



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL
METÁLICO DE ÓLEO DE COCO BABAÇU COM AQUECIMENTO POR
MICROONDAS USANDO UM DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL
ROTACIONAL (DCCR).**

Mestrando: Ulisses Magalhães Nascimento

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

São Luís - MA

2008

Ulisses Magalhães Nascimento

**ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BODIESEL
METÍLICO DE ÓLEO DE COCO BABAÇU COM AQUECIMENTO POR
MICROONDAS USANDO UM DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL
ROTACIONAL (DCCR).**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química Analítica da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

São Luís - MA

2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA UFMA

Nascimento, Ulisses Magalhães

Estudo e otimização do processo de produção de biodiesel metílico de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas usando um delineamento composto central rotacional (DCCR)/Ulisses Magalhães Nascimento. – 2008.

100 f.

Orientador: Fernando Carvalho Silva

Impresso por computador (fotocópia).

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, São Luis, 2008.

1. Biocombustíveis. 2. Biodiesel – produção. 3. Microondas - Transesterificação. I. Silva, Fernando Carvalho, orientador. II. Título

CDU 662.756.3

Ulisses Magalhães Nascimento

ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BODIESEL METÍLICO DE ÓLEO DE COCO BABAÇU COM AQUECIMENTO POR MICROONDAS USANDO UM DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR).

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química Analítica da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

Aprovada em: 14/ 03/2008

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva (orientador)
Departamento de Química - UFMA

Profa. Dra. Sônia Maria Carvalho Neiva Tanaka
Departamento de Tecnologia Química - UFMA

Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza
Departamento de Química - UFPB

Universidade Federal do Maranhão

“À Deus, pelo o que ele tem feito em minha vida, à minha família, amigos e a Sophia que surgiu para encher minha vida de luz e felicidade”

AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar com a mão estendida sempre que eu tombava e por me cercar de pessoas maravilhosas, das quais algumas citarei a abaixo.

A minha família, que me deu todo o apoio, suporte e carinho, em especial a mamãe, que é um exemplo de perseverança e determinação, e à Alice por ser minha referência.

A Rosicléia pelo companheirismo, amor e amizade, além de ser responsável pela realização de um sonho e maior alegria de minha vida, **SOPHIA**.

Aos amigos e amigas, Jaciene, Kiany, Ronald, Adilton, Glene, Jany, Vivi, Luciana Sobreira, Luciana Mara, Liberato, Cris, e Ângela, que são pessoas que todos os dias agradeço a oportunidade e felicidade de poder chamá-los de amigos.

A todos os componentes da família Viana, que na pessoa de Eliene agradeço pelo carinho, estima e consideração.

A Edson pela amizade incondicional, e a sua família que me acolheu como um dos seus.

A meus amigos e companheiros que fizeram parte do começo dessa caminhada no CEFET, Raimundinho, Alifran, Sérgio, Roberlan, George, Itamar e em especial a Carlindo que foi pai num momento muito difícil.

Aos amigos da Joaquim Serra, Juninho, Zuleide, Aldalberto e Michael, pela amizade e momentos de descontração.

Ao prof. Dr. Fernando Carvalho Silva, pelo apoio e bons exemplos, entre os quais destacam-se a obstinação e competência.

Ao prof. Dr. Adeilton pelas sugestões.

Ao Prof. Antônio Carlos Vasconcelos pela fundamental ajuda e participação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas de serviços Dorival, Mara, Eliezer, Sarges, Luciana, Nicson, Cezar e Marques, pelo apoio moral e pela ajuda nessa caminhada.

À todos companheiros de trabalho do Núcleo de Biodiesel: Karlene, Naty, Luzenir, Hilton, Aníger, Marcelle, Antonio Carlos, Maurício, Jonas, Dariana, Maia, Ângela, Silmara, Djavânia e Poliana, pela colaboração e companheirismo.

Aos amigos dos outros laboratórios, Arine, Roseane e Lizette, pela alegria e satisfação de tê-los ao meu lado.

A Prof^a. Tereza Cristina, por ser a primeira pessoa a acreditar em minha capacidade e pelos conselhos.

A todos os amigos, professores, funcionários, servidores e serventes da UFMA, pelo agradável convívio.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho.

... Nada é tão distante para quem tem coragem de ir
Delfis

RESUMO

Em geral, as reações orgânicas com aquecimento por microondas apresentam tempos de reação reduzidos e rendimentos maiores. Dessa forma procurou-se neste trabalho estudar e otimizar a reação de transesterificação empregada na produção do biodiesel metílico com aquecimento por microondas tendo como matéria prima o óleo do coco de babaçu. Utilizou-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), constituído de duas partes: o fatorial 2^n , com um ou mais pontos centrais, e a parte axial, variando o tempo de reação, a concentração de catalisador e a relação de óleo:álcool (metanol). Com base neste planejamento fatorial, superfícies e curvas de respostas e análise de variância foram realizadas a avaliação dos efeitos e a significância dos modelos para as variáveis de respostas, rendimento em massa do biodiesel e o teor de ésteres. A regressão linear, com 95% de limite de confiança, demonstraram a relação dos valores obtidos com os valores previstos ($R^2 = 0,78224$, para rendimento em massa e $R^2 = 0,9090$, para conversão em ésteres). Os rendimentos em massa, acima de 94%, foram obtidos com as seguintes condições: razão óleo:metanol na faixa de 1:7 até 1:9, teor de KOH abaixo de 1,5 % e tempo de reação abaixo de 60 segundos. O rendimento em teor de ésteres acima de 98% com as seguintes condições: razão óleo:metanol entre 1:5 e 1:10, teor de KOH acima 1,4% e o tempo de reação acima de 40 segundos.

Palavras-chave: Biocombustíveis, Biodiesel – produção, Microondas - transesterificação.

ABSTRACT

Generally, the organic reaction heating under microwave irradiation reported reduced reaction time and larger yield. Therefore, way was sought in this work to study and to optimize the transesterification reaction used in biodiesel production with methanol and heating for irradiation microwave using coconut babassu oil. It was used a Central Rotatable Composite Design (CRCD) symmetrical and of second order, constituted of two parts: the factorial 2^n , with an or more central points, and the axial part., varying the reaction time, concentration of KOH and ratio oil:methanol. With base in this factorial planning, surfaces and curves of responses and variance analysis the evaluation of the effects and the significance of the models were accomplished for the variables of responses, biodiesel yield in mass and the content of esters. The regression of the methyl biodiesel for ANOVA appropriately explained at the level of 95%, the variation of the data ($R^2 = 0,78224$, for yield biodiesel and $R^2 = 0,9090$, for the content of esters). The yield in mass above 94% are were obtained with following conditions: ratio oil:methanol in the strip 1:7 and 1:9, concentration KOH below 1,5% and reaction time below 60 seconds. The yield the content of esters above 98% with following conditions: ratio oil:methanol in the strip 1:5 and 1:10, concentration KOH above 1,4% and reaction time above 40 seconds.

Keywords: Biofuel, Biodiesel – production, Microwave - Transesterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Quantidade e valor da produção amêndoa de coco babaçu	19
Figura 2 – Localização da região de microondas no espectro eletromagnético	27
Figura 3 – Moléculas de água com e sem influência do campo elétrico	32
Figura 4 – Partículas carregadas em solução segundo orientação do campo aplicado	32
Figura 5 – a) Reator monomodo b) Reator multimodo	34
Figura 6 – a) Análise univariada b) Matriz com todas combinações c) Delineamento composto central	39
Figura 7 – Forno de Microondas Adaptado	48
Figura 8 – Planejamento estrela 2^3	50
Figura 9 – Cromatograma dos ésteres metílicos obtidos do óleo de coco babaçu	56
Figura 10 – Espectro na Região do IV do óleo de coco babaçu	58
Figura 11 – Gráfico de Pareto para o rendimento em teor de ésteres do BMB	64
Figura 12 – Distribuição dos resíduos: valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para o rendimento em teor de ésteres do BMB	68
Figura 13 – Curvas de contorno e Superfícies de respostas para o rendimento em ésteres de BMB, em função do óleo:metanol e KOH (a) e (b), tempo e óleo:metanol (c) e (d) e do tempo e KOH (e) e (f)	71
Figura 14 – Gráfico de Pareto para o rendimento em massa do BMB	73
Figura 15 – Distribuição dos resíduos: valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para o rendimento em massa do BMB	75
Figura 16 – Curvas de contorno e Superfícies de respostas para o rendimento em massa de BMB, em função do óleo:metanol e KOH (a) e (b), tempo e óleo:metanol (c) e (d) e do tempo e KOH (e) e (f)	78
Figura 17 – Espectro na região do infravermelho do BMB	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do óleo de coco babaçu	20
Tabela 2 – Especificação do biodiesel B100	22
Tabela 3 – Constante dielétrica e fator de dissipação de algumas substâncias	31
Tabela 4 - Planejamento fatorial 2^3	51
Tabela 5 – Propriedades e métodos para a especificação do óleo de coco babaçu	52
Tabela 6 – Algumas propriedades e métodos para a especificação do biodiesel	52
Tabela 7 – Análises físico-químicas do óleo de coco babaçu	55
Tabela 8 – Percentual de ácidos graxos de óleo de coco babaçu	57
Tabela 9 – Valores de Absorção no Infravermelho do óleo de coco babaçu	58
Tabela 10 – Matriz de planejamento fatorial 2^3 para BMB	61
Tabela 11 – Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondente para o rendimento em teor de ésteres do BMB	63
Tabela 12 – Coeficientes de regressão para o rendimento em teor de ésteres de BMB	66
Tabela 13 – Análise de variância do modelo para rendimento em teor de ésteres do BMB	66
Tabela 14 – Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondente para o rendimento em massa do BMB	73
Tabela 15 – Coeficientes de regressão para o rendimento em massa de BMB	74
Tabela 16 – Análise de variância do modelo para rendimento em massa do BMB	75
Tabela 17 – Parâmetros físico-químicos do BMB	81

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Equação da polarizabilidade total em função da soma de componentes individuais	29
Equação 2 - Equação da polarizabilidade total em função da densidade e do peso molecular	29
Equação 3 - Equação que determina polarização total	30
Equação 4 - Equação do fator de dissipação	30
Equação 5 - Equação para cálculo massa molar média do óleo	57
Equação 6 - Equação para cálculo do efeito principal	61
Equação 7 - Equação para cálculo da estimativa das interações das variáveis	62
Equação 8 - Equação para cálculo da estimativa do desvio padrão	62
Equação 9 - Equação para cálculo do desvio padrão de cada ensaio	62
Equação 10 - Cálculo de t para cada variável e interação	63
Equação 11 - Cálculo da estimativa por intervalo de confiança	65
Equação 12 - Cálculo da estimativa da superfície de resposta	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGL - Ácidos graxos livres
ANOVA - Análise de Variância
ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
A.O.C.S. - American Oil Chemist's Society. Official and Tentative Methods
ASTM - American Society for Testing and Materials
B100 - Biodiesel a 100%
BMM - Biodiesel Metílico por irradiação de microondas
Bxx - Biodiesel a xx (xx é a percentagem de biodiesel na mistura entre biodiesel e diesel).
CEN - Comité Européen de Normalisation
CG - Cromatografia Gasosa
CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento
DCCR - Delineamento Composto Central Rotacional
EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
DIC - Detector Ionização em Chamas
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ISO - Organization for Standardization
IV - Infravermelho
MDA - Ministério Desenvolvimento Agrário
MDCI - Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior
MSR - Metodologia de Superfície de Resposta
prEN - Projeto Norma Européia
SMAOFD - Standard Methods of the Analysis of Oil, Fats and Derivates

SUMÁRIO

1	Introdução.....	13
2	Objetivos.....	16
2.1	Geral	16
2.2	Específicos.....	16
3	Revisão de Literatura.....	19
3.1	Babaçu.....	19
3.2	Biodiesel.....	20
3.2.1	Definições	20
3.2.2	Especificações	21
3.2.3	Biodiesel de babaçu.....	23
3.3	Microondas	25
3.3.1	Origem e invenção do forno de microondas	25
3.3.2	Definição e a evolução da aplicação em reações químicas.....	26
3.3.3	Teoria.....	28
3.3.3.1	Rotação dipolar	31
3.3.3.2	Condução iônica	32
3.3.4	Reatores de microondas	33
3.3.5	Sínteses orgânicas sob irradiação por microondas	34
3.3.6	Transesterificação sob irradiação por microondas.....	36
3.4	Delineamento Composto Central (DCC).....	38
4	Metodologia.....	45
4.1	Equipamentos e reagentes	45
4.1.1	<i>Equipamentos</i>	45
4.1.2	<i>Reagentes</i>	46
4.1.3	Adaptação do forno de microondas	46
4.1.3.1	Determinação de potência do forno adaptado	48
4.2	Planejamento experimental	49
4.3	Procedimento de produção de biodiesel.....	51
4.4	Caracterização do óleo e do biodiesel de coco babaçu.....	51
4.5.1	Análises físico-químicas.....	51
4.5.2	Análise cromatográfica.....	52
4.5.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	53
5	Resultados e discussão.....	55
5.1	Caracterização do óleo de coco babaçu	55
5.1.1	Análises físico-químicas.....	55

5.1.2	Análise cromatográfica.....	56
5.1.3	Análise Espectroscópica na Região do IV.....	57
5.2	Produção do biodiesel de coco babaçu com aquecimento por microondas.....	59
5.3	Cálculo da razão molar óleo:álcool.....	59
5.4	Planejamento Fatorial para produção do biodiesel de óleo de coco babaçu.....	60
5.4.1	Rendimento em ésteres para o BMB	61
5.4.1.1	Efeito dos fatores	61
5.4.1.2	Análise de resíduos.....	65
5.4.1.3	Metodologia de Superfície de Resposta.....	69
5.4.2	Rendimento em massa para o BMB	72
5.4.2.1	Efeito dos fatores	72
5.4.2.2	Análise de resíduos.....	73
5.4.2.3	Metodologia de Superfície de Resposta.....	76
5.5	Caracterização do biodiesel	79
5.5.1	Análise Cromatográfica.....	79
5.5.2	Análise Espectroscópica na Região do IV	79
5.5.3	Análises físico-químicas.....	80
6	Conclusão.....	83
7	Perspectivas futuras.....	86
	Referências.....	88

Capítulo I

Introdução

1. INTRODUÇÃO

O Biodiesel é um biocombustível proveniente de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos de frituras usados. Em geral é produzido pelo processo de transesterificação, no qual o óleo reage com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador homogêneo básico ou ácido. A transesterificação pode ser efetuada por processos, em batelada ou contínuos utilizando aquecimento convencional. As outras tecnologias para produção de biodiesel são processos de fluido super-crítico, craqueamento térmico e em reatores de microondas (LERTSATHAPORNUK *et al.*, 2003).

Na produção de biodiesel sob aquecimento convencional, o calor é transferido ao meio reacional a partir da sua superfície, por três métodos de transmissão de radiação: condução, contato e convecção. Sendo assim, os métodos convencionais de aquecimento consomem mais energia e um tempo de produção de biodiesel na faixa de 30 minutos a 8 horas, para obter cerca de 90% de rendimento em ésteres (LIU, 2002).

Recentemente, tem crescido o interesse na aplicação de microondas para digestão térmica de amostra para análises inorgânicas e biológicas. Também, há esforços crescentes para aumentar a taxa de sínteses orgânicas sob aquecimento por microondas, capaz de reduzir consideravelmente o tempo de reações e sínteses orgânicas (JEYASHOKE *et al.*, 1998).

Os fornos de microondas podem ser utilizados para muitos fins nos laboratórios de química. Existem no mercado internacional diferentes tipos de fornos que se adaptam a diversas finalidades, porém ainda com preços elevados, o que impossibilita seu uso como equipamento de rotina em laboratório. Assim, muitos pesquisadores têm optado por desenvolver projetos próprios de fabricação destes

foros ou utilizar foros domésticos para fins laboratoriais, com ou sem adaptações (SILVA *et al.*, 2006).

Capítulo II

Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Estudar e otimizar as condições reacionais do processo de produção de biodiesel metílico de coco babaçu com aquecimento por microondas, usando o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

2.2 Específicos

- ✓ Adaptar forno de microondas para produção de biodiesel;
- ✓ Determinar as características físico-químicas do óleo de coco babaçu, empregando as normas internacionais do “Standard Methods for the Analysis of oils, fats and derivatives” (SMAOFD) e “American Society for Testing and Materials” (ASTM);
- ✓ Utilizar a técnica de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) de segunda ordem com três fatores, quatro repetições no ponto central e seis pontos axiais para o processo de produção do biodiesel metílico a partir do óleo de babaçu, variando a quantidade de álcool (metanol), catalisador (hidróxido de potássio), e tempo de reação. A partir desse planejamento, determinar qual dessas variáveis exerce maior influência sobre o rendimento em massa de biodiesel e teor de ésteres e determinar as condições ideais do processo, aplicando a metodologia de superfície de respostas e o ajuste dos modelos por análise de variância (ANOVA);

- ✓ Avaliar a qualidade do biodiesel metílico, segundo o Regulamento Técnico nº 4/2004, empregando as normas internacionais “American Society for Testing and Materials” (ASTM) e do “Comité Européen de Normalisation” (CEN) indicadas pela ANP.

Capítulo III

Revisão de Literatura

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Babaçu

O babaçu é uma palmácea, encontrada em grandes quantidades nos estados do Tocantins, Maranhão e Piauí (IBGE,2005), sendo que o Maranhão possui a maior concentração de babaçuais do país; em torno de 10,3 milhões de hectares de palmeiras (RIOS L., 2005).

No Maranhão o babaçu é o principal produto do extrativismo vegetal, com 1/4 do território maranhense coberto por esta palmeira nativa (PENSA/USP, 2000). O Estado detém 94,5 % de toda a produção de amêndoas de coco babaçu do Brasil (IBGE, 2005). As atividades envolvidas com o babaçu geram cerca de 300 mil empregos, desde a coleta (quebradeiras de coco) até o refino do óleo (IBGE, 2002).

Segundo informações do IBGE (Figura 1), entre 2002 e 2005 verificou-se um aumento da produção de amêndoas nos últimos anos.

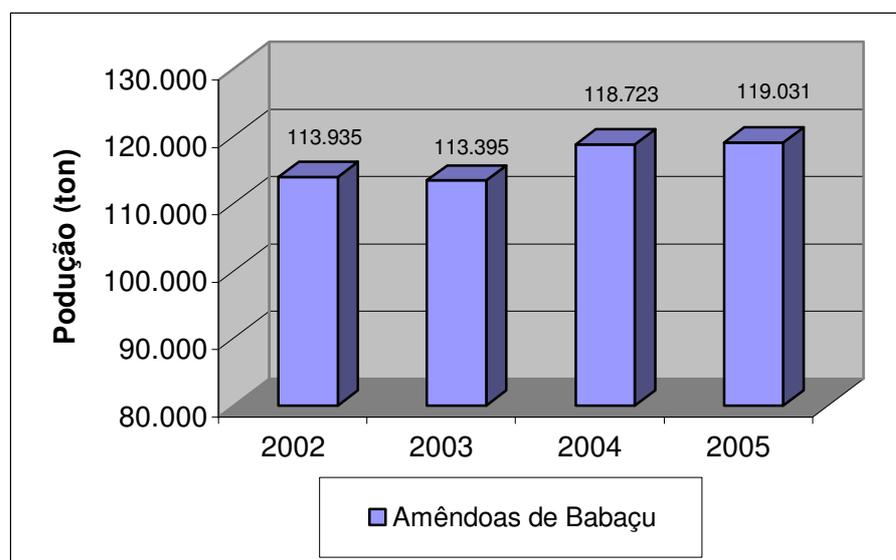


Figura 1 - Quantidade e valor da produção da amêndoa do coco babaçu
Fonte: IBGE, 2006.

Da palmeira de babaçu, praticamente tudo pode ser aproveitado. O babaçu fornece cerca de 68 subprodutos, destacando-se entre eles: álcool, produtos químicos, gases combustíveis, glicose, etc. Seu fruto é usado na fabricação de óleo, carvão, leite, ração para bovinos, peças artesanais, etc (RIOS, L. 2005).

Quimicamente, o óleo de babaçu é considerado do tipo saturado, contendo de 82 a 88% de ácidos graxos saturados, sendo os 8 principais: ácido cáprico, caprílico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico, linoléico. A Tabela 1 apresenta a composição química do óleo de coco babaçu segundo a ANVISA, 1999.

Tabela 1 - Composição química do óleo de coco babaçu.

ÁCIDOS GRAXOS	Nomenclatura	COMPOSIÇÃO (%)
C 8:0	Caprílico	2,6 - 7,3
C 10:0	Cáprico	1,2 - 7,6
C 12:0	Láurico	40 – 55
C 14:0	Mirístico	11 – 27
C 16:0	Palmítico	5,2 – 11
C 18:0	Esteárico	1,8 - 7,4
C 18:1	Oléico	9,0 – 20
C 18:2	Linoléico	1,4 - 6,6

Fonte: ANVISA, 1999.

3.2 Biodiesel

3.2.1 Definições

Segundo a Lei nº 11.097/2005, o biodiesel pode ser classificado como qualquer “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” (BRASIL, 2007).

No entanto, o único tipo de biodiesel já regulamentado no território brasileiro corresponde ao “combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais”, conforme o Regulamento

Técnico nº 4/2004. Essa mistura de ésteres é obtida principalmente através da transesterificação de triglicerídeos que compõem o óleo, por reação com álcoois de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol (ANP, 2007).

Mundialmente passou-se a adotar uma nomenclatura específica para identificar a concentração do biodiesel na mistura com o diesel. No Biodiesel BXX, o “XX” é a percentagem em volume de biodiesel na mistura, como por exemplo, o B2 é um combustível com 2 % de biodiesel e 98 % de diesel (BRASIL, 2007).

3.2.2 Especificações

Como combustível, os ésteres alquílicos de ácidos graxos necessitam de algumas características técnicas que podem ser consideradas absolutamente imprescindíveis: a reação de conversão deve ser completa, proporcionando assim, ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, compostos não glicerídeos, resíduos de catalisador ou álcool excedente da reação (SAAD, 2006).

Portanto, é importante frisar que ésteres de óleo e gorduras só poderão ser caracterizados como biodiesel se atenderem integralmente aos parâmetros fixados nas normas técnicas regulamentadas pela Lei nº 11.097/2005.

No Brasil, a especificação do biodiesel ficou sob a responsabilidade da ANP, que já editou o Regulamento Técnico Nº 4/2004, para o biodiesel (ANP, 2007).

A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas, das normas internacionais da “American Society for Testing and Materials”, “International Organization for Standardization” e “Comité Européen de Normalisation” .

O percentual de ésteres segue o estabelecido no método da Norma Européia “Projeto Norma Européia” (prEN) 14103, onde o valor mínimo para o teor de ésteres é de 96,5%.

A Tabela 2 apresenta as especificações exigidas, segundo a Resolução ANP nº 42 para que o biodiesel “puro” seja aceito no mercado brasileiro e os respectivos métodos de análises.

Tabela 2 - Especificação do Biodiesel B100

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ANP	MÉTODO		
			ABNT	ASTM D	EN/ISO
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	-	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	-	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx.	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação total	mg/kg	-	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, min.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster	% massa	-	-	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuper., máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,10	-	4530	EN ISO 10370
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total	% massa	-	-	4294	-
			-	5453	EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	10	-	-	EN 14108, EN 14109
Cálcio + Magnésio,	mg/kg	-	-	-	EN 14538
Fósforo	mg/kg	-	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao Cu, 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de cetano	-	-	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro, máx.	°C	-	14747	6371	-
Índice de Acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448	664	-
	% massa	0,02	-	6584	EN 14104
Glicerina livre, máx.			-	-	EN 14105, EN 14106
	% massa	0,38	-	6584	-
Glicerina total, máx.			-	-	EN 14105
Monoglicerídeos	% massa	-	-	6584	-
			-	-	EN 14105
Diglicerídeos	% massa	-	-	6584	-
			-	-	EN 14105
Triglicerídeos	% massa	-	-	6584	-
			-	-	EN 14105
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110
Índice de Iodo		-	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação, 110 °C, min.	H	6	-	-	EN 14112

Fonte: ANP, 2004

Com relação ao aspecto técnico e ambiental, o biodiesel tem as seguintes vantagens: é livre de enxofre e aromáticos, possui teor médio de oxigênio em torno de 11%, apresentando número de cetano superior ao diesel, possui maior ponto de fulgor que o diesel convencional, sua utilização dispensa alteração nos motores, aumenta a lubricidade dos motores, estabilidade oxidativa e térmica durante armazenagem, combustível produzido a partir de fonte renovável (biodiesel etílico), baixas emissões de gases do efeito estufa e de particulados, ausência de compostos policíclicos aromáticos; não contém enxofre, responsável pelas chuvas ácidas (BRASIL, 2003).

3.2.3 Biodiesel de babaçu

O óleo de coco babaçu possui características excelentes para produção de biodiesel, devido à sua composição ser predominantemente de ácido láurico. Este fato facilita a reação de transesterificação, pois estes ácidos são compostos de cadeias relativamente curtas, simplificando as etapas de produção de biodiesel.

LACERDA (2004) verificou que as melhores condições reacionais para a obtenção do biodiesel etílico, a partir do óleo de babaçu clarificado, sob agitação constante, foram: relação estequiométrica óleo/etanol 1:2,8; teor de catalisador de 2% e tempo de reação 60 minutos, obtendo um biodiesel com teor de ésteres em torno de 98,23%. Entretanto, ainda é possível utilizar as relações 1:2,4 e 1,7 % de KOH e 60 minutos, com a obtenção de biodiesel com teor de ésteres superiores a 96%.

BRANDÃO (2005) observou que as melhores condições para produção de ésteres metílico de óleo babaçu refinado foram: óleo/metanol 1:5, e 1,5% de KOH, 30 min de agitação à temperatura ambiente, com rendimento de biodiesel em massa

de 84,62 % e um teor de ésteres médio de 99,03 %. Quanto aos ésteres metílico de babaçu bruto verificou-se que as condições ótimas de reação foram semelhantes ao do biodiesel metílico do óleo refinado.

MOUZINHO (2007), empregou carbonatos (Li_2CO_3 , CaCO_3), óxidos (CaO , MgO , La_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO), bases [$\text{Ba}(\text{OH})_2$ mono e octa-hidratado] e argilas (bentonita e cálcio marinho) como catalisadores na obtenção de biodiesel de óleo de coco babaçu metílico. Os resultados mostraram que os catalisadores CaO , MgO , argila bentonita sódica e o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mono e octa-hidratado foram ativos para o biodiesel apresentando conversão acima de 90%. As melhores condições para o rendimento em massa foram: temperatura de 80°C, tempo de reação 3 horas, razão molar álcool:óleo 12:1 e concentração do catalisador $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mono-hidratado ativado de 0,2%.

SANTOS e colaboradores (2007), obtiveram biodiesel a partir do óleo de coco babaçu, com metanol, utilizando como catalisadores $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e NaOH . Na reação com $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi realizada com temperatura de 60 °C (BBCo) e na reação NaOH a reação foi realizada à temperatura ambiente (BBNa). O biodiesel BBCo e o de BBNa, apresentaram curvas bastante similares com temperaturas de ebulição em 234,24 e 239,75 °C, respectivamente. As características físico-químicas do biodiesel de babaçu obtido com os catalisadores $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e NaOH estão de acordo com exigências da ANP e através da técnica de RMN de ^1H calculou-se a conversão dos triglicerídeos em ésteres, onde foram encontrados os seguintes resultados: 98,23% (BBCo) e 84,38% (BBNa).

LIMA e colaboradores (2007), obtiveram na transesterificação de óleo de coco babaçu rendimento da reação de 71,8% em massa, na rota metílica e de 62,2% usando rota etílica. O índice de acidez foi de 0,224 mg KOH/g (metanol) e 0,448 mg

KOH/g (etanol). A análise de glicerina livre no biodiesel de babaçu se manteve abaixo de 0,02% de glicerina livre no biodiesel. Os valores encontrados para os parâmetros de viscosidade e de densidade foram: $4,00 \pm 0,02$ cSt (metanol) e de $3,8 \pm 0,02$ cSt (etanol) e $0,88 \pm 0,00$ g/cm³ (metanol) e $0,87 \pm 0,00$ g/cm³ (etanol), respectivamente. O ponto de fulgor, foi de $112,0 \pm 0,6$ °C (metanol) e $122,0 \pm 0,6$ °C (etanol) e teor de ésteres de 67%.

De acordo com os trabalhos acima, é observada a viabilidade técnica da produção de biodiesel com elevados teores de ésteres a partir do óleo do coco babaçu, mesmo usando diferentes condições reacionais, ou seja, variando temperaturas, concentrações e tipos de catalisadores, tempo de reação e razão óleo/álcool.

Ainda baseado nesses trabalhos, conclui-se que os autores em sua maioria consideram como principais variáveis na produção de biodiesel: Tempo de reação, concentração de catalisador e razão óleo/álcool.

3.3 Microondas

3.3.1 Origem e invenção do forno de microondas

Cientistas britânicos durante a 2^a Guerra Mundial desenvolveram um dispositivo que gerava microondas, chamado magnetron, principal componente do RADAR (*“Radio Detection And Ranging”*), devido a necessidade de produzir maior quantidade deste equipamento, o americano Percy L. Spencer (1894-1970) melhorou a eficiência do magnetron e simplificou o processo de fabricação desse dispositivo (RAYTHEON, 2007).

Em 1945, Spencer notou a capacidade de aquecimento das microondas gerada pelo magnetron, pouco tempo depois, foi solicitada a primeira patente sobre a utilização de microondas para o aquecimento de alimentos (GALLAWA, 2007).

Em 1947, foi apresentado o primeiro forno de microondas chamado “*Radarange*”. Este equipamento pesava cerca de 340 Kg e possuía cerca de 1,5 m de altura. Além disso, também precisava de refrigeração interna. No final da década de 60 começaram a ser comercializado com sucesso forno de microondas doméstico (com as dimensões dos atuais e sem necessidade de refrigeração). O forno de microondas tornou-se popular em escala mundial nas décadas de 70 e 80 (GALLAWA, 2007).

Um forno de microondas é composto por quatro componentes principais (ZUCCHETTI, 1994):

1 – **Magnetron**: que é constituído por um diodo termiônico e responsável pela geração de microondas;

2 – **Cavidade**: é a região onde será colocado o material a ser irradiado, é projetado para refletir internamente a radiação;

3 – **Guia de Ondas**: é um canal retangular metálico que serve para dirigir a radiação do magnetron para a cavidade;

4 – **Espalhador de Ondas**: Conecta o guia de onda à cavidade, com a função de distribuir forma homogênea a radiação.

3.3.2 Definição e a evolução da aplicação em reações químicas

As microondas são um tipo de radiação eletromagnética não-ionizante que possuem uma frequência de 300 até 300.000 MHz e que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. A região de microondas situa-se entre a

região de infravermelho e ondas de rádio no espectro eletromagnético. Muitos equipamentos de telecomunicação e radar operam nessa faixa de frequência para evitar interferências. Os equipamentos de microondas industriais e domésticos operam no comprimento de onda 12,2 cm, correspondendo à frequência de 2.450 GHz (SANSEVERINO, 2002).

A Figura 2 demonstra a posição das microondas no espectro eletromagnético.

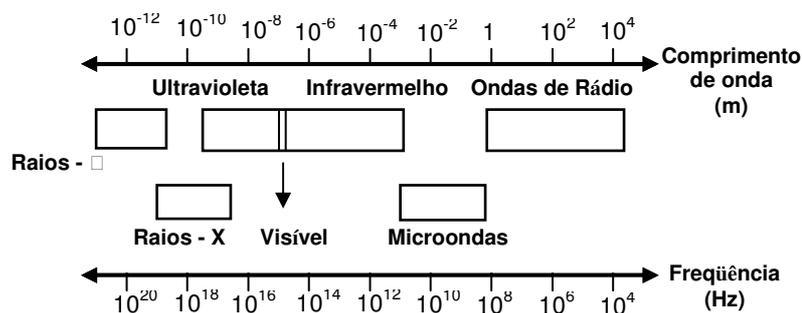


Figura 2 – Localização da região de microondas no espectro eletromagnético
Fonte: Química Nova, 2002, 25, 660.

Mesmo sabendo desde os anos 50 que a irradiação com microondas é capaz de aquecer algumas substâncias, esta tecnologia de aquecimento só foi utilizada em química inorgânica em 1970 e em química orgânica somente dez anos depois.

O desenvolvimento dessa tecnologia para química orgânica foi muito lento comparado com outros ramos da química como, por exemplo, a química computacional. Esse fato é atribuído principalmente a falta de controle, reprodutibilidade, questões de segurança em geral e pouco conhecimento sobre os fundamentos do aquecimento dielétrico (LINDSTROM, 2001).

Deste os anos 90, as publicações envolvendo a utilização de aquecimento por microondas em reações orgânicas aumentaram consideravelmente. Entre 2002 e 2007 foram publicados 11.780 artigos científicos (SCIRUS, 2008). Entre as razões para o aumento da utilização de equipamentos de microondas, estão os

desenvolvimentos de técnicas sem solvente que melhorou o aspecto de segurança e o crescente interesse na diminuição do tempo de reação (LIU, 2002).

Em geral, há várias vantagens da utilização de energia de microondas sobre o aquecimento convencional (manta, bico de bunsen, placa de aquecimento etc) para uma reação química, entre as quais podemos citar:

a) As taxas de aquecimento em uma reação onde alguma substância (solvente ou um reagente) presente absorva bem microondas são muito maiores que no aquecimento convencional;

b) o reator ou recipiente da reação pode ser transparente às microondas, (como teflon, por exemplo), a energia é absorvida somente pelos reagentes ou solventes (ou até seletivamente por apenas um dos constituintes da reação);

c) a energia é transferida diretamente para a amostra, não havendo contato físico com a fonte de aquecimento;

*d) a possibilidade de maiores rendimentos, maior seletividade e menor decomposição térmica, vantagens bem documentadas na literatura para várias reações orgânicas em sistemas homogêneos e heterogêneos (SANSEVERINO, 2002; KINGSTON e HASWELL, 1994; LINDSTROM, 2001; MINGOS *et al.*, 1991; ZHANG *et al.*, 2003).*

3.3.3 Teoria

A interação da matéria com a radiação de microondas traduz-se pela sua orientação devido ao acoplamento de seus dipolos com o campo elétrico da radiação, transformando parte da energia absorvida em calor. A habilidade da molécula acoplar-se à frequência da radiação é uma função da sua polaridade

molecular. A polaridade total, α_t , de uma molécula é a soma de componentes individuais, como mostra a equação (1):

$$\alpha_t = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i \quad (1)$$

Em que: α_e é a polarizabilidade eletrônica, α_a a polarizabilidade atômica, α_d a polarizabilidade dipolar e α_i a polarizabilidade interfacial .

A polarizabilidade total, α_t , depende da densidade ρ e do peso molecular M da substância: (KINGSTON e HASWELL, 1997).

$$\alpha_t = \frac{3 \cdot \epsilon_o (\epsilon' - \epsilon_o) \cdot M}{N \cdot (\epsilon' + 2 \cdot \epsilon_o) \cdot \rho} \quad (2)$$

Em que: ϵ_o é constante dielétrica do vácuo e ϵ' a constante dielétrica da substância, e N o número de Avogrado (ZUCCHETTI, 1994).

A resposta de um material frente a um campo elétrico oscilante E depende da escala de tempo do fenômeno de orientação e desorientação relativo à frequência da radiação. Este tempo é governado por uma constante de relaxação e somente quando esta aproxima-se do inverso da frequência de excitação, terá importância um mecanismo particular de polarizabilidade. O campo elétrico dos fornos de microondas domésticos oscila $2,45 \times 10^9$ vezes por segundo (2,45 GHz), as escalas de tempo para polarização e despolarização de α_e e α_a são muito maiores que a frequência de radiação de microondas, de forma que esses efeitos não contribuem para o aquecimento por microondas, também chamado de aquecimento dielétrico. Por outro lado, as escalas de tempo para a polarização associada com α_d e α_i são comparáveis à frequência da radiação de microondas (LINDSTROM, 2001). A

polarização total, P_t , relaciona-se com o campo elétrico, como mostra a equação (3) (KINGSTON e HASWELL, 1997):

$$P_t = (\epsilon' - \epsilon_o) E \quad (3)$$

Quando a energia de microonda penetra em uma amostra, ela é absorvida a uma velocidade dependente do seu fator de dissipação, da frequência da radiação e da temperatura. O fator de dissipação é a razão entre a perda dielétrica ϵ'' , e a constante dielétrica ϵ' da substância, de acordo com a equação (4) (ZUCCHETTI, 1994):

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (4)$$

A constante dielétrica descreve a habilidade da molécula ser polarizada pelo campo elétrico. A perda dielétrica mede a habilidade da molécula em dissipar a energia eletromagnética em calor. Portanto, uma substância terá sua temperatura elevada em função do seu fator de dissipação. A dissipação de energia de microondas pela amostra ocorre diferente daqueles que ocorrem em um forno de cozinha convencional, onde o aquecimento ocorre pelas formas tradicionais de transferência de calor (condução, irradiação e convecção). O aquecimento por microondas é efetuado por dois mecanismos principais para transformação de energia eletromagnética em calor, um é chamado de rotação dipolar e o outro é denominado de condução iônica (ROSINI et al, 2004).

A Tabela 3 demonstra os valores de constante dielétrica e fator de dissipação de alguns solventes.

Tabela 3 – Constante dielétrica e fator de dissipação de algumas substâncias

Solvente	Constante Dielétrica (ϵ')	Fator de dissipação ($\tan \delta$)
Ácido acético	6,1	0,091
Acetato de etila	6,2	0,174
THF	7,6	0,059
Acetona	20,6	0,042
Etanol	24,6	0,054
Metanol	32,7	0,941
Acetonitrila	36	0,659
Dimetilformamida	36,7	0,062
DMSO	47	0,161
Ácido fórmico	58	0,722
Água	80,4	0,123

Fonte: J. TETRAHEDRON, 57, 9228.

Nota-se pela Tabela 3 que o etanol e o metanol, os álcoois mais utilizados na transesterificação de óleo vegetal, embora tenham constante dielétrica com valores próximos possuem valores de fator de dissipação bem diferentes, tendo o metanol maior velocidade de aquecimento com absorção de microondas.

3.3.3.1 Rotação dipolar

A rotação dipolar refere-se ao alinhamento das moléculas que têm dipolos permanentes ou induzidos, com o campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido as moléculas voltam a um estado desordenado e a energia que foi absorvida para esta orientação nestes dipolos é dissipada na forma de calor. Como o campo elétrico na frequência de 2,45 GHz oscila (muda de sinal) $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo, ocorre um pronto aquecimento destas moléculas. Uma representação esquemática é mostrada na Figura 3, onde se usou a água como exemplo (SANSEVERINO, 2002).

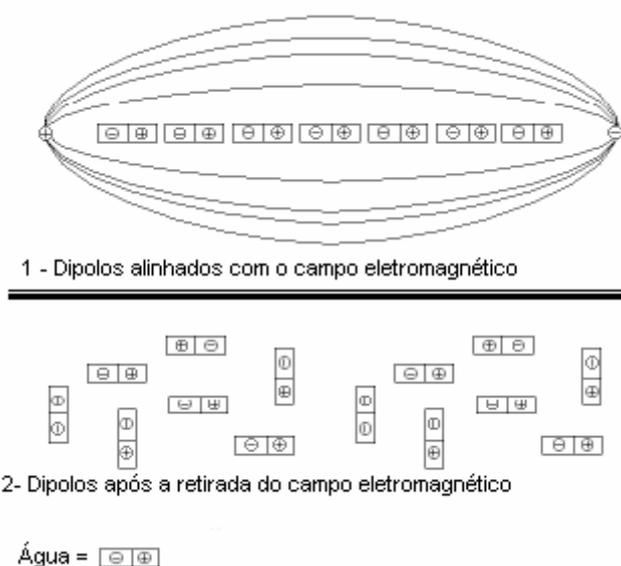


Figura 3 – Moléculas de água com e sem a influência do campo elétrico
Fonte: Química Nova, 2002, 25, 661.

3.3.3.2 Condução Iônica

A condução iônica é um mecanismo de geração de calor através de perdas por fricção molecular, que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético. Estas perdas dependem do tamanho, carga, condutividade dos íons dissolvidos, concentração, temperatura e interação destes últimos com o solvente, a Figura 4 mostra um esquema de funcionamento desse mecanismo de aquecimento (ZUCCHETTI, 1994).

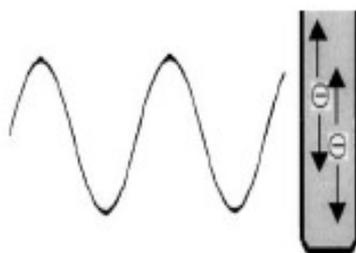


Figura 4 – Partículas carregadas em solução seguindo orientação do campo aplicado
Fonte: J. TETRAHEDRON, 57, 9228.

3.3.4 Reatores de microondas

Há dois tipos de reatores de microondas que são os multimodos e os monomodos. Os fornos de microondas domésticos são do tipo multimodo e têm sido os mais usados em sínteses orgânicas, devido ao seu preço ser muito mais baixo que os equipamentos monomodos e também por sua disponibilidade (LIU, 2002).

Porém os reatores multimodos não têm uniformidade no aquecimento dentro da cavidade de microondas, proporcionando o que se chama de “mancha quente” ou “mancha fria”, que se referem às diferenças drásticas de temperatura entre as posições diferentes da amostra, além disso, fornos domésticos não têm dispositivos de controle de temperatura e pressão, conduzindo a uma baixa reprodutibilidade nos experimentos (LINDSTROM, 2001).

Os equipamentos monomodos possuem uniformidade no aquecimento prevenindo a formação de “mancha quente” ou “mancha fria”, essa é uma grande vantagem em sínteses orgânicas, pois o aquecimento pode ser controlado garantindo uma maior reprodutibilidade dos experimentos. Hoje em dia, há reatores monomodos sofisticados, com controle de temperatura e pressão além de poderem ser conectados a computadores para o acompanhamento da reação (LIU, 2002).

A Figura 5 mostra os dois tipos de reatores de microondas utilizados em sínteses orgânicas.

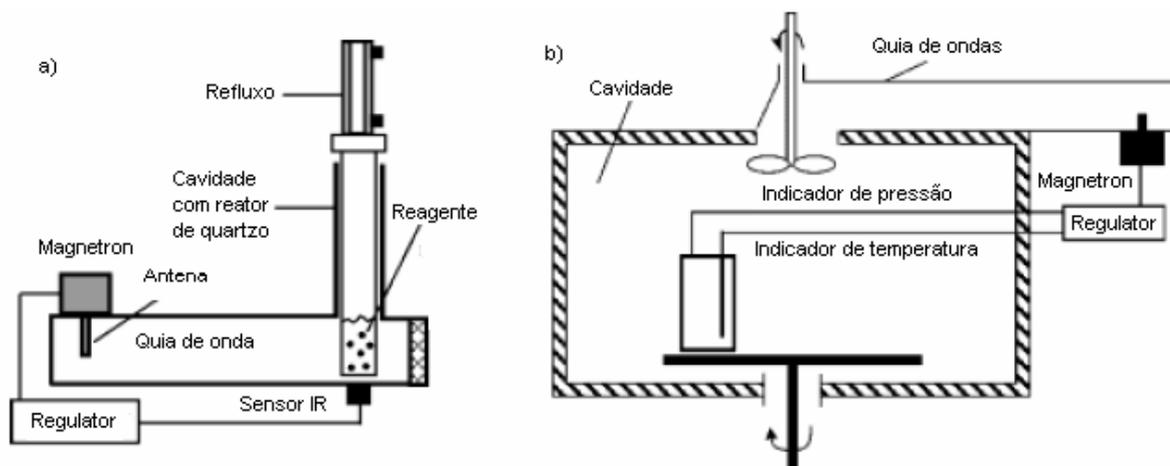


Figura 5 – a) Reator monomodo; b) Reator Multimodo.

Fonte: *Chem. Eng. Technol.*, 2001, 24, 736.

Como pode ser observado na Figura 5 o reator monomodo apresenta dimensões menores que o reator multimodo. A menor região de aquecimento do reator monomodo evita a evidência de áreas quentes e frias que surgem no multimodo. Algumas soluções são implementadas no reator multimodo, que consiste no movimento da amostra através de prato giratório e uma ventoinha metálica que homogeneiza a incidência de ondas na cavidade.

3.3.5 Sínteses orgânicas sob irradiação por microondas

Segundo MINGOS e colaboradores (1991), a taxa de aceleração de reações induzidas por microondas tem contribuição do efeito de superaquecimento, desde que a relação entre perda dielétrica ϵ'' e a constante dielétrica ϵ' , que é o fator de dissipação $\tan \delta$, aumente em função da temperatura. Este fenômeno denominado superaquecimento, pode resultar na elevação do ponto de ebulição de alguns reagentes orgânicos em até 26 °C em relação ao ponto de ebulição convencional, e ainda, as reações químicas sob microondas podem ter seu tempo reacional reduzido entre 10 e 15 vezes, sob pressão atmosférica, em comparação a reações com aquecimento convencional.

CADDICK (1995) fez uma revisão sobre reações orgânicas irradiadas por microondas, onde levantou considerações gerais sobre esse método de aquecimento e demonstrou várias reações submetidas à irradiação de microondas, tendo como resultado uma maior velocidade no processamento dessas reações quando comparadas às mesmas reações sobre aquecimento convencional, por fim, discorreu sobre os efeitos específicos do aquecimento por microondas.

SRIDAR (1998) demonstrou a eficácia de várias reações químicas catalisadas por irradiação de microonda e que, a principal razão para esta aceleração na taxa de reações químicas é o superaquecimento de solventes. Muitas destas reações que ocorrem por processos térmicos convencionais podem ser realizadas em um forno de microondas comercial com maior rapidez, com exceção, as reações que requerem precauções especiais como o uso de atmosfera de nitrogênio e substâncias fumegantes ou corrosivas.

CHEMAT e ESVELD (2001) observaram que os efeitos da irradiação por microondas sobre os solventes orgânicos dependem de vários fatores, tais como, as propriedades físicas do solvente, formato do reator de microondas, fluxo de massa, fluxo de aquecimento e distribuição do campo elétrico. Em outra publicação no mesmo ano, estudaram o fenômeno de superaquecimento e seus impactos em reações químicas homogêneas sob irradiação de microondas, e ainda, especificaram um modelo de aquecimento dielétrico usado para melhorar esses processos químicos, considerando seletividade e taxa de aquecimento em reações com catalisadores heterogêneos.

BYKOV e colaboradores (2001) fizeram uma revisão das noções fundamentais de absorção de energia eletromagnética, transferência de calor e eletrodinâmica das cavidades de microondas monomodo e multimodo, usando

formulações, estimativas e interação entre vários processos, e também, demonstraram exemplos de características específicas de reações processadas sob microondas, tais como, redução do consumo de energia, redução do tempo de duração do processo, velocidade de aquecimento, controle de aquecimento, peculiaridade da transferência de calor e seletividade na absorção de energia eletromagnética.

SANSEVERINO (2002) discorreu sobre a utilização de microondas em sínteses orgânicas, onde citou: o histórico do forno de microondas, aquecimento dielétrico, técnicas de reações, fornos domésticos, reatores de microondas, efeitos de microondas, controle e seletividade da irradiação de microondas.

ZHANG e colaboradores (2003) pesquisaram os efeitos do aquecimento dielétrico (microondas) em reações endotérmicas e exotérmicas, observando nessas reações a formação de “manchas quentes” em catalisadores suportado, e também, examinaram teórica e experimentalmente, o excelente aumento na taxa de aquecimento de reações irradiadas por microondas.

Observa-se que a utilização de microondas em reações orgânicas, tem muitas vantagens, entre quais se destacam o considerável aumento da taxa de aquecimento das reações e a diminuição substancial do tempo de reação.

3.3.6 Transesterificação sob irradiação por microondas

DASGUPTA e colaboradores (1992) fizeram a transesterificação de lipídeos usando solução 14% de trifluoreto de boro em metanol e demonstraram que transesterificação de fosfolipídios e triglicerídeos com aquecimento convencional seriam necessários 10 e 40 minutos, respectivamente, enquanto que sob

aquecimento por microondas com potência constante de 60W, essas mesmas reações se processaram em 50 e 60 segundos, respectivamente.

JEYASHOKE e colaboradores (1998) demonstraram que transesterificação de óleo de palha de arroz por rota metálica com tolueno sob irradiação de microondas pode ser completada em 15 segundos para razão metanol/óleo de 17/1.

ROY e GUPTA (2003) avaliaram os efeitos não-térmicos da irradiação de microondas em transesterificações e esterificações, catalisadas por enzimas, mantendo as temperaturas constantes, utilizando seis solventes com polaridades diferentes e três níveis de temperatura.

LERTSATHAPORNSUK e colaboradores (2003) converteram óleos vegetais em biodiesel por rota etílica sob aquecimento por microondas com as seguintes condições: relação molar álcool/óleo (3:1, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 e 18:1), tempo de irradiação de microondas (10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 e 100 segundos) e hidróxido de sódio 1% em solução etanólica como catalisador, completaram as reações 10 vezes mais rápidas do que utilizando aquecimento convencional. Em um trabalho posterior desenvolveram um método de preparação de ésteres em fluxo contínuo a partir de óleo de coco, óleo de palha de arroz e óleo de fritura usado, em forno de microondas doméstico com potência máxima de 800W, os ésteres foram obtidos com solução alcoólica 1,0% de hidróxido de sódio como catalisador e proporção álcool/óleo 9:1, para o biodiesel de óleo de coco obteve-se 100% de conversão, para o biodiesel de óleo de palha de arroz obteve-se 94% de conversão e para o biodiesel de óleo de fritura usado obteve-se 83% de conversão, todo com tempo de reação de 30 segundos.

SAIFUDDIN e CHUA (2004) produziram biodiesel por rota etílica a partir de óleo de fritura usado sob aquecimento por microondas, onde encontraram como

condições ótimas para essa reação as seguintes: 0,5% de hidróxido de sódio (NaOH) em etanol, 100% de excesso de etanol anidro em função da massa de óleo, sob forte agitação e irradiação de microondas com potência constante de 750W.

MAZZOCCHIA e colaboradores (2004) compararam a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos por aquecimento convencional e por aquecimento por microondas, usaram como catalisador hidróxido de bário mono-hidratado em diferentes temperaturas e pressão.

AZCAN e DANISMAN (2007) obtiveram biodiesel a partir de óleo de semente de algodão por rota metílica usando hidróxido de potássio como catalisador, os parâmetros estudados para otimização foram concentração de catalisador, tempo de reação e temperatura, a relação álcool:óleo foi fixada em 6:1, os rendimentos na faixa 89,5 – 92,7 foram obtidos com as seguintes condições: tempo de reação 7 min, temperatura 333 k e concentração de catalisador de 1,5%.

A utilização de aquecimento por microondas na produção de biodiesel mostra-se eficiente, pois os autores acima citados obtiveram rendimentos acima de 90% e uma acentuada redução no tempo de reação da transesterificação de diversos óleos vegetais.

3.4 Delineamento Composto Central (DCC)

Delineamento de Experimentos (DOE) é o plano formal para a condução do experimento, ou seja, são testes conduzidos de forma planejada, onde os fatores (ou variáveis controladas) são alterados de modo a avaliar-se seu impacto sobre uma variável resposta.

Quando um pesquisador necessita desenvolver ou melhorar um processo, ele pode planejar um procedimento experimental para avaliar os efeitos que suas variáveis independentes têm sobre as respostas (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

HAALAND (1989) apresentou três caminhos para resolução de um problema experimental. Para conduzir experimentos de duas ou três variáveis, por exemplo, as possibilidades são: Análise Univariada, Matriz com todas as combinações e Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), a Figura 6 mostra essas possibilidades de planejamentos experimentais.

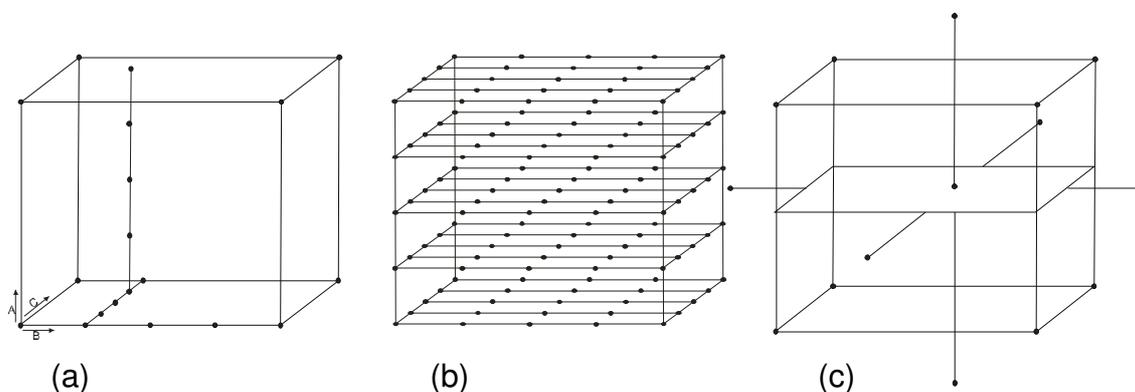


Figura 6 - (a) Análise Univariada (b) Matriz com todas as combinações e (c) Delineamento Composto Central Rotacional

Fonte: Planejamento de Experimentos, 2005.

O método de Análise Univariada (Figura 6a) é um procedimento experimental mais difundido e usual, o “*one-at-a-time*”, onde é avaliada uma das variáveis e fixada as demais. Este método pode ser usado, mas é bastante ineficiente, pois não seria possível detectar os efeitos de interações entre as variáveis, tornando as condições limitadas a uma região.

O estudo da matriz com a combinação de todos os fatores, referente à Figura 6b, explora todo o espaço experimental, porém tem a desvantagem de necessitar de um número grande de medidas. Além disso, por não ter nenhum ensaio repetido não

se pode calcular nenhum tipo de erro padrão inerente às manipulações experimentais.

A resolução do problema através de um planejamento estatístico conhecido como Planejamento Experimental Fatorial (Figura 6c) para solução do projeto experimental pode ser feito usando um número menor de medidas e explorando todo o espaço experimental. Nesse método pode-se calcular o erro experimental quando se toma o cuidado de repetir pelo menos três vezes a condição do ponto central, indispensável para avaliar a reprodutibilidade do processo. É possível, ainda, elaborar um modelo matemático que, se validado estatisticamente, pode ser usado para obtenção da Superfície de Resposta e através desta análise, determinar as condições otimizadas, conhecendo a significância estatística das respostas.

Segundo RODRIGUES e IEMMA (2005) a escolha do planejamento adequado é uma função direta do número de variáveis independentes envolvidas no estudo. No caso de duas ou três variáveis também se recomenda o uso do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) ou Planejamento Fatorial com Pontos Axiais, ou ainda Planejamento Estrela.

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais que foi introduzida por BOX nos anos 50. A MSR é essencialmente um conjunto de técnicas estatísticas, compostas por planejamento e análise de experimentos, que procura relacionar respostas com os níveis de fatores quantitativos e suas interações (CUSTÓDIO, 2000).

Para a obtenção das melhores condições operacionais na produção de biodiesel etílico de óleo de peixe, MOURA e colaboradores (2006) aplicaram um modelo fatorial completo (2^3) com dois níveis (+1 e -1), seis pontos axiais ($-\alpha$ e $+\alpha$) e

três pontos centrais, onde as variáveis independentes foram: teor de catalisador, quantidade de etanol e temperatura. Através da análise de variância (ANOVA) o modelo foi preditivo e significativo em nível de confiança de 95%, sem falta de ajuste dentro da faixa avaliada. O coeficiente de determinação R^2 foi de 0,78 em função da variável dependente teor de ésteres, ou seja, 78% das variações no rendimento em ésteres são explicadas pelo modelo ajustado. A partir das Superfícies de Respostas foi verificado que a variável concentração de hidróxido de sódio (NaOH) e a temperatura ($^{\circ}\text{C}$), dentro da faixa avaliada, não influenciaram na conversão de triacilgliceróis em ésteres. Entretanto, a concentração de etanol apresentou efeito positivo, com melhores resultados quando utilizado entre 35,5 e 44% (v/m), em relação ao óleo. A temperatura, dentro da faixa avaliada (39 a 65,2 $^{\circ}\text{C}$), não apresentou influência significativa no rendimento em ésteres etílicos, permitindo a escolha da menor temperatura avaliada sem perdas na taxa de conversão em ésteres. A utilização de baixas temperaturas confere maior proteção oxidativa aos ácidos graxos poliinsaturados presentes no óleo de peixe.

PIGHINELLI e colaboradores (2006) realizaram a otimização do processo de produção de biodiesel de girassol, para encontrar as condições ótimas de operação, através da MSR juntamente com o planejamento fatorial. E concluíram que essa metodologia é uma ferramenta adequada para a otimização do processo de produção de biodiesel de girassol. Para melhores rendimentos, a razão molar deve estar entre 17 e 22 e o catalisador deverá estar entre 0,8 e 0,4% (m/m).

OLIVEIRA e colaboradores (1999) desenvolveram uma pesquisa na qual foi analisada a influência da concentração de lipase e do tempo de reação no desempenho da hidrólise do óleo de coco babaçu por lipase comercial empregando a metodologia de superfície de resposta (MSR), sendo obtidas taxas de hidrólise

entre 6,52 e 41,44%. O ponto ótimo do processo (maior porcentagem de hidrólise no menor tempo possível), entretanto, não foi alcançado, tendo em vista que o planejamento fatorial proposto não cobriu a faixa correspondente a maiores tempos de reação.

COSTA e colaboradores (2006) otimizaram a digestão de amostras de feijão em forno de microondas usando o planejamento fatorial 2^3 e Metodologia de superfície de resposta. Os parâmetros avaliados foram volumes iniciais adicionados de HNO_3 e H_2SO_4 concentrados e temperatura nos estágios 3 e 4, de maior incidência de radiação microondas. Para os volumes iniciais de HNO_3 e H_2SO_4 , os níveis inferiores e superiores relativos às variações dos parâmetros experimentais foram de 4,0 e 7,0 mL e 1,0 e 3,0 mL, respectivamente. Os resultados indicaram uma faixa de recuperação variando de 74 a 90% para Ca, 78 a 104% para Fe, 78 a 91% para Mg, 74 a 88% para Mn e 65 a 84% para Zn, quando comparados aos valores obtidos após digestão em forno de microondas.

BRANDÃO (2007) estudou e otimizou o processo de produção de biodiesel metílico e etílico de óleo de mamona usando Delineamento Composto Central (DCCR), para a produção de biodiesel metílico. O maior rendimento em massa foi obtido com as seguintes condições: razão molar óleo/metanol 1:4-1:5; 0,4-1,2 % de KOH e 20-100 min de reação. As melhores condições para teor de ésteres foram: razão molar óleo:metanol na faixa de 1:10 e 1:11,36, concentração de KOH entre 1,4 e 2,34 e tempo de reação entre 120 e 140 min. Os modelos de regressão do biodiesel metílico avaliados pela ANOVA explicaram adequadamente ao nível de 95%, a variação dos dados ($R^2 = 0,90567$, para rendimento biodiesel e $R^2 = 0,7654$, para o teor de ésteres). Para o máximo rendimento em massa de biodiesel etílico as condições foram: razão molar óleo/etanol entre 1:10,4 e 1:12,35; 1,4 a 2 % de KOH

e 60-100 min de reação. Melhores resultados para teor de ésteres também foram obtidos nas seguintes condições: razão molar óleo:etanol na faixa 1:10,5 e 1:12,35, concentração de KOH no intervalo 1,4 e 2 % e tempo de reação entre 60 e 120 min. Os modelos de regressão explicaram adequadamente a variação dos dados ($R^2 = 0,71811$, para rendimento biodiesel e para o teor de ésteres, $R^2 = 0,95217$).

Considerando os resultados da utilização do DCCR nos trabalhos acima, percebe-se que, é uma ferramenta muito útil para planejamento de experimento com até 3 variáveis em diversos processos químicos, inclusive na produção de biodiesel.

Capítulo IV

Metodologia

4. METODOLOGIA

A parte experimental foi realizada em etapas. Na primeira etapa foi feita a adaptação de um forno de microondas para produção de biodiesel, em seguida foi feito o planejamento fatorial e, após essa etapa, foi verificada através de análises físico-químicas, a qualidade do óleo de coco babaçu utilizado. Por fim, foram realizados os ensaios de produção de biodiesel e analisadas suas características físico-químicas.

4.1 Equipamentos e reagentes

4.1.1 Equipamentos

No processo de transesterificação utilizou-se um forno de microondas doméstico, marca Panasonic, modelo NN-S65BK, adaptado para transesterificação com: Controlador de calor TZN4S; Medidor de vazamentos de microondas, marca ICEL, modelo MVMO-18 e um Termopar de isolamento tipo “K” mineral, fornecido pela EXACTA – Indústria e Comércio de Sensores Ltda..

O rendimento das reações foi determinado através do método gravimétrico, utilizando uma Balança Analítica, marca Ficulab, modelo L-séries, LT - 320, max. 320 g; e método cromatográfico usando-se um Cromatógrafo a Gás (CG), marca VARIAN, modelo CP3800, injetor 1177 com divisão de fluxo e um detector Ionização em Chamas (DIC); e coluna capilar, marca VARIAN (WCOT sílica fundida), fase estacionária 5% fenil 95% dimetilpolisiloxano com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme.

O biodiesel nas condições otimizadas foi caracterizado utilizando-se os seguintes equipamentos: Densímetro digital (Anton Paar, DMA-4500); Banho Termostático (Visco Bath, HVD-438); Capilar de rotina Cannon-Fenske, nº 75, 150 e

300; Ponto de Fulgor (Alter Herzog, GmbH HFP 360); Raios X Sulfur Meter, Banho para determinação de Corrosão ao Cobre; Espectrômetro Infravermelho, marca BOMEM, modelo MB-102.

4.1.2 Reagentes

Os reagentes utilizados foram: óleo de babaçu refinado comercial da Oleaginosas Maranhenses – OLEAMA S/A; Metanol (com pureza de 99,8 %, Merck); Hidróxido de potássio (85%, Merck); Mistura padrão de ésteres metílicos (100%, Chromatographie Service GmbH); Ácido Clorídrico (37%, CQA); Ácido Acético Glacial (99,7%, CQA); Amido Solúvel (P.A., Isofar); Ácido Sulfúrico (95,0-98,0%, Quimex); Biftalato de Potássio (99,5%, Cromoline Química Fina); Carbonato de Cálcio (99,0%, Merck); Carbonato de Lítio (98,5%, Merck); Clorofórmio (99,3%, Quimex); Dicromato de Potássio (99,9%, Merck); Éter Etilíco (99,5%, Proquimios); Fenolftaleína (Reagen); Hexano (98,5%, Proquimios); Hidróxido de Sódio (97,0%, Quimex); Iodeto de Potássio (99,5%, Quimex); Iodo Resssublimado (99,8%, Isofar); Solução de Wijs (Merck); Tetracloreto de Carbono (99,9%, Sigma); Tiosulfato de Sódio pentahidratado (99,5%, Meck).

4.1.3 Adaptação do forno de microondas

O forno de microondas utilizado em todos os experimentos foi da marca Panasonic, modelo NN-S65BK, 220 V, 60 Hz, 35 litros com gerador de microondas na faixa de frequência de 2.450 MHz.

Para execução dos experimentos de transesterificação por refluxo sob irradiação de microondas foi necessário uma adaptação que permitiu conectar um balão interno na cavidade do forno de microondas a um condensador externo de

forma a permitir a passagem de vapores e bloquear a saída de microondas. Este dispositivo consiste de duas peças de teflon. Um furo no topo da cavidade do forno microondas foi realizado e em seguida foram feitos furos milimétricos entre uma peça de teflon que ficou externa e outra interna. As duas peças de teflon com a carcaça da cavidade de microondas foram unidas firmemente com parafusos, de forma que a tela ficou em contato elétrico com a carcaça não havendo necessidade aterramento. Desta forma os furos permitiram que os vapores de metanol passassem para o condensador externo ao forno, porém bloqueando a passagem de microondas. Foi feito também um furo de 3 mm de diâmetro para entrada do termopar na cavidade. Além disso, foi fabricada uma outra peça de teflon para segunda boca do balão, com um furo de 3 mm de diâmetro para entrada do termopar no balão de forma que não permita vazamento de reagentes.

Para o controle de temperatura do forno de microondas, foi adicionado um controlador de calor com um adaptador eletrônico de acionamento das teclas liga e desliga de forma a automatizar o acionamento pelo controlador.

O prato giratório e seu motor de rotação foram retirados do forno.

A Figura 7 mostra o forno de microondas adaptado.



Figura 7 – Forno de microondas adaptado

4.1.3.1 Determinação de potência do forno adaptado

A determinação da potência do forno de microondas adaptado foi realizada pela medida indireta da elevação da temperatura da água por um tempo estabelecido. Um erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de água destilada foi posicionado exatamente no centro da cavidade do forno, local onde posteriormente foi posicionado o balão com meio reacional. O aquecimento foi realizado por 60 s, nas potências disponíveis no aparelho (P1 a P10). A potência (P) foi determinada pela razão entre a energia absorvida pela água (nC_pDT) e o tempo de irradiação (t), conforme a equação: - $P = nC_pDT/t$ - na qual n é o número de mols de água, neste caso 55,6 mols; C_p , a capacidade calorífica molar da água ($75,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); DT, a variação de temperatura observada e t o tempo de irradiação (60 s). Todos os experimentos foram feitos em triplicada e retirada a média.

4.2 Planejamento experimental

Para uma avaliação mais precisa da influência de uma determinada variável sobre o rendimento da reação de transesterificação do óleo de coco babaçu, utilizou-se o planejamento estatístico **Delineamento Composto Central Rotacional** (DCCR) e os resultados foram avaliados através da aplicação de Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e Análise de Resíduos (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

As etapas para a otimização do processo de produção do biodiesel metílico de coco babaçu com aquecimento por microondas foram as seguintes:

(a) Através de um levantamento bibliográfico, selecionou-se as variáveis que mais influenciam e as condições mais favoráveis no processo de produção de biodiesel, com aquecimento por microondas (DASGUPTA, 1992; JEYASHOKE, 1998; ROY e GUPTA, 2003; LERTSATHAPORNUSUK, 2003; SAIFUDDIN e CHUA, 2004; MAZZOCCHIA, 2004; AZCAN e DANISMAN, 2007).

(b) Escolheu-se como método de Planejamento Experimental o DCCR (HAALAND, 1989) para três variáveis. Ele consiste em um planejamento fatorial 2^3 com oito ensaios ($2 \times 2 \times 2$), mais seis pontos axiais e quatro pontos centrais (PC), totalizando dezoito experimentos, para avaliar a influência dos fatores, no programa computacional STATISTICA 7.0, no qual as variáveis independentes foram razão óleo:álcool, concentração de KOH e tempo de reação;

(c) Realizou-se os experimentos (item 4.4) e obteve-se duas respostas, isto é, duas variáveis dependentes: o rendimento de biodiesel em massa, obtido por análise gravimétrica (item 4.5) e o rendimento em ésteres, por análise cromatográfica (item 4.6.2);

(d) Calculou-se os efeitos das variáveis, os respectivos erros e analisou-se estatisticamente, a 95% de limite de confiança ($p < 0,05$);

(e) Realizou-se a Análise de Resíduos, que consiste no Teste de Significância do ajuste do modelo, baseado na Análise de Variância (ANOVA) para verificar a qualidade desse ajuste na determinação do Coeficiente de Determinação (R^2) (que fornece uma medida da proporção da variação através da Equação de Regressão) e no Teste F (que avalia se essa Análise de Regressão foi significativa ou não);

(f) Gerou-se as Curvas de Contorno e as Superfícies de Respostas para definir as faixas ótimas operacionais de cada variável, para o processo.

A Figura 8 ilustra o planejamento fatorial com cinco níveis, onde formam o modelo linear (L), os níveis -1, +1 e 0 e o modelo quadrático (Q), os níveis -1,68, -1, 0, +1 e +1,68, que resulta em uma distribuição ortogonal.

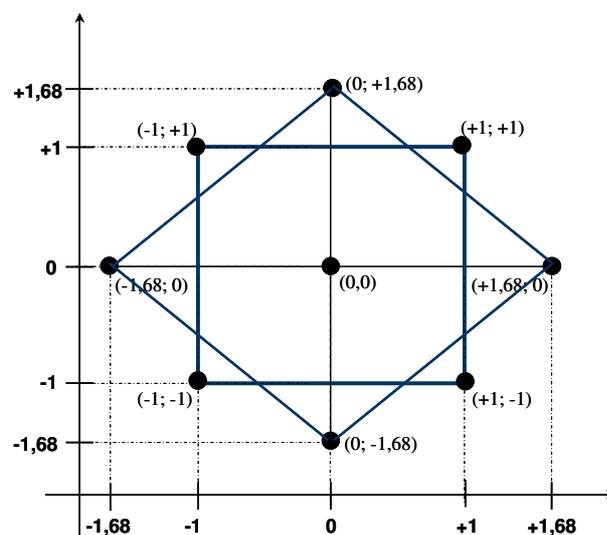


Figura 8 - Planejamento Estrela 2^3
Fonte: RODRIGUES e IEMMA, 2005.

Os valores das variáveis independentes selecionadas para cada processo são apresentados na Tabela 4. A massa do óleo de coco babaçu, a potência e a temperatura usada em cada experimento foram mantidas constantes em 50 g, 255 W (P9) e temperatura a 60 ± 10 °C, respectivamente.

Tabela 4 - Planejamento fatorial 2³

Variáveis	Nível (-1,68)	Nível (-1)	PC (0)	Nível (+1)	Nível (+1,68)
	Biodiesel metílico por microondas				
Razão molar óleo:MeOH	1:3,64	1:5	1:7	1:9	1:10,36
Teor de KOH (%)	0,66	1,0	1,5	2,0	2,34
Tempo de reação (s)	26,36	40	60	80	93,64

4.3 Procedimento de produção de biodiesel

O processo de produção do BMB consistiu, basicamente, nas seguintes etapas: secagem do óleo em estufa a 90 °C durante cinco horas; preparação do catalisador com a mistura do hidróxido de potássio com o álcool (metanol), adição ao óleo e colocá-lo no forno para o aquecimento por microondas em refluxo; transferência para um funil de separação e repouso por doze horas; separação da glicerina do biodiesel; colocar solução de HCl a 1% e início o processo de borbulhamento de ar. Após borbulhamento decorreu quinze minutos para repouso, depois e repetiu-se o mesmo procedimento com água destilada até que o pH da água de lavagem atingisse o pH próximo ao da água destilada; secagem do biodiesel purificado em estufa a 110 °C por cinco horas.

4.4 Caracterização do óleo e do biodiesel de coco babaçu

4.5.1 Análises físico-químicas

Para verificação da característica do óleo utilizado nas reações de transesterificação foram feitas análises seguindo metodologias normalizadas como é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades e métodos para a especificação do óleo de babaçu

Propriedades	Métodos
--------------	---------

Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)	SMAOFD 2.201
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	SMAOFD 2.202
Percentual dos ácidos graxos	SMAOFD 2.301
Matéria insaponificável (%)	SMAOFD 2.401
Índice de peróxido (meq/Kg)	SMAOFD 2.501
Umidade e matéria volátil (%)	SMAOFD 2.602
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	ASTM D 445
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	ASTM D 4052

Fonte: ANVISA, 1999.

A amostra de biodiesel produzida nas condições otimizadas foi submetida a alguns métodos de ensaios físico-químicos empregados no controle de qualidade dos mesmos, os quais estão especificados na Tabela 6.

Tabela 6 - Algumas propriedades e métodos para a especificação do Biodiesel

Propriedades	Métodos
Viscosidade Cinemática (mm ² /s) a 40°C	ASTM D 445
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	ASTM D 4052
Ponto de Fulgor (°C)	ASTM D 93
Enxofre Total (% massa), máx.	ASTM D 4294
Teor de Ésteres (% massa), máx.	EN 14103

Fonte: ANP, 2004.

4.5.2 Análise Cromatográfica

As análises cromatográficas foram realizadas em um Cromatógrafo a gás, marca VARIAN, modelo CP-3800, acoplado a um detector de ionização em chama (CG-DIC) para quantificação, da conversão em ésteres na reação de transesterificação, das amostras de biodiesel metílico de coco babaçu, equipado com um injetor de divisão de fluxo (1:50) e uma coluna capilar de sílica fundida VARIAN (5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano) com dimensões de 30 m x 0,25 mm d.i. e 0,25 µm de espessura do filme e as seguintes condições cromatográficas: 1,0 µL de volume de amostra injetada; hélio com 99,95% de pureza, como gás de arraste; 1,2 mL min⁻¹ de fluxo da coluna; 300 °C de temperatura no detector; 290 °C de

temperatura no injetor; programação de temperatura no forno de 150 °C por 1 min, de 150 a 240 °C com 10 °C min⁻¹ e 240 °C por 2 min, de 240 a 300 °C com 15 °C min⁻¹ e 300 °C por 5 min. Inicialmente injetou-se um padrão de mistura de ésteres metílicos utilizando o mesmo método, para a identificação dos picos no cromatograma de cada amostra de biodiesel.

4.5.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Analisou-se as amostras de BMB por espectroscopia de IV para confirmação da conversão dos ácidos graxos em ésteres obtidos pelo CG-DIC.

A análise consiste em adicionar a amostra de biodiesel e do óleo sobre uma pastilha de Brometo de Potássio (KBr), atravessar um raio monocromático de luz infravermelha pela amostra, e registrar a quantidade de energia absorvida. Esta operação foi repetida ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de 4000-500 cm⁻¹.

Capítulo V

Resultados e Discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do óleo de coco babaçu

5.1.1 Análises físico-químicas

Embora não exista uma especificação oficial para os óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel, estudos revelaram que elevados índices de acidez e umidade, por exemplo, reduzem o rendimento da reação (CANAKCI, 2001).

A Tabela 7 apresenta os resultados das análises físico-químicas do óleo de coco babaçu.

Tabela 7 - Análises físico-químicas do óleo de coco babaçu

Parâmetros	Óleo de coco babaçu
Índice de Acidez (mg KOH / g óleo)	0,530
Umidade e matéria volátil (%)	0,034
Índice de peróxido (meq/Kg)	1,136
Matéria insaponificável (%)	0,200
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	119,910
Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	34,840
Massa específica a 20 °C(kg/m ³)	0,923

Pode ser observado que, o índice de acidez e o teor de umidade estão dentro da faixa considerada aceitável para produção de biodiesel, 2,00 mg KOH/g óleo e 0,50%, respectivamente (CANAKCI, 2001).

O índice de acidez indica a quantidade em massa de Hidróxido de Potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres (AGL) não esterificados. Em meio básico, os AGL formam os sais de ácidos graxos (sabões) responsáveis pela formação de emulsão durante a lavagem do biodiesel, reduzindo assim o rendimento da reação (MORETTO, 1998).

O óleo de coco babaçu apresentou índice de peróxido de 1,14 meq/Kg. Esta determinação é útil para a verificação do estado de oxidação de óleos e gorduras. Segundo MALACRIDA (2003), nos óleos este índice não deve ultrapassar o valor de

10 meq/Kg de amostra. Estes valores indicam uma baixa deterioração oxidativa. Portanto, o óleo de coco babaçu usado esta dentro da faixa necessária para utilização na reação de transesterificação.

Segundo MORETTO (1998) a viscosidade aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação. A viscosidade relativamente alta dos óleos, superior à da água, deve-se às atrações intermoleculares das grandes cadeias dos ácidos graxos, que constituem os triglicerídeos. A Tabela 7 mostra que o óleo de coco babaçu apresentou uma viscosidade de 34,840 mm²/s, a 40 °C.

5.1.2 Análise cromatográfica

O óleo de coco babaçu foi submetido a uma metanólise em meio alcalino e os ésteres obtidos foram analisados por Cromatografia Gasosa (CG-DIC). A Figura 9 ilustra o cromatograma dos ésteres metílicos obtidos na metanólise do óleo de coco babaçu, e na Tabela 8 é apresentado o percentual de conversão de ácido graxo.

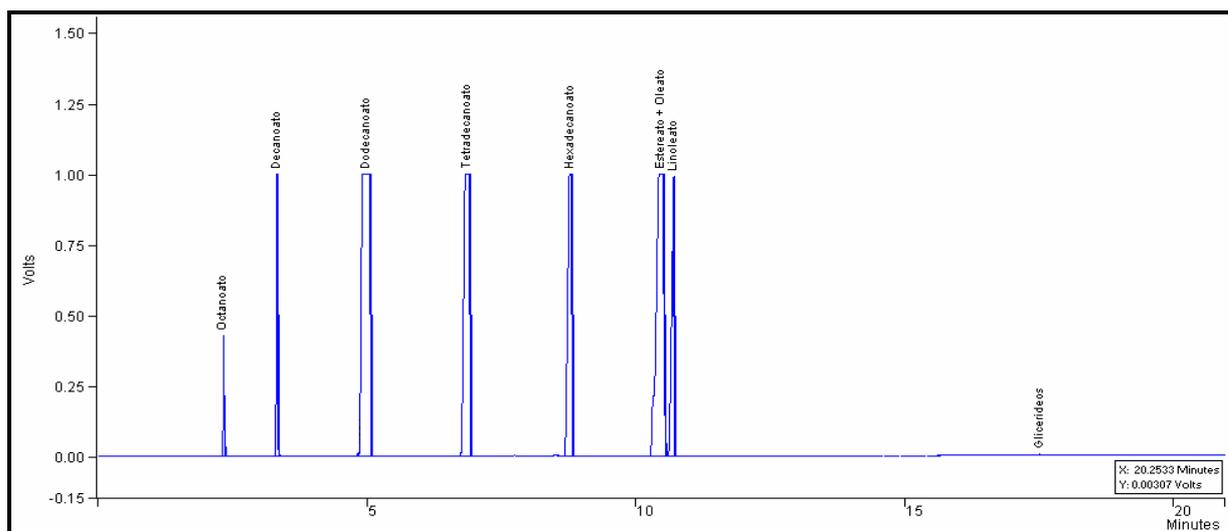


Figura 9 – Cromatograma dos ésteres metílicos obtidos do óleo de coco babaçu

A tabela 8 apresenta os dados do percentual dos principais ácidos graxos que compõem o óleo de coco babaçu.

Tabela 8 - Percentual de ácidos graxos no óleo de coco babaçu

Ácidos Graxos			Massa	%
Simbologia	Nome IUPAC	Nome Trivial	Molar	
C 08:0	Ác. Octanóico	Ác. Caprílico	144	1,0421
C 10:0	Ác. Decanóico	Ác. Cáprico	172	4,9729
C 12:0	Ác. Dodecanóico	Ác. Láurico	200	27,3246
C 14:0	Ác. Tetradecanóico	Ác. Mirístico	228	19,1282
C 16:0	Ác. Hexadecanóico	Ác. Palmítico	256	14,3494
C 18:0	Ác. Octadecanóico	Ác. Esteárico	284	24,8655
C 18:1 (9)	Ác. 9-octadecenóico	Ác. Oléico	282	
C 18:2 (9,12)	Ác. 9,12-octadecadienóico	Ác. Linoléico	280	7,6059
	Outros		-	0,6123

A massa molar média do óleo pode ser calculada através da equação (5):

$$MM_{oleo} = \frac{\sum (\%_{molar\ do\ ac.\ graxo} \times MM_{ac.\ graxo})}{\sum (\%_{molar\ do\ ac.\ graxo})} \times 3 + 38,04 \quad (5)$$

Em que: MM_{oleo} é a Massa Molar média do óleo vegetal (g/mol); $MM_{acidograxo}$ é a Massa Molar do ácido graxo; $\%_{molar\ do\ ac.\ graxo}$ é o Percentual molar do ácido graxo; e 38,04 é diferença entre a massa molecular da glicerina e as três moléculas de água que substituem a glicerina.

Portanto, para o óleo de coco babaçu tem-se:

$$MM_{Mamona} = \frac{\sum (\%_{molar\ do\ ac.\ graxo} \times MM_{ac.\ graxo})}{\sum (\%_{molar\ do\ ac.\ graxo})} \times 3 + 38,04$$

$$MM_{Mamona} = \frac{150,06 + 855,34 + 5464,92 + 4361,23 + 3673,45 + 7036,94 + 2129,65}{99,29} \times 3 + 38,04$$

$$MM_{Mamona} = 753,27 \text{ g / mol}$$

5.1.3 Análise Espectroscópica na Região do IV

A Figura 10 ilustra o espectro de infravermelho do óleo de coco babaçu e apresentam bandas de absorção características aos grupos funcionais

(SILVERSTAIN et al, 2002). Para efeito de identificação, a Tabela 9 apresenta os valores das bandas de absorção obtidas a partir do espectro mostrado na Figura 10, relacionados aos respectivos grupos funcionais característicos desse óleo.

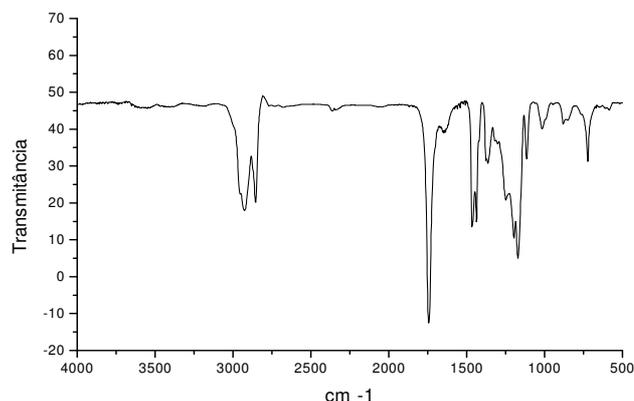


Figura 10- Espectro na Região do IV do óleo de coco babaçu

Tabela 9 - Valores de absorção no infravermelho do óleo de coco babaçu.

Banda (cm ⁻¹)	Intensidade	Atribuição
2940	Forte	ν_{as} CH ₂
2875	Forte	ν_s CH ₂
1750	Muito forte	ν_{as} C=O
1500	Forte	δ_s CH ₂
1375	Média	δ_s CH ₃
1130	Forte	ν_{as} C-O
750	Média	ρ CH ₂

As bandas que aparecem em 2940 e 2875 cm⁻¹ referem-se, respectivamente, às vibrações de estiramentos assimétrico (ν_{as} CH₂) e simétrico (ν_s CH₂) do grupo metileno. Em 1750 cm⁻¹, apareceu uma banda com forte intensidade atribuída ao estiramento da C=O. Já em 1500 cm⁻¹, a banda foi atribuída à deformação angular simétrica no plano metileno (δ_s CH₂). Em 1375 cm⁻¹ a banda com intensidade média é referente à deformação angular simétrica C-H do grupo metila (CH₃). Em 1130 cm⁻¹ apareceu à banda C-O-C referente à deformação axial do grupo funcional dos ésteres, e em 750 cm⁻¹ tem a banda referente às deformações fora do plano do CH₂.

5.2 Produção do biodiesel de coco babaçu com aquecimento por microondas

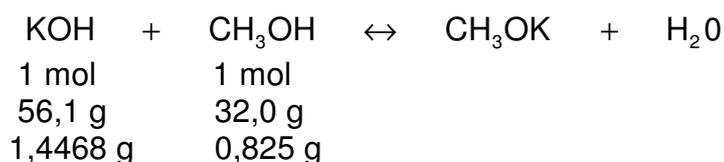
As amostras de biodiesel metílico de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas foram produzidas por transesterificação alcalina do óleo de coco babaçu refinado (acidez de 0,53 mg KOH/g de óleo) com metanol (pureza de 99,8 %) em excesso, empregando o hidróxido de potássio como catalisador, e as reações foram realizadas, em forno microondas adaptado e sem agitação.

5.3 Cálculo da razão molar óleo:álcool

A relação estequiométrica para a reação de transesterificação de um óleo vegetal, ou gordura animal, segue as proporções descritas abaixo:



O processo de alcoolize alcalina é catalisada pelas bases NaOH ou KOH com a formação de metóxido ou etóxido, dependendo do álcool que reagirá com o hidróxido, se metanol ou etanol. Em média, na reação metanólica de 100 g de óleo de coco babaçu, adicionou-se 1,765 g de KOH, com pureza 85%, que corresponde a 1,5 g de hidróxido puro. Como a acidez é de 0,532 mg KOH/1 g óleo, ou seja, 0,0532 g KOH/100 g óleo, será consumido 0,0532 g de 1,5 g de KOH, restando apenas 1,4468 g de hidróxido. Portanto, para produção do metóxido de potássio (CH₃OK) será consumido 0,825 g de metanol.



Desse modo, a quantidade de álcool que realmente deverá corresponder à razão molar óleo:metanol 1:3 será de 100:13,46, ou seja, para transesterificar 100 g de óleo é necessário no mínimo 13,46 g (12,744 + 0,825) de metanol.

5.4 Planejamento Fatorial para produção do biodiesel de óleo de coco babaçu

A matriz do planejamento experimental para o BMB foi o fatorial 2^3 com 4 pontos centrais e 6 pontos axiais. Utilizou-se como variáveis independentes a razão óleo:metanol (1), teor de KOH (2) e tempo de reação (3) e como variáveis dependentes rendimento em massa de biodiesel e teor de ésteres. Os rendimentos obtidos experimentalmente, em cada combinação de níveis, estão listados na Tabela 10.

O planejamento empregou para os níveis -1 e +1, as seguintes condições: razões molares óleo:metanol (x_1) de 1:3,64 e 1:10,36; teor de KOH (x_2) de 0,66 e 2,34% (m/m), em relação à massa do óleo empregado na reação, e tempo de reação (x_3) de 26,36 e 93,64 segundos.

Tabela 10 - Matriz de Planejamento fatorial 2³ para BMB

Ordem	Parâmetros de extrusão			Variáveis independentes			Variáveis dependentes (Rendimento)	
	Variáveis Codificadas						R* (%)	E* (%)
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃		
1	-1	-1	-1	1:5	1,0	40	88,46	93,66
2	-1	-1	+1	1:5	1,0	80	87,25	92,27
3	-1	+1	-1	1:5	2,0	40	87,93	97,20
4	-1	+1	+1	1:5	2,0	80	86,07	98,22
5	+1	-1	-1	1:9	1,0	40	92,80	97,88
6	+1	-1	+1	1:9	1,0	80	94,12	94,53
7	+1	+1	-1	1:9	2,0	40	86,21	98,52
8	+1	+1	+1	1:9	2,0	80	84,12	98,79
9	-1,68	0	0	1:3,64	1,5	60	90,58	95,49
10	1,68	0	0	1:10,36	1,5	60	87,51	96,19
11	0	-1,68	0	1:7	0,66	60	92,43	95,31
12	0	1,68	0	1:7	2,34	60	85,88	99,07
13	0	0	-1,68	1:7	1,5	26,36	95,83	97,81
14	0	0	1,68	1:7	1,5	93,64	85,92	97,53
15	0	0	0	1:7	1,5	60	92,13	97,58
16	0	0	0	1:7	1,5	60	90,97	98,03
17	0	0	0	1:7	1,5	60	90,89	97,44
18	0	0	0	1:7	1,5	60	90,10	98,31

* R = Rendimento de Biodiesel em Massa

E = Teor de Ésteres

5.4.1 Rendimento em ésteres para o BMB

5.4.1.1 Efeito dos fatores

Os efeitos são definidos como a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível alto (+) e podem ser classificadas em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interação (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

O efeito principal é calculado como a média dos efeitos individuais e permite definir qual o efeito médio da variável examinada sobre as condições das demais, usando as variáveis codificadas (sinais (+) e (-)). Matematicamente o efeito principal pode ser representado pela equação 7, em que o “y” corresponde à média dos efeitos individuais da medida, os sinais “(+) e (-)” correspondem ao nível alto e nível baixo e “n” corresponde ao número total de experimentos do planejamento.

$$\text{Efeito principal} = \frac{2(\sum y_{+} - \sum y_{-})}{n} \quad (6)$$

A estimativa do efeito da interação das variáveis “ x_1 ” e “ x_2 ”, por exemplo, pode ser fornecida pela média da diferença entre as médias do efeito da variável “ x_1 ” em relação ao nível alto (+) e ao nível baixo (-) da variável “ x_2 ”.

$$(x_1x_2) = \frac{2(\sum y_{++} - \sum y_{--}) - (\sum y_{-+} - \sum y_{+-})}{n} \quad (7)$$

Para a estimativa do desvio padrão dos ensaios experimentais (desvio padrão associado a uma observação), a partir dos pontos centrais, utiliza-se à equação 8, em que n é o número de ensaios no ponto central utilizados para a estimulação do desvio padrão de cada ensaio, y_i são as respostas dos ensaios e \bar{y} é a média das respostas dos ensaios realizados no ponto central.

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N - 1}} \quad (8)$$

Cada efeito calculado é uma combinação linear de diferentes valores de respostas e as respostas dos ensaios experimentais são independentes, assim os valores dos desvios padrões dos efeitos podem ser calculados pela equação 9, onde a_i são constantes da combinação linear e σ_i são desvios padrões de cada ensaio:

$$\sigma = \sqrt{\sum_i a_i^2 \sigma_i^2} \quad (9)$$

Os valores calculados para todos os efeitos principais, suas interações e erro padrão para o BMB em função do rendimento em teor de ésteres estão listados na Tabela 10, onde os termos lineares estão associados à letra L e os termos quadráticos com Q.

Tabela 11 - Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondente para o rendimento em teor de ésteres de BMB

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t_{cal}^* (3)	Valor p^*
Média	97,864±0,640	0,201	486,903	0,000
Efeitos principais				
x_1 : Óleo:MeOH (L)	1,398±0,694	0,218	6,415	0,008
x_1 : Óleo:MeOH (Q)	-1,614±0,720	0,226	-7,130	0,006
x_2 : KOH (L)	3,034±0,693	0,218	13,928	0,001
x_2 : KOH (Q)	-0,659±0,721	0,226	-2,913	0,062
x_3 : Tempo (L)	-0,574±0,693	0,218	-2,634	0,078
x_3 : Tempo (Q)	-0,322±0,720	0,226	-1,422	0,250
Interações				
x_1x_2	-1,145±0,906	0,285	-4,024	0,028
x_1x_3	-0,674±0,906	0,285	-2,366	0,099
x_2x_3	1,505±0,906	0,285	5,287	0,013

* t_{cal} = valor de influência no processo (estatística do teste)
 p = probabilidade de significância do teste t, a 3 graus de liberdade

Para que seja tomada a decisão de que os efeitos calculados sejam estatisticamente significativos, o valor de p correspondente deve ser menor do que 0,05, ao nível de significância de 95%. Portanto, os valores de p mostrados na Tabela 10 indicam que os fatores x_1 e x_2 , do modelo linear, x_1 do modelo quadrático e a interação x_1x_2 e x_2x_3 são estatisticamente significativos a 95% de confiança, pois são menores que 0,05 (SARAMAGO e SILVA, 2005), o Diagrama de Pareto nos confirma esses dados em forma gráfica.

Os efeitos padronizados (ou valor de t_{cal}) são calculados para cada variável e a interação entre as mesmas pela equação (10), onde $\hat{\theta}$ é valor do efeito e $EP(\hat{\theta})$ é erro padrão do efeito:

$$t_{cal} = \frac{\hat{\theta}}{EP(\hat{\theta})} \quad (10)$$

Tais resultados fornecem as alturas das barras que, por sua vez, são dispostas de modo decrescente. A Figura 10 apresenta o gráfico de Pareto com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares e os efeitos de primeira ordem para valores absolutos. A magnitude de cada efeito é representada

através das barras e uma linha tracejada correspondente ao valor de $p = 0,05$ que indica o quanto deve ser grande o efeito para ter significado estatístico.

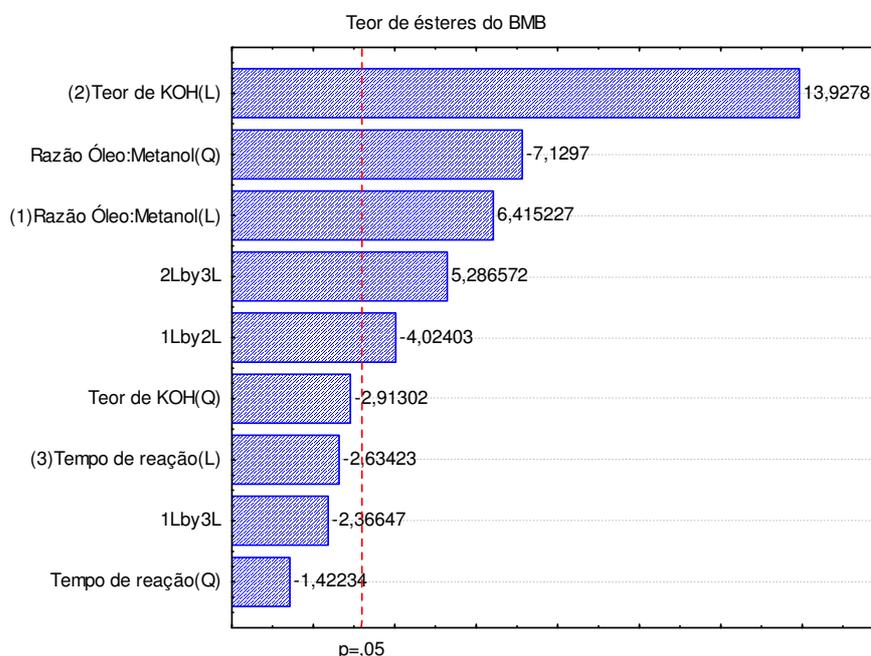


Figura 11 - Gráfico de Pareto para o rendimento em teor de ésteres do BMB

A partir da Figura 11 é possível afirmar que as variáveis x_1 , e x_2 (razão óleo:metanol, concentração de KOH) e a interação x_1x_2 e x_2x_3 do modelo linear são estatisticamente significativas, pois ultrapassaram a linha correspondente ao valor de $p = 0,05$, no nível de confiança 95%, representada pela linha vermelha tracejada. Observa-se que todas essas variáveis são as que mais influenciam no processo de produção de BMB com aquecimento por microondas, para o rendimento de biodiesel em teor de ésteres. No entanto, a influência da relação óleo:metanol quadrática e da interação x_1x_2 são negativas, isto é, o excesso de álcool, ou de álcool aliado ao excesso de hidróxido, diminuirá o rendimento em teor de ésteres na reação. Essa redução pode ter como responsáveis, deste a dificuldade da separação de biodiesel/glicerina até ocorrência de hidrólise durante a purificação.

5.4.1.2 Análise de resíduos

A análise dos resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que deixe resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim. O modelo ideal não deixaria resíduo algum: todas as suas previsões coincidiriam com os resultados observados (SARAMAGO e SILVA, 2005).

Os resultados expressos para cada combinação de níveis na matriz de planejamento para o BMB também foram submetidos à análise de regressão para obter os coeficientes para cada um dos parâmetros. As estimativas dos coeficientes com níveis mais alto que 95% ($p < 0,05$) foram incluídas no modelo.

Os coeficientes de regressão dos fatores e suas interações (Tabela 12) obtidas através dos cálculos de estimativas por intervalo de confiança e o teste de hipóteses para os coeficientes foram obtidos através da equação (11), em que o θ é o coeficiente de regressão do modelo, t é o grau de liberdade a 95% e $EP(\hat{\theta})$ é o erro padrão.

$$IC(\theta)_{95\%} = \theta \pm [t \times EP(\hat{\theta})] \quad (11)$$

Observa-se na Tabela 12 que todos os fatores, com exceção a interação x_1x_3 , e os efeitos x_2 de modelo quadrático e x_3 no modelo quadrático e linear, não foram estatisticamente significativos, pois os valores de p foram maiores que 0,05.

Tabela 12 - Coeficientes de Regressão para o rendimento em teor de ésteres de BMB

Fatores	Coeficientes	Erro padrão	t_{cal}^* (3)	Valor p^*
Média	74,646±10,693	3,360	22,216	0,000
Efeitos principais				
x_1 : Óleo:MeOH (L)	4,539±1,594	0,501	9,057	0,003
x_1 : Óleo:MeOH (Q)	-0,202±0,090	0,028	-7,130	0,006
x_2 : KOH (L)	6,486±6,051	1,901	3,411	0,042
x_2 : KOH (Q)	-1,319±1,441	0,453	-2,913	0,062
x_3 : Tempo (L)	-0,020±0,151	0,047	-0,420	0,703
x_3 : Tempo (Q)	-0,000±0,001	0,000	-1,422	0,250
Interações				
x_1x_2	-0,573±0,453	0,142	-4,024	0,028
x_1x_3	-0,008±0,012	0,004	-2,366	0,099
x_2x_3	0,076±0,105	0,014	5,287	0,013

* t_{cal} = valor de influência no processo (estatística do teste)

p = probabilidade de significância do teste t, a 3 graus de liberdade

Os testes de significância são úteis para aferir a qualidade da aproximação gerada a partir de um conjunto de dados. Tais testes são baseados na Análise de Variância (ANOVA) e requerem a obtenção de alguns parâmetros estatísticos, como a média e somas dos quadrados dos desvios. Portanto, para avaliar a qualidade do ajuste do modelo, utilizou-se os dados da Tabela 13.

Tabela 13 – Análise de Variância do modelo para rendimento em teor de ésteres de BMB

Efeitos	Soma Quadrática	Grau de liberdade	Média Quadrática	Valor F Calc	Valor F Tab	Valor p
x_1 : Óleo:MeOH (L)	6,6699	1	6,6699	41,155		0,0077
x_1 : Óleo:MeOH (Q)	8,2383	1	8,2383	50,833		0,0057
x_2 : KOH (L)	31,4385	1	31,4385	193,984		0,0008
x_2 : KOH (Q)	1,3752	1	1,3752	8,486		0,06185
x_3 : Tempo (L)	1,1246	1	1,1246	6,939		0,07801
x_3 : Tempo (Q)	0,3279	1	0,3279	2,023		0,2501
Regressão (R)	67,0775	9	7,45	10,66	3,39	
Resíduos (r)	5,59271	8	0,699			
Falta de ajuste (FA)	5,10651	5	1,0213	6,3017	9,01	0,0803
Erro puro (EP)	0,48620	3	0,1621			
Total	61,4848	17				
R^2	0,9090					

Para facilitar o entendimento da ANOVA, é necessário interpretar o significado de cada soma quadrática: Soma Quadrática da Regressão (SQ_R) representa a soma dos desvios das previsões feitas pelo modelo, em relação à média global; Soma Quadrática Residual (SQ_r) representa a soma das diferenças entre os valores observados e os valores previstos; Soma Quadrática Total (SQ_T) representa a soma dos desvios dos valores observados, em relação à média global (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Num modelo bem ajustado, a Soma Quadrática Residual (SQ_r) deve ser pequena de forma que os valores observados e os valores previstos sejam próximos. Através da equação $SQ_T = SQ_R - SQ_r$, nota-se que isso equivale dizer que a SQ_T deve ser aproximadamente igual a SQ_R . A Soma Quadrática Residual pode ser dividida em duas parcelas. Assim: $SQ_r = SQ_{EP} + SQ_{FA}$, onde com a Soma Quadrática devido ao erro puro (SQ_{EP}) obtém-se uma medida do erro aleatório, ou seja, do erro inerente aos nossos experimentos, não tendo nada a ver com o modelo ajustado; e a Soma Quadrática devido à falta de ajuste (SQ_{FA}) fornece uma medida da falta de ajuste do modelo.

A Soma Quadrática Residual do modelo presente a partir dos dados da Tabela 13, foi obtida somando-se 5,1065 (falta de ajuste) a 0,4862 (erro puro), obtendo assim $SQ_r = 5,5927$. A Soma Quadrática da Regressão (SQ_R) pode ser obtida através da diferença entre Soma Quadrática Total (SQ_T) e a Soma Quadrática Residual (SQ_r). Assim, $SQ_R = 61,4848 + 5,5927 = 67,0775$. A Média Quadrática é a Soma Quadrática dividida pelo Grau de Liberdade. O F calculado é a divisão Média Quadrática da Regressão (MQ_R) e a Média Quadrática Residual (MQ_r).

Pelo Teste F observou-se que a análise de regressão foi significativa, visto que o valor calculado de F (MQ_R/MQ_r), 10,66 é três vezes maior que o $F_{9,8}$ tabelado

(3,39) e o valor calculado de $F(MQ_{EP}/MQ_{FA})$ 6,3017 é menor que o valor tabelado ($F_{3,5} = 9,01$), portanto o modelo é ajustado (SARAMAGO e SILVA, 2005).

O ajuste do modelo também foi expresso pelo coeficiente de determinação (R^2), que foi igual a 0,9090 para o rendimento em teor de ésteres do BMB, como ilustra a Figura 12. Segundo SARAMAGO e SILVA (2005) os valores de R^2 devem ser próximos da unidade, portanto, a modelagem mostrou-se adequada.

Sabe-se que o gráfico valor observado *versus* valor previsto pelo modelo é outra forma de analisarmos a qualidade do ajuste do modelo estudado, portanto, pode-se observar que um modelo ajustado, visto que os valores observados estão próximos aos valores previstos, e os desvios entre eles estão distribuídos normalmente, não havendo um comportamento tendencioso.

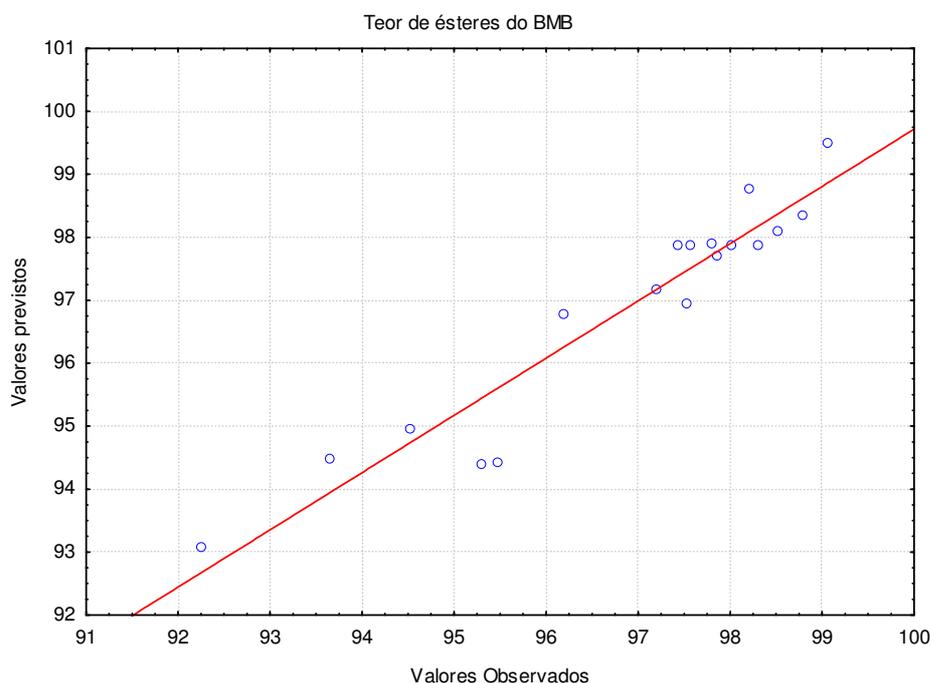


Figura 12 - Distribuição dos resíduos: Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para o rendimento em teor de ésteres do BMB

5.4.1.3 Metodologia de Superfície de Resposta

O Método da Superfície de Resposta (MSR) é uma técnica estatística muito útil para a modelação e análise de problemas nos quais as respostas são influenciadas por várias variáveis e que o grande objetivo é a otimização da resposta. Nesse contexto, a técnica foi utilizada com o intuito de definir as faixas ótimas operacionais para o processo de produção do BMB com aquecimento por microondas em forno de microondas doméstico adaptado, em função do rendimento em teor de ésteres.

A superfície de resposta é estimada pela equação 12:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \varepsilon_i \quad (12)$$

Em que os x_1 , x_2 e x_3 são as variáveis referentes aos fatores; β_0 (ponto de interseção), os β_1, β_2 e β_3 (referentes aos efeitos lineares), β_{11}, β_{22} e β_{33} (referentes aos efeitos quadráticos) e β_{12}, β_{13} e β_{23} (referentes aos efeitos de interação dupla) são os coeficientes de regressão obtidos pelo método de mínimos quadrados; e ε_i ($i = 1, 2, \dots$) é o erro experimental correspondente a y .

A equação z , referente à y_i , é, portanto, obtida em função dos coeficientes de regressão e ajustada aos dados experimentais, demonstrando quais das variáveis estudadas afetam o rendimento. Abaixo seguem as funções polinomiais, para o modelo, e os coeficientes negativos obtidos explicam a redução do percentual de rendimento.

KOH x Óleo:Metanol

$$z = 74,646 + 4,538x - 0,202x^2 + 6,486y - 1,319y^2 - 0,573xy - 0,505x + 4,515y - 2,647$$

Tempo x Óleo:Metanol

$$z = 74,646 + 4,538x - 0,202x^2 - 0,020y - 0,000402y^2 - 0,859x - 0,00842xy + 0,113y + 6,761$$

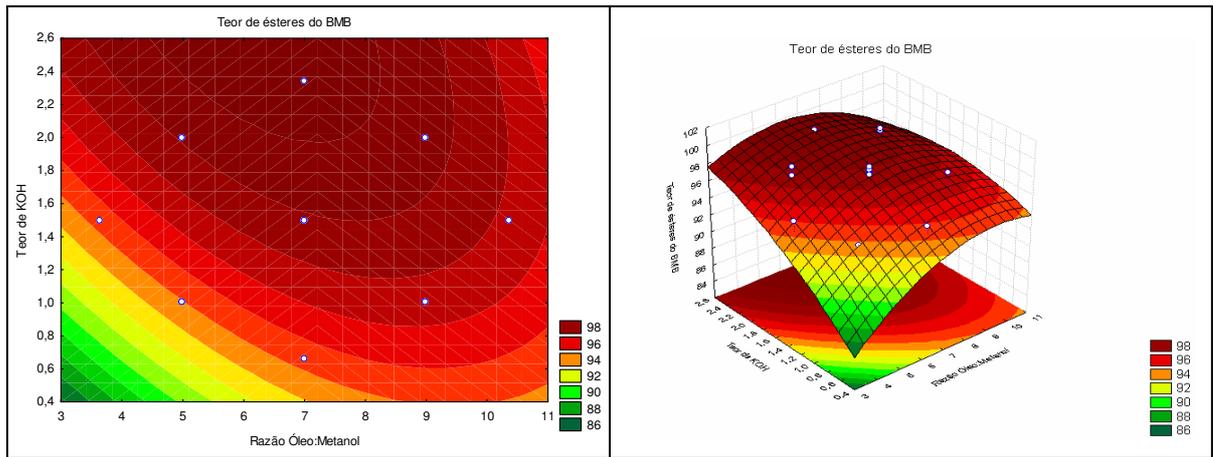
Tempo x KOH

$$z = 74,646 + 6,486x - 1,319x^2 - 0,0200y - 0,000402y^2 - 4,009x - 0,0589y + 0,0752xy + 21,883$$

A superfície de resposta permite a definição das condições mais adequadas para que se obtenham melhores rendimentos em teor de ésteres do BMB. Na Figura 13, constata-se que a região de maior rendimento em teor de ésteres de biodiesel se encontra nos maiores níveis.

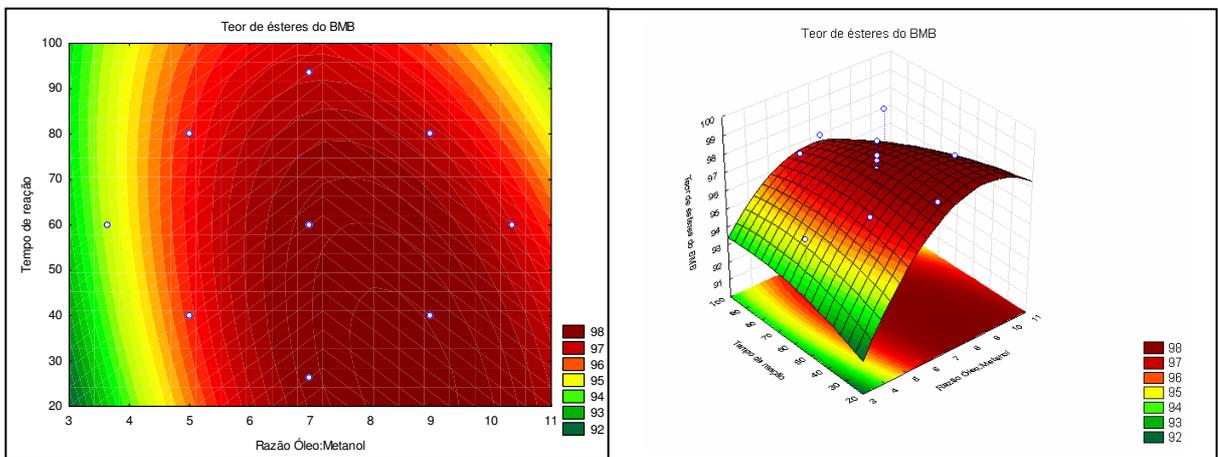
Nas curvas de contorno e superfícies de respostas da interação entre os fatores: concentração KOH e razão óleo:metanol, ilustrada nas Figuras 13a e 13b, notou-se que foram obtidos os maiores rendimentos com a utilização de concentrações de KOH acima de 1,6%, e variando a relação óleo:metanol de 1:7 até 1:9, já nas Figuras 13c e 13d demonstrou-se que na interação entre tempo de reação e razão óleo:metanol, os melhores rendimentos foram obtidos com tempo de reação abaixo de 60 segundos e relação óleo:metanol entre 1:7 e 1:11, e por fim, na interação entre tempo de reação e concentração de KOH, ilustrada nas Figuras 13e e 13f, observou-se que a partir do tempo de reação de 40 segundos e concentrações de KOH maiores que 1,6%, os rendimentos em teor de ésteres são maiores que 98%.

Considerando o quanto é significativa cada interação demonstrada na Figura 13 para o modelo, conclui-se que foram obtidos rendimentos em teor de ésteres acima de 98% do BMB, com concentração de KOH acima de 1,4%, razão óleo:metanol na faixa de 1:5 até 1:10 e tempo de reação acima de 40 segundos.



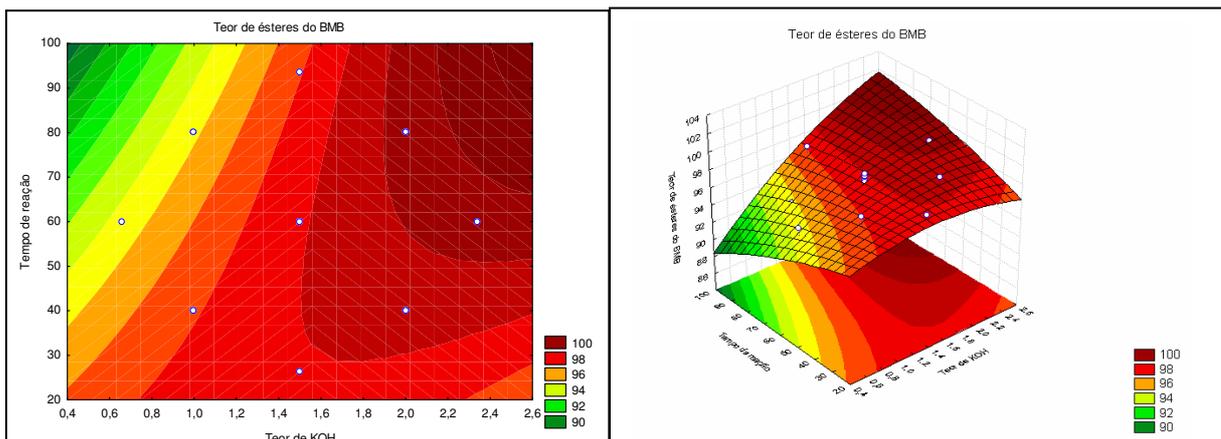
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Figura 13 - Curvas de contorno e Superfícies de respostas para o rendimento em ésteres de BMB, em função do óleo:metanol e KOH (a) e (b), tempo e óleo:metanol (c) e (d) e do tempo e KOH (e) e (f)

5.4.2 Rendimento em massa para o BMB

5.4.2.1 Efeito dos fatores

Na matriz de planejamento para produção do BMB, tendo como variável de resposta o rendimento em massa, identificou-se as combinações para estimar os efeitos principais dos fatores, x_1 , x_2 e x_3 e para os efeitos de interações x_1x_2 , x_1x_3 e x_2x_3 .

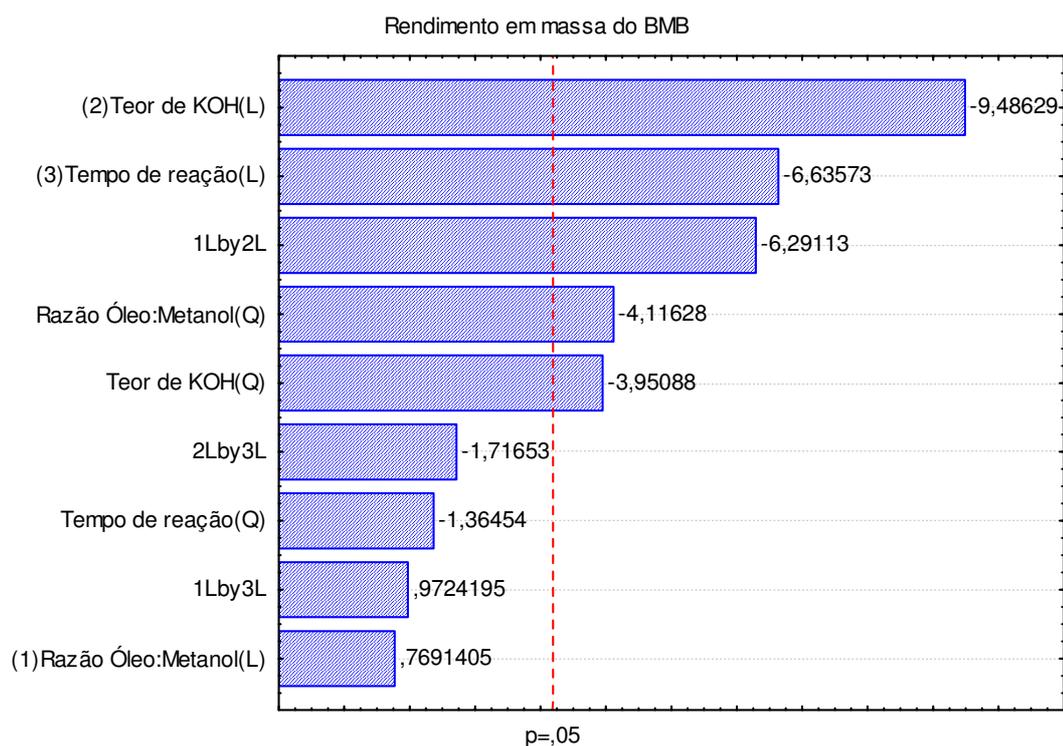
Os dados apresentados na Tabela 14 estimam que os fatores que mais influenciaram foram os efeitos x_1 no modelo quadrático, x_2 no modelo linear e quadrático e x_3 no modelo linear, além da interação x_1x_2 , seus coeficientes são todos negativos, isto é, o excesso de hidróxido, diminuirá o rendimento em massa na reação, essa redução pode ser favorecida pela hidrólise durante a purificação. Para os outros efeitos e interações observou-se uma probabilidade de significância do teste t maior que 0,05, portanto não são estatisticamente significativos para o rendimento em massa da produção BMB com aquecimento por microondas.

Para representar e interpretar graficamente os efeitos principais e de interação obteve-se o gráfico de Pareto (Figura 14).

Tabela 14 - Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondente para o rendimento em massa de BMB

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t_{cal}^* (3)	Valor p^*
Média	91,082±1,328	0,417	218,160	0,000
Efeitos principais				
x_1 : Óleo:MeOH (L)	0,348±0,744	0,453	0,769	0,498
x_1 : Óleo:MeOH (Q)	-1,936±1,496	0,470	-4,116	0,026
x_2 : KOH (L)	-4,293±1,440	0,453	-9,486	0,002
x_2 : KOH (Q)	-1,858±1,496	0,470	-3,951	0,029
x_3 : Tempo (L)	-3,003±1,440	0,453	-6,636	0,007
x_3 : Tempo (Q)	-0,642±1,496	0,470	-1,364	0,266
Interações				
X_1X_2	-3,720±1,882	0,591	-6,291	0,008
X_1X_3	0,575±0,732	0,591	0,972	0,403
X_2X_3	-1,015±1,882	0,591	-1,716	0,185

* t_{cal} = valor de influência no processo (estatística do teste)
 p = probabilidade de significância do teste t, a 3 graus de liberdade.

**Figura 14** - Gráfico de Pareto para o rendimento em massa do BMB

5.4.2.2 Análise de resíduos

Com o objetivo de verificar se estatisticamente a variação dos resultados experimentais é produzida por alguns fatores, efetuou-se a análise de resíduo.

Os resultados da análise de regressão (Tabela 15) apresentaram coeficientes de regressão que mais influenciaram foram óleo:metanol e concentração de KOH, tanto no modelo linear como no quadrático, além da interação entre os dois também terem grande influência. Considera-se então que estes fatores foram estatisticamente significativos.

Tabela 15 - Coeficientes de Regressão para o rendimento em massa de BMB

Fatores	Coeficientes	Erro padrão	t_{cal}^* (3)	Valor p^*
Média	57,235±22,211	6,979	8,201	0,004
Efeitos principais				
x_1 : Óleo:MeOH (L)	5,833±3,312	1,041	5,604	0,011
x_1 : Óleo:MeOH (Q)	-0,242±0,187	0,059	-4,116	0,026
x_2 : KOH (L)	22,919±12,568	3,949	5,804	0,010
x_2 : KOH (Q)	-3,716±2,993	0,940	-3,951	0,029
x_3 : Tempo (L)	0,047±0,220	0,099	0,476	0,667
x_3 : Tempo (Q)	-0,001±0,002	0,001	-1,364	0,266
Interações				
x_1x_2	-1,860±0,941	0,296	-6,291	0,008
x_1x_3	0,007±0,009	0,007	0,972	0,403
x_2x_3	-0,051±0,094	0,030	-1,716	0,185

* t_{cal} = valor de influência no processo (estatística do teste)

p = probabilidade de significância do teste t, a 3 graus de liberdade

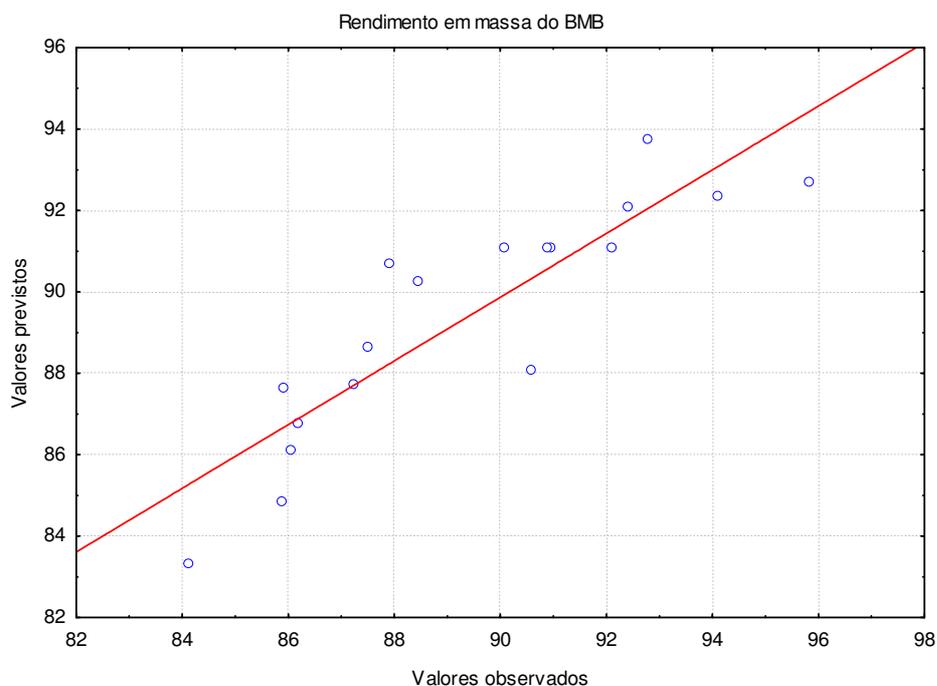
Os resultados da análise de variância (Tabela 16) apresentados neste experimento confirmaram que os efeitos principais foram provocados pelos parâmetros razão óleo:metanol, teor de catalisador e tempo de reação, influenciando estatisticamente no rendimento em massa BMB.

O teste F, indicou que o modelo não está ajustado, pois o F_{cal} (MQ_R/MQ_r), 4,97 é apenas uma vez maior que o $F_{9,8}$ tabelado (3,39), enquanto F_{cal} deve ser três vezes maior que $F_{9,8}$ e o valor calculado de $F(MQ_{EP}/MQ_{FA})$ 10,814 é maior que o valor tabelado ($F_{3,5} = 9,01$), enquanto deveria ser menor que $F_{3,5}$ para um modelo ajustado, Tabela 15 (SARAMAGO e SILVA, 2005).

Tabela 16 - Análise de Variância do modelo para o rendimento em massa de BMB

Efeitos	Soma Quadrática	Grau de liberdade	Média Quadrática	Valor F Calc	Valor F Tab	Valor p
x_1 : Óleo:MeOH (L)	0,4137	1	0,41368	0,59158		0,497817
x_1 : Óleo:MeOH (Q)	11,8486	1	11,84864	16,94378		0,025978
x_2 : KOH (L)	62,9290	1	62,92904	89,98970		0,002484
x_2 : KOH (Q)	10,9155	1	10,91554	15,60943		0,028928
x_3 : Tempo (L)	30,7918	1	30,79181	44,03286		0,006973
x_3 : Tempo (Q)	1,3021	1	1,30206	1,86197		0,265737
Regressão (R)	223,1753	9	24,797	4,97	3,39	
Resíduos (r)	39,9075	8	4,988			
Falta de ajuste (FA)	37,8096	5	7,56192	10,814	9,01	0,039005
Erro puro (EP)	2,0979	3	0,69929			
Total	183,2678	17				
R^2	0,78224					

Em relação ao coeficiente de determinação a modelagem não se mostrou muito adequada, pois o valor de R^2 foi de 0,78224, ou seja, a regressão não foi significativa. Ainda, considerando o gráfico de destituição de resíduos (Figura 15) foi possível constatar que os valores previstos e os valores observados estão, em sua maioria, consideravelmente distantes entre si.

**Figura 15** - Distribuição dos resíduos: valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para o rendimento em massa do BMB

5.4.2.3 Metodologia de Superfície de Resposta

Após a realização dos experimentos e análise de resíduo, uma MSR foi executada para otimização do processo de produção do BMB com aquecimento por microondas. Baseou-se na construção de modelos matemáticos empíricos que empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas que deram condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até sua otimização. A equação z , em função dos coeficientes de regressão são:

KOH x Óleo:Metanol

$$z = 57,235 + 5,833x - 0,242x^2 + 22,919y - 3,716y^2 - 1,860xy + 0,431x - 3,045y - 0,0684$$

Tempo x Óleo:Metanol

$$z = 57,235 + 5,833x - 0,242x^2 + 0,0470y - 0,000802y^2 - 2,790x + 0,00720xy - 0,0761y + 26,018$$

Tempo x KOH

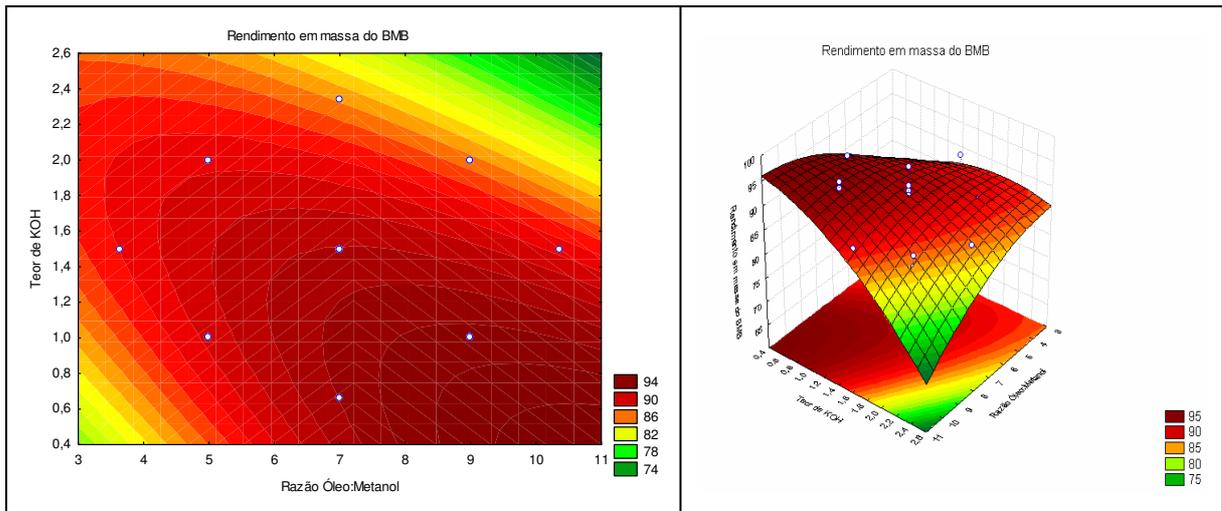
$$z = 57,235 + 22,919x - 3,716x^2 + 0,0470y - 0,000802y^2 - 13,02x + 0,0503y - 0,0507xy + 28,976$$

As superfícies de respostas permitem a definição das condições mais adequadas que se obter os melhores rendimentos em massa para produção de BMB com aquecimento por microondas.

Nas curvas de contorno e superfícies de respostas da interação entre os fatores: concentração KOH e razão óleo:metanol, ilustrada nas Figuras 16a e 16b, notou-se que foram obtidos os maiores rendimentos com a utilização de concentrações de KOH abaixo de 1,2%, e relação óleo:metanol acima de 1:7, já nas Figuras 16c e 16d demonstrou-se que na interação entre tempo de reação e razão óleo:metanol, os melhores rendimentos foram obtidos com tempo de reação abaixo de 60 segundos e relação óleo:metanol entre 1:5 e 1:8,5, e por fim, na interação entre tempo de reação e concentração de KOH, ilustrada nas Figuras 16e e 16f,

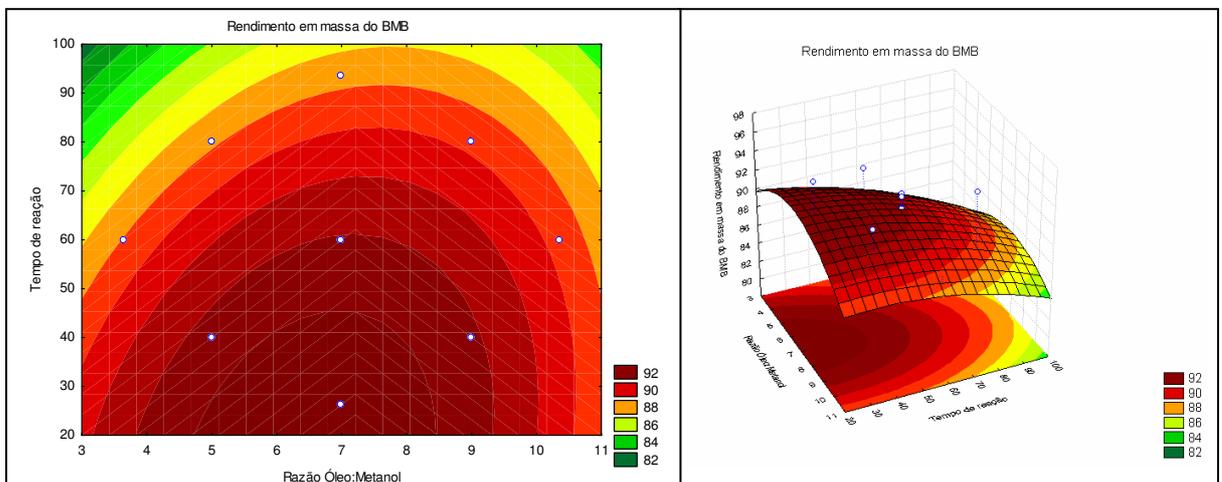
observou-se que com tempo de reação abaixo de 70 segundos e concentrações de KOH menores que 1,6%, os rendimentos em teor de ésteres são maiores que 92%.

Considerando o quanto é significativa cada interação demonstrada na Figura 16 para o modelo, conclui-se que foram obtidos rendimentos em massa de BMB acima 94% com as seguintes condições: razão óleo:metanol entre 1:7 e 1:9, teor de KOH abaixo 1,5% e tempo de reação abaixo 60 segundos.



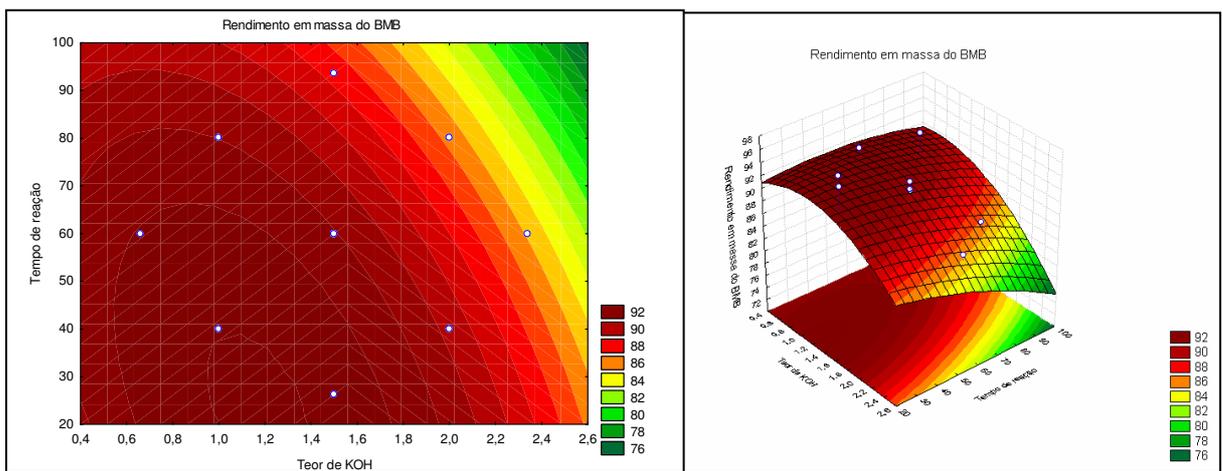
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Figura 16 - Curvas de contorno e Superfícies de respostas para rendimento em massa de BMB, em função do óleo:metanol e KOH (a) e (b), tempo e óleo:metanol (c) e (d) e do tempo e KOH (e) e (f)

5.5 Caracterização do biodiesel

5.5.1 Análise Cromatográfica

Todas as amostras de biodiesel produzidos nos planejamentos descritos nas Tabelas 4 e 7 foram submetidas à análise por CG-DIC para determinação dos seus respectivos teores de ésteres. Os resultados da quantificação por normalização demonstraram que todas as amostras analisadas apresentaram perfis de eluição cromatográfica similares aos obtidos na determinação da composição de ácidos graxos do óleo de coco babaçu (Figura 9).

Os valores de teor de ésteres das amostras de BMB obtidos por cromatografia a gás, foram utilizados no planejamento fatorial como variável independente para otimização do processo de produção de biodiesel metílico de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas, os valores estão demonstrados na Tabela 10.

5.5.2 Análise Espectroscópica na Região do IV

As amostras de biodiesel produzidas por aquecimento com microondas, também foram analisadas pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho (IV), avaliando as suas bandas características (SILVERSTAIN *et al.*, 2002). A figura 17 apresenta as bandas de absorção obtidas dos espectros na região do infravermelho das amostras.

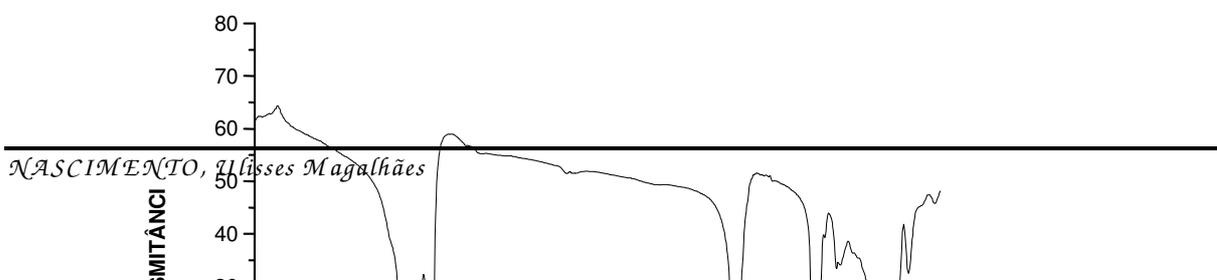


Figura 17 - Espectro na região do infravermelho do BMB

Comparando-se os espectros do IV do óleo de coco babaçu (Figura 10) e espectros dos ésteres obtidos (Figura 17), observaram-se pequenos deslocamentos das bandas de absorção: a) o espectro de óleo de coco babaçu apresentou duas bandas em 2940 e 2875 cm^{-1} , referentes às vibrações de estiramentos ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ e $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$), enquanto no biodiesel as bandas foram em comprimento de ondas de 2922,67 e 2855,55 cm^{-1} , respectivamente, e ainda, observa-se um aumento na intensidade da banda; b) deslocamento da banda $\nu_{\text{C=O}}$ de 1750 para 1744,29 cm^{-1} depois da transesterificação, referente a formação de ésteres a partir de ácidos graxos; e c) deslocamento da bandas de comprimento de onda de 1130 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{C-O}$) para 1249 cm^{-1} , devido a formação de ésteres.

5.5.3 Análises físico-químicas

Para os ésteres produzidos como combustível alternativo ao diesel e sua eventual inclusão no mercado nacional é necessário assegurar a sua qualidade

através de parâmetros de especificação. Estes parâmetros encontram-se no Regulamento Técnico nº 4/2004 (ANP, 2004).

Na Tabela 17 pode ser encontrada a média dos resultados das análises obtidos na execução dos métodos oficialmente sugeridos pela ANP para avaliar a qualidade do produto.

Verificou-se que para estes métodos de ensaios, as amostras de biodiesel produzidas com aquecimento por microondas, assim como biodiesel metílico de óleo de coco babaçu obtido por transesterificação em temperatura ambiente (BRANDÃO, 2005), atendem às especificações oficiais (ANP, 2004).

Tabela 17 – Parâmetros físico-químicos do BMB

Análises	BMB (Microondas)	BMB (Convencional)	Limites (B100)
Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	3,89	4,99	anotar
Massa específica (kg/m ³)	879,7	876,9	anotar
Ponto de Fulgor (°C)	120	122	100 mín.
Enxofre Total (%)	nd	nd	anotar
Teor de Ésteres (%)	> 97	> 96,5	96,5 mín.

Fonte: BRANDÃO, 2005.

Em todas as análises realizadas nas amostras de BMB obtidas com aquecimento por microondas e de BMB obtido em temperatura ambiente, observa-se que resultados são semelhantes, no entanto, quando se compara à viscosidade dos dois tipos de BMB percebe-se que BMB obtido com aquecimento por microondas tem a viscosidade consideravelmente mais baixa, característica fluidodinâmica de combustível muito importante para o funcionamento dos motores de injeção por compressão (PARENTE, 2003).

Capítulo VI

Conclusões

6. CONCLUSÕES

As adaptações feitas no forno de microondas para realização de reações de transesterificação mostraram-se eficientes, pois todas as reações foram processadas com sucesso, e com relação a segurança, não foi detectado vazamentos de microondas durante os ensaios.

A determinação da potência no forno mostrou que, a potência do forno nos diferentes níveis, P1 até P10, é praticamente a mesma, e ainda, que o nível de potência mais estável no forno era a P9 com 255w de potência em média.

Na transesterificação por aquecimento convencional há necessidade de agitação vigorosa para que a reação se processe, neste trabalho foram obtidos rendimentos acima de 96% de ésteres sem a necessidade de agitação.

Montou-se um equipamento para produção de biodiesel por aquecimento com microondas, de baixo custo em comparação com os equipamentos comerciais.

A utilização de aquecimento por microondas na produção de biodiesel mostrou-se eficiente e reduziu o tempo de reação para produção de biodiesel de óleo de coco babaçu em 30 vezes.

O estudo estatístico aplicando um planejamento fatorial mostrou-se uma eficiente ferramenta para avaliação dos parâmetros que exercem maior influência sobre o processo de produção de biodiesel de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas.

Os modelos de regressão, a 95% de limite de confiança, explicaram a variação dos dados ($R^2 = 0,78224$, para rendimento em massa e $R^2 = 0,9090$, para o teor de ésteres). Para o rendimento em massa, os melhores resultado foram obtidos utilizando razão óleo:metanol na faixa de 1:7 até 1:9, teor de KOH abaixo de 1,5% e tempo de reação abaixo de 60 segundos obtendo-se rendimentos acima de 94%. Os

maiores valores em conversão de ésteres foram obtidos quando utilizou-se razão óleo:metanol entre 1:5 e 1:10, teor de KOH acima 1,4% e o tempo de reação acima de 40 segundos, resultando biodiesel com teor de ésteres acima de 98%.

O biodiesel obtido apresentou-se dentro dos padrões de qualidades exigidos pelas legislações vigentes.

Capítulo VII

Perspectivas futuras

7. Perspectivas futuras

Adicionar algumas melhorias ao forno de microondas adaptado, como aferir a programação do controlador de calor para que haja uma melhor estabilidade da temperatura no forno, providenciar meios para homogeneizar a incidência de microondas sobre a amostra e acrescentar um sistema de agitação para verificar-se possíveis melhoras nos rendimentos das reações.

Obter biodiesel com aquecimento por microondas a partir de outros óleos vegetais e gorduras animais e testar a utilização de etanol nessas reações.

Utilizar o forno de microondas adaptado para outros tipos de reações envolvendo microondas, como por exemplo, a eterificação da glicerina oriunda da produção de biodiesel.

Compara as características e rendimentos do biodiesel obtido com aquecimento por microondas de uma mesma matriz em rotas diferentes (etílica e metílica).

Fazer uma nova modelagem para o rendimento em massa do biodiesel de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas em uma menor faixa de tempo, para verificar possível melhora de ajuste do modelo.

Referências

REFERÊNCIAS

A.O.C.S. - **American Oil Chemists' Society. Official and Tentative Methods.** 3^a ed. Champaign, 1983.

AGROANALYSIS - **A Revista de Agronegócios da FGV Fundação Getúlio Vargas.** V. 25, n. 4. Abril, 2005.

ALBUQUERQUE, Geuza Araújo de. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (Brassica Napus.).** 2006. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Resolução n^o. 42, de 13 de setembro de 2004. Regulamento Técnico n^o 04/ 2004. Brasília: **Diário Oficial da União**, n. 236.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Ministério da Saúde, 2003. **Resolução n^o 482, de 23 de setembro de 1999.** Disponível em:<<http://www.anvisa.gov.br/>>. Acesso em: agosto 2007.

AZCAN, N.; DANISMAN, A. Alkali catalized transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation; **Fuel**, v. 86,issues 17-18, p. 2639-2644, dec. 2007.

BIODIESEL-BR - **O portal do biodiesel.** Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com>> Acesso em: outubro de 2007.

BOX, G. E. P. The exploitation of response surfaces: some general conditions and examples. **Biometrics**, Texas, v.10, n.1, p.16-60, 1954.

BRANDÃO, Kiany Sirley Ribeiro. **Estudo e otimização do processo de produção de a partir do óleo de soja (Glicine sp.) e óleo de babaçu (Orbignya Martiana).** 2005. Monografia (Graduação em Química Industrial). Universidade Federal do Maranhão. São Luís.

BRANDÃO, Kiany Sirley Ribeiro. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico de óleo de mamona (Ricinus Communis L.). Aplicando Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).** 2007. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Maranhão, São Luís.

BRASIL. **Atas Finais dos grupos de Trabalho Interministerial - Biodiesel (Relatório Final).** Brasília: Ministério do Desenvolvimento Agrário, ago. 2003.

BRASIL. Presidência da República. **Lei n^o 11.097, de 13 jan. 2005.** Diário Oficial da União. Seção 1. 14 jan. 2005.

BYKOV, Y. V; RYBAKOV, K. I; SEMENOV, V. E. High-temperature microwave processing of materials. **J. Physics D: Applied Physics**; Nizhny Novgorod, v.34, n.9, p.R55-R75, nov., 2000.

CADDICK, S. Microwave Assisted Organic Reactions. **Tetrahedron**; Brighton, v. 51, n. 38, p. 10403-10432, 1995.

CHEMAT, F.; ESVELD, E. **Microwave Assisted Heterogeneous and Homogeneous Reactions**; In: FITH INTERNACIONAL ELECTRONIC CONFERENCE ON SYNTHETIC ORGANIC CHEMISTRY, p. E0017, 2001.

CHEMAT, F.; ESVELD, E. Microwave Superheating of Organic Liquids: Origin, Effect and Application. **Chemical Engineering & Technology**, v. 24, n. 7, p. 735-744, 2001.

CNI – **Confederação Nacional da Indústria**. Disponível em: <http://www.cni.org.br>> Acesso em: setembro de 2007.

COSTA, Letícia M.; Planejamento fatorial aplicado à digestão de amostras de feijão assistida por radiação microondas. **Quim. Nova**, v. 29, n. 1, p. 149-152, 2006.

COUTINHO, C. C. R.; et al. Avaliação da aplicação da tecnologia de microondas no aquecimento de diferentes emulsões água/petróleo, In: 3º CONGRESSO DE P & D EM PETRÓLEO E GÁS, Salvador, 2005.

CUSTÓDIO, T. N.; MORAIS, A. R. DE; MUNIZ, J. A.; Superfície de Resposta em Experimento com Parcelas Subdivididas; **Ciência. Agrotécnica**; Lavras, v.24, n.4, p.1008-1023, out./dez., 2000.

DANTAS, Manoel Barbosa. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (Zea may L.)**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa.

DASGUPTA, A.; BANERJEE, P.; MALIK, S.; Use of microwave irradiation for rapid transesterification of lipids and accelerated synthesis of fatty acyl pyrrolidies for analysis by gas chromatography-mass spectrometry: study of fatty acid profiles of olive oil, evening primrose oil, fish oils and phospholipids from mango pulp; **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 62, p. 281-291, 1992.

ELVERS, B., HAWKINS, S., SCHULZ, G. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. VCH, 5 ed., v. A16. 1990.

FERRARI, R. A. OLIVEIRA, V. da S., SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v.28, 2005.

FOGLIA, T. A.; JONES, K. C.; PHILLIPS, J. G. Determination of Biodiesel and Triacylglycerols in Diesel Fuel by LC. **Chromatographia**, 62, n. 3/4. Aug., 2005.

HAALAND, P.D. **Experimental design in Biotechnology**. New York: Marcel Dekker, 1989.

HARRIS, Daniel C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Série cadernos de altos estudos; n.1. Coordenação de Publicações. Brasília, 2004.

IBGE - **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão**, 2005. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/>>. Acesso em: setembro. 2007.

JEYASHOKE, N.; KRISNANGKURA, K.; CHEN, S.; Microwave induced rapid transmethylation of fatty acids for analysis of food oil; **J. Chromatography A**, v. 818, p. 133-137, 1998.

LACERDA, Fabielly Barbosa. **Estudo e otimização do processo de Biodiesel etílico, obtido pela transesterificação do óleo vegetal de Babaçu (*Orbignya Martiana*)**. 2004. Monografia (Graduação em Química Industrial). Universidade Federal do Maranhão. São Luís.

Laurent, R. et al.; Specific activation by microwaves: myth or reality?. **J. Org. Chem.**; v. 57, p. 7099-7102, 1992.

LERTSATHAPORNUK, V.; RUANGYING, P.; PAIRINTRA, R.; KRISNANGKURA, K.; CHINDARUKSA, S.; Direct conversion of used vegetable oil to biodiesel and its use as an alternative fuel for CI engine. In: 1ST INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE ENERGY AND GREEN ARCHITECTURE, p. SE091-096, 2003.

LIMA, José Renato de Oliveira.; Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Quim. Nova**, v. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.

LINDSTROM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN J.; Microwave assisted organic synthesis – a review. **Tetrahedron**, v. 57, p. 9225-9283, 2001.

LIU, Cuiling. **Microwave assisted organic synthesis** Oct, 2002. Disponível em bama.ua.edu/~chem/seminars/student_seminars/fall02/liu-semf02.pdf. Acessado em outubro de 2007.

KINGSTON, H. M.; HASWELL, S. J.; **Microwave-enhanced chemistry: Fundamentals, Sample and Applications**; ed. ACS, 1997.

MAGALHÃES, R. S.; LIMA, R. M. F.; SOUZA, H. A. de; O uso de microondas para determinação de umidade de bauxita; **R. Esc. Minas**, Ouro Preto, v. 56, n. 4, p. 255-259, out-dez, 2003.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A.; Viabilidade de uso do delineamento composto central; **Acta Scientiarum**; Maringá, v. 23, n. 6, p. 1537-1546, 2001.

MAZZOCHIA, C.; MODICA, G.; NANNICINI, R.; KADDOURI, A.; Fatty acid methyl ester synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysts in presence of microwaves. **Comptes Rendus Chimie**, v. 7, n. 6-7, jun-jul, p. 601-605, 2004.

MOUZINHO, Ângela Maria Corrêa. **Produção de biodiesel a partir do óleo vegetal de babaçu (*Orbignya Martiana*) empregando catalisadores heterogêneos comerciais**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Maranhão. São Luís.

MDCI - Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior. Secretaria de Tecnologia Industrial. **Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais**. Brasília: STI/CIT, 1985, 364p.

METROLOGIA INSTRUMENTAÇÃO. **Cromatografia a gás**. Disponível em: www.banasmetrologia.com.br. Acessado em: outubro de 2007.

MICROTECH – **The Complete Microwave Oven Repair and Information Network**. Disponível em www.gallawa.com/microtech/history.html. Acessado em outubro de 2007.

MINGOS, D. M. P.; BAGHURST, D. R.; Applications of microwave dielectric heating effect to synthesis problems in chemistry. **Chem.Soc. Rev.** 1991, v. 20, p. 1-47, 1991.

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

MORRISON, Robert T., BOYD, Robert N.. **Química Orgânica**. LisCalouste Gulbenkian. 5 ed., 1995.

MOURA, J. M. L. N. de; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R.; SOARES, M. da S. e R.; BADAN, A. P. Otimização das condições de produção de ésteres etílicos a partir de óleo de peixe com elevado teor de ácidos graxos ω -3. **Quim. Nova**, Vol. 29, No. 5, 956-959, 2006.

NAHUZ, C. dos s.; FERREIRA, L. S. **Manual para normalização de monografias**, São Luís : Ed. Visionária, 4. ed, 2007.

NETO, B. de B, SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E., **Planejamento e otimização de Experimentos**. Campinas : Editora da UNICAMP, 1995.

OLIVEIRA, A. L. de A.; GIOIELLI, L. A.; OLIVEIRA, M.N.; Hidrólise parcial enzimática da gordura de babaçu. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** V. 19, n. 2, p. mai-ago, 1999.

PARENTE, E.J.de S.; PEREIRA, J.A.B.; JUNIOR, E.J.de S. P. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003.68p.

PENSA/USP - Programa de Estudos dos Negócios Agroindustrial. **Reorganização do Agronegócio do Babaçu no estado do Maranhão - Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade da USP - Grupo PENSA**, Julho 2000.

PIGHINELLI, A. L. M. T; PARK, K. J; RAUEN, A. M; ANTONIASSI, R. Otimização da Transesterificação de Óleo de Girassol. In: I CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL. V. II. Brasília-DF, 2006.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A., PEREIRA, P. A. de P.; ANDRADE, J. B. de. Biodiesel: An Overview. **J. Braz. Chem. Soc.**, V. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

RAMOS, A. W. **Delineamento de Experimentos**. PRO 2712 – Controle da Qualidade. Escola Politecnica da Universidade de São Paulo, 2005. Disponível em: <http://www.prd.usp.br/> Acessado em agosto de 2007.

RAMOS, L. P.; NETO, Pedro R. C; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, 23 (4): 120, 2000.

RAYTHEON – **Invenção do forno de microondas**. Disponível em www.raytheon.com. Acessado em outubro de 2007.

RIOS, Luiz. **Geografia do Maranhão**. São Luís:Central dos Livros 4ª ed. Rev. Atual, 2005.

RODRIGUES, Maria Isabel, IEMMA, Antonio Francisco. **Planejamento de experimentos**. 1ª ed. Campinas - SP, 2005.

ROMANOVA, N. N.; GRAVIS, A. G.; ZYK, N. V.; Microwave irradiation in organic synthesis; **Russian Chemical Reviews**, v. 74, n. 11, p. 969-1013, 2005.

ROSINI, f.; NASCENTES, C. C.; NÓBREGA, J. A.; Experimentos didáticos envolvendo radiação microondas; **Quim. Nova**; v. 27, n. 6, p. 1012-1015, 2004.

ROY, I.; GUPTA, M. N.; Non-thermal effects of microwaves on protease-catalyzed esterification and transesterification; **Tetrahedron**, v. 59, p. 5431-5436, 2003.

ROY, I.; GUPTA, M. N.; Applications of microwave in biological science; **Current Science**, v. 80, n. 12, p1685-1692, 2003.

RYCZKOWSKI, J. IR Spectroscopy in Catalysis. **Catal. Today**, v. 68, p. 263-381, 2001.

SAAD, Emir Bolzani et al. **Varição da qualidade do biodiesel em função da matéria-prima de origem vegetal**. In: CAMARA, Gil Miguel de Sousa e HEIFFIG, Lilia Sichmann. Agronegócio de plantas oleagionas: matérias-primas para biodiesel. Piracicaba: ESALQ/USP/LPV, 2006.

SAIFUDDIN, N.; CHUA, K. H.; Production of ethyl ester (Biodiesel) from used frying oil: optimization of transesterification process using microwave irradiation; *Malaysian Journal of Chemistry*, v. 6, n. 1, p. 077-082, 2004.

SANSEVERINO, A. M.; Microondas em síntese orgânica; **Quim. Nova**, v. 25, n. 4, p. 660-667, 2002.

SANTOS, Lucas Samuel Soares dos. et al.; Síntese de biodiesel de babaçu utilizando catalisador heterogêneo; In: 30° REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. Águas de Lindóia, 2007.

SARAMAGO, S. F. P; SILVA, N. P. Uma introdução ao estudo de superfícies de resposta. **Revista Horizonte Científico**. Ed nº 4. Universidade Federal de Uberlândia, 2005.

SCIRUS FOR INFORMATION SCIENCE. **Publicação de artigos**. Disponível em: www.scirus.com. Acessado em: janeiro de 2008.

SILVA, Cleber Luís Maia da. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SILVA, F. de C. da.; FERREIRA, V. F.; SOUZA, M. C. B. V. de; Adaptação de forno de microondas doméstico para realização de reações de transesterificação de reações de transesterificação sob refluxo e catálise por argilas; **Quim. Nova**, v. 29, n. 2, São Paulo, mar-abr, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica dos compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 2002. 460 p.

SMAOFD - **Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives**. International Union of Pure and Applied Chemistry. 7ª ed. Boston, method 2507, IUPAC, 1987.

SOLOMONS, T. W. Graham. **Química Orgânica**. Vol. 2, 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

SRIDAR, V.; **Microwave radiation as a catalyst for chemical reactions; Current Science**, v. 74, n. 5, mar. 1998.

VARGAS, R. M., SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R. "Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

ZHANG, X.; HAYWARD, D. O.; MINGOS, P.; Effects of microwave dielectric heating on heterogeneous catalysis; **Catalysis Letters**, v. 88, n. 1-2, may, p. 33-38, 2003.

ZUCCHETTI, Roberto Alcântara Martins. **Crisotila brasileira como suporte de catalisadores. Aplicação na oxidação de álcoois com radiação de microondas**. 1994. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas. Campinas.