fluido em repouso está representado por um retângulo  $c$ . A figura (b) esquematiza o fluido sob uma tensão de cisalhamento  $\tau$  na superfície da placa móvel  $a$ , sofrendo uma deformação  $\partial \ell$  e exercendo uma resistência  $\gamma$  (viscosidade) a tensão de cisalhamento  $\tau$ . A resistência a esta deformação é chamada viscosidade, e a irreversibilidade desta deformação sobre o fluido origina o fluxo. (BRUNETTI, 2008)

Sob a tensão de cisalhamento o fluido se divide “cisalha” em lâminas de moléculas, representadas pelos pequenos retângulos, paralelas entre si e entre as placas móvel e fixa. A primeira lâmina, abaixo à placa móvel, se move com a placa móvel. A segunda lâmina, abaixo à primeira, se move com velocidade menor. A terceira lâmina, abaixo à segunda, se move com velocidade ainda menor e assim por diante. A última lâmina, acima à placa fixa, tem velocidade nula. As velocidades das lâminas variam linearmente entre as duas placas com diferentes módulos. E quanto menor a espessura do fluido maior a velocidade do fluxo, maior a taxa de cisalhamento. (BRUNETTI, 2008)

Os fluidos são classificados, de acordo com a constância ou variação da viscosidade, em fluidos não newtonianos e fluidos newtonianos. **Fluidos não newtonianos** são materiais que apresentam variação na viscosidade quando submetidos a diferentes taxas de deformações. **Fluidos newtonianos** são materiais que apresentam viscosidade constante quando submetidos a diferentes taxas de deformações.

Os óleos são fluidos newtonianos e a sua viscosidade cinemática é influenciada pelo tamanho da cadeia carbônica, quanto maior esta maior é a sua viscosidade e também pelo número de insaturações na cadeia, quanto maior este menor será a viscosidade cinemática. (BRUNETTI, 2008)

O óleo de rícino possui em sua composição uma alta porcentagem de triacilglicerídeos derivados do ácido ricinolêico. O ácido ricinolêico é um ácido graxo de estrutura incomum por ser um ácido hidroxilado. Além do grupo carboxila o ácido ricinolêico apresenta uma dupla ligação no carbono 9 e uma hidroxila no carbono 12. A presença desta hidroxila favorece a interação de ponte de hidrogênio entre as moléculas do tricinoato de glicerila do óleo de mamona e conseqüentemente a resistência interna a deformações (viscosidade). (MUTLU, et al., 2010)

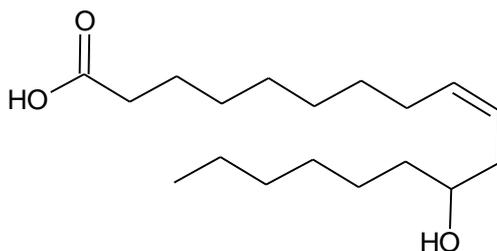
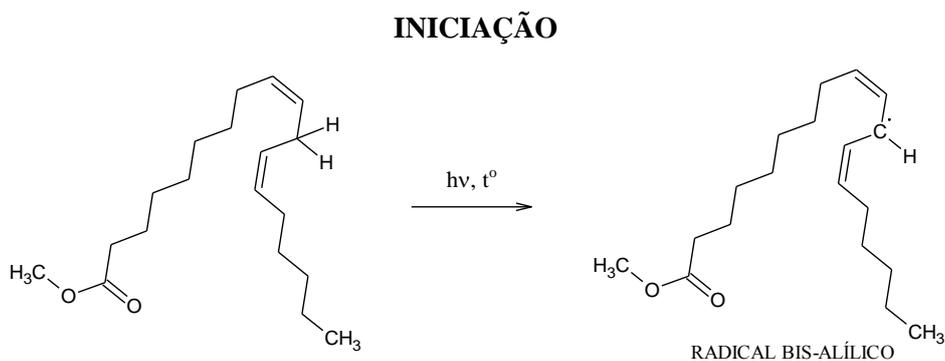


Figura 12: estrutura molecular do ácido ricinolêico, maior componente do óleo de rícino.

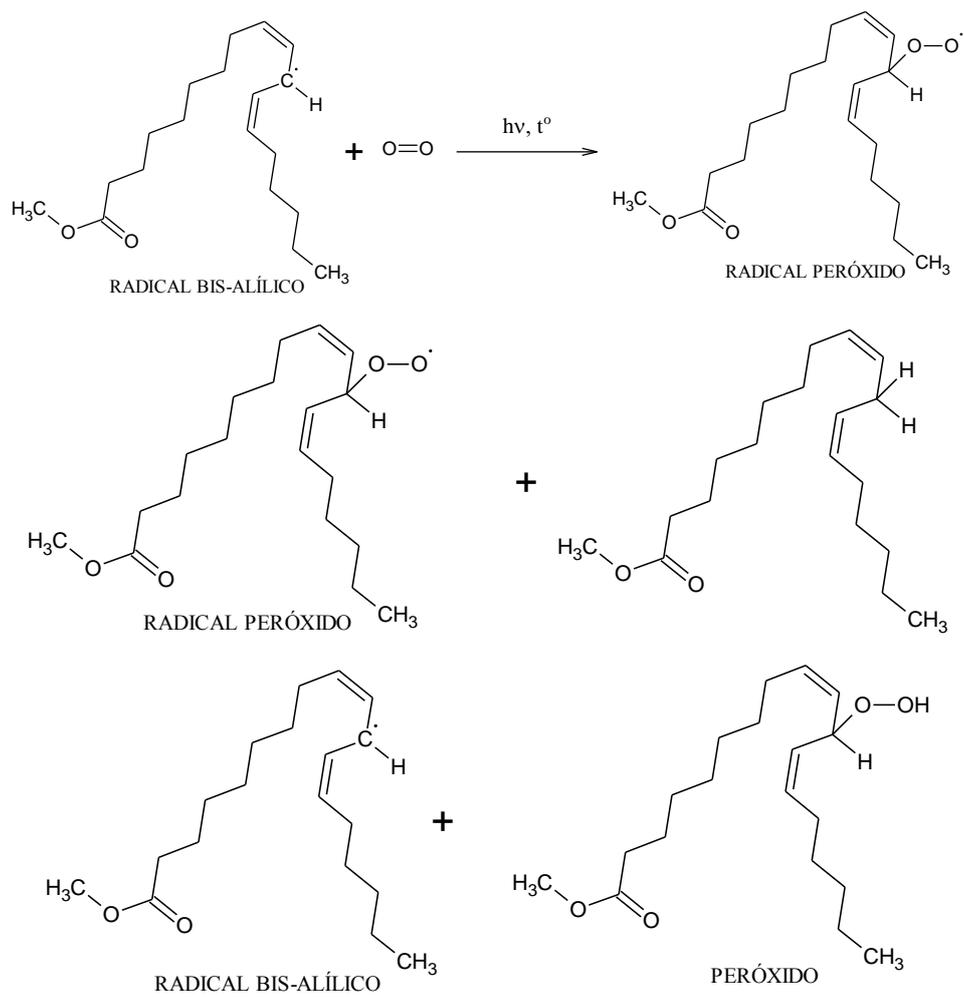
Quanto maior a viscosidade de um fluido menor será o seu fluxo, sendo assim, a viscosidade influi na capacidade dos bicos injetores para vaporizar o combustível e no processo de difusão do combustível no ar para assegurar a correta combustão.

## 2.6. Estabilidade Oxidativa

O processo de auto-oxidação de uma molécula orgânica poderá ser definido como remoção de hidrogênio e um elétron da molécula orgânica, sob ação da luz e calor, formação de radical livre, adição de oxigênio, formação de um radical peróxido que reagirá com outra molécula orgânica formando mais um radical e um peróxido. O processo de auto-oxidação terminará quando um radical peróxido reagir com um radical formando um dímero, Figura 15. (SOLOMONS, *et al.*, 2002) e (MORETTO, *et al.*, 1986).



## PROPAGAÇÃO



## TÉRMINO

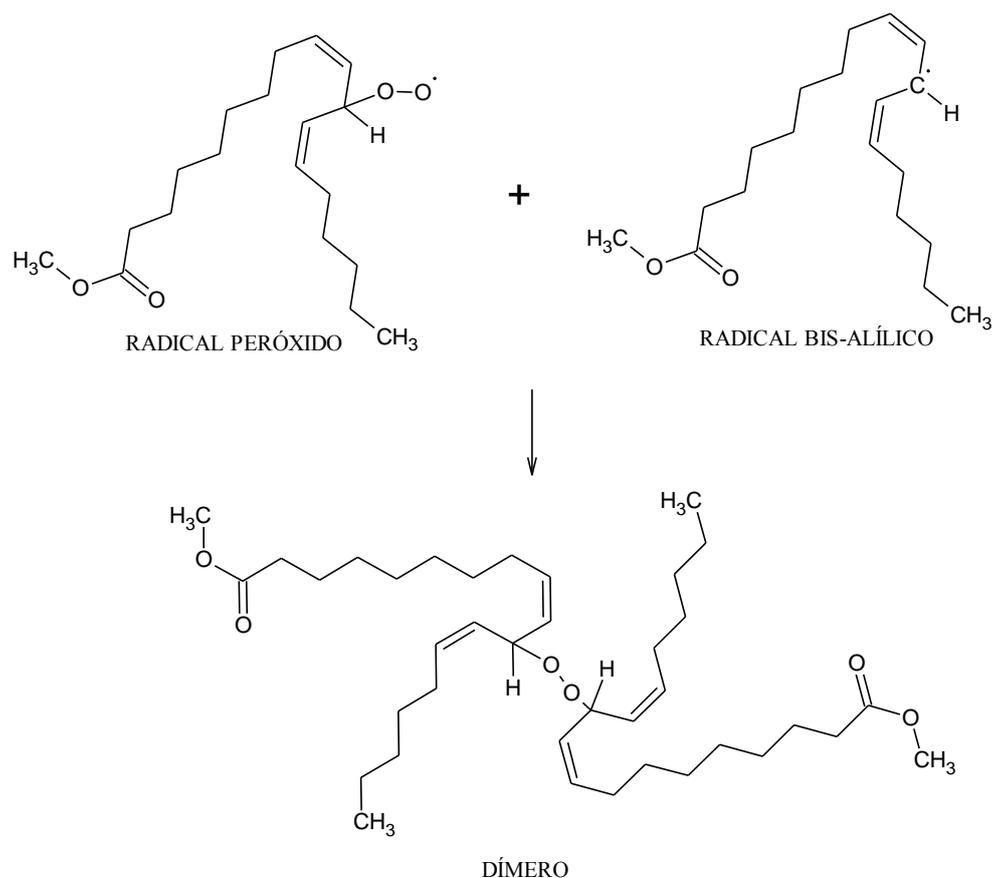


Figura 13: Esquema de oxidação do biodiesel derivado do ácido oleico.

## 2.7. Especificação do Biodiesel

Em 1997, por meio da lei 9.478, foi criado o órgão federal: Agência Nacional do Petróleo (ANP), com a finalidade de regular e fiscalizar toda a cadeia produtiva do petróleo, da extração ao comércio nos postos de combustíveis. Em 2005 estas funções foram estendidas ao Gás Natural e aos Biocombustíveis. Sendo assim, o controle de qualidade e especificações do biodiesel atribuição da ANP. (PLANALTO, 1997).

Para comprovar o atendimento a estas especificações um conjunto de atividades é realizado de acordo com normas oficiais, sendo que, no Brasil os órgãos credenciados pela ANP para fornecer as normas de controle de qualidade do biodiesel são a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), American Society for Testing and Materials (ASTM), International Organization for Standardization (ISO) e do Comité Européen de Normalisation (CEN). (FERREIRA, et al., 2009).

São 25 parâmetros que caracterizam o biodiesel, figura 16.



**Figura 14: Fluxograma dos parâmetros de qualidade a serem analisados no Biodiesel.**

### 2.7.1. Aspecto

Aspecto é uma propriedade física definida pela aparência do material. Para esta característica o método de análise é o visual; No qual a ANP exige um Biodiesel límpido, isento de impurezas e que a temperatura do produto no ato da análise seja aferida e anotada. (FERREIRA, *et al.*, 2009).

### 2.7.2. Massa específica a 20 °C

A Massa Específica é uma propriedade física definida pela relação da massa do material com o volume do mesmo. Para a ANP a massa específica do biodiesel deve estar no intervalo de 850 a 900 kg/m<sup>3</sup> (quilograma por metro cúbico). Esta característica poderá ser analisada pelas três normas: ABNT NBR (método: 7148 e 14065), ASTM D (método: 1298 e 4052) e EN/ISO (método: 3675 e 12185). A massa específica está relacionada com a composição química da matéria graxa e que juntamente com outras propriedades pode caracterizar óleos para produção de biodiesel. (FERREIRA, *et al.*, 2009).

### 2.7.3. Viscosidade cinemática a 40°C

A viscosidade cinemática é uma propriedade física definida pela relação da área percorrida por um material com o tempo que este material levou para percorrer. Para a

ANP a viscosidade cinemática do biodiesel deve estar no intervalo de 3,0 a 6,0 mm<sup>2</sup>/s (milímetro quadrado por segundo). Esta característica poderá ser analisada pelas três normas: ABNT NBR (método: 10441), ASTM D (método: 445) e EN/ISO (método: 3104). A viscosidade cinemática está relacionada com a fluidez do Biodiesel nos bicos injetores dos motores de ciclo diesel, sendo que, este parâmetro, com valor acima do recomendado, poderá obstruir esses bicos e danificar o motor. (FERREIRA, *et al.*, 2009).

#### **2.7.4. Teor de água, máx.**

O teor de água é uma propriedade física definida pela proporção de água contida em um material. Para a ANP o teor de água máximo permitido no biodiesel deve ser de 200 mg/kg (miligramas de água por quilograma de Biodiesel). Esta característica poderá ser analisada pelas normas: ASTM D (método: 6304) e EN/ISO (método: 12937). O teor de água está relacionado com a proliferação microbiana no Biodiesel, assim como, o enferrujamento do motor de ciclo diesel. (FERREIRA, *et al.*, 2009).

#### **2.7.5. Contaminação Total, máx.**

A massa dos resíduos insolúveis retidos na filtração do biodiesel é utilizada no cálculo do valor do parâmetro denominado contaminação total. A norma ASTM não adotou esse parâmetro, que é recomendado na norma EN 14214 e na RANP 07/08, as quais utilizam o mesmo método analítico, ISO 12662. Ambas as normas adotaram o limite máximo 24 mg kg<sup>-1</sup> para os resíduos retidos. (FERREIRA, *et al.*, 2009).

#### **2.7.6. Ponto de fulgor, mín.**

O ponto de fulgor é uma propriedade física que classifica os materiais como inflamáveis e não inflamáveis. No biodiesel essa propriedade pode detectar resíduos do álcool utilizados na produção. A norma técnica utilizada nesse trabalho foi a ASTM D 93. O procedimento cobre a determinação do ponto de fulgor em amostras no intervalo de temperatura de 40 a 360 °C. (FERREIRA, *et al.*, 2009).

#### **2.7.7. Teor de éster, mín.**

O teor de éster é a propriedade química que mede a quantidade de ésteres presentes no biodiesel, ou seja, mensura a conversão dos triacilgliceróis em ésteres metílicos. O procedimento adotado é o da norma europeia EN 14103. O procedimento permite determinar a porcentagem de ésteres metílicos de ácidos graxo presente na

amostra por cromatografia a gás com calibração por padrão interno. Por esse procedimento é possível determinar teores de ésteres maiores que 90% e é aplicado para Biodiesel que apresente composição de ésteres metílicos entre C14 e C24. (FERREIRA, *et al.*, 2009).

#### **2.7.8. Resíduo de carbono, máx.**

O resíduo de carbono é uma propriedade química que avalia a formação de depósitos de carbono nas câmaras de combustão. Além dos sabões e dos glicerídeos residuais, contribuem para os valores de resíduo de carbono a água livre, os ácidos graxos livres, o resíduo de catalisadores e os insaponificáveis oriundos da matéria prima. O método de análise adotado pelas normas brasileira é o ASTM D4530, EN ISO 10370 e EN 14214. (FERREIRA, *et al.*, 2009)

#### **2.7.9. Cinzas sulfatadas, máx.**

Cinzas sulfatadas é uma propriedade química que avalia a concentração de contaminantes inorgânicos no biodiesel com base no teor de cinzas sulfatadas. O método baseia-se na queima da amostra na presença de ácido sulfúrico, a fim de converter as impurezas metálicas em seus sulfatos correspondentes, reduzindo a perda de material por volatilização. Os óxidos de sódio e de potássio, por exemplo, são mais voláteis que os seus sulfatos. Aplica-se este método para determinação de catalisador residual em biodiesel (Na e K), porém outros elementos podem estar presentes, como é o caso do fósforo que é proveniente do óleo não degomado. A presença de catalisador residual no biodiesel pode acarretar danos por abrasão às peças do motor. Os métodos de análise adotados pelas normas brasileiras são os EN 14214, ABNT NBR 6294, ASTM D874 e EN ISO 3987. (FERREIRA, *et al.*, 2009)

#### **2.7.10. Enxofre total, máx.**

Enxofre total é uma propriedade química que avalia a presença de enxofre no diesel mineral também esta propriedade é associada à emissão de material particulado, danos à saúde e à corrosão de partes do motor, atribuída aos ácidos sulfúricos e sulfônicos formados durante a oxidação do combustível. O diesel com baixo teor de enxofre apresenta perda de lubricidade devido à remoção de compostos de nitrogênio e de oxigênio durante o processo do dessulfurização. Entretanto, o biodiesel possui baixas quantidades de enxofre e excelente lubricidade, o que lhe confere atuar como aditivo

para correção da lubricidade do diesel mineral. Os métodos de análise adotados pelas normas brasileiras são os EN 14214 e ASTM D6751. (FERREIRA, *et al.*, 2009)

#### **2.7.11. Sódio + Potássio, máx.**

A determinação de sódio e potássio em biodiesel é uma propriedade química que utiliza as normas EN 14214, ABNT NBR de números 15553, 15554, 15555 e 15556 e ASTM D6751. (FERREIRA, *et al.*, 2009)

#### **2.7.12. Cálcio + Magnésio, máx.**

O valor máximo para a soma das concentrações de cálcio e magnésio é de 5 mg kg<sup>-1</sup> de biodiesel. O método analítico indicado para a determinação desses metais é o EN 14538, onde os metais são determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), cujos comprimentos de onda indicados são 422,673 nm para o cálcio e 279,553 nm para o magnésio. (FERREIRA, *et al.*, 2009)

#### **2.7.13. Fósforo, máx.**

O conteúdo de fósforo no biodiesel é proveniente dos fosfolipídios encontrados tanto nos óleos vegetais como na gordura animal. Antes do processo de produção do biodiesel, o óleo ou gordura deverá passar por degomagem, para remoção de grande parte dos fosfolipídios. A transesterificação de óleo vegetais brutos, ou seja, sem a degomagem, resultará num Biodiesel com alto teor de fósforo. Como consequência, as emissões irão conter grande quantidade de materiais particulados que poderão influenciar na operação de conversores catalíticos automotivos. O fósforo é determinado no biodiesel via espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). O conteúdo de fósforo é analisado pelo método analítico EN ISO 14107, NBR 15553 e ASTM D4951. (FERREIRA, *et al.*, 2009)

#### **2.7.14. Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.**

O ensaio de corrosividade ao cobre é um parâmetro estabelecido para determinar a capacidade potencial do combustível causar corrosão em peças metálicas, que podem ser do motor ou do tanque de armazenamento. Esta propriedade está associada à presença de ácidos ou de compostos de enxofre. Neste método de corrosividade uma lâmina de cobre previamente polida é submersa no combustível a 50 °C, durante 3 h. Em seguida, a placa é lavada e comparada com laminas padrões que representam diferentes graus de corrosão, aos quais são atribuídos valores de 1 a 5. A corrosividade

ao cobre é analisada pelo método ASTM D130, ISO 2160 e ABNT NBR 14359. Os valores máximos aceitáveis são grau 1 e 3 de corrosão. (FERREIRA, *et al.*, 2009)

#### **2.7.15. Número Cetano**

Assim como a octanagem, o número de cetanos é indicativo do tempo de atraso na ignição de combustíveis para motores do ciclo diesel, logo, reflete a qualidade da ignição do combustível. Quanto maior o número de cetanos mais curto será o tempo de ignição. O número de cetanos aumenta com o comprimento da cadeia carbônica não ramificada, desta forma, o hexadecano (cetano) é estabelecido como padrão de valor de 100 na escala de cetano, enquanto que para o 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano é atribuído o valor 15. O teste de cetano é realizado em um motor de bancada de quatro tempos, com um único cilindro e ignição por compressão, projetado para testes de amostras de combustíveis para motores diesel.

Comparado com o diesel fóssil, o biodiesel apresenta maiores valores de número de cetanos. Na Europa, tanto para o diesel como para o biodiesel, o número de cetanos mínimo aceitável é fixado em 51 (método EN ISO 5165). No padrão de qualidade americano, o número de cetanos para o diesel é 40, enquanto que para o biodiesel é estabelecido em 47 (método ASTM D613). Na norma brasileira não há um valor mínimo estabelecido de número de cetanos para o biodiesel, sendo solicitado o registro do valor medido. (FERREIRA, *et al.*, 2009)

#### **2.7.16. Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.**

O ponto de entupimento de filtro a frio - PEFf é a menor temperatura que o Biodiesel pode fluir sem problemas nos motores. O método analítico indicado para a determinação do PEFf é o ASTM D6371, EN 116 e NBR 14747. Estes procedimentos simulam a temperatura na qual o combustível poderá congelar nos motores.

No método ASTM D6371 45 mL de amostra é resfriada em condições específicas e periodicamente a amostra é succionada por um sistema de vácuo controlado através de um tubo com um filtro padronizado. O procedimento é realizado até que devido a solidificação a amostra não possa fluir para o recipiente no tempo de 60 segundo. É determinado então o ponto de entupimento. (FERREIRA, *et al.*, 2009; ANP, 2014)

#### **2.7.17. Índice de acidez, máx.**

O índice de acidez é uma característica que determina a presença de ácidos graxos livres no biodiesel. O monitoramento da acidez no biodiesel durante a estocagem é importante para avaliar a presença de água. A acidez no biodiesel é determinada por titulação ácido-base. Sendo que, uma das normas adotada para determiná-la é a ASTM D664. Neste procedimento a amostra é solubilizada em isopropanol e titulada com solução de KOH em isopropanol 0,1 mol/L padronizada com ftalato ácido de potássio. (FERREIRA, *et al.*, 2009)

#### **2.7.18. Glicerol livre e total, máx; Mono, Di e Triacilglicerol, máx.**

A presença de glicerina residual é um indicativo de biodiesel impuro. Altas concentrações de glicerina no biodiesel provocam problemas como formação de depósitos e entupimento dos bicos injetores do motor. Um dos métodos indicados pela ANP para a investigação de glicerina no biodiesel é o EN 14105. (FERREIRA, *et al.*, 2009)

#### **2.7.19. Metanol e/ou Etanol, máx.**

O teor de álcool no biodiesel é utilizado para avaliar o processo de purificação do Biodiesel. Os métodos para detectá-lo e quantificá-lo são o ABNT NBR 15343 e EN 14110. (FERREIRA, *et al.*, 2009)

#### **2.7.20. Índice de Iodo**

O índice de iodo é um valor que determina a quantidade de ácidos graxos insaturados há na amostra de biodiesel. O número de insaturações nos componentes do biodiesel afeta os valores de massa específica, viscosidade e estabilidade oxidativa dos biodieseis. As normas EN 14214 e RANP 07/08 adotaram o método analítico EN ISO 1411 para determinar o número de insaturações.

De acordo com essa norma uma porção de amostra (0,13-0,15g) é misturada a 20 mL de solvente (ciclohexano/ácido acético1/1). Adiciona-se 25 mL do reagente de Wijs. O frasco é agitado suavemente, tampado e permanece no escuro por 60 minutos. O mesmo procedimento é realizado com o branco sem a amostra. Após o repouso adiciona-se 20 mL de sol. KI 100 g/L e 150 mL de água. A mistura é titulada com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L padronizada recentemente. A titulação pode ser manual ou potenciométrica. (FERREIRA, *et al.*, 2009; ANDREU, 2010).

### **2.7.21. Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.**

A estabilidade à oxidação é uma característica que visa medir o tempo de resistência do biodiesel à oxidação de uma amostra exposta ao gás oxidante (ar ou oxigênio) em temperatura elevada. O tempo de degradação dos ésteres é analisado a partir do momento em que a amostra entra em contato com o gás oxidante até o momento que ocorre um aumento brusco do grau de oxidação. Este tempo é chamado de período de indução. Quanto mais alto, maior a estabilidade da amostra. Para a ANP o período de indução do biodiesel deve ter um limite mínimo de 8 horas. Esta característica poderá ser analisada por meio do equipamento Rancimat, segundo a norma EN (método: 14112 e 15751). A estabilidade à oxidação é uma propriedade que está relacionada à quantidade e ao tipo de insaturações existentes nas cadeias dos ésteres. Ao serem oxidados estes ésteres podem ser transformados em ácidos carboxílicos que leva a corrosão dos motores. (FERREIRA, *et al.*, 2009)

# **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Processo de produção dos Biodieseis**

##### **3.1.2. Caracterização físico-química dos Óleos de Mamona, Pinhão manso e Soja.**

###### **3.1.2.1. Índice de acidez**

O índice de acidez dos óleos foi determinado pela norma ASTM D664. Utilizando um titulador potenciométrico automático da marca KEM modelo AT-500N equipado com um eletrodo de trabalho, um de referência prata/cloreto de prata preenchido com solução de cloreto de lítio em etanol 1 mol/L e sensor de temperatura.

Para o ensaio, o pH do aparelho foi calibrado com solução tampão padrão pH 4,0 e pH 7,0; 500 mL de solução 0,01 mol/L de KOH em isopropanol foi previamente preparada, filtrada e após a calibração do pH foi padronizada com Biftalato de Potássio; 5g da amostra foi solubilizada em isopropanol e titulada com a solução de KOH 0,01 mol/L. O índice de acidez foi calculado pela equação 7:

$$IA = [(A - B) \times C \times K]/S$$

**Equação 7: Cálculo do índice de acidez.**

Na qual, A é o volume de solução de KOH 0,01 mol/L consumido na titulação da amostra; B é o volume de solução de KOH 0,01 mol/L consumido na titulação do branco; C é a concentração da solução de KOH padronizada; K é a massa molar de KOH (56,1g/mol) e S é a massa de amostra pesada. (MATERIALS, ASTM D664)

###### **3.1.1.2.2. Teor de água**

O teor de água nos óleos foi determinado por titulação potenciométrica de Karl Fisher coulométrico. Utilizando um potenciômetro da marca KEM modelo MKC-610, de acordo com a norma ASTM D6304.

Para o ensaio, a solução reagente do equipamento foi pré-titulada por tempo não determinado, após este procedimento 2mL de amostra foram aspirados com uma seringa, pesada e injetada na célula de titulação de Karl Fisher coulométrico. Em seguida foi pesada a seringa vazia e assim que o aparelho finalizou a titulação os valores dos pesos da seringa com o óleo e vazia foram digitados no sistema para que o software procedesse aos cálculos. (MATERIALS, ASTM D6304)

### 3.1.1.2.3. Massa específica a 20 °C

A Massa Específica dos óleos foi determinada pela norma ASTM D4052. Utilizando um densímetro digital automático da marca KEM modelo DA-500, calibrado com água processada no sistema Milli-Q da Millipore e ar seco.

Para o ensaio, após o equipamento ser condicionado a 20°C, 2 mL da amostra foi aspirada com uma seringa e introduzida no tubo do densímetro, que após um período de tempo procedeu a leitura. (MATERIALS, ASTM D4052)

### **3.1.1. Processo de produção do Biodiesel Metílico de Óleo de Mamona (BMOM)**

Foram produzidos 500 ml de BMOM, por transesterificação alcalina a partir do óleo de Mamona fornecido pela empresa PROJEBIO.

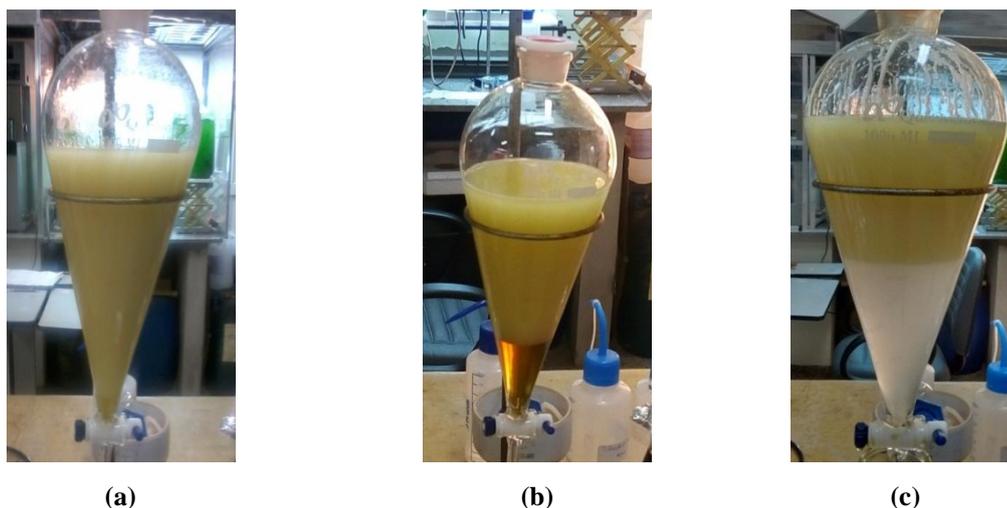
#### 3.1.1.1. Degomagem do óleo de mamona

O óleo de mamona não passou pelo processo de degomagem, porque usamos um óleo refinado.

#### Neutralização do óleo de mamona

Em um béquer de 2L foi adicionado 1L de óleo de mamona, o óleo foi submetido à agitação constante e aquecido à temperatura de 90-95 °C, ao atingir a temperatura foi adicionado ao óleo 10% v/v de solução aquosa de NaOH 5%, e mantidos a agitação e temperatura de 70°C por 3 horas. Passado este tempo, a mistura foi colocada em um funil de separação para separar a fase saponificada da fase do glicerol. A fase saponificada foi submetida a um processo de lavagem exaustiva com água deionizada fervente para a remoção do sabão formado. Para confirmar a retirada do sabão formado foi utilizada fenolftaleína na água de lavagem até a água de lavagem ficar incolor ao indicador, figura 17. O processo de neutralização foi repetido por mais uma vez. (GALVÃO, 2007).

Após a neutralização do óleo de mamona o índice de acidez do óleo foi novamente analisado, e o resultado foi 0,5% de acidez.



**Figura 15: Neutralização do óleo de mamona. (a) óleo de mamona em descanso no meio básico; (b) separação da fase neutralizada e da fase do glicerol e (c) procedimento de lavagem da fase neutralizada.**

### Desumidificação

Para a diminuição do teor de água, o óleo foi submetido ao aquecimento a 110°C em estufa, por 3 horas. E uma nova análise foi realizada. (GALVÃO, 2007).

### 3.1.1.3. Transesterificação alcalina do óleo de mamona

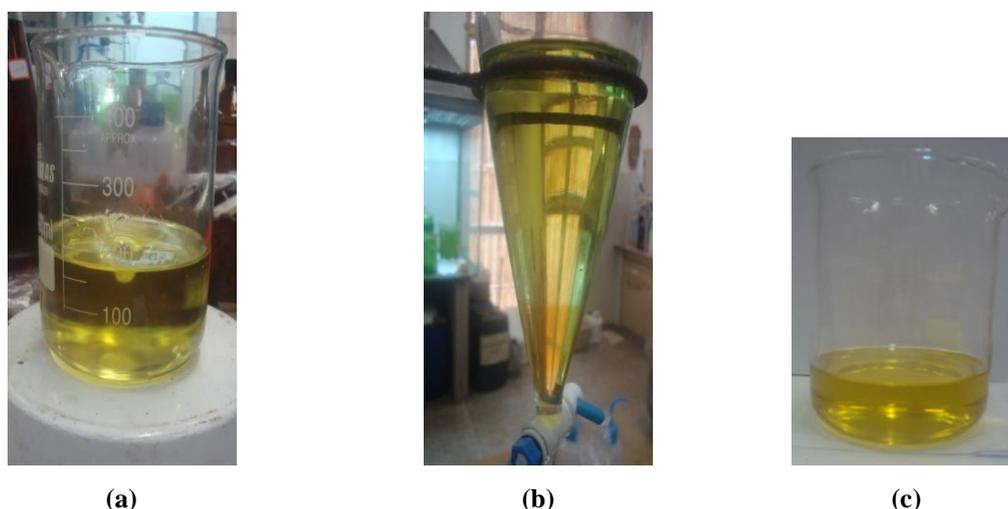
Para a produção do biodiesel de óleo de mamona utilizamos a transesterificação alcalina porque o óleo apresentou índice de acidez e umidade na faixa recomendada para este tipo de reação (teor de umidade de até 500 ppm e índice de acidez de até 1%). O álcool usado na transesterificação foi o metanol, pois facilita a separação da glicerina e melhora o rendimento e o tempo da reação se comparado ao etanol. O catalisador foi o KOH.

As especificações dos reagentes utilizados na transesterificação são mostradas na tabela 5:

**Tabela 5: Reagentes utilizados na produção do BMOM.**

Reagentes utilizados na produção do Biodiesel		
Dados	Metanol	KOH
Marca	CHEMCO	VETEC
Grau	PA	PA
Pureza	99,9%	99,9%
$\bar{M}$	32,04 g/mol	56,10 g/mol
Teor de água	0,2%	-
Densidade	0,7918 g/mL	-

A reação de transesterificação foi processada na razão molar de 6:1 metanol/óleo, com 1% de KOH em relação à massa do óleo. A princípio 479,5g do óleo foram colocado sob agitação constante à temperatura ambiente. Em seguida, 4,8g de KOH foram adicionados em 100g de MEOH, para a formação do alcoóxido, a mistura foi homogeneizada no ultrassom, e adicionada sobre o óleo em agitação, a mistura permaneceu sob agitação e temperatura ambiente por 180 minutos, para a transformação dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos (biodiesel). Passado este tempo a mistura foi transferida para um funil de separação, descansando por 24 horas, para separar o biodiesel da glicerina. O biodiesel foi lavado com solução aquosa de HCl 0,1M, e em seguida lavado com água fervente até o pH da água de lavagem igual ao pH da água pura, para a quebra de emulsão, ao fim da lavagem o biodiesel foi aquecido em estufa a 100°C por 180 minutos, para retirar a água, figura 18. (GALVÃO, 2007).



**Figura 16: Transesterificação do óleo de Mamona: (a) reação do OM com o alcoóxido; (b) separação do biodiesel do glicerol; (c) BMOM puro.**

A taxa de conversão de triacilglicerídios em ésteres monoalquílicos foi verificada por cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas, cujo resultado é dado como teor de éster. Teor de Éster = 77, %.

### **3.1.2. Processo de produção do biodiesel metílico de óleo de pinhão-mansão (BMOPM)**

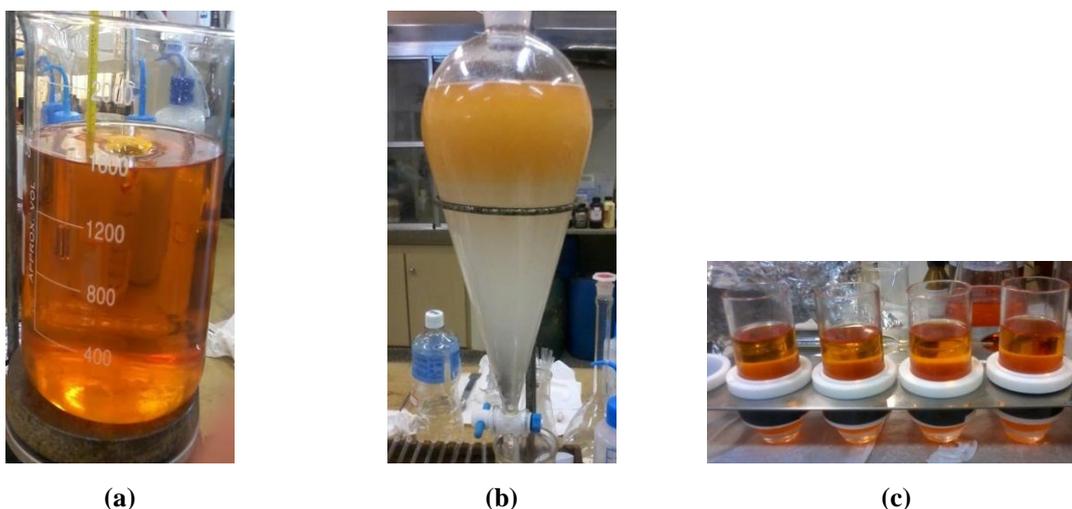
Foram produzidos 500 mL de BMOPM, por transesterificação alcalina a partir do óleo de pinhão-mansão bruto fornecido pela EPIAGRO/UFMS.

#### **3.1.2.1. Degomagem do óleo de pinhão-mansão**

O óleo de pinhão-mansó foi filtrado e aquecido até a temperatura de 70°C e em seguida foram adicionados 8%, em massa, de água deionizada pré-aquecida. O sistema foi mantido sob agitação e temperatura constante durante 30 minutos. Na sequência, a mistura óleo-goma-água, foi transferida para tubos de 100 ml e centrifugados em centrífuga a Hettich Zentrifugen Rotanta 460R a 70°C e 2000 RPM por 60 minutos. (ANDREU, 2010).

### Esterificação Ácida

A esterificação ácida foi realizada para corrigir o índice de acidez do óleo de pinhão-mansó. O procedimento adotado foi realizado da seguinte forma: em um béquer de 1L foram adicionados o óleo de pinhão-mansó e o álcool metílico, em uma relação de 16:1, e mantidos a agitação e temperatura de 50°C constantes. Após 5 minutos, 1% de ácido sulfúrico foi adicionado à mistura reacional. Mantendo a agitação e a temperatura por 1 hora. Passado o tempo, a mistura foi colocada em um funil de separação para separar a fase alcoólica da fase esterificada. A fase esterificada foi submetida ao sistema de rota evaporação, com temperatura de banho de 40°C, para remover o excesso de álcool. Após este procedimento, a fase esterificada foi transferida para um funil de separação para lavagem exaustiva com água deionizada até o pH da água pura, figura 19. (ANDREU, 2010).



**Figura 17: processo de neutralização do OPM.**

Após o tratamento da esterificação ácida o índice de acidez do óleo foi novamente analisado, e o resultado foi satisfatório.

### 3.1.2.3. Transesterificação alcalina do óleo de pinhão-mansó

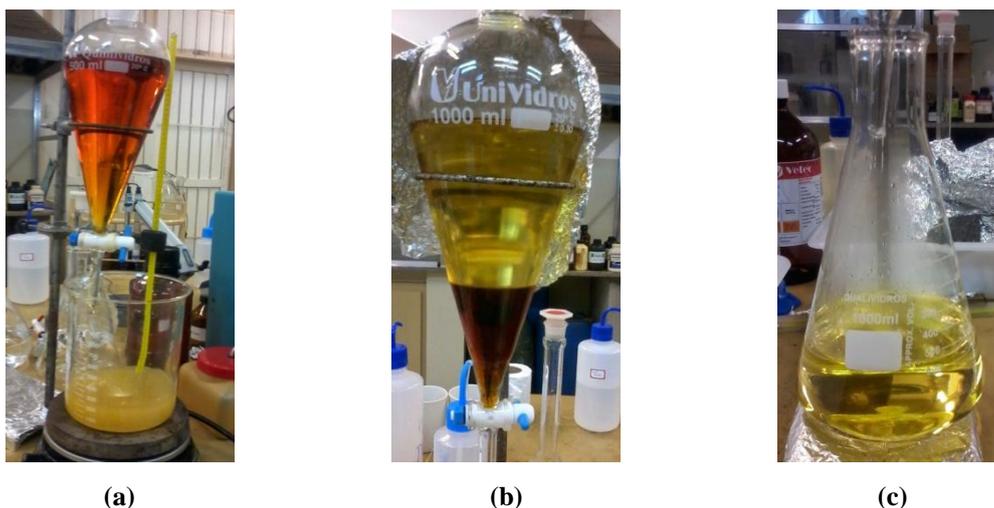
Para a produção do biodiesel de óleo de pinhão-manso utilizamos a transesterificação alcalina porque o óleo apresentou índice de acidez na faixa recomendada para este tipo de reação.

As especificações dos reagentes utilizados na transesterificação são mostradas na tabela 6:

**Tabela 6: Reagentes utilizados na produção do BMOPM.**

<b>Reagentes utilizados na produção do Biodiesel</b>		
<b>Dados</b>	<b>Metanol</b>	<b>NaOH</b>
Marca	CHEMCO	VETEC
Grau	PA	PA
Pureza	99,9%	99,9%
$\bar{M}$	32,04 g/mol	40,00 g/mol
Teor de água	0,2%	-
Densidade	0,7918 g/mL	-

A reação de transesterificação foi processada na razão molar de 6:1 metanol/óleo, com 1% de NaOH. A princípio foram adicionados 4,57g de NaOH em 101,1g de MEOH, para a formação do alcoóxido. A mistura foi homogeneizada no ultrassom, e numa chapa de aquecimento com agitador foi aquecida até 60°C, mantendo a temperatura constante. 457g do óleo foi aquecido na mesma temperatura e transferido para um funil de separação. O óleo foi lentamente gotejado sobre o metóxido, após toda a transferência do óleo para o metóxido, a nova mistura permaneceu sob agitação e temperatura constantes, por 60 minutos, para a transformação dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos (biodiesel). Passado este tempo a mistura foi colocada em descanso por 20 minutos; e em seguida transferida para um funil de separação, descansando por 12 horas, para separar o biodiesel da glicerina. O biodiesel foi aquecido à temperatura de 60°C, para retirar o excesso de metanol; lavado exaustivamente com água acidificada com HCl, até o pH da água de lavagem igual ao pH da água pura e aquecido em estufa a 105°C por 20 minutos, para retirar a água, figura 20. (ANDREU, 2010).



**Figura 18: procedimento de transesterificação do OPM.**

Teor de Éster = 84,4%.

### 3.1.3. Processo de produção do biodiesel metílico de óleo de soja (BMOS)

#### 3.1.3.1. Degomagem do óleo de soja

Não houve necessidade de degomar o óleo de soja porque usamos um óleo refinado comercial.

#### 3.1.3.3. Transesterificação alcalina do óleo de soja

Para a produção do biodiesel de óleo de soja utilizamos a transesterificação alcalina porque o óleo apresentou índice de acidez na faixa recomendada para este tipo de reação. O álcool usado na transesterificação foi o metanol, pois facilita a separação da glicerina e melhora o rendimento e o tempo da reação se comparado ao etanol. O catalisador foi o NaOH.

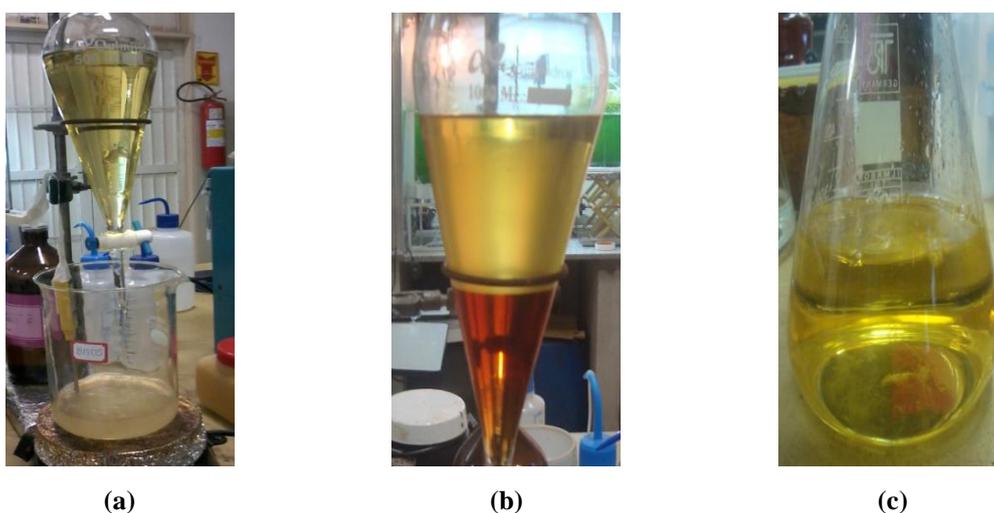
As especificações dos reagentes utilizados na transesterificação são mostradas na tabela 7:

**Tabela 7: Reagentes utilizados na produção do BMOS.**

Reagentes utilizados na produção do Biodiesel		
Dados	Metanol	NaOH
Marca	CHEMCO	VETEC
Grau	PA	PA
Pureza	99,9%	99,9%
$\bar{M}$	32,04 g/mol	40,00 g/mol
Teor de água	0,2%	-
Densidade	0,7918 g/mL	-

A reação de transesterificação foi processada na razão molar de 6:1 metanol/óleo, com 1% de NaOH. A principio foram adicionados 4,61g de NaOH em

101,5g de MEOH, para a formação dos ânions. A mistura foi homogeneizada no ultrassom, e numa chapa de aquecimento com agitador foi aquecida até 60°C, mantendo a temperatura constante. 461g do óleo foi aquecido na mesma temperatura e transferido para um funil de separação. O óleo foi lentamente gotejado sobre o metóxido, após toda a transferência do óleo para o metóxido, a nova mistura permaneceu sob agitação e temperatura constantes, por 60 minutos, para a transformação dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos (biodiesel). Passado este tempo a mistura foi colocada em descanso por 20 minutos; e em seguida transferida para um funil de separação, descansando por 12 horas, para separar o biodiesel da glicerina. O biodiesel foi aquecido à temperatura de 60°C, para retirar o excesso de metanol; lavado exaustivamente com água acidificada com HCl, até o pH da água de lavagem igual ao pH da água pura e aquecido em estufa a 105°C por 20 minutos, para retirar a água, figura 21. (FREITAS, 2015).



**Figura 19: Procedimento de transesterificação do OS.**

Teor de Éster = 98,3%.

### 3.2. Verificação da síntese de biodieseis

O monitoramento e a taxa de conversão das reações foram realizados por Cromatografia em Camada Delgada (CCD) e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ), respectivamente.

### 3.2.1. Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

Em análise preliminar por CCD, utilizamos sílica como fase estacionária, e a mistura hexano/éter etílico/ ácido acético nas proporções 90/10/2, em volume, como eluente e iodo como revelador. (FROEHNER, et al., 2007) e (ANDREU, 2010).

### 3.2.2. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio RMN de $^1\text{H}$

Os experimentos de RMN foram realizados em um espectrômetro da marca Bruker de 7,05 Tesla, modelo DPX300 (300,13MHz para frequência do hidrogênio). Foram utilizadas sondas com 5 mm de diâmetro interno, com detecção no modo direto (dual). Os espectros de  $^1\text{H}$  (SFO1 = 300,13 MHz) foram obtidos utilizando a sequência de pulso zg, largura espectral (SWH) média de 15 ppm, tempo de aquisição (AQ) 7,02 s, tempo de espera entre cada aquisição 1,00 s, sendo acumulados (ns) 8 FIDs. Eles foram processados um zero-filling (SI=TD) e com multiplicação exponencial (LB = 0,30Hz). (ANDREU, 2010)

O biodiesel foi armazenado em frasco âmbar sob-refrigeração para caracterização físico-química.

### 3.3. Caracterização físico-química dos biodieseis puros, suas misturas binárias e misturas ternárias.

Para determinar os valores da viscosidade cinemática e da estabilidade oxidativa em função das proporções de BMOS, BMOPM e BMOS para um biodiesel composto. Foi utilizado o planejamento experimental centroide simplex. O delineamento para a mistura ternária foi elaborado para 10 ensaios com os biodieseis puros e suas misturas binárias e ternárias. (NETO, et al., 1995).

A equação 9 utilizada para prever as respostas das variáveis, viscosidade cinemática e estabilidade oxidativa, foi o modelo matemático cúbico especial: (NETO, et al., 1995).

$$\hat{y} = b_1^*x_1 + b_2^*x_2 + b_3^*x_3 + b_{12}^*x_1x_2 + b_{13}^*x_1x_3 + b_{23}^*x_2x_3 + b_{123}^*x_1x_2x_3$$

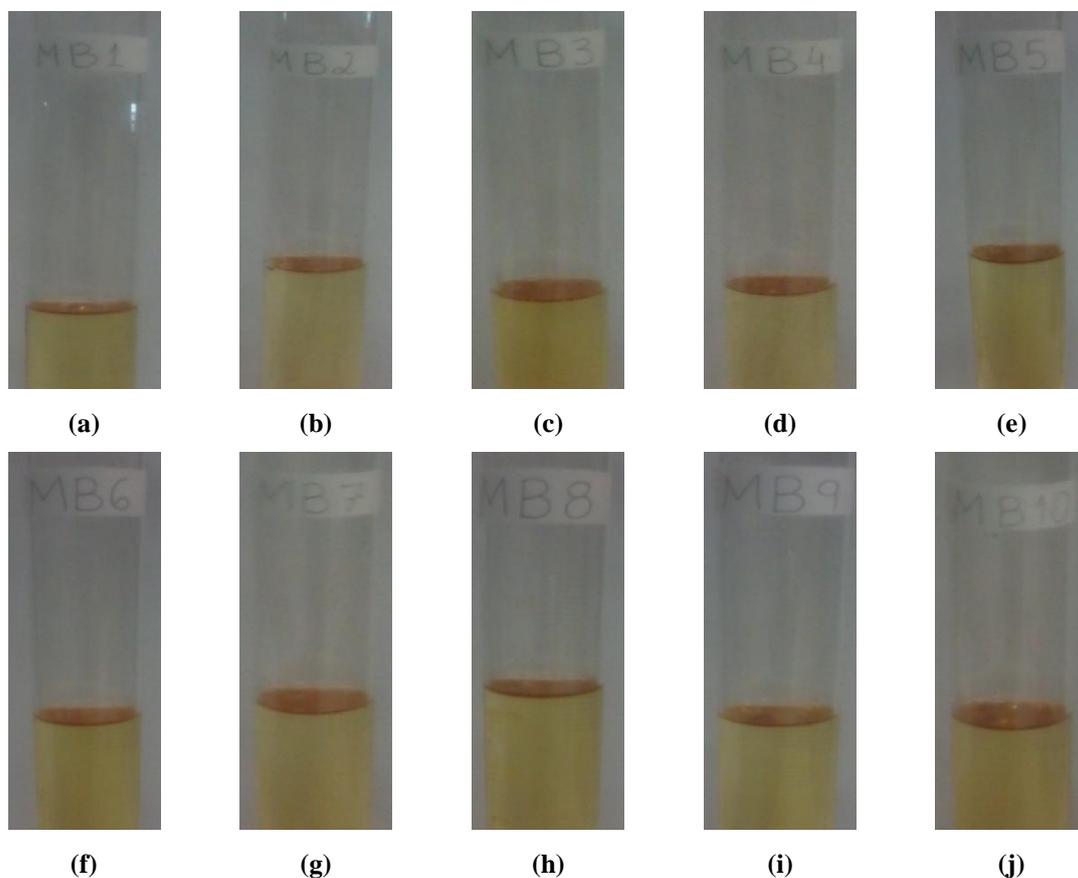
**Equação 8:** onde  $\hat{y}$  representa resposta dos dados experimentais;  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  correspondem as proporções de BMOS, BMOPM e BMOM na mistura, respectivamente, e  $b^*$  as variáveis estudadas.

O volume total das misturas foi de 60 mL, valor determinado pela quantidade a ser utilizada nas análises, tabela 8 e figura 22. E a análise das especificações dos

Biodieseis foi realizada de acordo com as normas da American Society for Testing and Materials (ASTM), Normas Europeias (EN) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), normas recomendadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

**Tabela 8: Composição proporcional das misturas.**

<b>Proporções dos biodieseis nas misturas</b>			
<b>Composições</b>	<b>BMOS</b>	<b>BMOPM</b>	<b>BMOM</b>
<b>MB1</b>	1	0	0
<b>MB2</b>	0	1	0
<b>MB3</b>	0	0	1
<b>MB4</b>	1/2	1/2	0
<b>MB5</b>	0	1/2	1/2
<b>MB6</b>	1/2	0	1/2
<b>MB7</b>	1/3	1/3	1/3
<b>MB8</b>	2/3	1/6	1/6
<b>MB9</b>	1/6	2/3	1/6
<b>MB10</b>	1/6	1/6	2/3



**Figura 20: Misturas de Biodieseis.**

### **3.3.1. Índice de acidez**

O índice de acidez dos biodieseis foi determinado por procedimento semelhante ao procedimento realizado para a determinação do Índice de Acidez dos óleos.

### **3.3.2. Massa específica a 20 °C**

A massa específica dos biodieseis foi determinada por procedimento semelhante ao procedimento realizado para a determinação da massa específica dos óleos.

### **3.3.3. Teor de água**

O teor de água dos biodieseis foi determinado por procedimento semelhante ao procedimento realizado para a determinação do teor de água dos óleos.

### **3.3.4. Estabilidade à oxidação a 110°C**

A estabilidade oxidativa dos biodieseis foi analisada pela norma EN 14112, utilizando o equipamento RANCIMAT 873 da marca Metrohm.

Para o ensaio, uma amostra de 3 gramas de cada BM foi introduzida dentro de um tubo de vidro, este foi vedado por um adaptador que possui um tubo delgado acoplado ao equipamento, o tubo foi acomodado ao equipamento e aquecido a 110°C, sob um fluxo constante de ar (10L/h). Os gases formados a partir da amostra são encaminhados automaticamente para uma célula contendo 50 mL de água destilada, onde, um software que acompanha o equipamento, realizou uma comparação de condutividade entre a água antes de receber os gases e a água após o recebimento dos gases até que a condutividade da água atingiu o valor de 200 $\mu$ S/cm. Após este procedimento os cálculos do período de indução foram realizados com o auxílio do programa que acompanha o equipamento. (STANDARDIZATION, EN 14112).

### **3.3.5. Viscosidade cinemática a 40°C**

A viscosidade cinemática foi analisada pela norma ASTM D445, por meio de um Viscosímetro Cinemático Automático modelo AKV-202 da marca ANAKA Scientific Limited.

Para o ensaio uma quantidade de água foi introduzida no viscosímetro e foi aquecida até a temperatura de 40°C, que se manteve constante para o ensaio, após este procedimento, um tubo capilar foi mergulhado no banho e uma amostra de 15 mL do

BM foi filtrada e introduzida no tubo e condicionada por 30 minutos, após este tempo a amostra foi liberada para o escoamento. O tempo de escoamento da amostra pela ação da gravidade foi aferido. (MATERIALS, ASTM D445)

### **3.3.6. Ponto de fulgor**

O ponto de fulgor dos Biodieseis foi determinado conforme a norma ASTM D93, em equipamento de Ponto de Fulgor automático Pensky-Martens de vaso fechado APM - 7 da marca Tanaka. Seguindo os seguintes passos:

Para o ensaio, a válvula de gás foi aberta por cerca de 1 minuto e a chama do ensaio foi acesa. Cada amostra foi homogeneizada e transferida para a cuba de ensaio até a marca indicada, a cuba foi colocada no aparelho, em seguida sua tampa foi adaptada e o termômetro inserido em seu suporte. O equipamento foi ligado e a taxa de aquecimento foi aumentada para 40%, o agitador foi ligado a 100rpm e colocado a proteção no equipamento.

Quando a temperatura da amostra atingiu 35°C foi dada a ignição e esta foi repetida a cada intervalo de 1°C até a temperatura marcar 45°C. Ao atingir esta temperatura o aquecimento foi rebaixado a 30%. Foi registrado como ponto de fulgor a temperatura em que ocorreu um lampejo no interior da cuba com a ignição.

Após o registro do ponto de fulgor, a válvula de gás e o aquecimento foram desligados, a agitação foi aumentada para 200 rpm e o resfriamento da cuba acionado. Quando o termômetro apresentou temperaturas abaixo de 35°C a cuba foi retirada e lavada, e o termômetro e a hélice do equipamento foram limpos para uma nova análise. (MATERIALS, ASTM D93)

### **3.3.7. Ponto de entupimento de filtro a frio**

O Ponto de Entupimento de Filtro a frio (PEFF), de cada biodiesel, foi realizado seguindo a norma ASTM D 6371. O equipamento utilizado para esta determinação foi o Automated CFPP Tester modelo AFP-101 da marca TANAKA Scientific Limited.

Para o ensaio, uma amostra de 45 mL do biodiesel foi resfriada em intervalos de 1°C e succionada por uma pipeta ligada a um sistema de vácuo controlado que possui uma malha metálica de 45µm. O procedimento foi realizado até que, devido à

solidificação da amostra, esta não fluiu para o recipiente no tempo de 60 segundos. (MATERIALS, ASTM D6371)

### 3.3.8. Composição Química dos Ácidos Graxos, Teor de éster, Metanol, Glicerol livre e total, mono, di e triacilgliceróis

A determinação do teor de ester de cada biodiesel foi realizada pela norma europeia EN 14103. O equipamento utilizado para esta determinação foi o cromatógrafo Shimadzu GC-2010 com injetor automático AOC-5000 e detector por ionização em chama (DIC). A coluna utilizada foi uma Quadrex 007 Carbowax 20M de sílica fundida e fase estacionária de polietilenoglicol com as dimensões 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de filme. Os parâmetros cromatográficos são mostrados na tabela 9:

**Tabela 9: Parâmetros para a CG-MS.**

Parâmetros do injetor e detector			
Volume de injeção	1 µL	Modo de injeção	Split
Razão de Split	1:50	Temp. do injetor (°C)	250
Detector	DIC	Temp. do detector (°C)	250
Parâmetros do forno			
Parâmetros do forno	Taxa de aquecimento (°C)	Temperatura (°C)	Isoterma (min.)
1	-	210	30
Tempo de corrida total (min.)	30	Gás de arraste	Hélio
		Velocidade linear	45 cm/s

Para o ensaio, uma amostra de 250 mg do Biodiesel foi misturada a 5 mL de sol. de heptadecanoato de metila 10 mg/mL (padrão interno). A concentração do padrão interno heptadecanoato de metila usado nesse trabalho foi igual 9,995 mg/mL. Uma alíquota foi injetada no cromatógrafo.

Uma injeção prévia com padrões cromatográficos foi realizada para identificar os picos C14, C17 e C24:1 para definir o intervalo de quantificação e identificar o tempo de retenção do padrão interno (C17). O teor de éster é determinado pela equação:

$$TE = \{[(\Sigma A) - A_{PI} / A_{PI}] \times [C_{PI} \times V_{PI} / m]\} \times 100$$

#### Equação 9: Teor de éster.

Onde TE é o teor de éster;  $\Sigma A$  é o somatório das áreas de todos os picos;  $A_{PI}$  é a área do padrão interno;  $C_{PI}$  é a concentração do padrão interno;  $V_{PI}$  é o volume de solução de padrão interno;  $m$  é a massa de amostra pesada. (STANDARDIZATION, EN 14103; ANDREU, 2010).

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na síntese dos biodieseis metílicos de óleo de: soja, pinhão-manso e mamona, e também das misturas binárias e ternárias dos três biodieseis. A princípio, as propriedades físico-químicas dos óleos: índice de acidez, teor de água e massa específica foram analisadas.

### 4.1 Caracterizações das Matérias Primas

#### 4.1.1 Propriedades Físico-Químicas das Matérias Primas

Na tabela 10 são apresentados os resultados das propriedades físico-químicas dos óleos necessários para a transesterificação alcalina.

**Tabela 10: Propriedades Físico-Químicas das Matérias Primas.**

Propriedade	OS	OPM	OM	Método de análise
Massa Específica a 20°C (g.cm <sup>-3</sup> )	0,922	0,914	0,959	ASTM D4052
Teor de água (ppm)	435,2273	144,2231	442,4721	ASTM D6304
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,1526	0,0865	0,5526	ASTM D664

#### 4.1.2 Perfil dos Ácidos Graxos das Matérias Primas

O perfil de ácidos graxos, presentes nos óleos e nas misturas, foi analisado por CG e estão apresentados na tabela 11.

**Tabela 11: Perfil dos Ácidos Graxos das Matérias Primas.**

Ácidos Graxos	OS	OPM	OM
(C4:0)	0.0046%	0.0049%	0.0046%
(C6:0)	-	0.0050%	-
(C8:0)	0.0147%	0.0811%	0.0048%
(C10:0)	-	0.0578%	-
(C12:0)	-	0.6158%	-
(C14:0)	0.0681%	0.1914%	0.0035%
(C15:0)	0.0165%	0.0172%	0.0093%
(C16:0)	9.4627%	10.9368%	0.8439%
(C16:1)	0.0753%	0.6405%	0.0082%
(C17:0)	15.1992%	17.3445%	18.5226%
(C17:1)	0.0410%	0.0426%	0.0051%
(C18:0)	3.0832%	4.3348%	0.6459%
(C18:1n9c)	19.0538%	31.0834%	0.3556%
(C18:1n9t)	-	-	0.0041%
(C18:2n6t)	0.0060%	0.0174%	0.0024%
(C18:2n6c)	44.8024%	30.8203%	3.9092%
(C18:3n6)	0.3041%	0.0037%	0.0277%
(C18:3n3)	4.7733%	0.3058%	0.0024%
(C18:1OH)	-	-	71.3835%
(C20:0)	0.0239%	0.1630%	0.0090%

(C20:1n9)	0.0042%	0.0280%	0.0040%
(C20:2n6)	0.0320%	-	0.0023%
(C20:3n6)	-	0.0754%	0.0032%
(C20:5n3)	0.0045%	0.0115%	-
(C21:0)	0.0295%	0.0125%	0.0076%
(C22:0)	0.3149%	0.0799%	0.0036%
(C22:1n9)	0.0024%	0.0242%	-
(C22:2n6)	0.0030%	0.0023%	0.0028%
(C22:6n3)	0.0116%	0.0108%	-
(C23:0)	0.0124%	0.0131%	0.0054%
(C24:0)	0.1069%	0.0541%	0.0045%
(C24:1n9)	0.0040%	0.0088%	0.0050%

## 4.2 Caracterizações dos Biodieseis Metílicos (BM)

### 4.2.1 Cromatografia em Camada Delgada - CCD

As conversões, dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos, foram analisadas por cromatografia em camada delgada e ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

A cromatografia em camada delgada é um método de análise qualitativa fundamentada na separação dos analitos por meio da afinidade com a fase móvel, fator de retenção (Rf), isto é, a distância percorrida pelo analito em relação à distância percorrida pelo solvente. A fase estacionária utilizada (sílica) é polar e a fase móvel (hexano/éter etílico/ácido acético) apolar.

Analisando os cromatogramas obtidos, verificou-se a produção de ésteres metílicos por meio da comparação dos Rfs do material de partida (óleo) e do biodiesel, conforme a Tabela 23. A retenção dos componentes do óleo é diferente da retenção dos componentes do BM, lembrando que, ácidos graxos são retidos primeiro por terem mais afinidade com a fase estacionária, após, triglicerídeos, presentes no óleo, e por último ésteres de ácidos graxos, por terem mais afinidade com a fase móvel e por estarem presentes no biodiesel. (FROEHNER, *et al.*, 2007)

## Cromatografia em Camada Delgada dos Biodiesel Metílicos

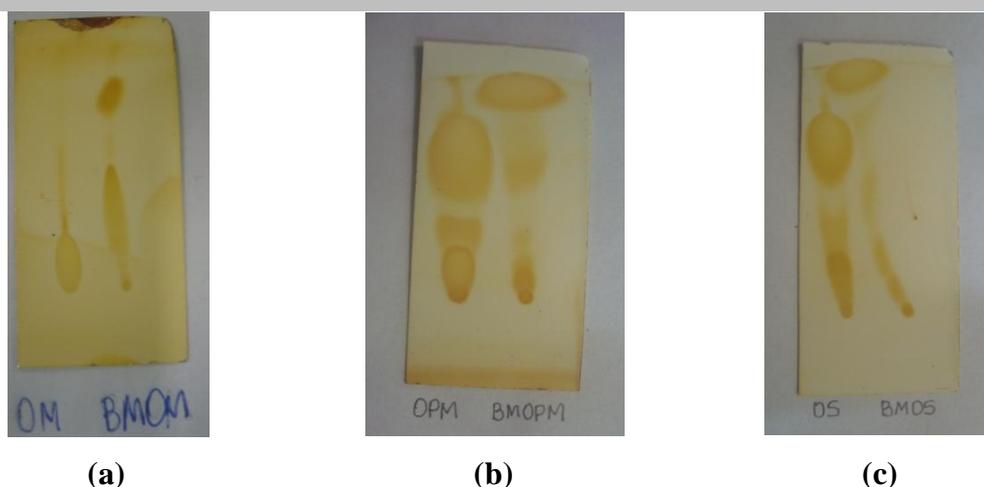


Figura 21: Placas da CCD para os BM. (a) BMOM, (b) BMOPM e (c) BMOS.

### 4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio - RMN $^1\text{H}$

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  permitem-nos analisar os hidrogênios da estrutura molecular, no caso de análise de conversão da molécula de triacilglicerídeo em ésteres metílicos os hidrogênios analisados são os hidrogênios:  $\alpha$ -carbonila (hidrogênios indicados na cor azul), glicerídeo (hidrogênios indicados na cor vermelha) e os hidrogênios metílicos (hidrogênios indicados na cor laranja). A localização destes hidrogênios nas moléculas do triacilglicerídeo e do éster metílico está representada na figura 24:

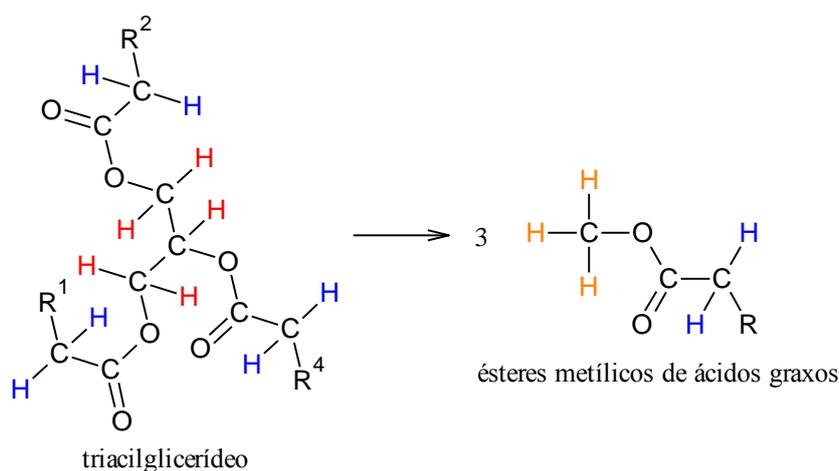


Figura 22: Hidrogênios nas moléculas do triacilglicerídeo e do éster metílico.

**H** - hidrogênios  $\alpha$  - carbonila, geram um multipeto 2,2 e 2,4 ppm. **H** - hidrogênios glicéricos do glicerídeo, geram um multipeto entre 4,0 e 4,5 ppm. **H** - hidrogênios dos ésteres metílicos, geram um singlete em aproximadamente 3,7 ppm.

Nos espectros de ressonância dos óleos observamos um multipletto na região 4,0 e 4,5ppm, região dos hidrogênios glicéricos do glicerídeo e nos espectros dos biodieseis observamos a ausência de sinais na região dos hidrogênios glicéricos e a presença de um singletto na região próxima a 3,7 ppm, região dos hidrogênios dos ésteres metílicos. Figuras 25, 26 e 27.

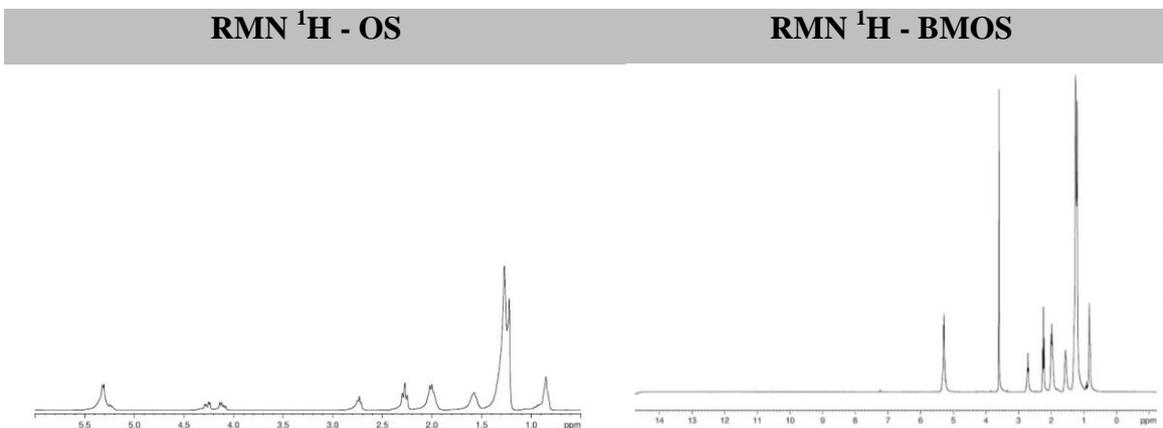


Figura 23: RMN<sup>1</sup>H - OS e BMOS.

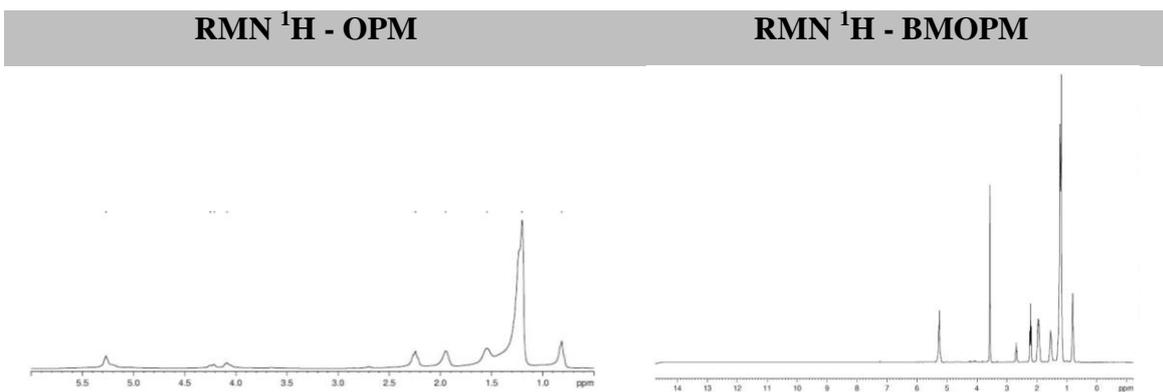


Figura 24: RMN<sup>1</sup>H - OPM e BMOPM.

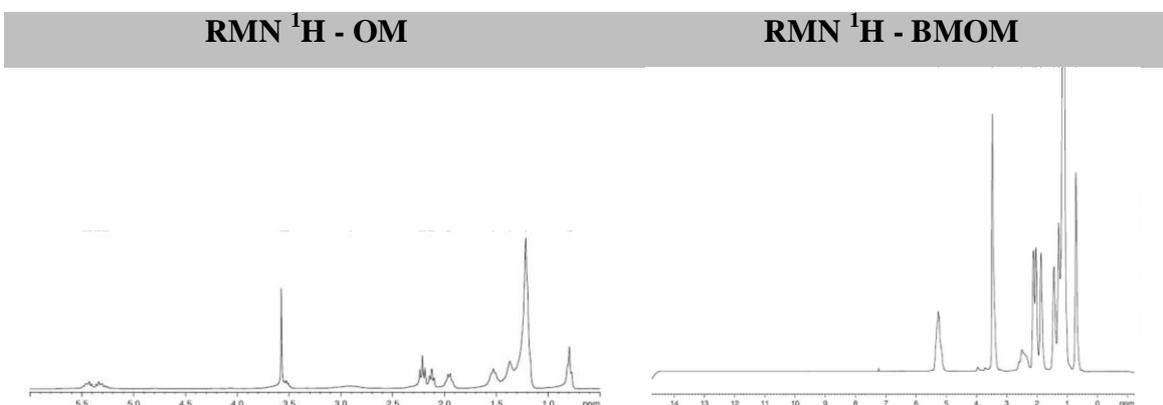


Figura 25: RMN<sup>1</sup>H - OM e BMOM.

### 4.2.3 Parâmetros Físico-Químicos dos Biodieseis puros e de suas misturas binárias e ternárias.

Os parâmetros físico-químicos dos biodieseis puros e suas misturas são apresentados na tabela 12.

**Tabela 12: Parâmetros Físico-Químicos dos Biodieseis puros e de suas misturas binárias e ternárias (anexo I).**

Parâmetros	MB1	MB2	MB3	MB4	MB5	MB6	MB7	MB8	MB9	MB10	Limites ANP
Aspecto	LII	LII	LII	LII	LII	LII	LII	LII	LII	LII	
Massa Específica	883	883	924	883	904	905	898	889	890	910	850 a 900 kg/m <sup>3</sup>
Viscosidade Cinemática	4,274	5,050	15,000	4,650	7,557	7,193	6,252	5,118	4,979	9,418	3,0 a 6,0 mm <sup>2</sup> /s
Teor de Água	289	199	461	221	287	339	288	250	214	410	200 ppm
Ponto de Fulgor	160	160	160	140	160	160	160	160	160	160	100 °C
Teor de Ester	98,3	84,4	77,9	NV	96,5 %						
Metanol	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	0,20 %
Monoacilglicerol	0,37217	1,40557	1,23545	NV	0,20 %						
Diacilglicerol	1,0526	1,30662	1,03569	NV	0,02 %						
Triacilglicerol	1,0288	1	1	NV	0,25 %						
Glicerol Livre	0,00058	0,00035	0,01101	NV	0,80 %						
Glicerol Total	0,35512935	0,65253687	0,58026049	NV	0,20 %						
Índice de Acidez	0,2	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,50 %
PEFF	-2	1	6	-3	6	6	5	-2	6	6	19 °C
Estabilidade a oxidação	3,71	2,59	11,00	4,08	4,52	5,75	5,15	4,68	4,36	6,78	8 h

NV = não verificado

### 4.3.3 Parâmetros do Planejamento Experimental

#### 4.3.3.1 Composição das misturas

As proporções de Biodieseis de diversas oleaginosas estão apresentadas na tabela 13.

**Tabela 13: Proporções de todos os BM nas misturas.**

Composições	Biodieseis	Proporções
MB1	BMOS	1
MB2	BMOPM	1
MB3	BMOM	1
MB4	BMOS:BMOPM	1/2: 1/2
MB5	BMOPM:BMOM	1/2: 1/2
MB6	BMOS:BMOM	1/2: 1/2
MB7	BMOS:BMOPM:BMOM	1/3:1/3:1/3
MB8	BMOS:BMOPM:BMOM	2/3:1/6:1/6
MB9	BMOS:BMOPM:BMOM	1/6:2/3:1/6
MB10	BMOS:BMOPM:BMOM	1/6:1/6:2/3

#### 4.3.3.2 Curva de efeito dos componentes e Contorno de resposta para a estabilidade oxidativa das misturas de BMOS, BMOPM e BMOM.

Os resultados dos valores médio da estabilidade oxidativa, de cada componente da mistura e suas proporções, estão dispostos na tabela 14, destacando os valores especificados na ANP.

**Tabela 14: Resultados das estabilidades oxidativas das várias proporções dos Biodieseis.**

BMOS	BMOPM	BMOM	Estabilidade Oxidativa
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$Y$
1,0000	0,0000	0,0000	3,71
0,0000	1,0000	0,0000	2,59
0,0000	0,0000	1,0000	11,00
0,5000	0,5000	0,0000	4,08
0,0000	0,5000	0,5000	4,52
0,5000	0,0000	0,5000	5,75
0,3333	0,3333	0,3333	5,15
0,6667	0,1667	0,1667	4,68
0,1667	0,6667	0,1667	4,36
0,1667	0,1667	0,6667	6,78

Na equação 12 é apresentado o modelo de regressão para a estabilidade oxidativa, juntamente com o seu coeficiente de determinação.

$$\hat{y} = 3,70x_1 + 2,61x_2 + 10,97x_3 + 3,74x_1x_2 - 10,45x_1x_3 - 9,06x_2x_3 + 29,93x_1x_2x_3 \quad R^2 (\%) = 99,76\%$$

**Equação 10: Modelo de regressão da estabilidade oxidativa.**

Os valores de estabilidade oxidativa, apresentados na tabela 14, para os três componentes puros indicam que o OM (11,00 h) produz Biodiesel com estabilidade oxidativa dentro das especificações da ANP. Já o valor para a mistura binária BMOS e BMOPM indica que os dois componentes melhoram a estabilidade oxidativa do biodiesel final, mesmo, que o valor da estabilidade não atinja o valor mínimo especificado pela ANP. Mas, a mistura de BMOS ou BMOPM com o BMOM, sejam essas misturas binárias ou ternárias, diminuem consideravelmente o valor da estabilidade oxidativa do BMOM ao ponto de excluir seu valor dos valores especificados.

O gráfico do efeito dos componentes mostra o efeito isolado dos componentes sobre a resposta. O ponto em comum se refere à mistura de referência, o desvio desta mistura de referência para a direita mostra o efeito isolado do incremento dos

componentes sobre a resposta e o desvio para a esquerda mostra o efeito isolado da subtração dos componentes sobre a resposta.

Na análise da curva do efeito dos componentes, figura 28, para a estabilidade oxidativa, verifica-se que proporções iguais dos 3 componentes não atinge o valor de estabilidade oxidativa especificado pela ANP, já o incremento do BMOM favorece a estabilidade oxidativa, já os BMOS e de BMOPM, o seu incremento diminui a estabilidade. Conclui-se aqui que o BMOM tem um efeito antagônico com os BMOS e BMOPM demonstrando que o BMOM pode interferir para melhorar a estabilidade oxidativa dos BMOS e BMOPM.

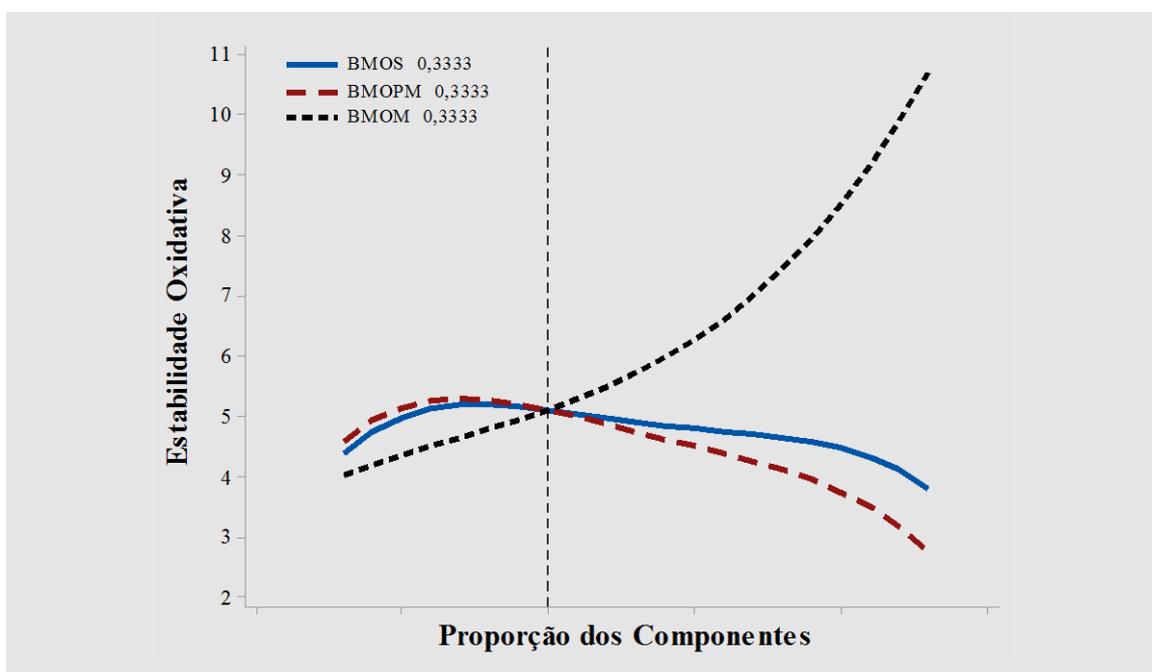


Figura 26: Curva do efeito dos componentes sobre a Estabilidade Oxidativa do Biodiesel.

O gráfico da superfície de resposta mostra o efeito da interação dos componentes e a delimitação de regiões que figuram composições que atendem as especificações da ANP, representadas por um traço vermelho.

A curva em destaque na superfície do gráfico de contorno resposta (curva vermelha, figura 29) para a estabilidade oxidativa em função das proporções de Biodieseis é referente ao limite mínimo de horas para o Biodiesel iniciar a oxidação, a especificação do Biodiesel pela ANP determina que este limite seja de 8 horas. Ao comparar as superfícies, observa-se um deslocamento do aumento para o vértice do BMOM, indicando que é possível melhorar a estabilidade oxidativa aumentando a

proporção de BMOM. E que a mistura de BMOS com BMOPM tem uma estabilidade oxidativa maior do que a de seus componentes puros.

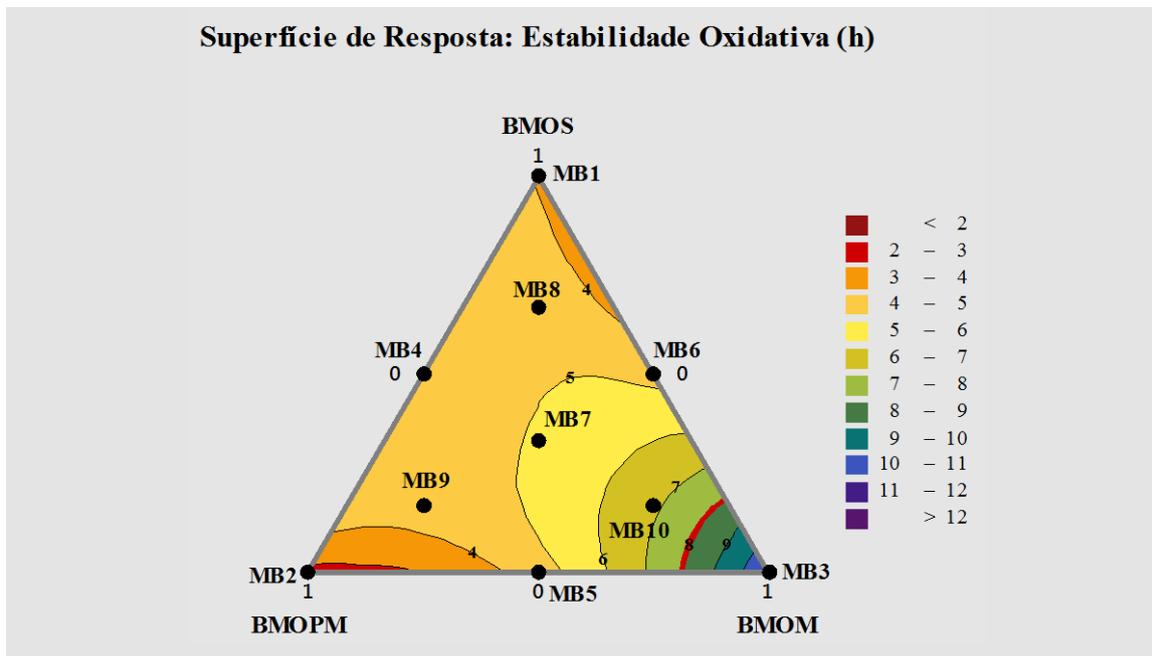


Figura 27: Superfície de Resposta para análise da estabilidade oxidativa de biodieséis composto pela mistura de várias proporções dos BMOS, BMOPM e BMOM.

#### 4.3.3.3 Curva de efeito dos componentes e Superfície de Resposta para a viscosidade cinemática das misturas de BMOS, BMOPM e BMOM.

Os resultados dos valores médios da viscosidade cinemática, de cada componente da mistura e suas proporções, estão dispostos na tabela 15, destacando os valores especificados na ANP (anexo I).

Tabela 15: Resultados das viscosidades cinemáticas das várias proporções dos Biodieséis.

BMOS	BMOPM	BMOM	Viscosidade Cinemática
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$Y$
1,0000	0,0000	0,0000	4,274
0,0000	1,0000	0,0000	5,050
0,0000	0,0000	1,0000	15,000
0,5000	0,5000	0,0000	4,650
0,0000	0,5000	0,5000	7,557
0,5000	0,0000	0,5000	7,193
0,3333	0,3333	0,3333	6,252
0,6667	0,1667	0,1667	5,118
0,1667	0,6667	0,1667	4,979
0,1667	0,1667	0,6667	9,418

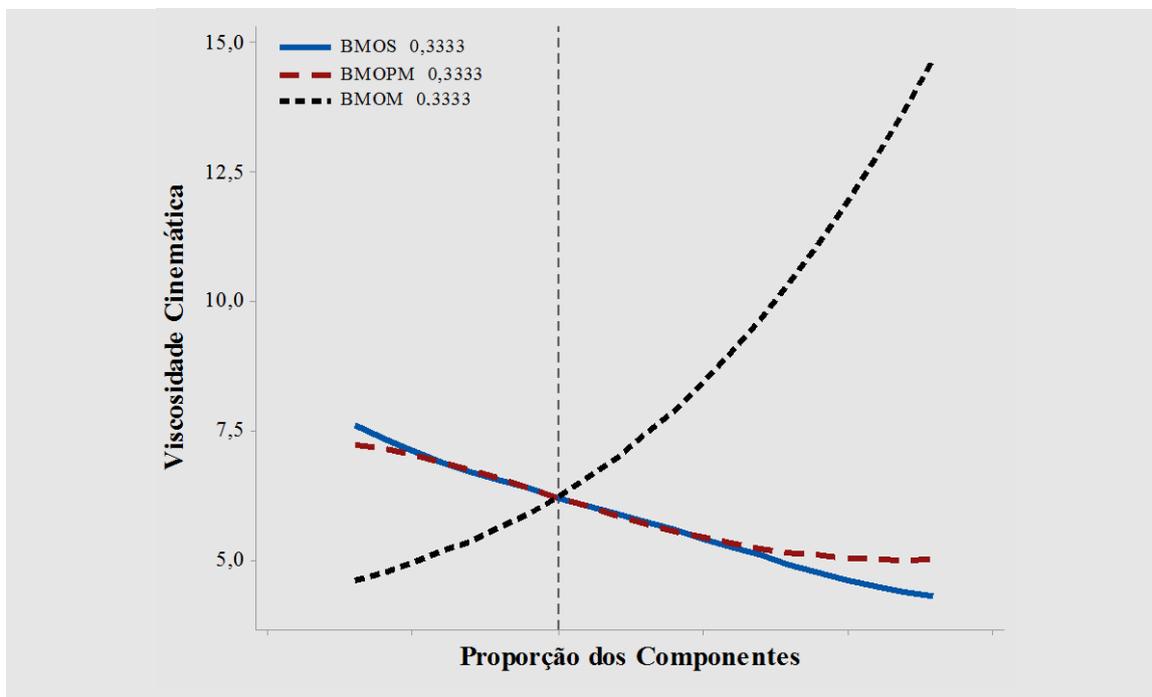
Na tabela 15, os valores de viscosidade cinemática para os componentes puros comprovam, os dados lidos na literatura, que os BMOS e BMOPM apresentam seus valores dentro do intervalo especificado pelo ANP, e que o BMOM não atende a especificação. E que as misturas binárias contendo o BMOM também não atendem a especificação da ANP. Porém, misturas ternárias com menores proporções de BMOM atendem esta característica definida pelo órgão competente.

Na equação 13, é apresentado o modelo de regressão para a viscosidade cinemática, juntamente com o seu coeficiente de determinação.

$$\hat{y} = 4,27x_1 + 5,00x_2 + 15,01x_3 - 9,80x_1x_3 - 9,98x_2x_3 + 25,18x_1x_2x_3 \quad R^2 = 99,66\%$$

**Equação 11: Modelo de regressão da viscosidade cinemática.**

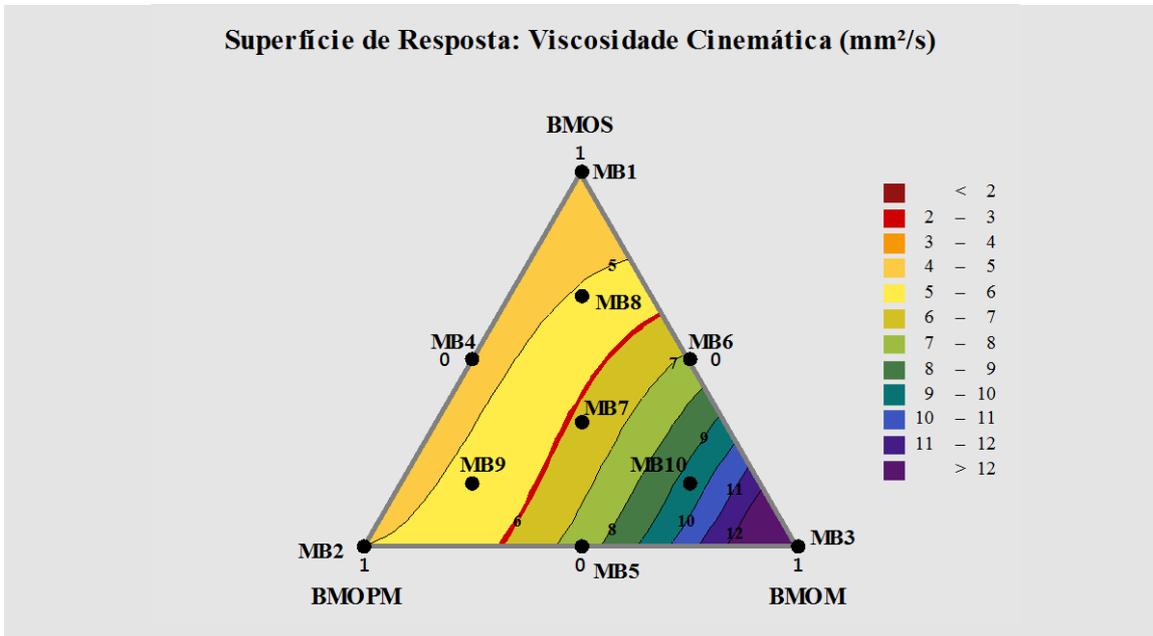
No gráfico de efeito dos componentes para a viscosidade cinemática, figura 30, verifica-se que proporções iguais dos três componentes não atinge o valor de viscosidade cinemática especificado pela ANP, mas, o incremento dos BMOS e BMOPM favorece diminuição da viscosidade cinemática. Já o incremento do BMOM aumenta a viscosidade cinemática. Conclui-se aqui que os BMOS e BMOPM tem um efeito de viscosidade cinemática antagônico com o BMOM. E que os BMOS e de BMOPM podem melhorar a viscosidade cinemática do BMOM.



**Figura 28: Curva do efeito dos componentes sobre a Viscosidade Cinemática do Biodiesel.**

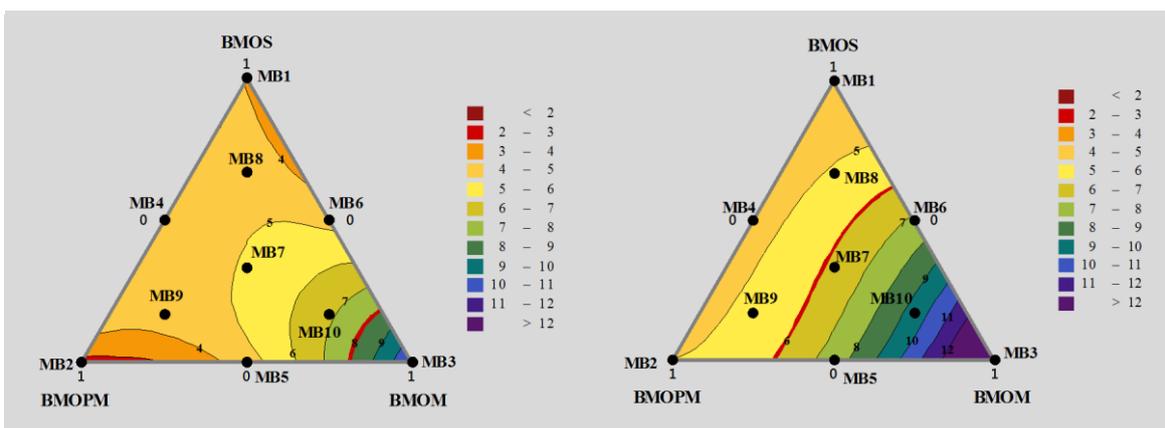
De acordo com a superfície de resposta para a viscosidade cinemática, figura 31, os valores de viscosidade cinemática dentro do intervalo especificado pela ANP, de 3 a

6 mm<sup>2</sup>/s, são encontrados nas proporções com menores quantidades de BMOM. Os valores de viscosidade cinemática especificados somente são obtidos com teores menores que 20% de BMOM.



**Figura 29:** Superfície de Resposta para análise da viscosidade cinemática de Biodieséis composto pela mistura de várias proporções dos BMOS, BMOPM e BMOM.

Comparando as superfícies de resposta da estabilidade oxidativa e da viscosidade cinemática, figura 32, não encontramos nenhum ponto em comum no sistema de estudo que atenda as duas especificações.



**Figura 32:** comparação de superfícies de resposta para viscosidade cinemática e estabilidade oxidativa.

As curvas de efeito dos componentes e superfície de resposta, o modelo de regressão e os dados obtidos para massa específica, teor de água, índice de ácidos e ponto de entupimento de filtro a frio estão apresentados nos anexos II, III, IV e V, respectivamente.

# CONCLUSÕES

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo de mistura de biodieseis por meio do planejamento de mistura simplex centroide aumentado com o uso do modelo cúbico especial. O objetivo foi encontrar a melhor proporção de biodieseis de óleo de mamona, pinhão-manso e soja para a síntese de um biodiesel que atendesse, em conjunto, aos requisitos de estabilidade oxidativa e de viscosidade cinemática proposto na legislação.

Porém, comparando as superfícies de resposta da estabilidade oxidativa e da viscosidade cinemática, originados pelo planejamento de misturas, não encontramos nenhum ponto em comum no sistema de estudo que atenda as duas especificações.

No entanto verificamos que:

- O biodiesel originado da mistura de biodieseis de óleo de mamona, pinhão-manso e soja apresentou viscosidade cinemática e estabilidade oxidativa diferentes dos seus componentes puros, mostrando ser possível este recurso para melhorar as propriedades do biodiesel.
- O Planejamento de misturas se mostrou uma ferramenta pertinente, em termos de ganho de tempo e economia, para formular composições de biodieseis que visam atender requisitos de especificações.

Sendo assim, concluímos que a mistura de biodieseis de oleaginosas de característica distintas poderá resultar em um biodiesel com qualidades superiores aos seus componentes puros e que o planejamento de misturas é um instrumento efetivo para a investigação da melhor proporção.

E para a possibilidade de trabalhos futuros, sugerimos a substituição dos biodieseis, como o biodiesel de óleo de dendê no lugar do biodiesel de óleo de pinhão-manso, para a produção de um biodiesel composto e o uso do planejamento de misturas para a análise de sua melhor proporção.

## **BIBLIOGRAFIA**

## 6. BIBLIOGRAFIA

- ALBUQUERQUE, M.C.G.; MACHADO, Y.L.; TORRES, A.E.B.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE, C.L.; FIRMIANO, L.R.; PARENTE, E.J.S.; Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. *Renewable Energy*, 2009.
- ANDREU, M. P.; Dissertação de mestrado: Síntese e Caracterização do Biodiesel de Dez Procedências de Pinhão Manso (*Jatropha curcas* L.) Cultivadas em Chapadão do Sul/MS. *Universidade Federal de Mato Grosso do Sul*, 2010.
- ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. RESOLUÇÃO ANP Nº 45. Brasília 2014. Disponível em <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: 24 de maio de 2016.
- AOCS American Oil Chemists Society. Official Methods and Recommended Practice of the AOCS - Fifth Edition. AOCS Mission Statement, 2003.
- BRUNETTI, F.; Mecânica dos Fluidos. Editora Pearson. São Paulo, 2008.
- CASTANHEIRA, E. G.; GRISOLI, R.; FREIRE, F.; PECORA, V.; COELHO, S. T.; Environmental sustainability of biodiesel in Brazil. *Energy Policy*. 2014.
- DORSA, R.; Tecnologias de Óleo Vegetais. Editora Ideal. São Paulo, 2004.
- FAXINA, A. L.; PILATI, F.; FABBRI, G. T. P.; GIGANTE, A. C.; SÓRIA, M. H. A.; LEITE, L. F. M.; Procedimento para a formulação de asfaltos-borracha com vistas a atender os requisitos da dosagem Marshall. *Revista Transportes*. São Paulo, 2008.
- FERREIRA, I. P. L.; COSTA, S. L.; CRUZ, R. S.; Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*. 2009.
- FREITAS, O. N.; Dissertação de mestrado: Estudo de Diversas Misturas de Biodiesel de Óleo de Soja e de Sebo Bovino. *Universidade Federal de Mato Grosso do Sul*, 2015.
- FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; JÚNIOR, L. F. L.; Transesterificação de Óleos Vegetais: Caracterização por Cromatografia em Camada Delgada e Densidade, *Química Nova*. 2007.
- GALVÃO, L. P. F. C.; Dissertação de mestrado: Avaliação Termoanalítica da Eficiência de Antioxidantes na Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Mamona. *Universidade Federal do Rio Grande do Norte*, 2007.

- KNOTHE, G.; Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. JAOCS. 2000.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; The Biodiesel Handbook. AOCS Press. Illinois, 2005.
- MACHADO, J. C. V.; Reologia e Escoamento de Fluidos: ênfase na indústria do petróleo. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2002.
- MARTINEZ, G.; SANCHEZ, N.; ENCINAR, J.M.; GONZALEZ, J.F.; Fuel properties of biodiesel from vegetable oils and oil mixtures. Influence of methyl esters distribution. Biomass and Bioenergy. 2014.
- MATERIALS, A. A.; ASTM D6304: Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration, 2007.
- MATERIALS, A. A.; ASTM D664: Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2011.
- MATERIALS, A. A.; ASTM D4052: Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, 2007.
- MATERIALS, A. A.; ASTM D445: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity), 2007.
- MATERIALS, A. A.; ASTM D93: Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, 2007.
- MATERIALS, A. A.; ASTM D6371: Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels, 2007.
- MILLER, J. N.; MILLER, J. C.; Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. Pearson Education Limited 2000. London, 2010.
- MORETTO, E.; ALVES, R. F.; Óleos e Gorduras Vegetais - processamento e análises. Editora da UFSC, 1986.
- MUTLU, H.; MEIER, M. A. R.; Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. European Journal of Lipid Science and Technology, 2010.
- NETO, B. B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E.; Planejamento e otimização de experimentos. Editora UNICAMP. São Paulo, 1995.

- PLANALTO; Política Energética Nacional. LEI Nº 9.478. Brasília 1997. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L9478.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9478.htm). Acesso em: 27 de maio de 2016.
- PNPB Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. HISTÓRICO DO PROGRAMA. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/>. Acesso em: 27 de maio de 2016.
- SALIMON, J.; NOOR, D. A. M.; NAZRIZAWATI, A.T.; MOHD FIRDAUS, M.Y.; NORAISHAH, A.; Fatty Acid Composition and Physicochemical Properties of Malaysian Castor Bean *Ricinus communis* L. Seed Oil. Sains Malaysiana. 2010.
- SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C. B.; Química Orgânica 1. Editora LTC. Rio de Janeiro, 2002.
- SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C. B.; Química Orgânica 2. Editora LTC. Rio de Janeiro, 2002.
- STANDARDIZATION, E. C.; EN 14112: Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), 2003.
- STANDARDIZATION, E. C.; EN 14103: Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents, 2011.

# ANEXOS

## **7. ANEXOS**

### **7.1. Anexo I - RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014**

A DIRETORA-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS - ANP, no uso das atribuições legais, tendo em vista as disposições da Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997, e suas alterações, e com base na Resolução de Diretoria nº 854, de 13 de agosto de 2014;

Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel;

Considerando a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel como um combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

Considerando as diretrizes emanadas do Conselho Nacional de Política Energética - CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel no óleo diesel a ser comercializado;

Considerando o disposto no inciso XVIII, art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que estabelece a atribuição da ANP em especificar a qualidade do biodiesel, e

Considerando a Lei 12.490, de 16 de setembro de 2011 que, acrescenta e dá nova redação a dispositivos previstos na Lei nº 9.478/1997, além de ampliar a competência da ANP para toda a Indústria de Biocombustíveis, definida como o conjunto de atividades econômicas relacionadas com produção, importação, exportação, transferência, transporte, armazenagem, comercialização, distribuição, avaliação de conformidade e certificação da qualidade de biocombustíveis,

Resolve:

#### **Seção I**

##### **Das Disposições Preliminares**

**Art. 1º** Ficam estabelecidas, por meio da presente Resolução, a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional.

Parágrafo único. Fica vedada a comercialização de biodiesel que não se enquadre na especificação contida no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução.

#### **Seção II**

##### **Das Definições**

**Art. 2º** Para efeitos desta Resolução, definem-se:

I - 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.

II - Óleo diesel A: combustível de uso rodoviário e não rodoviário, destinado a veículos e equipamentos dotados de motores do ciclo Diesel e produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural, sem adição de biodiesel.

III - Óleo diesel B: óleo diesel A que contém biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

IV - Óleo diesel BX: óleo diesel A que contém biodiesel no teor superior ao estabelecido pela legislação vigente em proporção definida (X%) quando autorizado o uso específico ou experimental conforme regulamentação da ANP.

V - Produtor: pessoa jurídica ou consórcios autorizados pela ANP a exercerem a atividade de produção e comercialização de biodiesel.

VI - Distribuidor: pessoa jurídica autorizada pela ANP ao exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, biocombustíveis e outros combustíveis automotivos especificados ou autorizados pela ANP.

VII - Revendedor: pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de revenda varejista que consiste na comercialização de combustível automotivo em estabelecimento denominado posto revendedor.

VIII - Transportador-Revendedor-Retalhista (TRR): pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício das atividades de transporte e revenda retalhista de combustíveis, de óleos lubrificantes e graxas envasados, óleo diesel B e óleo diesel BX.

IX - Importador: empresa autorizada pela ANP para o exercício da atividade de importação.

X - Exportador: empresa autorizada pela ANP para o exercício da atividade de exportação.

XI - Refinaria: pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de refino de petróleo.

XII - Adquirente: pessoa jurídica autorizada pela ANP, responsável pela aquisição e armazenamento de biodiesel, para garantir o estoque regulatório necessário a fim de assegurar o abastecimento nacional de biodiesel.

XIII - Boletim de Análise: documento da qualidade emitido por laboratório cadastrado na ANP de acordo com a Resolução ANP nº 06, de 05 de fevereiro de 2014, ou outra que venha substituí-la, com informação(ões) e resultado(s) do(s) ensaio(s) realizado(s), conforme Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução.

XIV - Certificado da Qualidade: documento da qualidade emitido por Produtor, Adquirente e Importador que comprove o atendimento do produto comercializado à especificação da ANP, com todos os requisitos constantes do Artigo 5º, § 6º, da presente Resolução.

XV - Volume Certificado: quantidade segregada de produto em um único tanque, caracterizada por Certificado da Qualidade.

XVI - Firma inspetora: pessoa jurídica credenciada pela ANP, para realização de atividades de controle da qualidade na importação e exportação de derivados de petróleo, e biocombustíveis, de adição de marcador aos Produtos de Marcação Compulsória (PMC) indicados pela ANP, e de adição de corante ao etanol anidro combustível, conforme legislação vigente.

XVII - Aditivo: produto que contém componentes ativos, com ou sem fluido carreador ou diluente, que confere aos combustíveis propriedades benéficas ou que oferece ao veículo algum tipo de benefício, destinado a ser adicionado ao combustível em concentração que não exceda a 5.000 µL/L (0,5 % v/v);.

XVIII - Componente ativo: composto químico ou combinação de compostos químicos responsável pelas propriedades benéficas do aditivo.

XIX - Diluente: veículo no qual o componente ativo do aditivo é diluído, com a finalidade de facilitar sua mistura com o combustível ou seu bombeamento e movimentação.

XX - Terminal de carregamento: local de carregamento do produto, no país de origem.

### **Seção III**

#### **Da Comercialização**

**Art. 3º** O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores, Distribuidores, Refinarias, Adquirentes, Importadores e Exportadores de biodiesel autorizados pela ANP.

§ 1º Somente os Distribuidores e as Refinarias autorizados pela ANP poderão realizar a mistura óleo diesel A/biodiesel para efetivar sua comercialização.

§ 2º É vedada a comercialização de biodiesel pelo Produtor ou Refinaria ou Adquirente ou Distribuidor ou Importador para Revendedor ou Transportador-Revendedor-Retalhista.

**Art. 4º** O Distribuidor e o Adquirente deverão recusar o recebimento do produto caso constatem qualquer não-conformidade presente no Certificado da Qualidade ou após realização de análise de amostra representativa. Tal não-conformidade deverá ser comunicada à ANP por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio <http://www.anp.gov.br>, no prazo máximo de 48 (quarenta e oito) horas, considerando-se somente os dias úteis, e informando:

I - Data da ocorrência;

II - Número e data de emissão da Nota Fiscal e;

III - CNPJ do emitente da Nota Fiscal.

### **Seção IV**

#### **Da Certificação do Biodiesel**

**Art. 5º** O Produtor, o Adquirente e o Importador ficam obrigados a garantir a qualidade do biodiesel a ser comercializado em todo o território nacional e a emitir o Certificado da Qualidade de amostra representativa, cujos resultados deverão atender aos limites estabelecidos da especificação constante no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução.

§ 1º O produto somente poderá ser liberado para a comercialização após a sua certificação, com a emissão do respectivo Certificado da Qualidade, que deverá acompanhar o produto.

§ 2º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório próprio do Produtor, do Adquirente ou outro(s) contratado(s) por estes, o(s) qual(is) deverá(ão) ser cadastrado(s) pela ANP conforme Resolução ANP nº 06, de 05 de fevereiro de 2014, ou outra que venha a substituí-la.

§ 3º No caso de certificação do biodiesel utilizando laboratório próprio e contratado, o Produtor e o Adquirente deverão emitir Certificado da Qualidade único, agrupando todos os resultados constantes do(s) Boletim(ns) de Análise que tenham recebido do(s) laboratório(s) cadastrado(s) pela ANP. Esse Certificado deverá indicar o(s) laboratório(s) responsável(is) por cada ensaio.

§ 4º Caso o produto não seja comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, a partir da data de certificação constante do Certificado da Qualidade, a característica massa específica a 20 °C deverá ser novamente analisada:

I - Se a diferença encontrada com relação à massa específica a 20 °C do Certificado da Qualidade for inferior a 3,0 kg/m<sup>3</sup>, deverão ser novamente avaliados o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110 °C.

II - Se a diferença for superior a 3,0 kg/m<sup>3</sup>, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

§ 5º No caso da importação de biodiesel, a análise de amostra representativa e a emissão do Certificado da Qualidade deverão ser realizadas por Firma Inspetora, contratada pelo Importador, atestando que o produto atende ao Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução.

I - A Firma Inspetora deverá ser cadastrada na ANP ou poderá contratar laboratório cadastrado junto à ANP para emissão do Boletim de Análise.

II - A Firma Inspetora ficará obrigada a apresentar os Boletins de Análise emitidos pelo(s) laboratório(s) contratado(s), caso seja solicitado pela ANP.

§ 6º O Certificado da Qualidade referente ao produto comercializado deverá conter:

I - os resultados das análises dos parâmetros especificados, com indicação dos métodos empregados e os respectivos limites constantes da especificação, conforme Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução;

II - o tanque de origem e a identificação do lacre da amostra-testemunha, previsto no art. 6º deste regulamento;

III - a data de produção do biodiesel;

IV - o material graxo e o álcool utilizado para obtenção do biodiesel;

a) Caso seja usado mais de um tipo de material graxo, devem ser informadas suas respectivas proporções;

V - a identificação do aditivo utilizado na fase de produção, quando for o caso, cabendo classificar o tipo;

a) Após a aditivação, o biodiesel deverá permanecer de acordo com a sua especificação técnica.

VI - identificação própria por meio de numeração sequencial anual, inclusive no caso de cópia emitida eletronicamente;

VII - assinatura do químico responsável pela qualidade do produto na empresa, com indicação legível de seu nome e número de inscrição no Conselho Regional de Química;

VIII - indicação do laboratório cadastrado na ANP responsável por cada ensaio efetuado e da identificação de cada Boletim de Análise utilizado para compor o respectivo Certificado da Qualidade.

§ 7º Em qualquer situação, o Boletim de Análise deverá ser emitido por laboratório cadastrado conforme as regras estabelecidas na Resolução ANP nº 06 de 05 de fevereiro de 2014, ou regulamentação superveniente que venha a substituí-la.

§ 8º O Boletim de Análise deverá ser firmado pelo químico responsável pelos ensaios laboratoriais efetuados, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 9º Para documentos emitidos eletronicamente, é obrigatória a assinatura digital, efetivada mediante utilização de certificado digital válido, de propriedade do responsável pela assinatura do Certificado da Qualidade ou do Boletim de Análise.

§ 10º O Produtor, o Adquirente e a Firma Inspetora somente poderão utilizar o Boletim da Análise como Certificado da Qualidade quando o mesmo for emitido por laboratório próprio, cadastrado na ANP, e contemplar todas as características necessárias à certificação do produto.

**Art. 6º** Deverão ser mantidas pelo Produtor, Adquirente e Importador, em local protegido de luminosidade e de aquecimento, duas amostras-testemunha de 1 (um) litro cada, representativas do Volume Certificado, devidamente identificadas com o número do Certificado da Qualidade e de seu respectivo lacre.

§ 1º Cada amostra-testemunha deverá ser armazenada em recipiente de cor âmbar de 1 (um) litro de capacidade, com batoque e tampa plástica.

§ 2º O recipiente indicado no § 1º deste artigo deverá ser lacrado, com lacre de numeração controlada, que deixe evidências no caso de violação.

§ 3º Deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária:

I - as amostras-testemunha, pelo prazo mínimo de 1 mês, a contar da data de saída do produto das instalações do Produtor, Adquirente e Importador;

II - o Certificado da Qualidade, acompanhado dos originais dos Boletins de Análise utilizados na sua composição, quando for o caso, pelo prazo mínimo de 12 meses, a contar da data de saída do produto das instalações do Produtor, Importador e Adquirente.

§ 4º O Certificado da Qualidade deverá ser obrigatoriamente rastreável às suas respectivas amostras-testemunha e Boletins de Análise.

**Art. 7º** O Produtor, o Importador e o Adquirente deverão enviar mensalmente à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês subsequente à comercialização do produto, todas as informações constantes dos Certificados da Qualidade emitidos no mês de referência e respectivos Volumes Certificados, por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio <http://www.anp.gov.br>.

§ 1º O Adquirente só deverá enviar as informações citadas no caput deste artigo no caso em que este armazenar o produto em instalação própria ou por ele contratado. No caso em que o produto adquirido pelo Adquirente ficar armazenado em instalação do produtor de biodiesel, a certificação deverá ser feita pelo Produtor.

§ 2º Os agentes citados no caput deste artigo deverão enviar os dados, em formato eletrônico, segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no sítio da ANP <http://www.anp.gov.br>.

§ 3º Quando não houver comercialização de biodiesel em um determinado mês, o Produtor e o Adquirente deverão obrigatoriamente comunicar à ANP por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio <http://www.anp.gov.br>.

§ 4º No caso da importação do biodiesel, quando houver comercialização do produto, o Importador ficará obrigado a enviar o formulário eletrônico citado no § 1º deste artigo.

## **Seção V**

### **Dos Documentos Fiscais**

**Art. 8º** A documentação fiscal e o Documento Auxiliar da Nota Fiscal Eletrônica (DANFE) emitidos por Produtor, Adquirente e Importador, para fins de entrega e referentes às operações de comercialização do produto, deverão indicar o número do Certificado da Qualidade e do lacre da amostra-testemunha correspondentes ao produto.

Parágrafo único. O produto, ao ser transportado, deverá ser acompanhado de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende a especificação estabelecida no Regulamento Técnico, parte constante desta Resolução.

## **Seção VI**

### **Das Disposições Finais**

**Art. 9º** O não atendimento às regras estabelecidas na presente Resolução sujeita os infratores às sanções administrativas previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

**Art. 10.** Os casos não contemplados nesta Resolução serão analisados pela Diretoria da ANP.

**Art. 11.** Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

**Art. 12.** Fica revogada a Resolução ANP nº 14 de 11 de maio de 2012.

*MAGDA MARIA DE REGINA CHAMBRIARD*

## **ANEXO**

### **REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 3/2014**

#### **1. Objetivo**

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel nacional ou importado e estabelece a sua especificação.

#### **2. Normas Aplicáveis**

A determinação das características do biodiesel deverá ser feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Os dados de repetibilidade e de reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa obtida segundo os métodos ABNT NBR 14883 - Petróleo e produtos de petróleo - Amostragem manual, ASTM D 4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products ou ISO 5555 - Animal and vegetable fats and oils - Sampling.

As características constantes da Tabela I de Especificação do Biodiesel deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio, com exceção ao método proposto pela norma EN 12662, para o qual deve ser utilizada a versão de 1998 ou 2008:

#### **(Nota)**

##### **2.1. Métodos ABNT**

<b>MÉTODO</b>	<b>TÍTULO</b>
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro

NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15342	Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos e diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia gasosa
NBR 15343	Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras -Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos -Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras -Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos -Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras -Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos -Determinação do teor de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15764	Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa
NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico
NBR 15867	Biodiesel - Determinação do teor de enxofre por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15908	Biodiesel - Determinação da glicerina livre, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e glicerina total por cromatografia gasosa
NBR 15995	Biodiesel - Determinação da contaminação total

## 2.2. Métodos ASTM

<b>MÉTODO</b>	<b>TÍTULO</b>
ASTM D93	Flash point by Pensky-Martens closed cup tester
ASTM D130	Corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test
ASTM D445	Kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)
ASTM D613	Cetane number of Diesel fuel oil
ASTM D664	Acid number of petroleum products by potentiometric titration
ASTM D874	Sulfated ash from lubricating oils and additives
ASTM D1298	Density, relative density (specific gravity) or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer
ASTM D4052	Density and relative density of liquids by digital density meter
ASTM D4951	Determination of additive elements in lubricating oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
ASTM D5453	Determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence
ASTM D6304	Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fisher titration
ASTM D6371	Cold filter plugging point of Diesel and heating fuels
ASTM D6584	Determination of total monoglyceride, total diglyceride, total triglyceride, and free and total glycerin in b-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography
ASTM D6890	Determination of ignition delay and derived cetane number (DCN) of Diesel fuel oils by combustion in a constant volume chamber

## D2.3. Métodos EN/ISO

<b>MÉTODO</b>	<b>TÍTULO</b>
EN 116	Determination of cold filter plugging point

EN ISO 2160	Petroleum products - Corrosiveness to copper - Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products - Laboratory determination of density - Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum products - Lubricating oils and additives - Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels - Determination of the ignition quality of diesel fuels - Cetane engine method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube method
EN 12662	Liquid Petroleum Products - Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer titration method
EN 14103	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content - (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN 15751	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) and blends with diesel fuel. Determination of oxidation stability by accelerated oxidation

	method
EN 16294	Petroleum Products And Fat And Oil Derivatives - Determination of Phosphorus Content In Fatty Acid Methyl Esters (Fame) - Optical Emission Spectral Analysis With Inductively Coupled Plasma (ICP OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products -Determination of sulfur content of automotive fuels - Wavelength-dispersive X -ray fluorescence spectrometry

Tabela I - Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx. (13)	mg/kg	24	15995	-	EN12662 (5)
<b><i>(Nota)</i></b>					
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554	-	EN 14108 (5)

			15555 15553 15556		EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)

Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	h	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

Nota:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

(3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

(4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.

(8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

(12) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.

(13) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EN 12662:1998 ou EN 12662:2008)

**(Nota)**

Tabela II - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

**7.2. Anexo II - Curva de efeito dos componentes e Superfície de Resposta para a Massa Específica das misturas de BMOS, BMOPM e BMOM.**

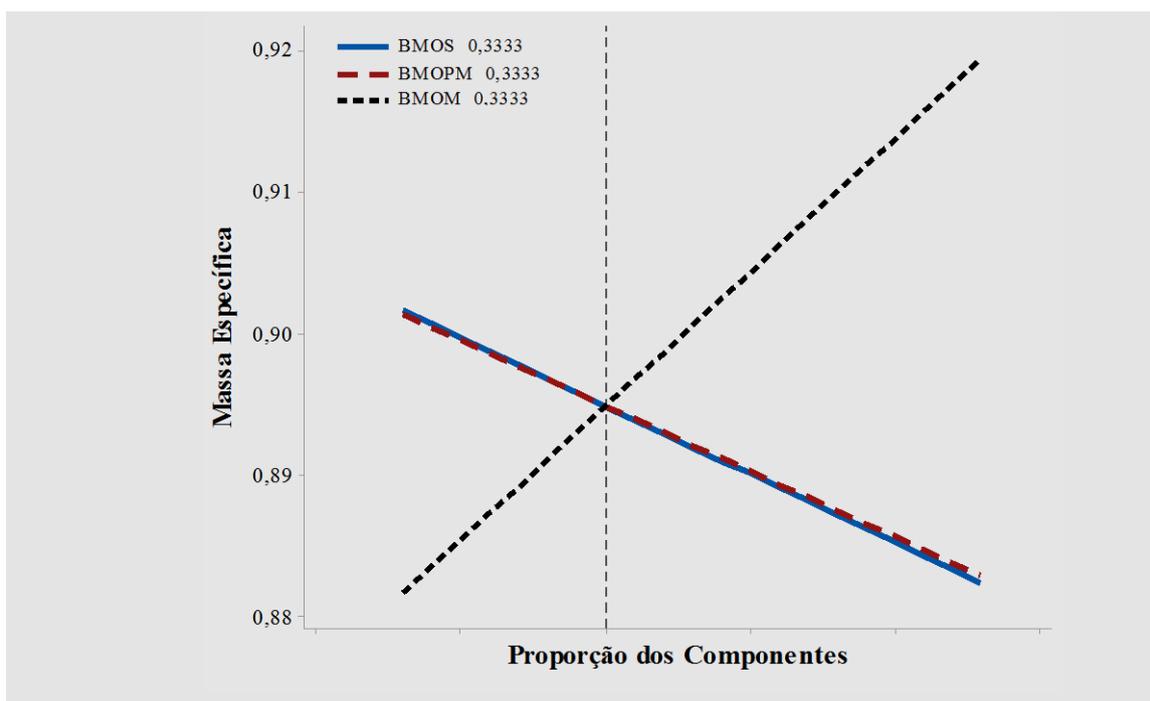
**Tabela 16: Resultados das massas específicas das várias proporções dos Biodieseis.**

BMOS	BMOPM	BMOM	Massa Específica
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$Y$
1,0000	0,0000	0,0000	0,883
0,0000	1,0000	0,0000	0,883
0,0000	0,0000	1,0000	0,921
0,5000	0,5000	0,0000	0,883
0,0000	0,5000	0,5000	0,898
0,5000	0,0000	0,5000	0,900
0,3333	0,3333	0,3333	0,895
0,6667	0,1667	0,1667	0,888
0,1667	0,6667	0,1667	0,888
0,1667	0,1667	0,6667	0,909

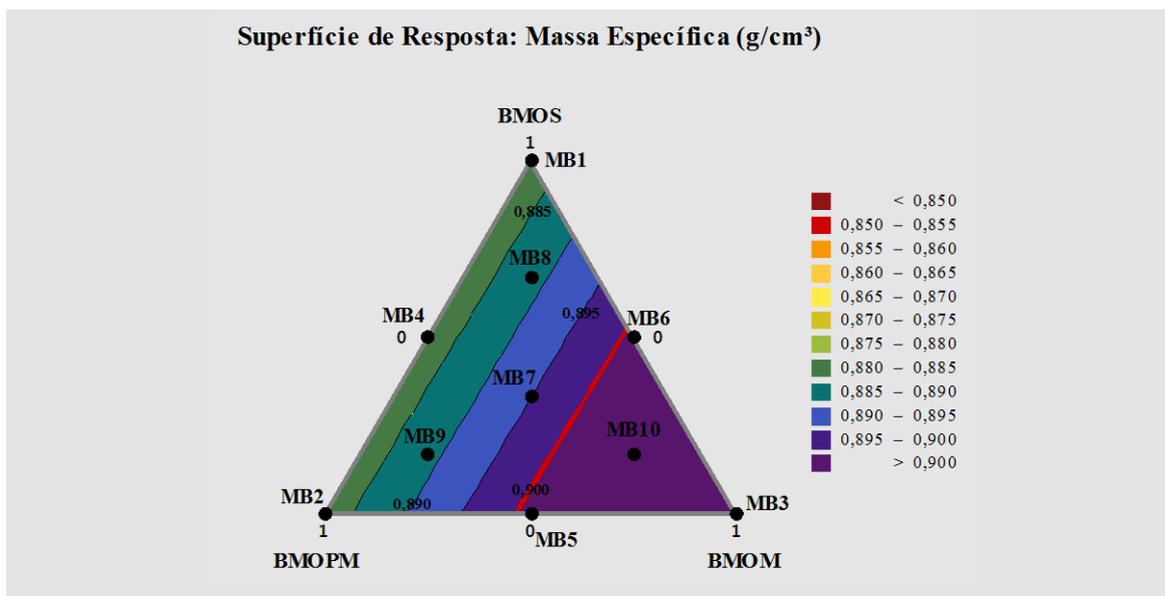
$$\hat{y} = 0,8820x_1 + 0,8826x_2 + 0,9201x_3$$

$$R^2 = 94,55\%$$

**Equação 12: Modelo de regressão da massa específica.**



**Figura 30: Curva do efeito dos componentes sobre a Estabilidade Oxidativa do Biodiesel.**



**Figura 31:** Superfície de Resposta para análise da massa específica de Biodieseis composto pela mistura de várias proporções dos BMOS, BMOPM e BMOM.

### 7.3. Anexo III - Curva de efeito dos componentes e Superfície de Resposta para o Teor de Água das misturas de BMOS, BMOPM e BMOM.

**Tabela 17:** Resultados dos Teores de Água das várias proporções dos Biodieseis.

<b>BMOS</b>	<b>BMOPM</b>	<b>BMOM</b>	<b>Teor de Água</b>
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$Y$
1,0000	0,0000	0,0000	584
0,0000	1,0000	0,0000	314
0,0000	0,0000	1,0000	1614
0,5000	0,5000	0,0000	320
0,0000	0,5000	0,5000	756
0,5000	0,0000	0,5000	902
0,3333	0,3333	0,3333	776
0,6667	0,1667	0,1667	486
0,1667	0,6667	0,1667	472
0,1667	0,1667	0,6667	1578

$$\hat{y} = 557x_1 + 415x_2 + 1621x_3 - 3983x_2x_3$$

$$R^2 = 82,03\%$$

**Equação 13:** Modelo de regressão do teor de água.

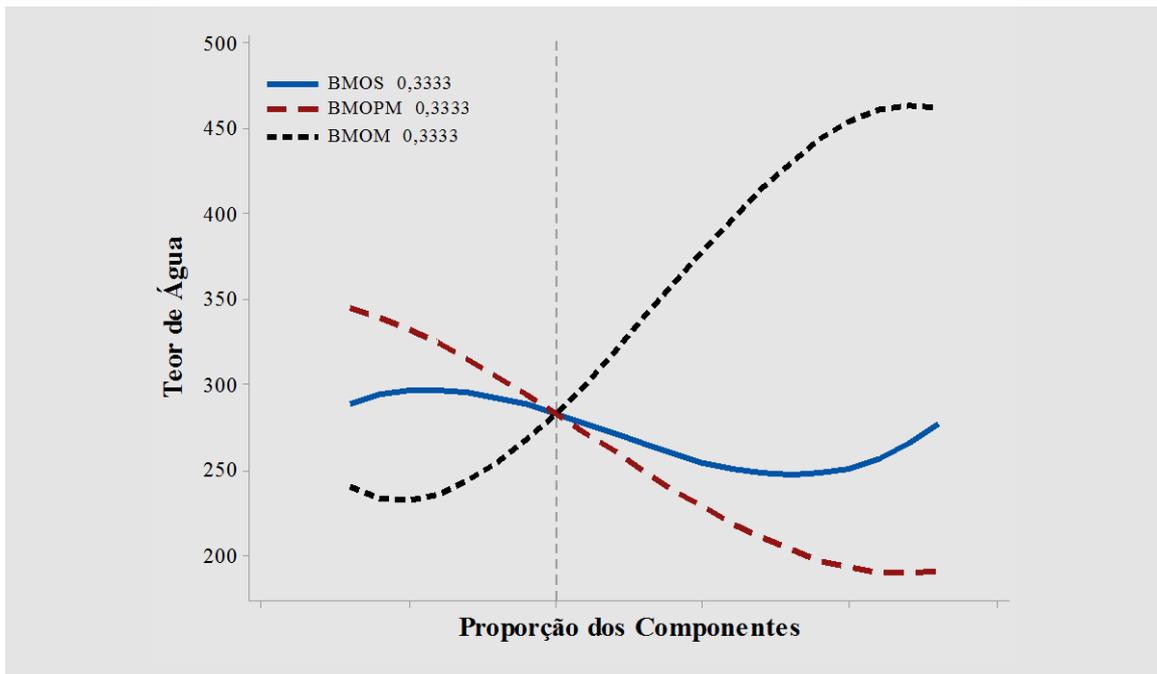


Figura 32: Curva do efeito dos componentes sobre o teor de água do Biodiesel.

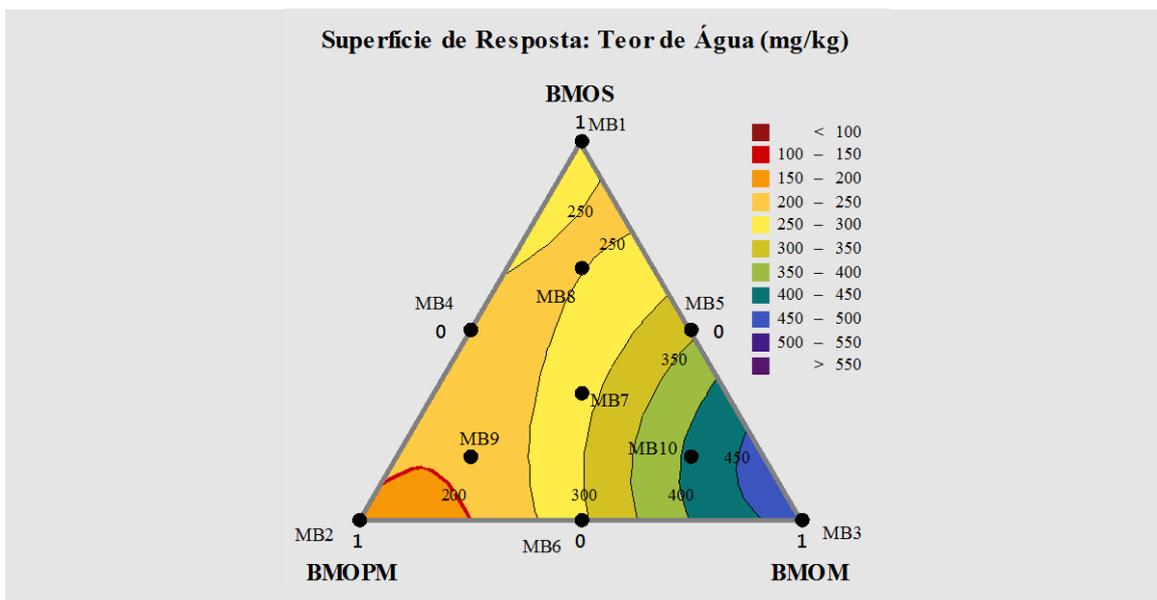


Figura 33: Superfície de Resposta para análise do teor de água de biodieseis composto pela mistura de várias proporções dos BMOS, BMOPM e BMOM.

#### 7.4. Anexo IV - Curva de efeito dos componentes e Superfície de Resposta para o Índice de Acidez das misturas de BMOS, BMOPM e BMOM.

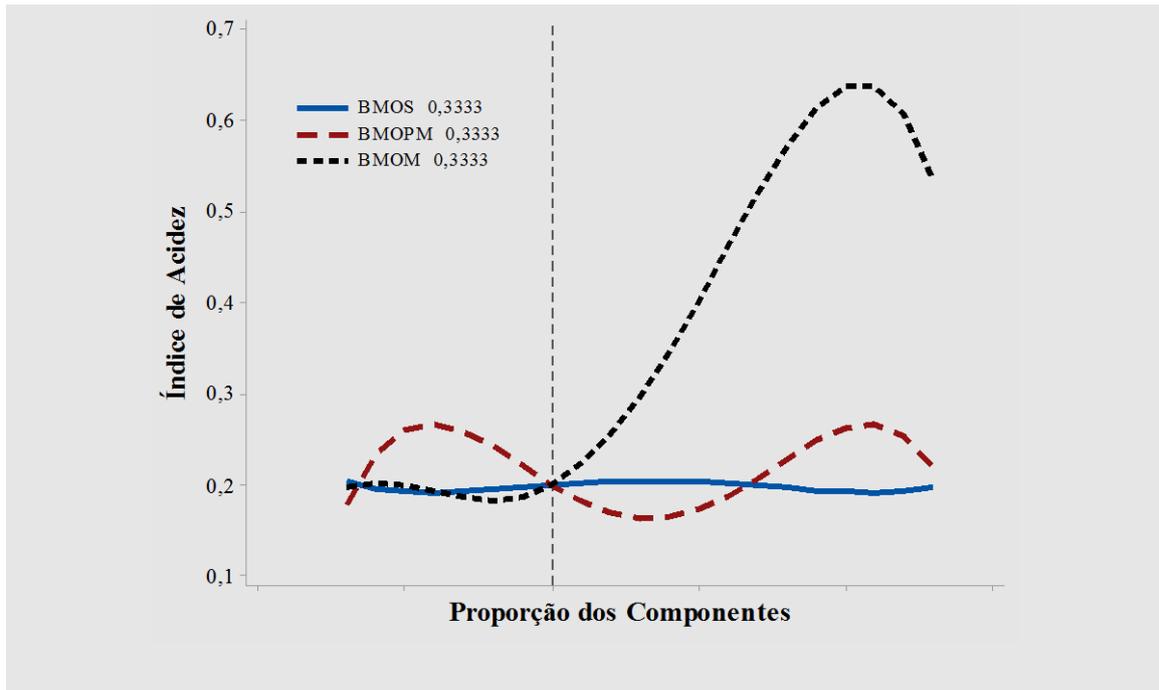
Tabela 18: Resultados dos Índices de Acidez das várias proporções dos Biodieseis.

BMOS	BMOPM	BMOM	Índice de Acidez
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$Y$
1,0000	0,0000	0,0000	0,2
0,0000	1,0000	0,0000	0,2
0,0000	0,0000	1,0000	0,5
0,5000	0,5000	0,0000	0,2
0,0000	0,5000	0,5000	0,2

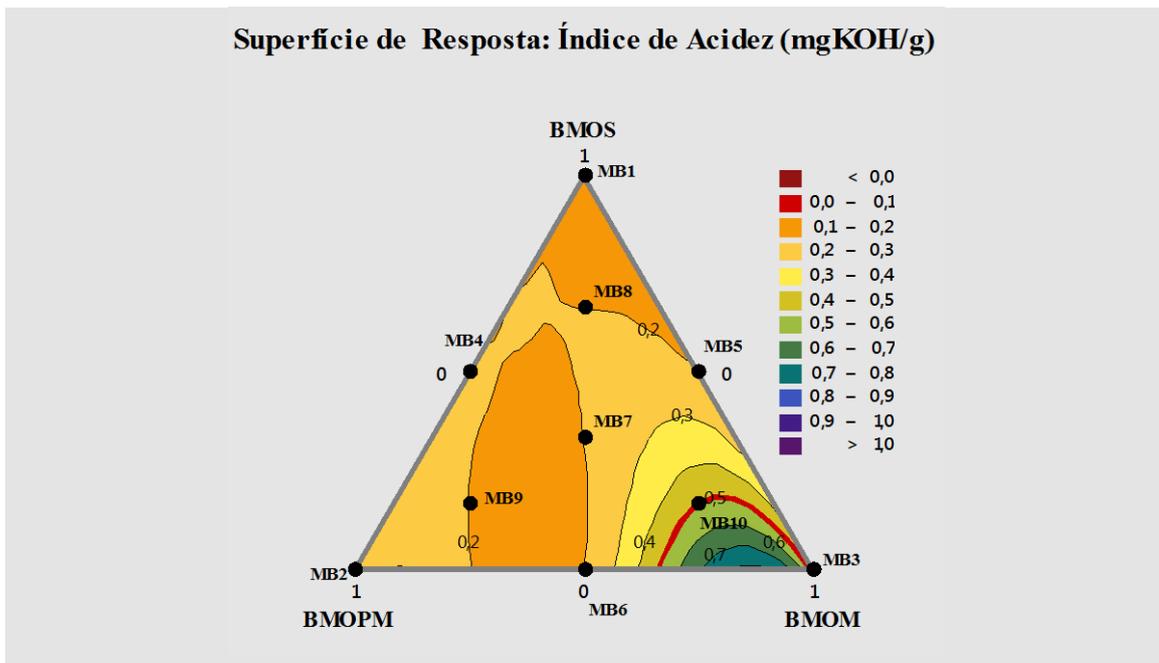
0,5000	0,0000	0,5000	0,2
0,3333	0,3333	0,3333	0,2
0,6667	0,1667	0,1667	0,2
0,1667	0,6667	0,1667	0,2
0,1667	0,1667	0,6667	0,5

$$\hat{y} = 0,20x_1 + 0,20x_2 + 0,50x_3 - 0,60x_1x_3 - 0,60x_2x_3 - 1,80x_2x_3 + 2,70x_1x_2x_3 + 4,50x_2x_3 \quad R^2 = 100,00\%$$

**Equação 14: Modelo de regressão para o índice de acidez.**



**Figura 34: Curva do efeito dos componentes sobre o índice de acidez do Biodiesel.**



**Figura 35: Superfície de Resposta para análise do índice de acidez de biodieseis composto pela mistura de várias proporções dos BMOS, BMOPM e BMOM.**

## 7.5. Anexo V - Curva de efeito dos componentes e Superfície de Resposta para o Ponto de Entupimento de filtro a Frio de BMOS, BMOPM e BMOM.

Tabela 19: Resultados dos PEFs das várias proporções dos Biodieseis.

BMOS	BMOPM	BMOM	PEFF
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$Y$
1,0000	0,0000	0,0000	-2
0,0000	1,0000	0,0000	3
0,0000	0,0000	1,0000	6
0,5000	0,5000	0,0000	-3
0,0000	0,5000	0,5000	6
0,5000	0,0000	0,5000	6
0,3333	0,3333	0,3333	5
0,6667	0,1667	0,1667	-2
0,1667	0,6667	0,1667	6
0,1667	0,1667	0,6667	6

$$\hat{y} = 0,20x_1 + 0,20x_2 + 0,50x_3 - 0,60x_1x_3 - 0,60x_2x_3 - 1,80x_2x_3 + 2,70x_1x_2x_3 + 4,50x_2x_3 \quad R^2 = 100,00\%$$

Equação 15: Modelo de regressão para o PEF.

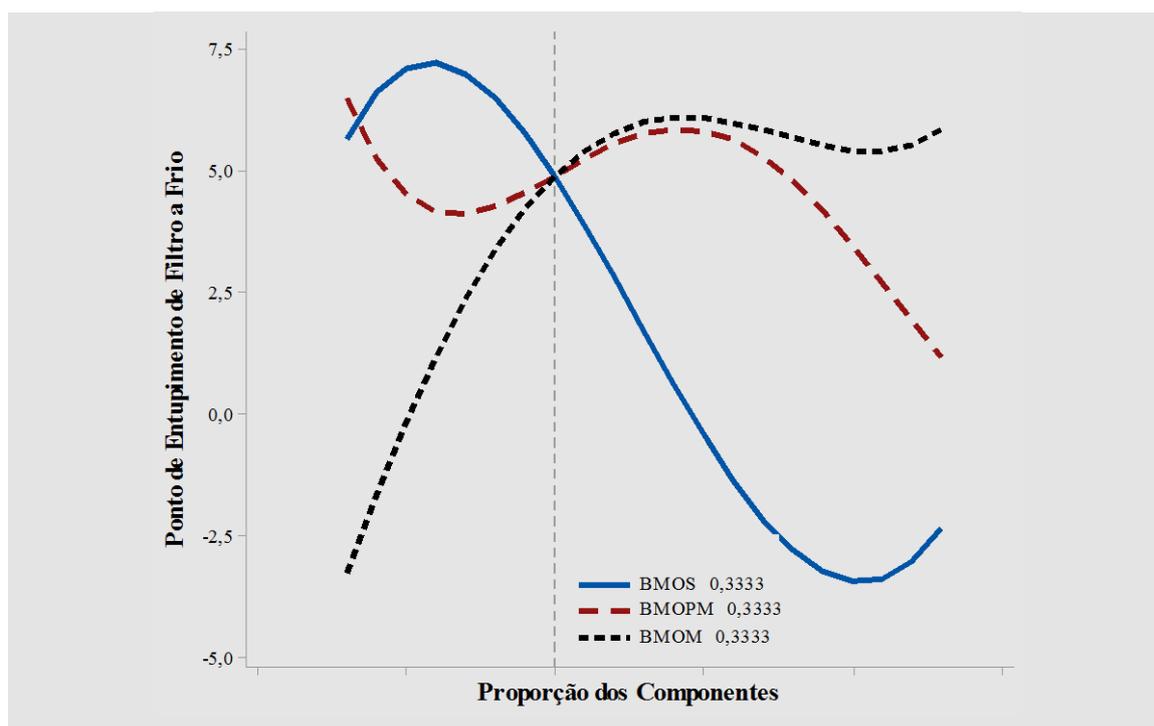


Figura 36: Curva do efeito dos componentes sobre o Ponto de Entupimento do Filtro a Frio do Biodiesel.

Superfície de Resposta: Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (°C)

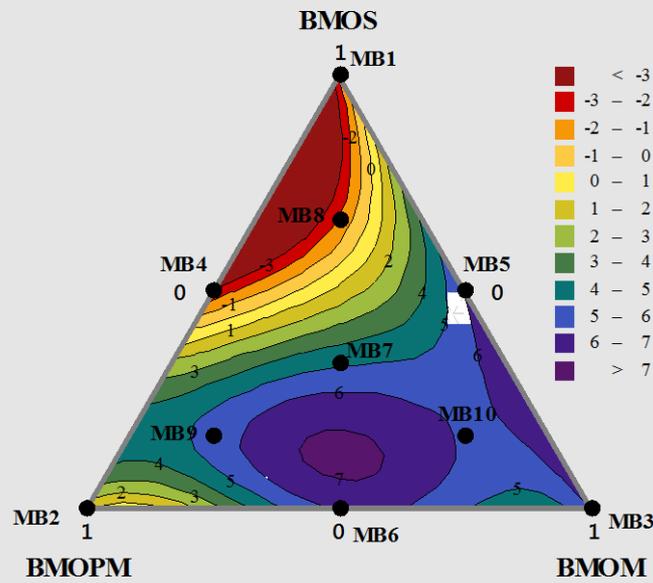


Figura 37: Superfície de Resposta para análise do Pnto de Entupimento de Filtro a Frio de biodieseis composto pela mistura de várias proporções dos BMOS, BMOPM e BMOM.