



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

CENTRO DE TECNOLOGIA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Jaelson de Lima Nazário

**Avaliação do Efeito da Agitação e Mistura no Processo de Produção do
Biodiesel de Mamona via Transesterificação Metílica**

Maceió
2014

Jaelson de Lima Nazário

**Avaliação do Efeito da Agitação e Mistura no Processo de Produção do Biodiesel de
Mamona via Transesterificação Metálica**

Dissertação apresentada ao Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: João Inácio Soletti

Coorientadora: Sandra Helena V. de Carvalho

Área de concentração: Energia e Biocombustíveis

Maceió
2014

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Maria Auxiliadora G. da Cunha

N335a Nazário, Jaelson de Lima.

Avaliação do efeito da agitação e mistura no processo de produção do biodiesel de mamona via transesterificação metílica / Jaelson de Lima Nazário.

– 2014.

65 f. : il. tabs.

Orientador: João Inácio Soletti.

Co-orientadora: Sandra Helena V. de Carvalho.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química: Energia e Biocombustíveis)
Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2014.

Bibliografia: f. 62-65.

1. Agitação e mistura. 2. Biodiesel. 3. Otimização. 4. Óleo de mamona.
I. Título.

CDU: 665.75

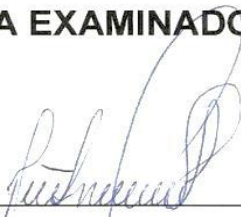
Jaelson de Lima Nazário

**AVALIAÇÃO DE EFEITO DA AGITAÇÃO E MISTURA NO
PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE MAMONA VIA
TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 21 de fevereiro de 2014.

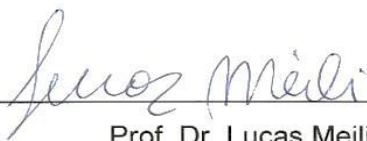
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. João Inácio Soletti
(PPGEQ/UFAL – Orientador)



Prof.ª. Dr.ª. Sandra Helena Vieira de Carvalho
(PPGEQ/UFAL – Coorientadora)



Prof. Dr. Lucas Meili
(PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Claudio Dariva
(UNIT – membro externo)

Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos, amigos e todos que me apoiaram nesta caminhada. A minha esposa Luciene e ao meu filho Nathan pela compreensão, paciência e incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda benção e proteção na minha trajetória.

A todos os professores, pelos ensinamentos e conhecimentos compartilhados, durante este curso.

Ao Professor Dr. João Inácio Soletti pela orientação e à Professora Dr^a. Sandra Helena Vieira de Carvalho pela co-orientação.

Aos Professores Dr. Cláudio Dariva e Dr. Lucas Meili pela participação na defesa dessa dissertação.

Ao PPGEQ – UFAL, a todos os amigos e funcionários, pela oportunidade dada em todas as etapas do mestrado.

A todos que fazem o Lassop (Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos), em especial Anne Kelly, Raissa e Roberta que me auxiliaram neste trabalho.

Aos amigos de sala, Bruno, Darline, Kleyla, Marta, Mayra e Francisco, pela amizade e companheirismo.

A todos que de alguma forma me ajudaram.

Ao Cnpq pela bolsa de estudo.

É necessária uma evolução nos meios de obtenção de energia, a partir de fontes inesgotáveis.

Nikola Tesla.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação de um ácido graxo onde: R_1, R_2, R_3 = cadeia carbônica.	19
Figura 2 - Reação de transesterificação de triglicerídeos, onde R_1, R_2 e R_3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos.	19
Figura 3 - Etapas da reação de transesterificação, onde R_1, R_2 e R_3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos.	20
Figura 4 – Direções de fluxos. (a) Fluxo radial. (b) Fluxo axial.	23
Figura 5 - Formação de vórtice. (a) Vista lateral. (b) Vista superior.	23
Figura 6 - Impelidor de 3 pás retas inclinadas a 45°	24
Figura 7 - Impelidor de 4 pás retas inclinadas a 45°	25
Figura 8 - Impelidor turbina Rushton com 4 pás e fluxo característico.	25
Figura 9 – Impelidor turbina Rushton 6 pás e fluxo característico.	26
Figura 10 - (a) Dupla hélice, (b) Âncora e (c) Hélice.	26
Figura 11 - Fluxograma da metodologia aplicada.	29
Figura 12 - Unidade piloto de produção de biodiesel.	30
Figura 13 - Separação das fases.	32
Figura 14 - Impelidor tipo turbina (a), impelidor tipo pás (b).	37
Figura 15 - Diagrama de Pareto - Efeitos principais e de interação binária das variáveis estudadas na transesterificação do óleo de mamona.	44
Figura 16 – Superfície de resposta do rendimento em biodiesel, em função da razão molar óleo/metanol e tipo de impelidor.	48
Figura 17 - Superfície de resposta do rendimento em função do tipo de impelidor e do tipo de catalisador.	52
Figura 18 - superfície de resposta do percentual de rendimento em função da razão molar óleo/metanol e velocidade de agitação.	55
Figura 19 - superfície de resposta do percentual de rendimento em função da razão molar óleo/metanol e tipo de catalisador.	58
Figura 20 - Superfície de resposta do rendimento em função do tipo de catalisador e velocidade de agitação.	62
Figura 21 - Superfície de resposta do rendimento em função do tipo de catalisador e razão molar óleo/metanol.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variação do teor de ácidos graxos no óleo de mamona.	17
Tabela 2 - Dimensões do tanque de mistura utilizado nos experimentos.....	30
Tabela 3 – Características físico-químicas dos reagentes utilizados para desenvolvimento da parte experimental.	31
Tabela 4 – Matriz de planejamento fatorial fracionado 2^{7-2}	36
Tabela 5 – Dimensões dos impelidores usados nos reatores para produção de biodiesel.	38
Tabela 6 – Propriedades físico – químicas do óleo de mamona.	39
Tabela 7 - Propriedades físico - químicas do biodiesel de mamona.....	39
Tabela 8 – Rendimentos médios (%) obtidos para os experimentos realizados.....	41
Tabela 9 - Efeitos principais e de interação, erro puro, t-valor e p-valor das variáveis.	45
Tabela 10 - Experimentos realizados com impelidor turbina.	46
Tabela 11 - Experimentos realizados com impelidor pás inclinadas.....	49
Tabela 12 - Experimentos realizados com velocidade de agitação de 300 rpm.	50
Tabela 13 - Experimentos realizados com velocidade de agitação de 500 rpm.	53
Tabela 14 - Experimentos realizados com razão molar óleo/metanol de 1:5.	56
Tabela 15 - Experimentos realizados com razão molar óleo/metanol de 1:7.	59
Tabela 16 - Experimentos realizados com catalisador NaOH.	61
Tabela 17 - Experimentos realizados com catalisador KOH.....	63

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Número de Reynolds para tanques de mistura.....	22
Equação 2: Cálculo da massa de álcool utilizada.....	31
Equação 3: Cálculo da viscosidade	33
Equação 4: Índice de saponificação	34
Equação 5: Índice de acidez	35
Equação 6: Rendimento em biodiesel	40
Equação 7: Dissolução de NaOH e KOH em metanol.....	65
Equação 8: Modelo matemático do rendimento em biodiesel	66
Equação 9: Determinação da estimativa dos parâmetros do planejamento.....	66
Equação 10: Modelo estatístico para rendimento do biodiesel de mamona.....	66

RESUMO

A maior parte da energia consumida no planeta é proveniente do petróleo, fonte de energia não renovável que lança grande quantidade de gases poluentes na atmosfera. Nesse sentido, pesquisas têm sido desenvolvidas na procura de fontes de energia renovável, que poluam menos o meio ambiente. O biodiesel é um combustível renovável, não tóxico e menos poluente, sendo assim, uma ótima alternativa ao diesel mineral. Ele é produzido a partir de óleos vegetais ou gordura animal. A transformação do óleo vegetal em biodiesel ocorre através da reação de transesterificação, que consiste em uma reação entre os triglicerídeos do óleo e um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol. O Brasil apresenta solo e clima propício para desenvolvimento de uma diversidade de oleaginosas que podem ser usadas na produção de biodiesel. Entre elas, pode-se citar a mamona, que se desenvolve em regiões com baixo índice pluviométrico, como o semiárido na região nordeste. Este trabalho teve por objetivo estudar o efeito da agitação e mistura no processo de produção de biodiesel de mamona, via transesterificação metálica e catálise alcalina. Para tanto, foi utilizado um planejamento fatorial fracionário 2^{7-2} , tendo como variáveis: velocidade de agitação, razão molar óleo/álcool, tipo de impelidor, tempo de reação, temperatura, presença ou ausência de chicanas e tipo de catalisador. Inicialmente foram determinadas as propriedades físico-químicas do óleo de mamona. Os experimentos foram realizados em duplicata, sendo o parâmetro de avaliação o rendimento em biodiesel da reação, determinado por cromatografia gasosa. Foram analisados isoladamente os efeitos das variáveis e suas interações binárias, proporcionando a elaboração do modelo estatístico para o rendimento em biodiesel de mamona. As melhores condições para produção de biodiesel de mamona via transesterificação metálica foram: impelidor tipo turbina; ausência de chicanas no reator; velocidade de agitação de 500 rpm; razão molar óleo/álcool de 1:7; hidróxido de sódio como catalisador; tempo de reação de 30 minutos; e, temperatura de 50°C.

Palavras chaves: Agitação e mistura, Biodiesel, Otimização, Óleo de mamona.

ABSTRACT

Most part of the energy demand on the planet is derived from petroleum, a nonrenewable energy source that releases large amounts of greenhouse gases in the atmosphere. Many researches have been devoted to the development of renewable energy sources that are less aggressive to the environment. Biodiesel is a renewable, non-toxic and less pollutant fuel, thus being a potential alternative to mineral diesel. It is produced from vegetable oils or animal fats. The transformation of vegetable oil into biodiesel by transesterification reaction consisting of a reaction between triglyceride oil and a lower alcohol, usually methanol or ethanol. The soil and climate in BR is attractive to a diversity of oil plants that can be used in biodiesel production. Among them, it can mentioned the castor bean, which grows in regions with low rainfall, as the semi - arid northeastern region. This work aimed to study the effect of stirring and mixing in the production of biodiesel from castor oil via transesterification and methyl alkaline catalysis process. Stirring rate, molar ratio oil / alcohol, the impeller type, the reaction time, the temperature, presence or absence of baffles and catalyst type. Therefore, a fractional factorial design 2^{7-2} , having as variables was used. We initially determined the physicochemical properties of castor oil. The experiment was performed in duplicate, with the biodiesel yield in each reaction determined by gas chromatography. Separately the effects of binary variables and their interactions were analyzed, providing the preparation of the statistical model for the yield of biodiesel from castor beans. The best conditions for production of biodiesel from castor oil via transesterification methyl were:: turbine impeller; without baffles, stirring speed of 500 rpm, molar ratio oil / alcohol 1:7, NaOH catalyst, reaction time of 30 min and temperature of 50°C.

Keywords : Agitation and mixing , Optimization , Castor Oil , Biodiesel .

SUMÁRIO

1	Introdução.....	13
1.1	Objetivos.....	15
1.1.1	Geral	15
1.1.2	Específicos.....	15
2	Revisão da Literatura.....	16
2.1	Características do Óleo de Mamona	17
2.2	Produção de Biodiesel	18
2.3	Agitação e Mistura.....	21
3	Metodologia.....	29
3.1	Produção e Purificação do Biodiesel	30
3.2	Caracterização do Óleo e do Biodiesel Produzido	32
3.2.1	Viscosidade.....	33
3.2.2	Massa específica	33
3.2.3	Índice de saponificação.....	33
3.2.4	Índice de acidez	34
3.2.5	Umidade.....	35
3.2.6	Composição de ésteres metílicos	35
3.3	Reação de Transesterificação para Produção de Biodiesel.....	36
4	Resultados e Discussões	39
4.1	Caracterização do óleo de mamona	39
4.2	Caracterização do biodiesel de mamona.....	39
4.3	Obtenção do rendimento em biodiesel de mamona.....	40
4.4	Efeitos das variáveis na produção de biodiesel de mamona.....	44
4.5	Modelo estatístico do processo de produção de biodiesel de mamona.....	66
5	Conclusões.....	68

6	Sugestões para trabalhos futuros	69
	REFERÊNCIAS	70

1 Introdução

As fontes de combustíveis renováveis como substituto aos derivados do petróleo tem se tornado cada vez mais importante devido às questões de natureza energética e pela preocupação com o meio ambiente. A busca por fontes de energia renovável tem se intensificado nos últimos anos com o objetivo de encontrar novas formas de obtenção de combustíveis limpos como alternativas aos combustíveis fósseis. Como exemplo de combustível renovável, pode-se citar o biodiesel que pode ser obtido a partir de óleos vegetais através da reação de transesterificação com álcool de cadeia curta.

Com o objetivo de se verificar o efeito da agitação e mistura na produção de biodiesel, foi utilizado óleo de mamona que apresenta alta viscosidade (cerca de 250 mm²/s) em comparação com outros óleos vegetais, viabilizando assim um melhor estudo do efeito de agitação e mistura.

O uso direto dos óleos vegetais nos motores de ciclo diesel é inadequada pelo fato de apresentar viscosidade elevada. Esta característica pode ser modificada através de reações químicas, como a transesterificação, que consiste em um processo de conversão dos ácidos graxos em seus correspondentes ésteres graxos, geralmente empregando catalisadores. (DEMIRBAS, 2008).

O biodiesel é um biocombustível renovável que pode ser obtido através de diversas fontes, tais como óleos vegetais (soja, milho, dendê, mamona, palma) e gordura animal (sebo bovino, gordura de frango) (HOLANDA, 2004). Comparado ao óleo diesel derivado de petróleo, o biodiesel reduz as emissões de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, praticamente elimina as emissões de óxido de enxofre. É importante frisar que o biodiesel pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação (AZEVEDO; LIMA, 2004).

O Brasil apresenta solo e clima propício para o cultivo de diversas oleaginosas. Dessa forma, os biocombustíveis podem contribuir para a melhora do mercado energético brasileiro e, além disso, gerar emprego e renda. Atualmente, é comum no Brasil a extração de óleos vegetais de mamona, girassol, soja, palma e outras culturas que podem ser empregadas para a obtenção de biodiesel.

No campo das oleaginosas utilizadas para a produção de biodiesel, a mamona tem despertado interesse por ser abundante no nordeste brasileiro e também devido ao seu alto teor de óleo, alavancando o desenvolvimento econômico e social através do incentivo da

agricultura familiar nessa região do país, especialmente com o cultivo desta oleaginosa em consórcio com outras culturas (algodão, feijão) (AZEVEDO; LIMA, 2001).

A mamona é conhecida cientificamente por *Ricinus communis*, e a planta é amplamente distribuída em todo o mundo. O poder calorífico do biodiesel de mamona é muito próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral. A diferença média em comparação ao óleo diesel do petróleo situa-se na ordem de somente 5%. Entretanto, com uma combustão completa, o biodiesel possui um consumo específico equivalente ao diesel mineral (ALVES et al. 2010). Trata-se, portanto, de uma alternativa ecologicamente correta, capaz de aumentar a geração de emprego e renda no campo, especialmente nas áreas mais pobres, e reduzir a dependência dos derivados de petróleo.

Este trabalho visa analisar o efeito das principais variáveis do processo, principalmente as variáveis (que influenciam diretamente o processo de agitação e mistura), a fim de se otimizar as condições operacionais do processo, obtendo um melhor rendimento reacional na produção de biodiesel de mamona.

1.1 *Objetivos*

1.1.1 *Geral*

Avaliar o efeito da agitação e mistura na produção de biodiesel, a fim de melhorar o processo de produção de biodiesel de mamona, via transesterificação metflica, com catálise alcalina.

1.1.2 *Específicos*

- Caracterização físico-química do óleo de mamona (matéria-prima) e do biodiesel produzido;
- Planejamento experimental 2^{7-2} para otimização do processo de transesterificação do óleo de mamona;
- Realização das reações de produção de biodiesel de mamona via transesterificação metflica, segundo o planejamento experimental proposto;
- Análise do efeito das variáveis no processo de produção de biodiesel de mamona;
- Identificação das melhores condições para produção de biodiesel de mamona via catálise alcalina.

2 Revisão da Literatura

O primeiro relato do uso de óleos vegetais como combustível em motores de combustão aconteceu no século 19, quando Rudolf Diesel desenvolveu o motor a diesel movido a óleo vegetal. Ele utilizou o óleo de amendoim como combustível em um de seus motores em uma exposição em Paris em 1900 (SHAY, 1993).

O biodiesel é um combustível com potencial para substituir o óleo diesel derivado do petróleo, além de ser biodegradável e de fonte renovável pode ser produzido a partir de oleaginosas, como por exemplo, dendê, palma, pinhão manso, mamona, canola. Também gorduras animais podem ser utilizadas como matéria-prima no processo de produção (SCHETTINO; PEZZOPANE, 2005).

De acordo com Holanda (2004) mais da metade da energia utilizada no mundo provém de recursos fósseis como petróleo e gás natural. O combustível que apresenta maior demanda mundial é o diesel, que é utilizado em vários setores, principalmente no transporte doméstico e industrial. A grande utilização deste combustível causa diversos problemas ambientais que são decorrentes dos gases emitidos na sua queima, como o CO₂, SO_x e NO_x (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).

Na expectativa de diminuir o impacto ambiental causado pelos combustíveis de origens fósseis, as pesquisas são estimuladas para viabilização de fontes de energia renováveis, biodegradáveis, não tóxicas ao meio ambiente e economicamente viáveis. O biodiesel é um combustível com emissões isentas de compostos sulfurados e emite menos gases poluentes na atmosfera em comparação com o diesel mineral (SCHUCHARDT et al. 1998).

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) criado em 2004 pelo Governo Federal, tem o objetivo de implementar de forma sustentável e econômica a produção e uso de biodiesel, promovendo a inclusão social e desenvolvimento regional, visando a geração de emprego e renda familiar (MDA, 2013).

A Agência Nacional de Petróleo e Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) determinou no período de 2005 a 2007 a mistura facultativa de biodiesel ao óleo diesel mineral na proporção máxima de 2%, formando o chamado combustível B2. Essa proporção passou a ser obrigatória em janeiro de 2008. A partir de 2013 a proporção passou a ser de 5% de biodiesel no diesel mineral, gerando o combustível B5. Existia uma expectativa de um aumento de B5

para B7 ainda no ano de 2013, porém esse percentual não foi autorizado pelo governo. A perspectiva é que esse percentual cresça nos anos seguintes.

2.1 Características do Óleo de Mamona

A mamona é conhecida cientificamente por *Ricinus communis*, a planta é amplamente distribuída em todo o mundo (CESAR; BATALHA, 2010). No Brasil, a espécie foi trazida pelos portugueses com a finalidade de utilizar seu óleo para iluminação e lubrificação de eixos de carroça (CHIERICE; CLARO NETO, 2001). Na região semiárida do nordeste brasileiro, a mamona é largamente cultivada para produção de óleo usado na manufatura de biodiesel (CESAR; BATALHA, 2010). O clima tropical propiciou seu alastramento de forma que a mamona pode ser encontrada de norte a sul do Brasil (CANGEMI et al. 2010).

Ainda de acordo com Cangemi et al. (2010), a Índia ocupa o primeiro lugar no *ranking* de produção de óleo de mamona e na segunda posição está a China. Esses dois países são responsáveis por 90% da produção mundial e na terceira posição está o Brasil. O estado da Bahia é responsável por 85% na produção nacional de óleo de mamona.

O óleo da mamona é extraído das sementes, para escala laboratorial e industrial a extração pode ocorrer por prensagem, a frio ou a quente ou extração por solvente, onde geralmente se utiliza hexano, porém na escala industrial geralmente se utiliza o método de prensagem. A constituição da semente é de cerca de 75% de amêndoa e 25% de casca, a quantidade de óleo extraída da semente está compreendida entre 40-60% em peso, conforme Fagundes et al. (2006). Comparando-se o óleo de mamona com a maioria dos óleos vegetais verifica-se uma característica atípica, que é a presença do triglicerídeo do ácido ricinoléico. Este é um ácido graxo hidroxilado pouco frequente nos óleos vegetais e apresenta-se numa faixa alta de 84,0% a 91,0% da sua composição (CANGEMI et al. 2010). A Tabela 1 mostra os ácidos graxos presentes no óleo da mamona e suas porcentagens.

Tabela 1 - Variação do teor de ácidos graxos no óleo de mamona.

Ácido graxo	Porcentagem
Ácido Ricinoléico	89,08
Ácido Linoléico (C18:2)	4,03
Ácido Linoléico (C18:3)	2,10
Ácido Oléico (C18:1)	2,83
Ácido Esteárico (C18:0)	0,33
Ácido Palmítico (C16:0)	0,42
Ácido Lignocérico (C24:0)	1,21

Fonte: Putun et al., 2013.

Segundo Cangemi et al. (2010), o óleo é o principal produto da mamona, sendo matéria-prima para inúmeros produtos nas indústrias químicas como, plásticos, fibras sintéticas, esmaltes, resinas, lubrificantes, biopolímeros e biodiesel. Porém, o principal produto de interesse é o biodiesel, como alternativa ao diesel do petróleo. De acordo com Freire et al. (2001), o óleo da mamona também é matéria-prima de produtos farmacêuticos, cosméticos e aeronáuticos. Com relação aos produtos derivados do óleo de mamona, Santos et al. (2001) retratam a utilização deste em outros processos industriais: fabricação de corantes, anilinas, desinfetantes, germicidas, óleos lubrificantes de baixa temperatura, colas e aderentes; serve de base para fungicidas, inseticidas, tintas de impressão, vernizes, nylon e matéria plástica. Se referindo ao potencial para produção de biodiesel a mamona apresenta-se como uma oleaginosa de grande valor industrial, devido ao seu alto teor de óleo.

O óleo de mamona apresenta cerca de 90% de triglicerídeos de ácido ricinoléico, em decorrência da presença do grupo hidroxila, o óleo apresenta propriedade atípica dos demais óleos vegetais, tornando-se matéria-prima para inúmeros produtos. Dessa forma, o óleo de mamona e seus derivados apresenta alta viscosidade e são solúveis em álcool (KULKARNI; SAWANT, 2003).

Além de sua vasta aplicabilidade, o óleo da mamoneira apresenta algumas características peculiares: (i) é o único glicerídeo natural que é solúvel em álcool; (ii) é o mais viscoso de todos os óleos vegetais; (iii) é o que tem o maior percentual de oxigênio na molécula, cerca de 5% a mais do que os demais óleos. Ademais, ao ser transformado em biodiesel, comporta-se como combustível e comburente, constituindo-se em um agente poluidor da atmosfera bem menos severo do que o diesel, mineral derivado diretamente do petróleo (MACHADO, 2011).

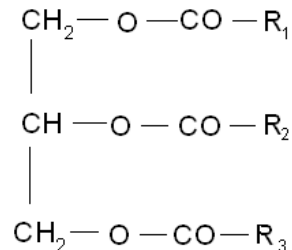
Embora se tenha conhecimento que a mamona é tóxica, o óleo de rícino não apresenta toxicidade, uma vez que a ricina (proteína tóxica presente nas sementes) não é lipossolúvel, ficando dessa forma a toxicidade totalmente restrita à torta (SOUZA et al. 2010).

2.2 *Produção de Biodiesel*

Geralmente as gorduras animais e os óleos extraídos dos vegetais apresentam altas viscosidades, isso pode ser um problema quanto ao seu uso direto nos motores a diesel. De acordo com FERELLA et al. (2010), este fato pode ser solucionado através de reações que transformam o óleo bruto em ésteres, reduzindo assim sua viscosidade.

Os óleos vegetais ou glicerídeos apresentam cadeia de ácidos graxos contem de 8 a 20 átomos de carbono, são produtos naturais constituídos da mistura de ésteres derivados do glicerol, de acordo com a Figura 1:

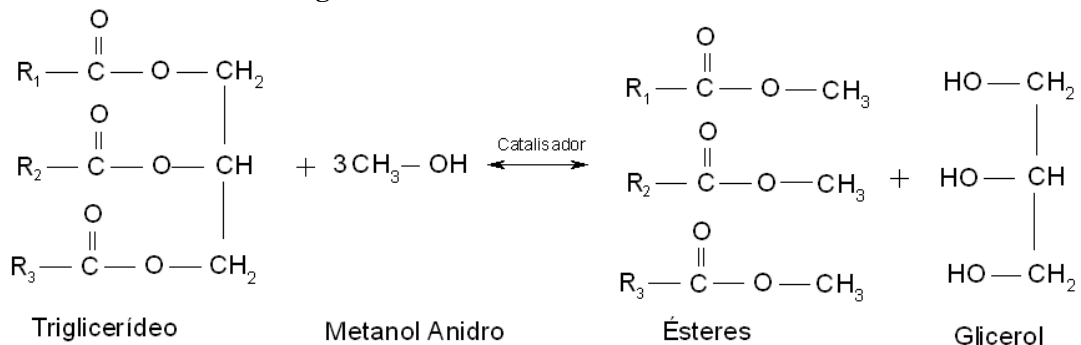
Figura 1 - Representação de um ácido graxo onde: R_1 , R_2 , R_3 = cadeia carbônica.



Fonte: Autor, 2014.

A reação convencional de transesterificação consiste basicamente em introduzir a carga de óleo vegetal em um reator acoplado de agitador e com sistema de aquecimento, onde os glicerídeos são submetidos ao ataque por um álcool (metanol ou etanol), em excesso, na presença de catalisadores ácidos ou básicos (OLIVEIRA, 1999). A Figura 2 apresenta o esquema da reação de transesterificação com a utilização de metanol.

Figura 2- Reação de transesterificação de triglicerídeos, onde R_1 , R_2 e R_3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos.



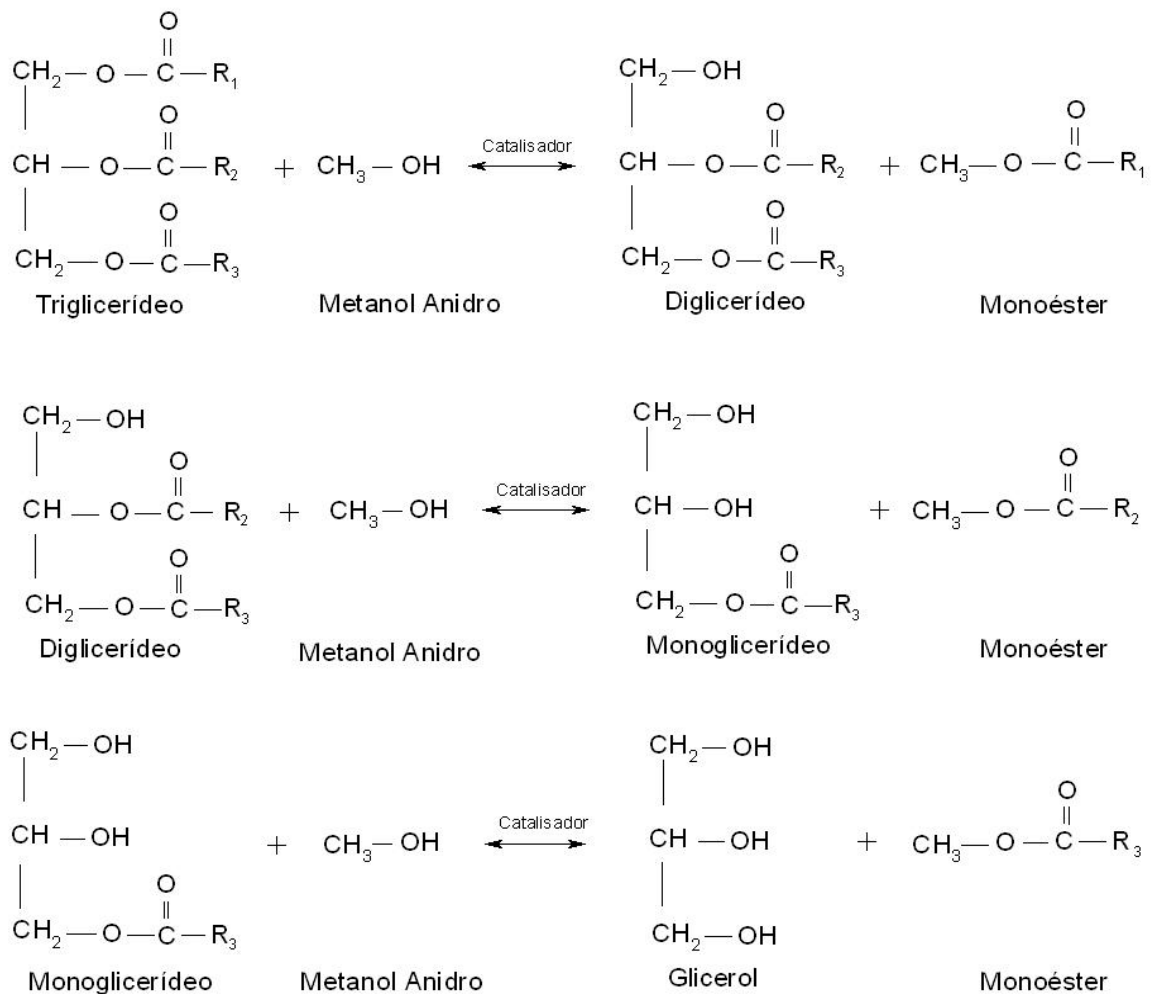
Fonte: Autor, 2014.

A reação de transesterificação requer uma estequiometria de 3 mols de álcool para 1 mol de triglicerídeo, resultando com produto um 3 mols de ésteres e 1 mol de glicerol. Quanto maior a razão molar óleo-álcool (1:5 - 1:9), maior será a conversão em ésteres em menor espaço de tempo. A transesterificação é uma reação reversível, dessa forma é necessário a utilização de um reagente em excesso (álcool), para favorecer o deslocamento na direção dos produtos.

Com a formação desses produtos intermediários é necessário a purificação do biodiesel, que consiste em três etapas: decantação, lavagem e secagem. Nesse processo são retiradas as impurezas como: excesso de álcool, restos de catalisador, sais de ácido graxos: tri – di – monoglicerídeos, glicerina livre residual.

Dessa maneira na produção de biodiesel o óleo vegetal ou gordura animal é misturado a um álcool na presença de um catalisador, nesse processo são formados dois produtos, ésteres (biodiesel) e glicerina. Finalmente o biodiesel é separado da glicerina e filtrado (SALVADOR et al. 2009). De acordo com Soldi, Oliveira e Ramos (2006), os catalisadores básicos como, o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), apresentam maior rapidez, simplicidade e eficiência nas reações de transesterificação de óleos e gorduras, por esses motivos são muito utilizados em escala industrial. A Figura 3 mostra as etapas da reação de transesterificação utilizando metanol.

Figura 3 - Etapas da reação de transesterificação, onde R₁, R₂ e R₃ representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos.



Fonte: Autor, 2014.

Determinados fatores podem provocar variações nas reações de transesterificação, os mais comuns são as proporções de álcool utilizadas, a quantidades e o tipo de catalisadores, a temperatura, a agitação da mistura e o tempo reacional (ZANETTE, 2010).

Trabalhos recentes do LASSOP (Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos) do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, tem analisado o efeito de agitação e mistura na produção de biodiesel. Para produção de biodiesel de soja, via transesterificação etílica alcalina, Peiter (2013) mostrou que o efeito da agitação e mistura é significativo. Neste trabalho foi utilizado um planejamento fatorial completo 2^3 com as seguintes variáveis: velocidade de agitação de 150 e 350 rpm; presença e ausência de chicanas; e, impelidores turbina e pás inclinadas.

Ainda referindo-se aos estudos do LASSOP, Nunes (2013) estudou o efeito da agitação e mistura na produção de biodiesel de girassol através de planejamento fatorial completo 2^3 , onde utilizou velocidades de agitação de 150 e 350 rpm; dois tipos de impelidores turbina; e, presença ou ausência de chicanas. O processo apresentou efeitos significativos, principalmente em relação a velocidade de agitação, pois maiores rotações melhoram o contato entre os reagentes.

2.3 Agitação e Mistura

O processo de agitação é uma operação que ocorre de maneira comum no cotidiano da engenharia e apresenta papel fundamental na indústria. O efeito da agitação está presente na produção da maioria dos produtos industrializados. As indústrias de petróleo, de alimentos, farmacêutica, entre outros, em seu processamento utilizam mistura, sem a qual alguns produtos seriam impossíveis de serem formulados (OLINO, 2010).

A agitação é um processo que auxilia a transferência de massa e auxilia a realização dos processos químicos e processamentos físicos em diferentes aplicações. Os sistemas mais utilizados para agitação são providos de tanques com impelidores, com líquidos de viscosidades baixas e moderadas.

O estudo de agitação e mistura deve levar em conta alguns fatores como investimento inicial, posicionamento dos impelidores, geometria dos impelidores e do tanque, tipo de fundo do tanque e baixo custo energético. Segundo Spogis (2002) o principal fator responsável pela eficiência no processo de agitação e mistura é a escolha das dimensões corretas do tanque, onde geralmente utiliza-se a razão de 1:1 em relação à altura e o diâmetro do tanque. No

entanto, podem ocorrer exceções quando há necessidade alta transferência de massa, como em sistemas líquido-gás.

A classificação dos impelidores acontece de acordo com seu regime de escoamento, que pode ser laminar ou turbulento, os diâmetros e formas geométricas dos impelidores são responsáveis pela caracterização do fluxo gerado e capacidade de mistura. No escoamento dentro do tanque de mistura o número adimensional que determina o regime de escoamento é o número de Reynolds. Para tanques de mistura é determinado conforme a Equação 1.

$$\text{Re} = \frac{ND^2\rho}{\mu} \quad (1)$$

Em que:

N é a velocidade do impelidor (1/s).

D é o diâmetro do impelidor (m).

ρ é a massa específica (Kg/m³).

μ é a viscosidade (Kg/m.s).

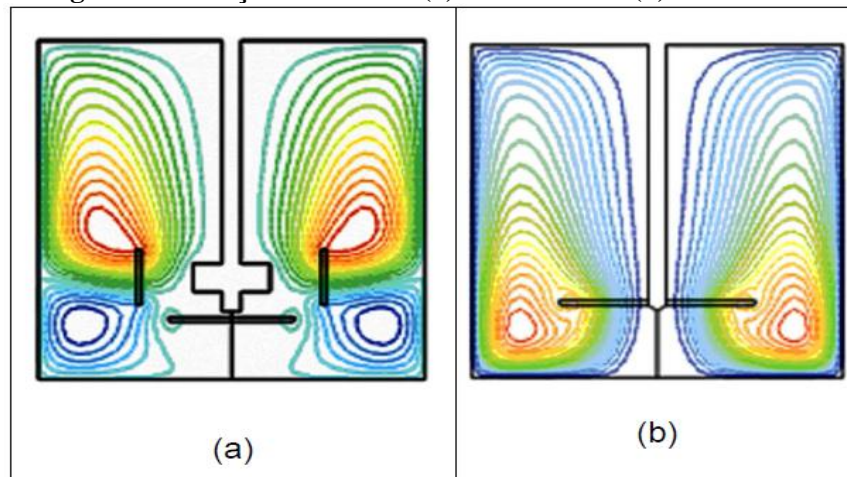
Nota-se que o Número de Reynolds é dependente da viscosidade, nesse sentido, as forças viscosas são predominantes no meio racional. Número de Reynolds até 10 em tanques mistura são considerados regimes laminares, na faixa entre 10 e 10.000 são considerados escoamentos na zona de transição, e acima deste valor são considerados regimes turbulentos.

Visto que ocorre variação do tipo de escoamento dentro do tanque de agitação dependendo do impelidor, não é simples a classificação do regime de escoamento como laminar ou turbulento.

De acordo com Joaquim Junior et al. (2007), os impelidores que operam em regime turbulento apresentam duas direções de fluxo: radial e axial. Impelidores de fluxo radial geram componentes de velocidade nas direções, paralelas e perpendiculares ao impelidor, formando dois estágios de fluxo, um acima e outro abaixo do impelidor. Enquanto, o fluxo gerado pelo impelidor axial percorre todo o tanque em um só estágio.

Impelidores com fluxo axial são muito utilizados em sistema de suspensão de sólido, são aqueles que tende a gerar um fluxo paralelo ao eixo do impelidor, empurrando a massa líquida para o fundo do tanque. Segundo Nunhez (2013) um bom posicionamento para esse tipo de impelidor é de 1/3 da altura do tanque. A Figura 4 mostra as direções do fluxo radial e axial.

Figura 4 – Direções de fluxos. (a) Fluxo radial. (b) Fluxo axial.



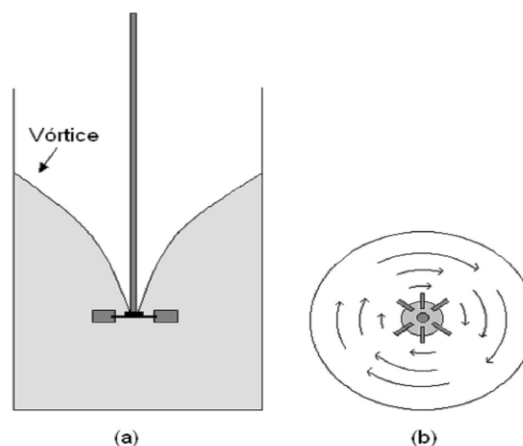
Fonte: Joaquim Junior et al., 2007.

Existem vários tipos de impelidores e a escolha depende do processo industrial. Para selecionar corretamente o tipo de impelidor, precisam-se descrever os principais processos industriais que se deseja executar, identificar quais são os critérios a serem adotados e, por fim, selecionar o impelidor compatível para essa operação (NUNHEZ, 2013).

A potência gerada pelos impelidores pode ser utilizada para bombear ou cisalhar. Em misturas gás-líquido, um alto cisalhamento é necessário para quebrar as bolhas e aumentar a transferência de massa. Enquanto na operação de cristalização, apenas o bombeamento é requerido, pois se deseja suspender os cristais e não provocar a quebra. Nesse sentido, a potência gerada pelo impelidor é transferida para o fluido, o cisalhamento ou bombeamento depende do tipo de impelidor (OLINO, 2010).

Quando a potência de rotação do impelidor é baixa, pode ocorrer a movimentação circular do fluido, esse fenômeno leva a formação de vórtice. A Figura 5 mostra a formação de vórtice.

Figura 5 - Formação de vórtice. (a) Vista lateral. (b) Vista superior.

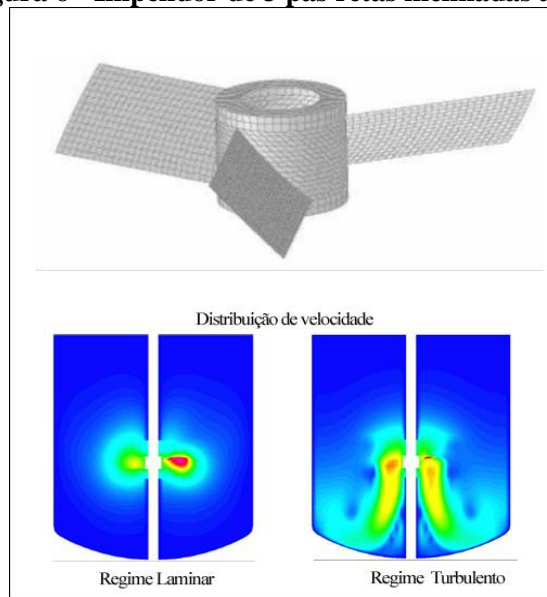


Fonte: Joaquim Junior et al., 2007.

Impelidor de pás retas inclinadas – 3 pás a 45°.

Este impelidor de fluxo turbulento é extremamente eficiente para sistemas de alta mistura, transferência de calor e suspensão de sólidos, sendo desenvolvido para minimizar a criação e arraste de vórtices, incorporando energia diretamente ao sistema de macro-fluxo (SPOGIS, 2002). A Figura 6 apresenta uma vista do impelidor de três pás retas, com inclinação de 45°, bem como, a característica do seu fluxo.

Figura 6 - Impelidor de 3 pás retas inclinadas a 45°.

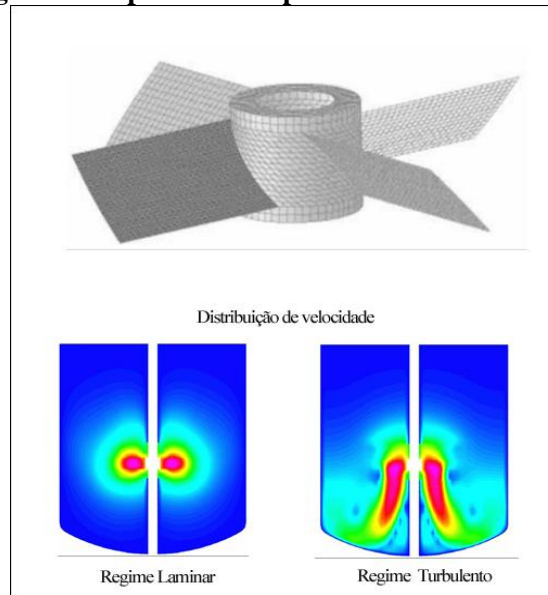


Fonte: adaptado de Spogis, 2002.

Impelidor de pás retas inclinadas – 4 pás a 45°

Este tipo de impelidor é utilizado em fluxos laminar e turbulento. É indicado para aplicações com alta variação de viscosidade, causando variação do regime em curtos intervalos de tempo. Possui também bom desempenho para suspensão de sólidos (SPOGIS, 2002). A Figura 7 apresenta uma vista do impelidor de quatro pás retas, com inclinação de 45°, bem como, a característica do seu fluxo.

Figura 7- Impelidor de 4 pás retas inclinadas a 45°.

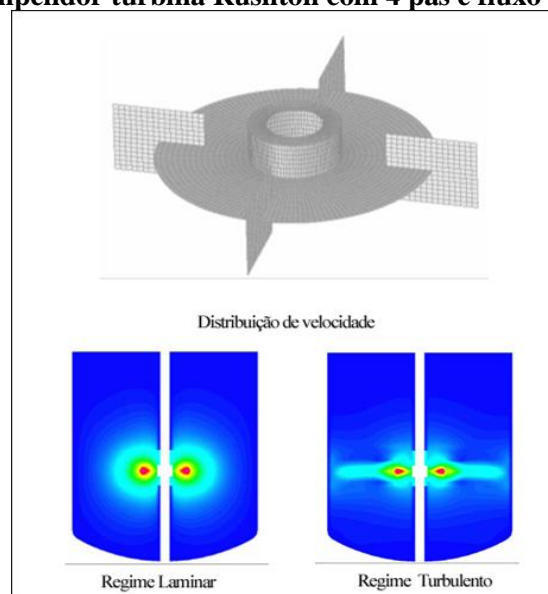


Fonte: adaptado de Spogis, 2002.

Turbina Rushton – 4 Pás

A turbina Rushton – 4 pás possui um tamanho relativo em relação ao impelidor de pás retas inclinadas de 74%, sendo muito eficiente para mistura de líquidos imiscíveis ou gases em baixas concentrações. (SPOGIS, 2002). Uma desvantagem desse tipo de impelidor é o alto consumo de potência, além de formar dois vórtices muito fortes. A Figura 8 mostra o impelidor turbina Rushton – 4 pás e a característica do seu fluxo.

Figura 8 - Impelidor turbina Rushton com 4 pás e fluxo característico.

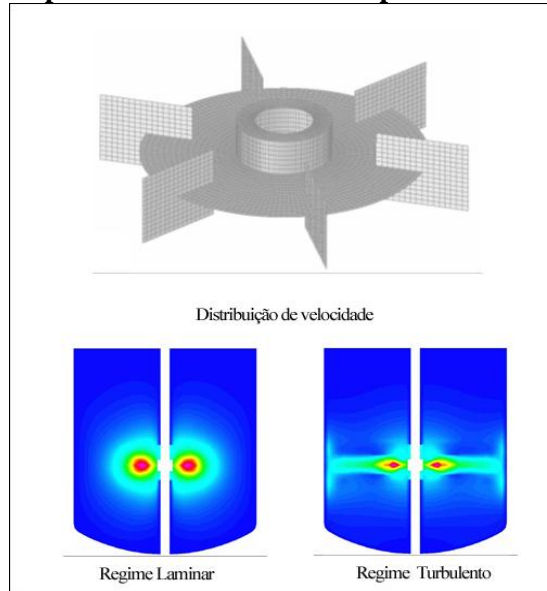


Fonte: adaptado de Spogis, 2002.

Turbina Rushton – 6 Pás.

Esta turbina é semelhante à anterior, apenas tendo como diferença o número de pás (SPOGIS, 2002). A Figura 9 mostra este impelidor e seu fluxo característico.

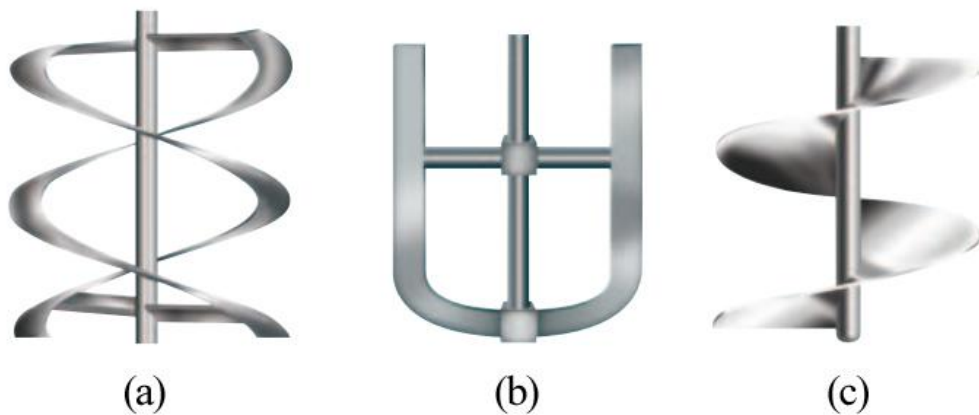
Figura 9 – Impelidor turbina Rushton 6 pás e fluxo característico.



Fonte: adaptado de Spogis, 2002.

São diversos os tipos de impelidores, o critério de escolha depende das condições do processo que se deseja executar. Por exemplo, para processos de alta viscosidade utiliza-se impelidores tipo âncora, hélice e dupla hélice, Figura 10.

Figura 10 - (a) Dupla hélice, (b) Âncora e (c) Hélice.



Fonte: Chemineer, 2013.

O impelidor dupla hélice é reconhecido como o melhor impelidor de fluxo laminar para alta viscosidade. A dupla fita helicoidal também apresenta boa transferência de calor e

mistura de líquidos e sólidos a partir da superfície. Geralmente usado para aplicações onde viscosidades são normalmente maiores que 30.000 cP.

O impelidor âncora é o mais econômico dos impelidores de fluxo laminar para altas viscosidades. É mais eficaz em bombeamento vertical. Tem um tempo de mistura um pouco mais longo do que os impelidores tipo fita helicoidais.

O impelidor hélice produz mistura eficaz em altas viscosidades sensíveis ao cisalhamento. Este impelidor oferece bom fluxo de cima para baixo. Apesar de boa mistura, na transferência de calor não é muito eficaz, quanto outros impelidores para altas viscosidades.

Segundo Spogis (2002), geralmente os processos que ocorrem em regime turbulento, utilizam chicanas ou defletores que são chapas colocadas verticalmente nas paredes do tanque, com o intuito de provocar distúrbios de fluxo, impedindo a rotação sólida e formação de vértices. No tanque de agitação a presença de chicanas provoca um aumento de transferência de potência para o fluido, elevando a taxa de cisalhamento e diminuindo a rotação sólida, que acontece quando o fluido gira junto com impelidor não ocorrendo a mistura (OLINO, 2010).

Há mais de duas décadas, pesquisas foram desenvolvidas na tentativa de modelar o efeito da presença de chicanas em tanques de agitação, porém, não tiveram êxito em estudar o efeito da passagem das pás pelas chicanas. (HUTCHINGS; PATEL; WEETMAN, 1989).

Olino (2002) estudou o efeito de agitação e mistura através de simulação FDC com presença de chicanas e pode concluir que para o uso de impelidores com três pás é recomendado utilizar 4 chicanas para evitar vibrações mecânicas.

Com referência ao processo de agitação e mistura na produção de biodiesel, Peiter (2013) estudou seus efeitos na produção de biodiesel de soja e concluiu que o impelidor tipo pás inclinadas obteve melhores rendimentos com a presença de chicanas, enquanto na ausência de chicanas o impelidor tipo turbina obteve melhores resultados. Referindo-se a velocidade de agitação, os melhores rendimentos foram obtidos com 350 rpm em comparação a velocidade de 150 rpm.

Nunes (2013) estudou os efeitos dos dois impelidores tipo turbina, presença de chicana e velocidade de agitação na produção de biodiesel de girassol e concluiu que uma agitação maior provocou melhor rendimento no início da reação, porém, mantendo a velocidade constante durante toda reação, o produto no final apresentou menor rendimento devido à reversibilidade da reação de transesterificação. As chicanas melhoram o processo de mistura, pois impedem a rotação sólida. Porém, a presença de chicanas provocou menor rendimento em biodiesel durante todo tempo de reação.

Putun et al. (2013) produziu biodiesel de mamona obtendo rendimento de 99,81% com velocidade de agitação magnética de 600 rpm, tempo de 10 minutos, temperatura de 65°C, catalisador KOH (1,5% em massa) e razão molar óleo/álcool de 1:7 utilizando metanol.

Yeong e Park (2009) otimizaram o efeito de agitação e mistura para o processo de produção de biodiesel de mamona utilizando tempo de reação de 40 minutos, temperatura de 35,5°C, razão molar óleo/álcool de 1:8. Utilizaram um planejamento fatorial completo 2^3 e obtiveram rendimento de até 92%.

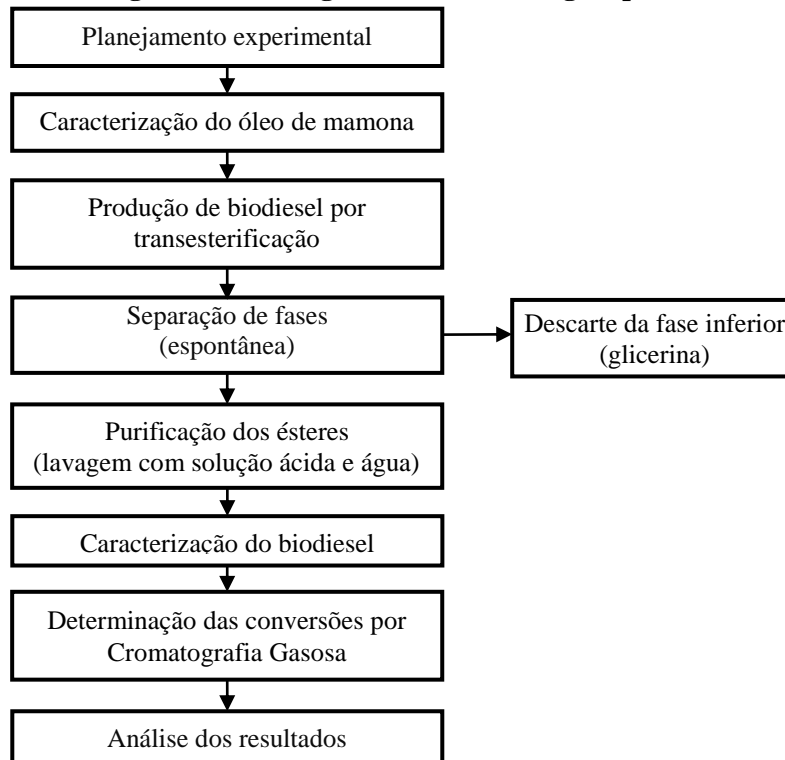
Silva et al. (2009) estudou o efeito da mistura na produção de biodiesel de mamona via etanólise, usando razão molar óleo/álcool de 1:16, concentração de catalisador NaOH (1% em peso), temperatura de 30°C, durante 30 minutos de reação, obtendo como melhor resultado um rendimento de 99,0%.

3 Metodologia

Um estudo das variáveis do processo foi realizado voltado à concepção de um reator de transesterificação para produção de biodiesel. O estudo foi baseado em princípios de cinética e aplicação de conhecimentos de termodinâmica, transporte de massa e energia, objetivando um melhor desempenho do equipamento, visando que maximizar a produção de biodiesel e minimizar o tempo de reação. As variáveis físico-químicas e mecânicas do sistema reacional foram avaliadas devido à forte influência das condições operacionais do processo no rendimento da reação e na qualidade do biodiesel produzido. As variáveis foram: tipo de catalisador hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH); razão molar óleo/metanol; tipo de impelidor (turbina e pás inclinadas); presença ou ausência de chicana; tempo de reação; temperatura da reação e velocidade de agitação. As variáveis foram empregadas a fim de melhorar a homogeneização da mistura e minimizar a formação de vórtices. A caracterização tanto do óleo quanto do biodiesel produzido foi realizada a fim de avaliar sua qualidade de acordo com a regulamentação vigente dos órgãos responsáveis (ANS e ANP, respectivamente).

A Figura 11 apresenta a metodologia utilizada no trabalho.

Figura 11 - Fluxograma da metodologia aplicada.

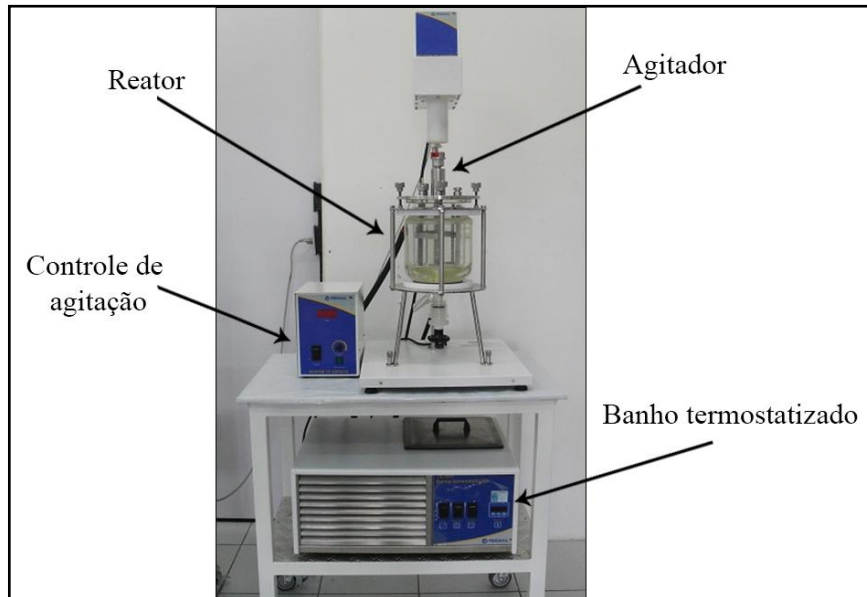


Fonte: Autor, 2014.

3.1 Produção e Purificação do Biodiesel

Para o processo de transesterificação foi utilizado um reator de 1,5L, encamisado para circulação de água, com o objetivo de manter a temperatura desejada, acoplado a um banho termostaticado. O sistema no qual foram realizadas as reações para a obtenção do biodiesel de mamona e representado na Figura 12.

Figura 12 - Unidade piloto de produção de biodiesel.



Fonte: Autor, 2014.

As dimensões características de um tanque de mistura são: diâmetro interno do tanque, diâmetro do impelidor, altura de líquido, distância do impelidor ao fundo do tanque e largura das chicanas. As dimensões do tanque de mistura (unidade piloto), dos impelidores e das chicanas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2- Dimensões do tanque de mistura utilizado nos experimentos.

Características do tanque	Tamanho
Diâmetro do tanque	12,5 cm
Altura de líquido	10 cm
Distância do impelidor ao fundo	2,5 cm
Diâmetro do impelidor	6,0 cm
Largura das chicanas	1,3 cm

Fonte: Autor, 2014.

Todos os reagentes foram usados sem nenhuma purificação adicional e a água destilada foi utilizada durante os procedimentos de purificação do biodiesel produzido. O óleo de mamona utilizado foi adquirido em um comércio local. As características físico-químicas dos reagentes são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Características físico-químicas dos reagentes utilizados para desenvolvimento da parte experimental.

Reagentes	Fabricante	Peso Molecular	Densidade (g/cm ³ 20°C)	Pureza (%)
Metanol PA	Dinâmica	32,04	0,79	99,8
Ácido sulfúrico	Dinâmica	98,08	1,84	95-99
Sulfato de magnésio anidro	Dinâmica	120,37	26,60	98,0
NaOH	Synth	40,00	2,13	97,0
KOH	Synth	56,10	2,04	97,0
Óleo de mamona	-	-	-	-

Fonte: Autor, 2014.

A quantidade de álcool (metanol) utilizada em cada reação foi calculada de acordo com a Equação 2.

- Massa do álcool para razão molar óleo/álcool 1:7.

$$n_{\text{óleo}} = \frac{m}{MM} = \frac{800g \text{ óleo}}{925,52 g/mol} = 0,8644 \text{ mols de óleo} \quad (2)$$

$$n_{\text{metanol}} = \frac{0,8644 \text{ mols de óleo} \times 7 \text{ mols de metanol}}{1 \text{ mol de óleo}} = 6,0508 \text{ mols de metanol}$$

$$m_{\text{metanol}} = n_{\text{metanol}} \times MM_{\text{metanol}} = 6,0508 \text{ mols} \times 32,04 \text{ g/mol} = 193,9 \text{ g de metanol}$$

Sendo que:

MM = a massa molar do óleo de mamona

n = número de mols e m = massa em gramas

O mesmo cálculo é realizado para uma razão molar óleo/álcool de 1:5.

- Massa do catalisador para uma concentração de 0,8%:

$$m = \frac{0,8}{100} \times m_{\text{óleo}} = 0,008 \times 800 = 6,4g \text{ de catalisador (NaOH; KOH)}$$

A produção do biodiesel ocorreu da seguinte forma: a massa de catalisador foi dissolvido no álcool, sob agitação. O óleo (800g) foi adicionado, ajustando-se a velocidade de rotação do impelidor e a temperatura da reação. Por fim, foi adicionado o álcool com o catalisador diluído, sendo iniciada a contagem do tempo de reação.

Após a produção do biodiesel foi realizada a separação e a sua purificação. O produto reacional foi colocado em funil de separação até formação de duas fases com as interfaces bem definidas. A Figura 13 apresenta a separação de fases do sistema, sendo a fase superior rica em biodiesel e a fase inferior, rica em glicerina.

Figura 13 - Separação das fases



Fonte: Autor, 2014.

O biodiesel foi purificado através de várias lavagens (com solução ácida 0,7 M de H_2SO_4), a fim de ajustar o pH (inicialmente alcalino), retirar tri, di e monoacilglicerídeos e impurezas como glicerina, álcool, catalisador, entre outros. Por fim, o biodiesel purificado foi secado, por adição aproximadamente 2 gramas de sulfato de magnésio (agente dessecante). Posteriormente, fez-se a filtração das amostras e estas foram levadas para serem analisadas por cromatografia gasosa a fim de obter o rendimento da reação.

3.2 Caracterização do Óleo e do Biodiesel Produzido

Análises físico-químicas foram realizadas a fim de caracterizar tanto o óleo de mamona como o biodiesel produzido. A metodologia referente a cada análise é descrita abaixo.

3.2.1 Viscosidade

A viscosidade cinemática foi determinada baseada na norma ASTM D445 (2006). Foram adicionados 8 mL de óleo ou biodiesel (de mamona) no viscosímetro de Ostwald com constante de 200, a temperatura de 40°C, e o tempo necessário para o escoamento do óleo ou do biodiesel entre o 1º e o 2º menisco foi cronometrado em segundos.

Os experimentos foram realizados em triplicata. A viscosidade do óleo e do biodiesel foi determinada a partir da Equação 3.

$$v = t \times K \quad (3)$$

Sendo,

v = viscosidade cinemática (g/cm³);

t = tempo (s);

K = constante do viscosímetro de nº 200 (0,08902 mm²/s²).

3.2.2 Massa específica

A determinação da massa específica foi realizada segundo a norma ASTM-D 4052, utilizando um densímetro digital da Antor Paar (modelo DMA 35 n). A amostra (óleo ou biodiesel) foi resfriada em banho termostático até atingir a temperatura de 20°C e em seguida foi inserida no densímetro. As leituras foram realizadas diretamente no visor do equipamento. Para maior precisão nos resultados, o procedimento foi realizado em duplicata, utilizando-se a média aritmética dos valores obtidos.

3.2.3 Índice de saponificação

O índice de saponificação é definido como o número de mg de hidróxido de potássio (KOH) necessários para saponificar os ácidos graxos presentes no óleo, resultantes da hidrólise de 1 grama da amostra. O procedimento é descrito a seguir de modo simplificado e está de acordo com a norma ASTM D5558-95 (2011).

Inicialmente, foi pesado 5g de óleo em um balão de fundo chato de 250 mL. Em seguida, adicionou-se 50 mL da solução alcoólica a 4% de KOH. Em outro balão inseriram-se

apenas os 50 mL de solução alcoólica (sem óleo) e realizou-se o procedimento simultaneamente com o da amostra para determinar a prova em branco.

Cada balão foi conectado a um condensador e colocado em banho-termostático sobre uma chapa aquecedora, mantendo o sistema sob agitação constante uma temperatura de aproximadamente 80°C por 2 horas. Posteriormente, os balões foram desconectados dos condensadores e resfriados. Em seguida, foi adicionado 1 mL de uma solução de fenolftaleína em cada balão e realizada a titulação com solução padronizada de ácido clorídrico 0,5 M até o desaparecimento da cor rósea. Foram anotados os volumes de ácido clorídrico gastos na titulação do branco e na titulação da amostra.

O índice de saponificação foi determinado pela Equação 4.

$$I.S = \frac{28,05 \times f \times (V_B - V_A)}{m} \quad (4)$$

Sendo que:

I.S. = Índice de Saponificação;

f = fator da solução de HCl 0,5 M; (0,95)

VB = volume gasto na titulação do branco (mL);

VA = volume gasto na titulação da amostra (mL);

m = massa da amostra (g).

3.2.4 Índice de acidez

Define-se o índice de acidez como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em um grama da amostra de óleo ou biodiesel (ASTM D 664). A sua determinação pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo, uma vez que com o tempo pode ocorrer a hidrólise do triglicerídeo levando ao aparecimento de ácidos graxos livres, que provoca uma aumento da acidez prejudicando sua conservação.

Foram pesadas duas gramas (2g) da amostra em um erlenmeyer e diluídos em 25 mL de solução de éter etílico – etanol (2:1) contendo duas gotas do indicador fenolftaleína. Em uma

bureta foi realizada a titulação usando solução de hidróxido de sódio 0,1 M e 0,01 M (padronizada), até surgir uma coloração rósea.

O índice de acidez foi calculado com a seguinte Equação 5.

$$I.A. = \frac{v \times f \times M \times 28,2}{P} \quad (5)$$

Onde:

I. A.= Índice de acidez (%);

v = Volume da solução de hidróxido de sódio, em mL, gasto na titulação;

f = Fator da solução de hidróxido de sódio; (0,98)

M = Molaridade do hidróxido de sódio;

P = Massa pesada da amostra em gramas (g).

3.2.5 Umidade

A umidade da amostra foi determinada utilizando um titulador potenciométrico via reação de Karl Fisher, segundo a ASTM D 6304 (2007). O ensaio foi realizado em duplicata, utilizando aproximadamente um grama (1g) de óleo.

3.2.6 Composição de ésteres metílicos

Comumente, a composição de misturas de óleos graxos é determinada por métodos que empregam cromatografia em fase gasosa. Nesse processo foi utilizando o cromatógrafo VARIAN, modelo CP-3800 com detector FID e uma coluna capilar de 2,2 m. A temperatura do detector foi de 250°C e a do injetor de 240°C, com temperatura do forno programada de 150 até 260°C numa taxa de aquecimento de 10 °C/min. O trioctanoato de glicerila (tricaprilina) será usado como padrão interno e Hidrogênio, de alta pureza (99,95 %), foi usado como gás de arraste. Foi preparada uma solução com concentração 0,1 de tricaprilina em clorofórmio P.A., em seguida foi adicionado aproximadamente 0,15g da amostra, da solução resultante foi injetado um volume de 1,0 µL para análise.

3.3 Reação de Transesterificação para Produção de Biodiesel

Para o estudo da influência das variáveis de processo foi desenvolvido um planejamento fatorial fracionado: 2^{7-2} , sendo consideradas 7 variáveis: temperatura, tempo de reação, tipo de catalisador e razão molar óleo/metanol, geometria do impelidor, presença ou não de chicana e velocidade de agitação. Cada variável foi organizada em dois níveis, tendo sido utilizado um planejamento fatorial fracionado, 2^{7-2} , resultando em 32 condições experimentais. As reações foram realizadas em duplicata, totalizando 64 experimentos, sendo avaliado o rendimento em cada uma delas. Tomando como base estudos preliminares do LASSOP (Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos) do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas e dados da literatura, os níveis estudados para cada variável foram: 300 e 500 rpm para a velocidade de agitação; uso ou não de chicana; impelidores tipo turbina e pás inclinadas; temperatura de 25 e 50°C; tempo de reação de 15 e 30 min; catalisador NaOH e KOH e razão molar óleo/metanol 1:5 e 1:7.

A Tabela 4 representa a matriz de experimentos com as variáveis estudadas e seus respectivos intervalos, sendo o nível -1 o limite inferior e o nível +1 o limite superior. Para a variável chicana, o nível inferior (-1) é representado pela ausência de chicana e o nível superior (+1) pela presença de chicana. Para o catalisador foi utilizado o limite inferior (-1) para NaOH e limite superior (+1) para KOH, enquanto, para o impelidor o limite inferior (-1) representa o tipo turbina e limite superior (+1) representa impelidor pás inclinadas.

Tabela 4 – Matriz de planejamento fatorial fracionado 2^{7-2} . (Continua)

Nº	VARIÁVEIS						
	Impelidor	Chicana	Agitação	Metanol	Catalisador	Tempo	Temp. (°c)
1	TURBINA	SEM	300	1:5	NaOH	30	50
2	PAS	SEM	300	1:5	NaOH	15	25
3	TURBINA	COM	300	1:5	NaOH	15	25
4	PAS	COM	300	1:5	NaOH	30	50
5	TURBINA	SEM	500	1:5	NaOH	15	50
6	PAS	SEM	500	1:5	NaOH	30	25
7	TURBINA	COM	500	1:5	NaOH	30	25
8	PAS	COM	500	1:5	NaOH	15	50
9	TURBINA	SEM	300	1:7	NaOH	15	25
10	PAS	SEM	300	1:7	NaOH	30	50
11	TURBINA	COM	300	1:7	NaOH	30	50
12	PAS	COM	300	1:7	NaOH	15	25
13	TURBINA	SEM	500	1:7	NaOH	30	25
14	PAS	SEM	500	1:7	NaOH	15	50

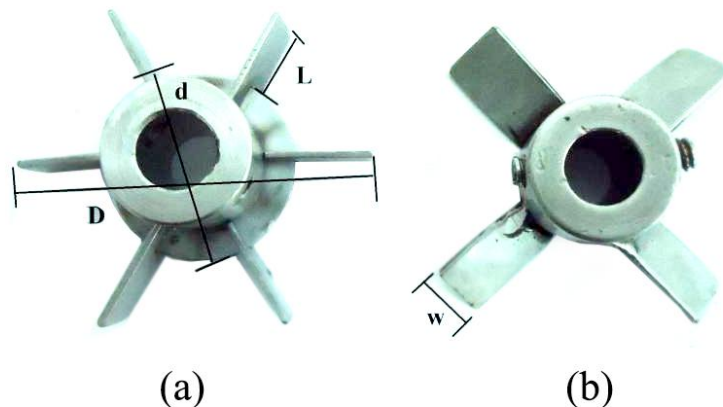
Tabela 4 – Matriz de planejamento fatorial fracionado 2^{7-2} . (Conclusão)

Nº	VARIÁVEIS						
	Impelidor	Chicana	Agitação	Metanol	Catalisador	Tempo	Temp. (°c)
15	TURBINA	COM	500	1:7	NaOH	15	50
16	PAS	COM	500	1:7	NaOH	30	25
17	TURBINA	SEM	300	1:5	KOH	30	25
18	PAS	SEM	300	1:5	KOH	15	50
19	TURBINA	COM	300	1:5	KOH	15	50
20	PAS	COM	300	1:5	KOH	30	25
21	TURBINA	SEM	500	1:5	KOH	15	25
22	PAS	SEM	500	1:5	KOH	30	50
23	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	30	50
24	PAS	COM	500	1:5	KOH	15	25
25	TURBINA	SEM	300	1:7	KOH	15	50
26	PAS	SEM	300	1:7	KOH	30	25
27	TURBINA	COM	300	1:7	KOH	30	25
28	PAS	COM	300	1:7	KOH	15	50
29	TURBINA	SEM	500	1:7	KOH	30	50
30	PAS	SEM	500	1:7	KOH	15	25
31	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	15	25
32	PAS	COM	500	1:7	KOH	30	50

Fonte: Autor, 2014.

Os experimentos foram realizados de maneira aleatória, portanto a numeração não corresponde à ordem em que foram executados.

A Figura 14 e Tabela 5 a seguir mostram a geometria e dimensões dos impelidores utilizados nos experimentos.

Figura 14 - Impelidor tipo turbina (a), impelidor tipo pás (b).

Fonte: Autor, (2014).

Tabela 5 – Dimensões dos impelidores usados nos reatores para produção de biodiesel.

Tipo de impelidor	Dimensões do impelidor				
	Número de pás	Diâmetro do impelidor (D)	Diâmetro do disco (d)	Largura (w)	Comprimento (L)
Pás inclinadas	4	6,7	2,0 cm	1,2 cm	2,4 cm
Turbina	6	5 cm	3,3 cm	1,0 cm	1,2 cm

Fonte: Autor, 2014.

4 Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização do óleo e do biodiesel de mamona e a análise da influência das variáveis do processo na produção do biodiesel.

4.1 Caracterização do óleo de mamona

A Tabela 6 mostra os resultados das características físico-química do óleo de mamona.

Tabela 6 – Propriedades físico – químicas do óleo de mamona.

Características	Valores encontrados	Valores da Literatura
Viscosidade (cst)	242,22	289,57 ¹
Densidade	0,957	0,930 – 0,978 ²
Índice de saponificação	220,04	176 – 184 ²
Índice de acidez	0,65	4,0 ³
Umidade (%)	0,26	0,5 ⁴

Fonte: ¹Candeia (2009); ²Costa (2006); ³Freire (2001) e ⁴Santos et al. (2001).

O valor encontrado para índice de saponificação do óleo utilizado nos experimentos encontra-se acima do valor encontrado na literatura, enquanto a viscosidade, índice de acidez e umidade ficaram abaixo dos valores encontrados na literatura. A densidade encontra-se dentro da faixa especificada na literatura. Segundo Santos et al. (2001) quanto menor for o índice de acidez, maior serão as propriedades de conservação do óleo; umidade menor que 0,5% corresponde a um óleo de boa qualidade industrial.

4.2 Caracterização do biodiesel de mamona

A Tabela 7 mostra os resultados das características físico-química do biodiesel de mamona. A caracterização foi realizada no biodiesel produzido através da duplicata nº 15.

Tabela 7 -Propriedades físico - químicas do biodiesel de mamona.

Características	Valores	Limites - ANP	Unidade	Método
Viscosidade	15,4	3,0 – 6,0*	mm ² /s	ASTM D445
Densidade	0,90	0,85 – 0,90*	g/cm ³	ASTM D4052
Índice de acidez	0,23	<0,50*	mgKOH/g	ASTM D664
Umidade (%)	0,95	0,35*	g/kg	ASTM D6304

Fonte: *ANP, 2012.

Na Tabela 7, a coluna Limites – ANP (Resolução nº 14, de 11.05.2012) apresenta os valores extremos para a comercialização do biodiesel produzido a partir de qualquer matéria prima (óleo vegetal, gordura animal ou residuais) ou ainda, da mistura de biodieseis. Para o biodiesel de mamona, os valores da viscosidade, umidade estão acima dos valores da ANP, enquanto a densidade e o índice de acidez estão nos limites exigidos pela regulamentação. A alta viscosidade do biodiesel de mamona, pode ser consequência da alta viscosidade de óleo, em função da presença do grupo hidroxila no ácido rinoléico. Portanto, o biodiesel de mamona tem sido usado com blendas com biodiesel de outro óleo vegetal. A alta umidade pode ser resultado do pouco tempo de secagem do biodiesel em sulfato de magnésio.

4.3 Obtenção do rendimento em biodiesel de mamona

A Tabela a seguir apresenta os resultados dos rendimentos em porcentagem obtidos nas corridas experimentais. Na primeira coluna o primeiro algarismo representa a ordenação das reações experimentais, sendo que o segundo algarismo representa a reação em duplicata, totalizando 64 reações.

Sendo:

Nº = número do experimento;

DUP = duplicata do experimento;

IMPEL = tipo de impelidor;

CHIC = chicana;

AGIT = velocidade de agitação;

ÓLEO/MET = razão molar óleo/metanol;

CAT = tipo de catalisador;

TEMPO (min) = tempo de reação;

TEMP (°C) = temperatura de reação;

REND (%) = rendimento da reação;

MÉDIA = média da duplicata.

O erro experimental ($\pm 5,8$) foi calculado através do software statistica 9.0 e o cálculo do rendimento em biodiesel foi realizado através da Equação 6.

$$\text{Rendimento} = \frac{M_P \times A_B}{A_P \times M_B} \times F_C \quad (6)$$

Onde:

M_P = Massa do padrão interno – tricaprilina (utilizada na preparação da solução para injeção);

A_B = Área do biodiesel (referentes aos picos do biodiesel no cromatograma);

A_P = Área do padrão interno (referentes ao pico de tricaprilina no cromatograma);

M_B = Massa do biodiesel (utilizado na preparação da solução para injeção);

F_C = Fator de correção (Calculado a partir do biodiesel padrão).

Tabela 8 – Rendimentos médios (%) obtidos para os experimentos realizados. (Continua)

Nº	DUP	VARIÁVEIS							REND (%)	MÉDIA
		IMPEL	CHIC	AGIT	ÓLEO/ MET	CAT	TEMPO (min)	TEMP (°C)		
1	1-1	TURBINA	SEM	300	1:5	NaOH	30	50	98,6	99,3 ± 5,82
	1-2	TURBINA	SEM	300	1:5	NaOH	30	50	100,0	
2	2-1	PAS	SEM	300	1:5	NaOH	15	25	85,1	88,4 ± 5,82
	2-2	PAS	SEM	300	1:5	NaOH	15	25	91,7	
3	3-1	TURBINA	COM	300	1:5	NaOH	15	25	92,1	94,3 ± 5,82
	3-2	TURBINA	COM	300	1:5	NaOH	15	25	96,5	
4	4-1	PAS	COM	300	1:5	NaOH	30	50	92,7	89,5 ± 5,82
	4-2	PAS	COM	300	1:5	NaOH	30	50	86,4	
5	5-1	TURBINA	SEM	500	1:5	NaOH	15	50	91,4	92,1 ± 5,82
	5-2	TURBINA	SEM	500	1:5	NaOH	15	50	92,9	
6	6-1	PAS	SEM	500	1:5	NaOH	30	25	94,9	93,1 ± 5,82
	6-2	PAS	SEM	500	1:5	NaOH	30	25	91,3	
7	7-1	TURBINA	COM	500	1:5	NaOH	30	25	91,6	88,9 ± 5,82
	7-2	TURBINA	COM	500	1:5	NaOH	30	25	86,2	
8	8-1	PAS	COM	500	1:5	NaOH	15	50	98,1	96,7 ± 5,82
	8-2	PAS	COM	500	1:5	NaOH	15	50	95,3	
9	9-1	TURBINA	SEM	300	1:7	NaOH	15	25	93,2	92,4 ± 5,82
	9-2	TURBINA	SEM	300	1:7	NaOH	15	25	91,7	
10	10-1	PAS	SEM	300	1:7	NaOH	30	50	100,0	99,1 ± 5,82
	10-2	PAS	SEM	300	1:7	NaOH	30	50	98,3	
11	11-1	TURBINA	COM	300	1:7	NaOH	30	50	100,0	97,9 ± 5,82
	11-2	TURBINA	COM	300	1:7	NaOH	30	50	95,8	
12	12-1	PAS	COM	300	1:7	NaOH	15	25	87,1	88,7 ± 5,82
	12-2	PAS	COM	300	1:7	NaOH	15	25	90,3	
13	13-1	TURBINA	SEM	500	1:7	NaOH	30	25	99,5	99,3 ± 5,82
	13-2	TURBINA	SEM	500	1:7	NaOH	30	25	99,2	
14	14-1	PAS	SEM	500	1:7	NaOH	15	50	91,5	92,1 ± 5,82
	14-2	PAS	SEM	500	1:7	NaOH	15	50	92,6	
15	15-1	TURBINA	COM	500	1:7	NaOH	15	50	96,9	97,1 ± 5,82
	15-2	TURBINA	COM	500	1:7	NaOH	15	50	97,2	

Tabela 8 – Rendimentos médios (%) obtidos para os experimentos realizados. (Conclusão)

Nº	VARIÁVEIS								REND (%)	MÉDIA
	DUP	IMPEL	CHIC	AGIT	ÓLEO/ MET	CAT	TEMPO (min)	TEMP (°C)		
16	16-1	PAS	COM	500	1:7	NaOH	30	25	97,8	98,9 ± 5,82
	16-2	PAS	COM	500	1:7	NaOH	30	25	100,0	
17	17-1	TURBINA	SEM	300	1:5	KOH	30	25	86,9	87,5 ± 5,82
	17-2	TURBINA	SEM	300	1:5	KOH	30	25	88,1	
18	18-1	PAS	SEM	300	1:5	KOH	15	50	77,8	77,5 ± 5,82
	18-2	PAS	SEM	300	1:5	KOH	15	50	77,2	
19	19-1	TURBINA	COM	300	1:5	KOH	15	50	89,7	87,8 ± 5,82
	19-2	TURBINA	COM	300	1:5	KOH	15	50	85,9	
20	20-1	PAS	COM	300	1:5	KOH	30	25	79,6	81,1 ± 5,82
	20-2	PAS	COM	300	1:5	KOH	30	25	82,6	
21	21-1	TURBINA	SEM	500	1:5	KOH	15	25	97,2	97,8 ± 5,82
	21-2	TURBINA	SEM	500	1:5	KOH	15	25	98,4	
22	22-1	PAS	SEM	500	1:5	KOH	30	50	89,3	90,7 ± 5,82
	22-2	PAS	SEM	500	1:5	KOH	30	50	92,2	
23	23-1	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	30	50	90,9	93,5 ± 5,82
	23-2	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	30	50	96,2	
24	24-1	PAS	COM	500	1:5	KOH	15	25	89,9	87,1 ± 5,82
	24-2	PAS	COM	500	1:5	KOH	15	25	84,2	
25	25-1	TURBINA	SEM	300	1:7	KOH	15	50	93,9	96,3 ± 5,82
	25-2	TURBINA	SEM	300	1:7	KOH	15	50	98,6	
26	26-1	PAS	SEM	300	1:7	KOH	30	25	84,5	86,3 ± 5,82
	26-2	PAS	SEM	300	1:7	KOH	30	25	88,1	
27	27-1	TURBINA	COM	300	1:7	KOH	30	25	92,2	91,4 ± 5,82
	27-2	TURBINA	COM	300	1:7	KOH	30	25	90,7	
28	28-1	PAS	COM	300	1:7	KOH	15	50	88,1	87,3 ± 5,82
	28-2	PAS	COM	300	1:7	KOH	15	50	86,5	
29	29-1	TURBINA	SEM	500	1:7	KOH	30	50	84,0	86,2 ± 5,82
	29-2	TURBINA	SEM	500	1:7	KOH	30	50	88,4	
30	30-1	PAS	SEM	500	1:7	KOH	15	25	94,5	93,1 ± 5,82
	30-2	PAS	SEM	500	1:7	KOH	15	25	91,8	
31	31-1	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	15	25	89,1	89,6 ± 5,82
	31-2	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	15	25	90,1	
32	32-1	PAS	COM	500	1:7	KOH	30	50	89,5	87,9 ± 5,82
	32-2	PAS	COM	500	1:7	KOH	30	50	86,2	

Fonte: Autor, 2014.

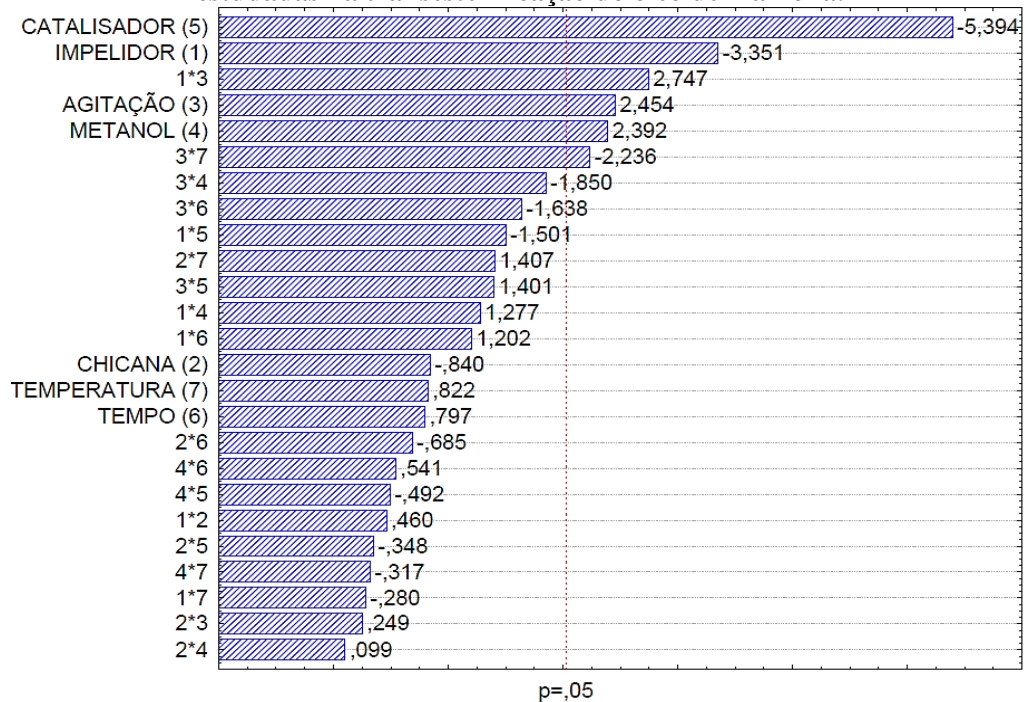
Os experimentos não foram realizados na ordem apresentada, foram escolhidos de forma aleatória. As demais colunas apresentam as condições experimentais, determinando respectivamente: o tipo de impelidores, a presença ou ausência de chicanas, a velocidade de

agitação, a razão molar óleo/álcool, o tipo de catalisador, o tempo da reação, a temperatura da reação, o rendimento de cada reação e a média das duplicatas.

Após a reação todos os experimentos apresentaram separação espontânea de fases. A resolução nº 14/2012 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) determina um teor mínimo de ésteres de 96,5% para o biodiesel ser comercializado. Dessa forma, considerando a margem de erro, as médias das duplicatas (Tabela 8 – Coluna DUP - primeiro número refere-se ao experimento e o segundo número refere-se a duplicata) dos experimentos 1, 3, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 21, 22, 23, 25, 27 e 30 obedeceram a determinação da ANP. Os rendimentos médio mais elevados correram com impelidor turbina, razão molar óleo/metanol de 1:7 e catalisador hidróxido de sódio (NaOH). Quanto maior a agitação, melhor o contato dos reagentes, conseqüentemente, menor tempo de reação.

A Figura 15 apresenta o Diagrama de Pareto, o qual representa graficamente a significância dos efeitos principais e de interação binária das variáveis estudadas na reação de produção do biodiesel de mamona. Na ordenada do gráfico, as variáveis: tipo de impelidor, presença ou não de chicanas, velocidade de agitação, quantidade de álcool (metanol), quantidade de catalisador, tempo reacional e temperatura de reação estão representadas pelos números 1 a 7, respectivamente. A representação 1*3, 3*7 e as demais, indica a interação binária das variáveis. Os valores negativos posicionados à esquerda da barra indica o efeito negativo da variável no processo, quando a variável passa do nível inferior para o superior. Da mesma forma, o valor positivo indica o efeito positivo da variável, com relação ao rendimento em biodiesel da reação. Apenas as variáveis ou as interações das variáveis com valores a direita da linha $p=0,05$ apresentam efeitos significativos com 95% de confiança. Os efeitos representam a influência que cada variável estudada exerce, isoladamente e com interações, sobre a resposta do sistema (rendimento) durante o processo de produção estudado.

Figura 15- Diagrama de Pareto - Efeitos principais e de interação binária das variáveis estudadas na transesterificação do óleo de mamona.



Fonte: Autor, 2014.

Pode-se observar nos efeitos principais que as variáveis: tipo de impelidor, velocidade de agitação, razão molar óleo/metanol e tipo de catalisador apresentaram efeitos significativos. As variáveis: presença de chicanas, tempo e temperatura da reação não apresentaram efeitos significativos com 95% de confiança. Com relação aos efeitos de interação das variáveis, apenas as interações: impelidor e agitação; e, agitação e temperatura apresentaram efeitos significativos.

4.4 Efeitos das variáveis na produção de biodiesel de mamona

Os efeitos principais assim como os efeitos de interação binária, erro puro, t-valor e p-valor para 95% de confiança, foram calculados através do Software Statistica 9.0 e são apresentados na Tabela 9. Considerando o nível de confiança utilizado neste planejamento experimental (95%), as variáveis significativas são aquelas que apresentam p-valor menor que 0,05.

Tabela 9 - Efeitos principais e de interação, erro puro, t-valor e p-valor das variáveis.

-	Efeitos	Erro Padrão	t(32)	p-valor
Média	91,54	0,30	303,38	< 0,05
Impelidor (I)	-3,36	0,60	-5,57	< 0,05
Chicana (C)	-0,84	0,60	-1,39	0,1716
Agitação (A)	2,46	0,60	4,08	< 0,05
Metanol (M)	2,40	0,60	3,97	< 0,05
Catalisador (c)	-5,41	0,60	-8,96	< 0,05
Tempo (t)	0,80	0,60	1,32	0,1943
Temperatura (T)	0,82	0,60	1,36	0,1811
I x C	0,46	0,60	0,76	0,4490
I x A	2,75	0,60	4,56	< 0,05
I x M	1,28	0,60	2,12	< 0,05
I x c	-1,50	0,60	-2,49	< 0,05
I x t	1,20	0,60	1,99	0,0541
I x T	-0,28	0,60	-0,46	0,6443
C x A	0,25	0,60	0,41	0,6814
C x M	0,10	0,60	0,16	0,8694
C x c	-0,35	0,60	-0,58	0,5659
C x t	-0,68	0,60	-1,13	0,2630
C x T	1,41	0,60	2,34	< 0,05
A x M	-1,85	0,60	-3,07	< 0,05
A x c	1,40	0,60	2,33	< 0,05
A x t	-1,64	0,60	-2,72	< 0,05
A x T	-2,24	0,60	-3,71	< 0,05
M x c	-0,49	0,60	-0,81	0,4192
M x t	0,54	0,60	0,90	0,3742
M x T	-0,31	0,60	-0,52	0,6010

Fonte: Autor, 2014.

Tratando-se de um planejamento experimental com sete variáveis, é muito complexa a interpretação dos dados obtidos. Portanto, para discussão desses dados cada nível das variáveis significativas serão organizados por blocos.

Bloco I – Impelidor turbina.

A Tabela 10 apresenta os experimentos realizados com impelidor turbina.

Onde:

Nº = número do experimento;

DUP = duplicata do experimento;

IMPEL = tipo de impelidor;

CHIC = chicana;

AGIT = velocidade de agitação;

ÓLEO/MET = razão molar óleo/metanol;

CAT = tipo de catalisador;

TEMPO (min) = tempo de reação;

TEMP (°C) = temperatura de reação;

REND (%) = rendimento da reação;

MÉDIA = média da duplicata.

Tabela 10 - Experimentos realizados com impelidor turbina. (Continua)

Nº	DUP	VARIÁVEIS							REND (%)	MÉDIA
		IMPEL	CHIC	AGIT	ÓLEO/ MET	CAT	TEMPO (min)	TEMP (°C)		
1	1-1	TURBINA	SEM	300	1:5	NaOH	30	50	98,6	99,3 ± 5,8
	1-2	TURBINA	SEM	300	1:5	NaOH	30	50	100,0	
3	3-1	TURBINA	COM	300	1:5	NaOH	15	25	92,1	94,3 ± 5,8
	3-2	TURBINA	COM	300	1:5	NaOH	15	25	96,5	
5	5-1	TURBINA	SEM	500	1:5	NaOH	15	50	91,4	92,1 ± 5,8
	5-2	TURBINA	SEM	500	1:5	NaOH	15	50	92,9	
7	7-1	TURBINA	COM	500	1:5	NaOH	30	25	91,6	88,9 ± 5,8
	7-2	TURBINA	COM	500	1:5	NaOH	30	25	86,2	
9	9-1	TURBINA	SEM	300	1:7	NaOH	15	25	93,2	92,4 ± 5,8
	9-2	TURBINA	SEM	300	1:7	NaOH	15	25	91,7	
11	11-1	TURBINA	COM	300	1:7	NaOH	30	50	100,0	97,9 ± 5,8
	11-2	TURBINA	COM	300	1:7	NaOH	30	50	95,8	
13	13-1	TURBINA	SEM	500	1:7	NaOH	30	25	99,5	99,3 ± 5,8
	13-2	TURBINA	SEM	500	1:7	NaOH	30	25	99,2	
15	15-1	TURBINA	COM	500	1:7	NaOH	15	50	96,9	97,1 ± 5,8
	15-2	TURBINA	COM	500	1:7	NaOH	15	50	97,2	
17	17-1	TURBINA	SEM	300	1:5	KOH	30	25	86,9	87,5 ± 5,8
	17-2	TURBINA	SEM	300	1:5	KOH	30	25	88,1	

Tabela 10 - Experimentos realizados com impelidor turbina. (Conclusão)

Nº	DUP	VARIÁVEIS							REND (%)	MÉDIA
		IMPEL	CHIC	AGIT	ÓLEO/ MET	CAT	TEMPO (min)	TEMP (°C)		
19	19-1	TURBINA	COM	300	1:5	KOH	15	50	89,7	87,8 ± 5,8
	19-2	TURBINA	COM	300	1:5	KOH	15	50	85,9	
21	21-1	TURBINA	SEM	500	1:5	KOH	15	25	97,2	97,8 ± 5,8
	21-2	TURBINA	SEM	500	1:5	KOH	15	25	98,4	
23	23-1	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	30	50	90,9	93,5 ± 5,8
	23-2	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	30	50	96,2	
25	25-1	TURBINA	SEM	300	1:7	KOH	15	50	93,9	96,3 ± 5,8
	25-2	TURBINA	SEM	300	1:7	KOH	15	50	98,6	
27	27-1	TURBINA	COM	300	1:7	KOH	30	25	92,2	91,4 ± 5,8
	27-2	TURBINA	COM	300	1:7	KOH	30	25	90,7	
29	29-1	TURBINA	SEM	500	1:7	KOH	30	50	84,0	86,2 ± 5,8
	29-2	TURBINA	SEM	500	1:7	KOH	30	50	88,4	
31	31-1	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	15	25	89,1	89,6 ± 5,8
	31-2	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	15	25	90,1	

Fonte: Autor, 2014.

Considerando os experimentos realizados com impelidor tipo turbina, velocidade de agitação de 500 rpm, razão molar óleo/álcool de 1:5 e catalisador NaOH, apenas o experimento N° 5 atendeu a especificação da ANP (96,5%), mantendo as mesmas condições e, alterando apenas a velocidade de agitação para 300 rpm, o teor mínimo de ésteres exigidos pela regulamentação foi atingida com os experimentos 1 e 3, onde apresentou maior percentual de rendimento.

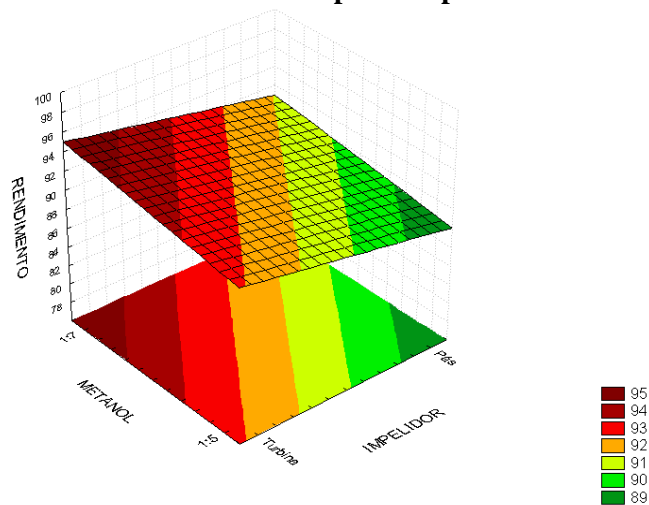
Portanto, para o impelidor turbina com razão molar óleo/álcool de 1:5 e catalisador hidróxido de sódio (NaOH), os rendimentos mais elevados ocorreram com velocidade de agitação de 300 rpm. Nessas condições maiores tempo e temperatura de reação, na faixa estudada, apresentaram maiores rendimentos.

Considerando os experimentos com o impelidor turbina e razão molar óleo/metanol de 1:7, as maiores conversões de ésteres metílicos ocorreram à velocidade de agitação de 500 rpm e catalisador NaOH, obtendo rendimento médio de 99,3%.

Para o catalisador hidróxido de potássio (KOH) e velocidade de agitação de 500 rpm, o teor mínimo de ésteres só foi atendido com razão molar óleo/metanol de 1:5, enquanto que utilizando o mesmo catalisador à 300 rpm de agitação, a especificação foi atendida apenas com razão molar óleo/metanol de 1:7.

De maneira geral, nos experimentos realizados utilizando o impelidor turbina, os rendimentos mais elevados ocorreram com catalisador NaOH, velocidade de agitação de 500 rpm e razão molar óleo/metanol de 1:7. A Figura 16 apresenta a superfície de resposta do percentual de rendimento em biodiesel, em função do tipo de impelidor e razão molar óleo/metanol.

Figura 16 – Superfície de resposta do rendimento em biodiesel, em função da razão molar óleo/metanol e tipo de impelidor.



Fonte: Autor, 2014.

Bloco II – Impelidor pás inclinadas.

A Tabela 11 apresenta os experimentos realizados com impelidor pás inclinadas.

Onde:

Nº = número do experimento;

DUP = duplicata do experimento;

IMPEL = tipo de impelidor;

CHIC = chicana;

AGIT = velocidade de agitação;

ÓLEO/MET = razão molar óleo/metanol;

CAT = tipo de catalisador;

TEMPO (min) = tempo de reação;

TEMP (°C) = temperatura de reação;

REND (%) = rendimento da reação;

MÉDIA = média da duplicata.

Tabela 11 - Experimentos realizados com impelidor pás inclinadas.

Nº	DUP	VARIÁVEIS							REND (%)	MÉDIA
		IMPEL	CHIC	AGIT	ÓLEO/ MET	CAT	TEMPO (min)	TEMP (°C)		
2	2-1	PAS	SEM	300	1:5	NaOH	15	25	85,1	88,4 ± 5,8
	2-2	PAS	SEM	300	1:5	NaOH	15	25	91,7	
4	4-1	PAS	COM	300	1:5	NaOH	30	50	92,7	89,5 ± 5,8
	4-2	PAS	COM	300	1:5	NaOH	30	50	86,4	
6	6-1	PAS	SEM	500	1:5	NaOH	30	25	94,9	93,1 ± 5,8
	6-2	PAS	SEM	500	1:5	NaOH	30	25	91,3	
8	8-1	PAS	COM	500	1:5	NaOH	15	50	98,1	96,7 ± 5,8
	8-2	PAS	COM	500	1:5	NaOH	15	50	95,3	
10	10-1	PAS	SEM	300	1:7	NaOH	30	50	100,0	99,1 ± 5,8
	10-2	PAS	SEM	300	1:7	NaOH	30	50	98,3	
12	12-1	PAS	COM	300	1:7	NaOH	15	25	87,1	88,7 ± 5,8
	12-2	PAS	COM	300	1:7	NaOH	15	25	90,3	
14	14-1	PAS	SEM	500	1:7	NaOH	15	50	91,5	92,1 ± 5,8
	14-2	PAS	SEM	500	1:7	NaOH	15	50	92,6	
16	16-1	PAS	COM	500	1:7	NaOH	30	25	97,8	98,9 ± 5,8
	16-2	PAS	COM	500	1:7	NaOH	30	25	100,0	
18	18-1	PAS	SEM	300	1:5	KOH	15	50	77,8	77,5 ± 5,8
	18-2	PAS	SEM	300	1:5	KOH	15	50	77,2	
20	20-1	PAS	COM	300	1:5	KOH	30	25	79,6	81,1 ± 5,8
	20-2	PAS	COM	300	1:5	KOH	30	25	82,6	
22	22-1	PAS	SEM	500	1:5	KOH	30	50	89,3	90,7 ± 5,8
	22-2	PAS	SEM	500	1:5	KOH	30	50	92,2	
24	24-1	PAS	COM	500	1:5	KOH	15	25	89,9	87,1 ± 5,8
	24-2	PAS	COM	500	1:5	KOH	15	25	84,2	
26	26-1	PAS	SEM	300	1:7	KOH	30	25	84,5	86,3 ± 5,8
	26-2	PAS	SEM	300	1:7	KOH	30	25	88,1	
28	28-1	PAS	COM	300	1:7	KOH	15	50	88,1	87,3 ± 5,8
	28-2	PAS	COM	300	1:7	KOH	15	50	86,5	
30	30-1	PAS	SEM	500	1:7	KOH	15	25	94,5	93,1 ± 5,8
	30-2	PAS	SEM	500	1:7	KOH	15	25	91,8	
32	32-1	PAS	COM	500	1:7	KOH	30	50	89,5	87,9 ± 5,8
	32-2	PAS	COM	500	1:7	KOH	30	50	86,2	

Fonte: Autor, 2014.

Considerando as operações executadas com o impelidor tipo pás inclinadas, os experimentos nº 6, 8, 10, 14, 16, 22 e 30 atenderam a especificação ANP, com teor mínimo de ésteres de 96,5%. Utilizando o impelidor pás inclinadas com velocidade de agitação de 500 rpm, o teor mínimo de ésteres foi atendido tanto com razão molar óleo/metanol de 1:5, quanto

com razão molar óleo/metanol de 1:7. Utilizando velocidade de rotação 300 rpm apenas o experimento nº 10 atendeu a norma da ANP.

Em aspectos gerais, o planejamento apresentou maior rendimento com o impelidor tipo turbina, com efeito significativo de 3,36% em comparação com o impelidor pás inclinadas. As chicanas não apresentaram efeito significativo no processo. No trabalho de Peiter (2013), o efeito da chicana foi significativo durante processo de produção de biodiesel de soja, sendo que o impelidor tipo turbina apresentou melhores resultados sem chicanas, enquanto que o impelidor pás inclinadas alcançou melhores rendimentos com uso de chicanas. Portanto, o uso de chicanas pode ser significativo, dependendo do processo a ser realizado e das condições do mesmo.

Bloco III – Velocidade de agitação de 300 rpm.

A Tabela 12 apresenta os experimentos realizados com velocidade de agitação de 300 rpm.

Onde:

Nº = número do experimento;

DUP = duplicata do experimento;

IMPEL = tipo de impelidor;

CHIC = chicana;

AGIT = velocidade de agitação;

ÓLEO/MET = razão molar óleo/metanol;

CAT = tipo de catalisador;

TEMPO (min) = tempo de reação;

TEMP (°C) = temperatura de reação;

REND (%) = rendimento da reação;

MÉDIA = média da duplicata.

Tabela 12 - Experimentos realizados com velocidade de agitação de 300 rpm. (Continua)

Nº	DUP	VARIÁVEIS							REND (%)	MÉDIA
		IMPEL	CHIC	AGIT	ÓLEO/ MET	CAT	TEMPO (min)	TEMP (°C)		
1	1-1	TURBINA	SEM	300	1:5	NaOH	30	50	98,6	99,3 ± 5,82
	1-2	TURBINA	SEM	300	1:5	NaOH	30	50	100,0	
2	2-1	PAS	SEM	300	1:5	NaOH	15	25	85,1	88,4 ± 5,82
	2-2	PAS	SEM	300	1:5	NaOH	15	25	91,7	

Tabela 12 - Experimentos realizados com velocidade de agitação de 300 rpm. (Conclusão)

Nº	DUP	VARIÁVEIS							REND (%)	MÉDIA
		IMPEL	CHIC	AGIT	ÓLEO/ MET	CAT	TEMPO (min)	TEMP (°C)		
3	3-1	TURBINA	COM	300	1:5	NaOH	15	25	92,1	94,3 ± 5,82
	3-2	TURBINA	COM	300	1:5	NaOH	15	25	96,5	
4	4-1	PAS	COM	300	1:5	NaOH	30	50	92,7	89,5 ± 5,82
	4-2	PAS	COM	300	1:5	NaOH	30	50	86,4	
9	9-1	TURBINA	SEM	300	1:7	NaOH	15	25	93,2	92,4 ± 5,82
	9-2	TURBINA	SEM	300	1:7	NaOH	15	25	91,7	
10	10-1	PAS	SEM	300	1:7	NaOH	30	50	100,0	99,1 ± 5,82
	10-2	PAS	SEM	300	1:7	NaOH	30	50	98,3	
11	11-1	TURBINA	COM	300	1:7	NaOH	30	50	100,0	97,9 ± 5,82
	11-2	TURBINA	COM	300	1:7	NaOH	30	50	95,8	
12	12-1	PAS	COM	300	1:7	NaOH	15	25	87,1	88,7 ± 5,82
	12-2	PAS	COM	300	1:7	NaOH	15	25	90,3	
17	17-1	TURBINA	SEM	300	1:5	KOH	30	25	86,9	87,5 ± 5,82
	17-2	TURBINA	SEM	300	1:5	KOH	30	25	88,1	
18	18-1	PAS	SEM	300	1:5	KOH	15	50	77,8	77,5 ± 5,82
	18-2	PAS	SEM	300	1:5	KOH	15	50	77,2	
19	19-1	TURBINA	COM	300	1:5	KOH	15	50	89,7	87,8 ± 5,82
	19-2	TURBINA	COM	300	1:5	KOH	15	50	85,9	
20	20-1	PAS	COM	300	1:5	KOH	30	25	79,6	81,1 ± 5,82
	20-2	PAS	COM	300	1:5	KOH	30	25	82,6	
25	25-1	TURBINA	SEM	300	1:7	KOH	15	50	93,9	96,3 ± 5,82
	25-2	TURBINA	SEM	300	1:7	KOH	15	50	98,6	
26	26-1	PAS	SEM	300	1:7	KOH	30	25	84,5	86,3 ± 5,82
	26-2	PAS	SEM	300	1:7	KOH	30	25	88,1	
27	27-1	TURBINA	COM	300	1:7	KOH	30	25	92,2	91,4 ± 5,82
	27-2	TURBINA	COM	300	1:7	KOH	30	25	90,7	
28	28-1	PAS	COM	300	1:7	KOH	15	50	88,1	87,3 ± 5,82
	28-2	PAS	COM	300	1:7	KOH	15	50	86,5	

Fonte: Autor, 2014.

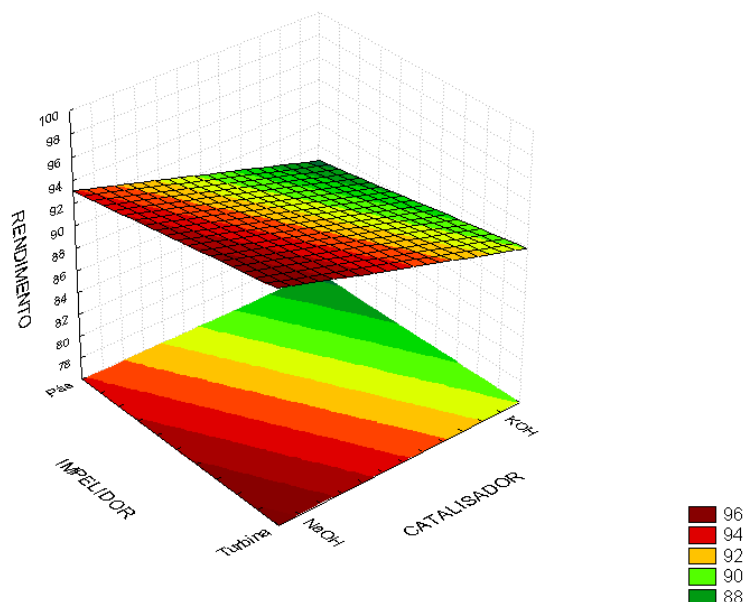
Nos experimentos executados com velocidade de agitação de 300 rpm, impelidor turbina, razão molar óleo/álcool 1:5 e catalisador NaOH, o teor mínimo de ésteres foi atendido nos experimentos nº 1 e 2, apresentando rendimentos mais elevado com tempo de reação de 30 minutos, temperatura de 50°C e sem chicanas. Considerando as mesmas condições experimentais e, alterando apenas o tipo de impelidor para pás inclinadas nenhum experimento atendeu a norma ANP.

Portanto para velocidade de agitação de 300 rpm, razão molar óleo/metanol 1:5 e catalisador NaOH, apenas o impelidor turbina provocou rendimentos aceitáveis dentro da norma (96,5% de ésteres).

Utilizando o impelidor turbina, velocidade de agitação 300 rpm, catalisador NaOH e alterando razão molar óleo/metanol de 1:7, os experimentos 9 e 10 atenderam o teor mínimo de ésteres (96,5%), com maiores rendimentos à 30 minutos de reação e temperatura de 50°C. Enquanto, utilizando o impelidor pás inclinadas nessas condições operacionais apenas o experimento nº 10 atendeu o percentual mínimo de conversão, com rendimento médio de 99,1%.

Quanto utilizado o catalisador KOH, velocidade de agitação de 300 rpm, impelidor pás inclinadas e razão molar óleo/metanol 1:7, nenhum experimento mostrou rendimento dentro do padrão ANP. Nessas mesmas condições operacionais alterando apenas o tipo de impelidor para turbina, os experimentos nº 25 e 27 atenderam a especificação. Portanto, o planejamento experimental determinou o catalisador NaOH e o impelidor turbina, mais eficientes do que o catalisador KOH e impelidor pás inclinadas respectivamente, para velocidade de agitação de 300 rpm. A Figura 17 apresenta a superfície de resposta do percentual de rendimento em função do tipo de impelidor e do tipo de catalisador.

Figura 17 - Superfície de resposta do rendimento em função do tipo de impelidor e do tipo de catalisador



Fonte: Autor, 2014.

Bloco IV – Velocidade de agitação de 500 rpm.

A Tabela 13 apresenta os experimentos realizados com velocidade de agitação de 500 rpm.

Onde:

Nº = número do experimento;

DUP = duplicata do experimento;

IMPEL = tipo de impelidor;

CHIC = chicana;

AGIT = velocidade de agitação;

ÓLEO/MET = razão molar óleo/metanol;

CAT = tipo de catalisador;

TEMPO (min) = tempo de reação;

TEMP (°C) = temperatura de reação;

REND (%) = rendimento da reação;

MÉDIA = média da duplicata.

Tabela 13 - Experimentos realizados com velocidade de agitação de 500 rpm. (Continua)

Nº	DUP	VARIÁVEIS							REND (%)	MÉDIA
		IMPEL	CHIC	AGIT	ÓLEO/ MET	CAT	TEMPO (min)	TEMP (°C)		
5	5-1	TURBINA	SEM	500	1:5	NaOH	15	50	91,4	92,1 ± 5,82
	5-2	TURBINA	SEM	500	1:5	NaOH	15	50	92,9	
6	6-1	PAS	SEM	500	1:5	NaOH	30	25	94,9	93,1 ± 5,82
	6-2	PAS	SEM	500	1:5	NaOH	30	25	91,3	
7	7-1	TURBINA	COM	500	1:5	NaOH	30	25	91,6	88,9 ± 5,82
	7-2	TURBINA	COM	500	1:5	NaOH	30	25	86,2	
8	8-1	PAS	COM	500	1:5	NaOH	15	50	98,1	96,7 ± 5,82
	8-2	PAS	COM	500	1:5	NaOH	15	50	95,3	
13	13-1	TURBINA	SEM	500	1:7	NaOH	30	25	99,5	99,3 ± 5,82
	13-2	TURBINA	SEM	500	1:7	NaOH	30	25	99,2	
14	14-1	PAS	SEM	500	1:7	NaOH	15	50	91,5	92,1 ± 5,82
	14-2	PAS	SEM	500	1:7	NaOH	15	50	92,6	
15	15-1	TURBINA	COM	500	1:7	NaOH	15	50	96,9	97,1 ± 5,82
	15-2	TURBINA	COM	500	1:7	NaOH	15	50	97,2	
16	16-1	PAS	COM	500	1:7	NaOH	30	25	97,8	98,9 ± 5,82
	16-2	PAS	COM	500	1:7	NaOH	30	25	100,0	
21	21-1	TURBINA	SEM	500	1:5	KOH	15	25	97,2	97,8 ± 5,82
	21-2	TURBINA	SEM	500	1:5	KOH	15	25	98,4	

Tabela 13 - Experimentos realizados com velocidade de agitação de 500 rpm. (Conclusão)

Nº	DUP	VARIÁVEIS							REND (%)	MÉDIA
		IMPEL	CHIC	AGIT	ÓLEO/ MET	CAT	TEMPO (min)	TEMP (°C)		
22	22-1	PAS	SEM	500	1:5	KOH	30	50	89,3	90,7 ± 5,82
	22-2	PAS	SEM	500	1:5	KOH	30	50	92,2	
23	23-1	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	30	50	90,9	93,5 ± 5,82
	23-2	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	30	50	96,2	
24	24-1	PAS	COM	500	1:5	KOH	15	25	89,9	87,1 ± 5,82
	24-2	PAS	COM	500	1:5	KOH	15	25	84,2	
29	29-1	TURBINA	SEM	500	1:7	KOH	30	50	84,0	86,2 ± 5,82
	29-2	TURBINA	SEM	500	1:7	KOH	30	50	88,4	
30	30-1	PAS	SEM	500	1:7	KOH	15	25	94,5	93,1 ± 5,82
	30-2	PAS	SEM	500	1:7	KOH	15	25	91,8	
31	31-1	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	15	25	89,1	89,6 ± 5,82
	31-2	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	15	25	90,1	
32	32-1	PAS	COM	500	1:7	KOH	30	50	89,5	87,9 ± 5,82
	32-2	PAS	COM	500	1:7	KOH	30	50	86,2	

Fonte: Autor, 2014.

Os experimentos executados com velocidade de agitação de 500 rpm, impelidor turbina, razão molar óleo/metanol de 1:5 e catalisador NaOH, considerando a margem de erro experimental, atendeu a especificação ANP apenas no experimento nº 5 à temperatura de 50°C e 15 minutos de reação. Mantendo as mesmas condições operacionais e alterando apenas o tipo de impelidor para pás inclinadas, os experimentos nº 6 e 8 atenderam o teor mínimo de ésteres exigidos pela regulamentação (96,5%).

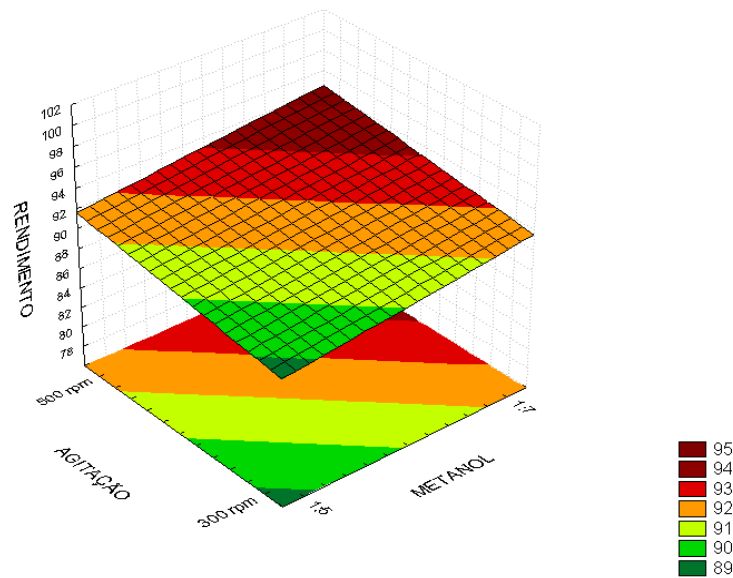
Considerando as seguintes condições operacionais: velocidade de agitação de 500 rpm, catalisador NaOH, impelidor turbina e razão molar óleo/metanol 1:7, a regulamentação foi atendida nos experimentos nº 13 e 15, apresentando maior rendimento médio de 99,3%. Enquanto que, nessas condições para impelidor pás inclinadas, os experimentos nº 14 e 16 apresentaram rendimentos dentro do padra ANP.

Nos experimentos que utilizaram como catalisador o hidróxido de potássio (KOH), com impelidor turbina, razão molar óleo/metanol 1:5 e velocidade de agitação de 500 rpm, apenas os experimentos nº 21 e 23 atenderam a exigência da ANP, apresentando rendimento mais elevado à 15 minutos de reação e temperatura de 25°C. Nas mesmas condições e, com razão molar óleo/metanol 1:7, nenhum experimento apresentou rendimento maior ou igual a 96,5%.

Para o impelidor pás inclinadas, velocidade de agitação 500 rpm, catalisador KOH e razão molar óleo/metanol 1:5, considerando a margem de erro experimental, somente

experimento n° 22 apresentou rendimento dentro do limite ANP. Enquanto que, nessas condições e, com razão molar óleo/metanol 1:7, o limite ANP foi atendido apenas no experimento n° 30. A Figura 18 apresenta a superfície de resposta do percentual de rendimento em função da razão molar óleo/metanol e velocidade de agitação.

Figura 18 - superfície de resposta do percentual de rendimento em função da razão molar óleo/metanol e velocidade de agitação.



Fonte: Autor, 2014.

A velocidade de agitação da mistura causou influência significativa de 2,46% para 500 rpm em relação à velocidade de 300 rpm, sugerindo que na faixa investigada maiores velocidades de agitação levam a um maior contato entre os reagentes, facilitando a mistura. Esse fator se torna importante principalmente quando se trata do óleo de mamona, devido sua alta viscosidade. No trabalho de Putun et al. (2013) a influência da velocidade de agitação também foi bastante significativa, obtendo-se um rendimento de 99,81% com velocidade de agitação de 600 rpm.

Bloco V – Razão molar óleo metanol de 1:5.

A Tabela 14 apresenta os experimentos realizados com razão molar óleo/metanol de 1:5.

Onde:

N° = número do experimento;

DUP = duplicata do experimento;

IMPEL = tipo de impelidor;

CHIC = chicana;

AGIT = velocidade de agitação;

ÓLEO/MET = razão molar óleo/metanol;

CAT = tipo de catalisador;

TEMPO (min) = tempo de reação;

TEMP (°C) = temperatura de reação;

REND (%) = rendimento da reação;

MÉDIA = média da duplicata.

Tabela 14 - Experimentos realizados com razão molar óleo/metanol de 1:5. (Continua)

Nº	DUP	VARIÁVEIS							REND (%)	MÉDIA
		IMPEL	CHIC	AGIT	ÓLEO/MET	CAT	TEMPO (min)	TEMP (°C)		
1	1-1	TURBINA	SEM	300	1:5	NaOH	30	50	98,6	99,3 ± 5,82
	1-2	TURBINA	SEM	300	1:5	NaOH	30	50	100,0	
2	2-1	PAS	SEM	300	1:5	NaOH	15	25	85,1	88,4 ± 5,82
	2-2	PAS	SEM	300	1:5	NaOH	15	25	91,7	
3	3-1	TURBINA	COM	300	1:5	NaOH	15	25	92,1	94,3 ± 5,82
	3-2	TURBINA	COM	300	1:5	NaOH	15	25	96,5	
4	4-1	PAS	COM	300	1:5	NaOH	30	50	92,7	89,5 ± 5,82
	4-2	PAS	COM	300	1:5	NaOH	30	50	86,4	
5	5-1	TURBINA	SEM	500	1:5	NaOH	15	50	91,4	92,1 ± 5,82
	5-2	TURBINA	SEM	500	1:5	NaOH	15	50	92,9	
6	6-1	PAS	SEM	500	1:5	NaOH	30	25	94,9	93,1 ± 5,82
	6-2	PAS	SEM	500	1:5	NaOH	30	25	91,3	
7	7-1	TURBINA	COM	500	1:5	NaOH	30	25	91,6	88,9 ± 5,82
	7-2	TURBINA	COM	500	1:5	NaOH	30	25	86,2	
8	8-1	PAS	COM	500	1:5	NaOH	15	50	98,1	96,7 ± 5,82
	8-2	PAS	COM	500	1:5	NaOH	15	50	95,3	
17	17-1	TURBINA	SEM	300	1:5	KOH	30	25	86,9	87,5 ± 5,82
	17-2	TURBINA	SEM	300	1:5	KOH	30	25	88,1	
18	18-1	PAS	SEM	300	1:5	KOH	15	50	77,8	77,5 ± 5,82
	18-2	PAS	SEM	300	1:5	KOH	15	50	77,2	
19	19-1	TURBINA	COM	300	1:5	KOH	15	50	89,7	87,8 ± 5,82
	19-2	TURBINA	COM	300	1:5	KOH	15	50	85,9	
20	20-1	PAS	COM	300	1:5	KOH	30	25	79,6	81,1 ± 5,82
	20-2	PAS	COM	300	1:5	KOH	30	25	82,6	
21	21-1	TURBINA	SEM	500	1:5	KOH	15	25	97,2	97,8 ± 5,82
	21-2	TURBINA	SEM	500	1:5	KOH	15	25	98,4	
22	22-1	PAS	SEM	500	1:5	KOH	30	50	89,3	90,7 ± 5,82
	22-2	PAS	SEM	500	1:5	KOH	30	50	92,2	

Tabela 14 - Experimentos realizados com razão molar óleo/metanol de 1:5. (Conclusão)

Nº	DUP	VARIÁVEIS							REND (%)	MÉDIA
		IMPEL	CHIC	AGIT	ÓLEO/ MET	CAT	TEMPO (min)	TEMP (°C)		
23	23-1	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	30	50	90,9	93,5 ± 5,82
	23-2	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	30	50	96,2	
24	24-1	PAS	COM	500	1:5	KOH	15	25	89,9	87,1 ± 5,82
	24-2	PAS	COM	500	1:5	KOH	15	25	84,2	
31	31-1	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	15	25	89,1	89,6 ± 5,82
	31-2	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	15	25	90,1	

Fonte: Autor, 2014.

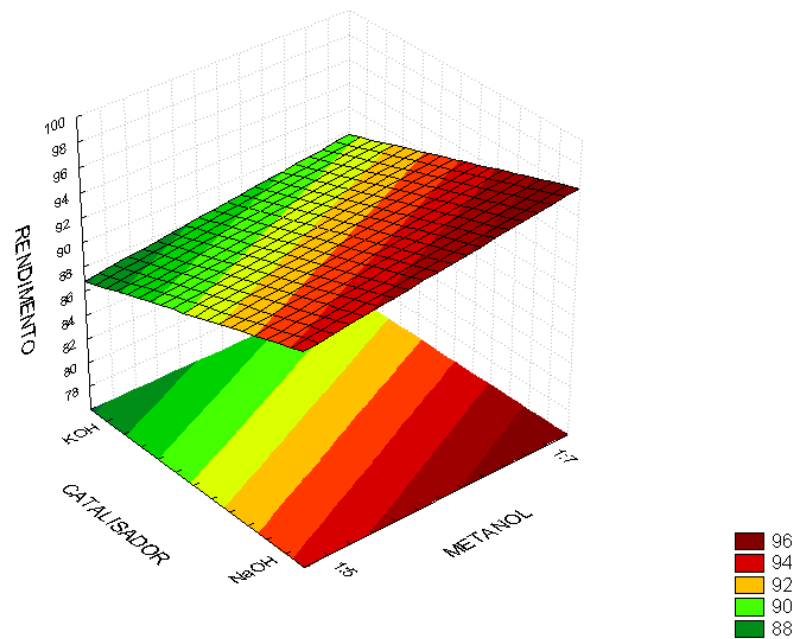
Os experimentos realizados nas seguintes condições: razão molar óleo/metanol 1:5, impelidor turbina, catalisador hidróxido de sódio (NaOH) e velocidade de agitação de 300 rpm, atenderam a especificação ANP os experimentos nº 1 e 3, apresentando maior rendimento médio de 99,3%. Enquanto que, nessas condições operacionais e, com velocidade de agitação de 500 rpm, apenas o experimento nº 5 apresentou resultados dentro do limite ANP.

Nenhum experimento com impelidor pás inclinadas, velocidade de agitação 300 rpm, catalisador NaOH e razão molar 1:5 atendeu o limite exigido pela regulamentação. Considerando as mesmas condições e, alterando a velocidade de agitação para 500 rpm, o experimento nº 8 atendeu o teor mínimo de ésteres.

Os experimentos nº 21 e 23 com as seguintes condições: impelidor turbina, velocidade de agitação de 500 rpm, catalisador KOH e razão molar 1:5, apresentaram rendimentos dentro do limite da regulamentação. Para as mesmas condições operacionais e, mudando o tipo de impelidor para pás inclinadas, apenas o experimento nº 22 atendeu o teor mínimo de ésteres exigido pela ANP (96,5%). Utilizando o catalisador KOH com velocidade de agitação de 300 rpm e razão molar óleo/metanol 1:5, nenhum experimento atendeu o limite da regulamentação.

Dessa forma, para razão molar 1:5 o catalisador hidróxido de sódio (NaOH) mostrou maior eficiência em relação ao catalisador hidróxido de potássio (KOH). A Figura 19 apresenta a superfície de resposta do percentual de rendimento em função da razão molar óleo/metanol e tipo de catalisador.

Figura 19 - superfície de resposta do percentual de rendimento em função da razão molar óleo/metanol e tipo de catalisador.



Fonte: Autor, 2014.

Bloco VI – Razão molar óleo/metanol de 1:7.

A Tabela 15 apresenta os experimentos realizados com razão molar óleo/metanol de 1:7.

Onde:

Nº = número do experimento;

DUP = duplicata do experimento;

IMPEL = tipo de impelidor;

CHIC = chicana;

AGIT = velocidade de agitação;

ÓLEO/MET = razão molar óleo/metanol;

CAT = tipo de catalisador;

TEMPO (min) = tempo de reação;

TEMP (°C) = temperatura de reação;

REND (%) = rendimento da reação;

MÉDIA = média da duplicata.

Tabela 15 - Experimentos realizados com razão molar óleo/metanol de 1:7.

Nº	DUP	VARIÁVEIS							REND (%)	MÉDIA
		IMPEL	CHIC	AGIT	ÓLEO/ MET	CAT	TEMPO (min)	TEMP (°C)		
9	9-1	TURBINA	SEM	300	1:7	NaOH	15	25	93,2	92,4 ± 5,82
	9-2	TURBINA	SEM	300	1:7	NaOH	15	25	91,7	
10	10-1	PAS	SEM	300	1:7	NaOH	30	50	100,0	99,1 ± 5,82
	10-2	PAS	SEM	300	1:7	NaOH	30	50	98,3	
11	11-1	TURBINA	COM	300	1:7	NaOH	30	50	100,0	97,9 ± 5,82
	11-2	TURBINA	COM	300	1:7	NaOH	30	50	95,8	
12	12-1	PAS	COM	300	1:7	NaOH	15	25	87,1	88,7 ± 5,82
	12-2	PAS	COM	300	1:7	NaOH	15	25	90,3	
13	13-1	TURBINA	SEM	500	1:7	NaOH	30	25	99,5	99,3 ± 5,82
	13-2	TURBINA	SEM	500	1:7	NaOH	30	25	99,2	
14	14-1	PAS	SEM	500	1:7	NaOH	15	50	91,5	92,1 ± 5,82
	14-2	PAS	SEM	500	1:7	NaOH	15	50	92,6	
15	15-1	TURBINA	COM	500	1:7	NaOH	15	50	96,9	97,1 ± 5,82
	15-2	TURBINA	COM	500	1:7	NaOH	15	50	97,2	
16	16-1	PAS	COM	500	1:7	NaOH	30	25	97,8	98,9 ± 5,82
	16-2	PAS	COM	500	1:7	NaOH	30	25	100,0	
25	25-1	TURBINA	SEM	300	1:7	KOH	15	50	93,9	96,3 ± 5,82
	25-2	TURBINA	SEM	300	1:7	KOH	15	50	98,6	
26	26-1	PAS	SEM	300	1:7	KOH	30	25	84,5	86,3 ± 5,82
	26-2	PAS	SEM	300	1:7	KOH	30	25	88,1	
27	27-1	TURBINA	COM	300	1:7	KOH	30	25	92,2	91,4 ± 5,82
	27-2	TURBINA	COM	300	1:7	KOH	30	25	90,7	
28	28-1	PAS	COM	300	1:7	KOH	15	50	88,1	87,3 ± 5,82
	28-2	PAS	COM	300	1:7	KOH	15	50	86,5	
29	29-1	TURBINA	SEM	500	1:7	KOH	30	50	84,0	86,2 ± 5,82
	29-2	TURBINA	SEM	500	1:7	KOH	30	50	88,4	
30	30-1	PAS	SEM	500	1:7	KOH	15	25	94,5	93,1 ± 5,82
	30-2	PAS	SEM	500	1:7	KOH	15	25	91,8	
32	32-1	PAS	COM	500	1:7	KOH	30	50	89,5	87,9 ± 5,82
	32-2	PAS	COM	500	1:7	KOH	30	50	86,2	

Fonte: Autor, 2014.

Com razão molar óleo/metanol 1:7, impelidor turbina, velocidade de agitação 300 rpm e catalisador NaOH, os experimentos nº 9 e 11 apresentam rendimentos maiores que o mínimo estabelecido pela regulamentação. Mantendo essas condições e, alterando o impelidor para pás inclinadas, apenas o experimento nº 10 atendeu o limite ANP, apresentando rendimento médio de 99,1%.

Utilizando NaOH como catalisador, velocidade de agitação 500 rpm e razão molar óleo/metanol de 1:7, a especificação foi atendida tanto com o impelidor turbina, quanto com o impelidor pás inclinadas, com seguintes experimentos nº 13, 14, 15 e 16.

Para os experimentos executados com catalisador KOH, razão molar óleo/metanol 1:7, impelidor turbina e velocidade de agitação de 300 rpm, o teor mínimo de ésteres (96,5%) foi atingindo com os experimentos nº 25 e 27. Nas mesmas condições, utilizando impelidor pás inclinadas, a especificação só foi atendida com velocidade de agitação de 500 rpm, experimento nº 30.

Neste trabalho a razão molar óleo/metanol de 1:7 apresentou maior influência (2,46%) no processo de produção de biodiesel de mamona em relação à razão molar de 1:5, confirmando os resultados obtidos por outros autores referentes ao mesmo processo. Silva et al. (2009) estudou o efeito da razão molar óleo/álcool em 1:6, 1:9, 1:19, 1:39, obtendo melhores resultados nas razões molares óleo/álcool de 1:6 e 1:9 em que a conversão foi cerca de 92,0%. Putun et al. (2013) otimizou o processo de produção de biodiesel de rícino com razão molar óleo/metanol de 1:7, obtendo conversão de 99,81% em ésteres metílicos. Em vista dos trabalhos recentes, a razão molar óleo/álcool ótima está em torno de 1:7, validando os resultados obtidos neste trabalho.

Bloco VII – Catalisador NaOH.

A Tabela 16 apresenta os experimentos realizados com catalisador NaOH.

Onde:

Nº = número do experimento;

DUP = duplicata do experimento;

IMPEL = tipo de impelidor;

CHIC = chicana;

AGIT = velocidade de agitação;

ÓLEO/MET = razão molar óleo/metanol;

CAT = tipo de catalisador;

TEMPO (min) = tempo de reação;

TEMP (°C) = temperatura de reação;

REND (%) = rendimento da reação;

MÉDIA = média da duplicata.

Tabela 16 - Experimentos realizados com catalisador NaOH.

Nº	DUP	VARIÁVEIS							REND (%)	MÉDIA
		IMPEL	CHIC	AGIT	ÓLEO/ MET	CAT	TEMPO (min)	TEMP (°C)		
1	1-1	TURBINA	SEM	300	1:5	NaOH	30	50	98,6	99,3 ± 5,82
	1-2	TURBINA	SEM	300	1:5	NaOH	30	50	100,0	
2	2-1	PAS	SEM	300	1:5	NaOH	15	25	85,1	88,4 ± 5,82
	2-2	PAS	SEM	300	1:5	NaOH	15	25	91,7	
3	3-1	TURBINA	COM	300	1:5	NaOH	15	25	92,1	94,3 ± 5,82
	3-2	TURBINA	COM	300	1:5	NaOH	15	25	96,5	
4	4-1	PAS	COM	300	1:5	NaOH	30	50	92,7	89,5 ± 5,82
	4-2	PAS	COM	300	1:5	NaOH	30	50	86,4	
5	5-1	TURBINA	SEM	500	1:5	NaOH	15	50	91,4	92,1 ± 5,82
	5-2	TURBINA	SEM	500	1:5	NaOH	15	50	92,9	
6	6-1	PAS	SEM	500	1:5	NaOH	30	25	94,9	93,1 ± 5,82
	6-2	PAS	SEM	500	1:5	NaOH	30	25	91,3	
7	7-1	TURBINA	COM	500	1:5	NaOH	30	25	91,6	88,9 ± 5,82
	7-2	TURBINA	COM	500	1:5	NaOH	30	25	86,2	
8	8-1	PAS	COM	500	1:5	NaOH	15	50	98,1	96,7 ± 5,82
	8-2	PAS	COM	500	1:5	NaOH	15	50	95,3	
9	9-1	TURBINA	SEM	300	1:7	NaOH	15	25	93,2	92,4 ± 5,82
	9-2	TURBINA	SEM	300	1:7	NaOH	15	25	91,7	
10	10-1	PAS	SEM	300	1:7	NaOH	30	50	100,0	99,1 ± 5,82
	10-2	PAS	SEM	300	1:7	NaOH	30	50	98,3	
11	11-1	TURBINA	COM	300	1:7	NaOH	30	50	100,0	97,9 ± 5,82
	11-2	TURBINA	COM	300	1:7	NaOH	30	50	95,8	
12	12-1	PAS	COM	300	1:7	NaOH	15	25	87,1	88,7 ± 5,82
	12-2	PAS	COM	300	1:7	NaOH	15	25	90,3	
13	13-1	TURBINA	SEM	500	1:7	NaOH	30	25	99,5	99,3 ± 5,82
	13-2	TURBINA	SEM	500	1:7	NaOH	30	25	99,2	
14	14-1	PAS	SEM	500	1:7	NaOH	15	50	91,5	92,1 ± 5,82
	14-2	PAS	SEM	500	1:7	NaOH	15	50	92,6	
15	15-1	TURBINA	COM	500	1:7	NaOH	15	50	96,9	97,1 ± 5,82
	15-2	TURBINA	COM	500	1:7	NaOH	15	50	97,2	
16	16-1	PAS	COM	500	1:7	NaOH	30	25	97,8	98,9 ± 5,82
	16-2	PAS	COM	500	1:7	NaOH	30	25	100,0	

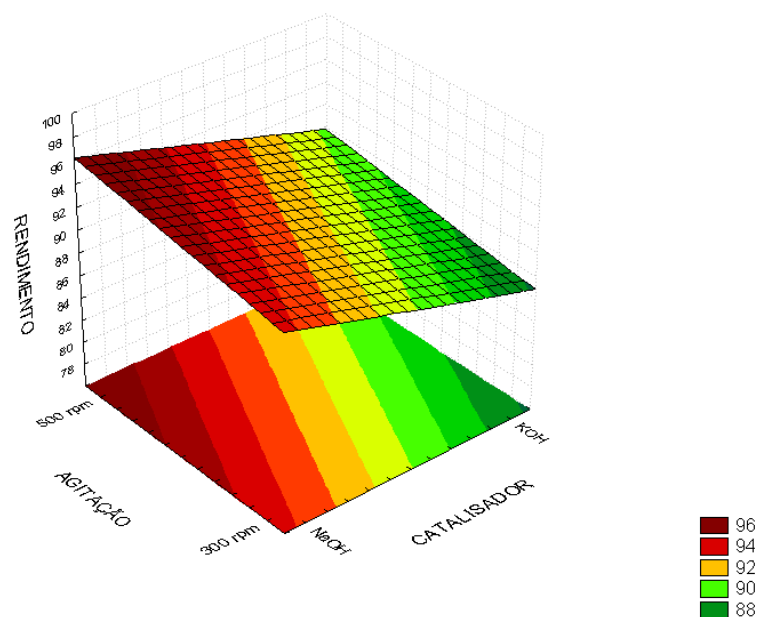
Fonte: Autor, 2014.

O catalisador hidróxido de sódio (NaOH) mostrou-se muito eficiente na produção de biodiesel de mamona. Utilizando a seguinte condição operacional: impelidor turbina, velocidade de agitação de 300 rpm, razão molar óleo/metanol e catalisador NaOH, os experimentos nº 1 e 3 apresentaram rendimentos acima do limite ANP. Nessas mesmas

condições operacionais utilizando o impelidor pás inclinadas nenhum experimento obteve rendimento acima ou igual ao teor mínimo de ésteres exigidos pela regulamentação. Portanto, o impelidor turbina apresentou grande desempenho quando utilizadas essas condições experimentais.

Quanto à utilização da razão molar óleo/metanol de 1:7 com catalisador NaOH, independente das demais variáveis, todos os experimentos atenderem a especificação (mínimo de 96,5% de ésteres), exceto, o experimento nº 12, que operou com 15 minutos de reação e temperatura de 25°C. Conclui-se que, quando utilizado razão molar óleo/metanol de 1:7 e catalisador NaOH e 300 rpm de agitação, o impelidor pás inclinadas é menos eficiente a baixos tempo e temperatura de reação. Enquanto o impelidor turbina mostrou-se eficiente tanto as operações com 300 rpm quanto 500 rpm de agitação, quando utilizado razão molar óleo/metanol de 1:7. A Figura 20 apresenta a superfície de resposta do percentual de rendimento em função do tipo de catalisador e velocidade de agitação.

Figura 20 - Superfície de resposta do rendimento em função do tipo de catalisador e velocidade de agitação.



Fonte: Autor, 2014.

Bloco VIII – Catalisador KOH.

A Tabela 17 apresenta os experimentos realizados com catalisador KOH.

Onde:

Nº = número do experimento;

DUP = duplicata do experimento;

IMPEL = tipo de impelidor;

CHIC = chicana;

AGIT = velocidade de agitação;

ÓLEO/MET = razão molar óleo/metanol;

CAT = tipo de catalisador;

TEMPO (min) = tempo de reação;

TEMP (°C) = temperatura de reação;

REND (%) = rendimento da reação;

MÉDIA = média da duplicata.

Tabela 17 - Experimentos realizados com catalisador KOH. (Continua)

Nº	DUP	VARIÁVEIS							REND (%)	MÉDIA
		IMPEL	CHIC	AGIT	ÓLEO/ MET	CAT	TEMPO (min)	TEMP (°C)		
17	17-1	TURBINA	SEM	300	1:5	KOH	30	25	86,9	87,5 ± 5,82
	17-2	TURBINA	SEM	300	1:5	KOH	30	25	88,1	
18	18-1	PAS	SEM	300	1:5	KOH	15	50	77,8	77,5 ± 5,82
	18-2	PAS	SEM	300	1:5	KOH	15	50	77,2	
19	19-1	TURBINA	COM	300	1:5	KOH	15	50	89,7	87,8 ± 5,82
	19-2	TURBINA	COM	300	1:5	KOH	15	50	85,9	
20	20-1	PAS	COM	300	1:5	KOH	30	25	79,6	81,1 ± 5,82
	20-2	PAS	COM	300	1:5	KOH	30	25	82,6	
21	21-1	TURBINA	SEM	500	1:5	KOH	15	25	97,2	97,8 ± 5,82
	21-2	TURBINA	SEM	500	1:5	KOH	15	25	98,4	
22	22-1	PAS	SEM	500	1:5	KOH	30	50	89,3	90,7 ± 5,82
	22-2	PAS	SEM	500	1:5	KOH	30	50	92,2	
23	23-1	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	30	50	90,9	93,5 ± 5,82
	23-2	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	30	50	96,2	
24	24-1	PAS	COM	500	1:5	KOH	15	25	89,9	87,1 ± 5,82
	24-2	PAS	COM	500	1:5	KOH	15	25	84,2	
25	25-1	TURBINA	SEM	300	1:7	KOH	15	50	93,9	96,3 ± 5,82
	25-2	TURBINA	SEM	300	1:7	KOH	15	50	98,6	

Tabela 17 - Experimentos realizados com catalisador KOH. (Conclusão)

Nº	DUP	VARIÁVEIS							REND (%)	MÉDIA
		IMPEL	CHIC	AGIT	ÓLEO/ MET	CAT	TEMPO (min)	TEMP (°C)		
26	26-1	PAS	SEM	300	1:7	KOH	30	25	84,5	86,3 ± 5,82
	26-2	PAS	SEM	300	1:7	KOH	30	25	88,1	
27	27-1	TURBINA	COM	300	1:7	KOH	30	25	92,2	91,4 ± 5,82
	27-2	TURBINA	COM	300	1:7	KOH	30	25	90,7	
28	28-1	PAS	COM	300	1:7	KOH	15	50	88,1	87,3 ± 5,82
	28-2	PAS	COM	300	1:7	KOH	15	50	86,5	
29	29-1	TURBINA	SEM	500	1:7	KOH	30	50	84,0	86,2 ± 5,82
	29-2	TURBINA	SEM	500	1:7	KOH	30	50	88,4	
30	30-1	PAS	SEM	500	1:7	KOH	15	25	94,5	93,1 ± 5,82
	30-2	PAS	SEM	500	1:7	KOH	15	25	91,8	
31	31-1	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	15	25	89,1	89,6 ± 5,82
	31-2	TURBINA	COM	500	1:5	KOH	15	25	90,1	
32	32-1	PAS	COM	500	1:7	KOH	30	50	89,5	87,9 ± 5,82
	32-2	PAS	COM	500	1:7	KOH	30	50	86,2	

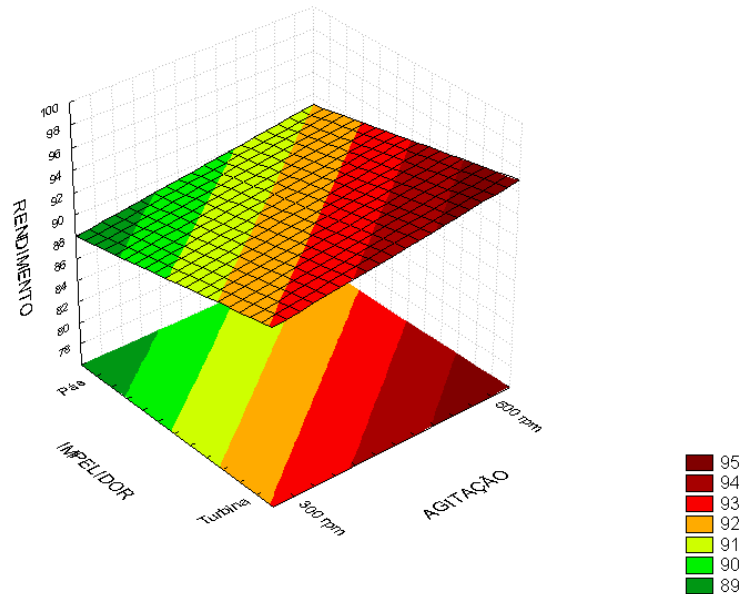
Fonte: Autor, 2014.

Experimentos realizados nas seguintes condições: hidróxido de potássio (KOH) como catalisador; velocidade de agitação de 300 rpm; e, razão molar óleo/metanol de 1:5, não atenderam o teor mínimo de ésteres exigido pela ANP (96,5%). Enquanto que, mantendo as mesmas condições e, alterando a velocidade de agitação para 500 rpm, a especificação foi atendida tanto com o impelidor turbina, quanto com o impelidor pás inclinadas. Portanto, o catalisador KOH mostrou-se ineficiente para baixa velocidade de agitação e baixa razão molar óleo/metanol.

Utilizando KOH como catalisador, razão molar óleo/metanol de 1:7 e velocidade de agitação de 300 rpm, o teor mínimo de ésteres foi atendido tanto com o impelidor turbina, quanto com o impelidor pás inclinadas, porém, apresentando rendimento mais elevado com impelidor turbina.

Operando com catalisador KOH, razão molar óleo/metanol de 1:7 e velocidade de agitação de 500 rpm, apenas o impelidor pás inclinadas atingiu o limite da especificação, experimento nº 30. A Figura 21 apresenta a superfície de resposta da interação entre catalisador e razão molar óleo/metanol.

Figura 21 - Superfície de resposta do rendimento em função do tipo de catalisador e razão molar óleo/metanol.



Fonte: Autor, 2014.

O tipo de catalisador com concentração de 0,8% (em peso) influenciou significativamente o rendimento da reação, apresentando o maior efeito das variáveis isoladas, 5,41% em favor do NaOH em comparação com o KOH. Com relação à concentração do catalisador, o uso de 0,8% de catalisador (duplicatas 1-2, 10-1, 11-1 e 16-2) resultou em rendimento de 100% de conversão, mostrando que com uma quantidade relativamente pequena de catalisador é possível obter o percentual máximo de conversão. Porém, de acordo com Leung e Guo (2006) a dissolução de NaOH e KOH em metanol, conforme a Equação 7, pode produzir água, provocado a hidrólise de algum éster de ácido graxo produzido na reação, resultando na formação de sabão, o que reduz o rendimento final do biodiesel. Esse problema poder ser contrnado utilizando metóxido de sódio (CH_3NaO) ou metóxido de potássio (CH_3KO), evitando a formação de água como produto intermediário, elevando o rendimento em biodiesel da reação.



Por outro lado, o custo desse tipo de catalisador (óxidos metálicos) é maior em comparação com os catalisadores alcalinos normalmente utilizados nesse tipo de processo, encarecendo o custo do produto final (biodiesel).

4.5 Modelo estatístico do processo de produção de biodiesel de mamona

A partir dos dados experimentais foi elaborado um modelo linear com as variáveis estudadas, codificadas pela variável x . A partir deste modelo, foi estimado o rendimento em biodiesel de mamona, utilizando valores codificados das variáveis estudadas. Os valores codificados pertencem ao intervalo $-1 \leq x \leq 1$, conforme foi considerado neste trabalho.

O modelo matemático para previsões das respostas desejadas, considerando apenas os efeitos significativos é representado na Equação 8.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_5 x_5 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{14} x_1 x_4 + \beta_{15} x_1 x_5 + \beta_{27} x_2 x_7 + \beta_{34} x_3 x_4 + \beta_{35} x_3 x_5 + \beta_{36} x_3 x_6 + \beta_{37} x_3 x_7 + \beta_{235} x_2 x_3 x_5 + \beta_{237} x_2 x_3 x_7 + \beta_{345} x_3 x_4 x_5 + \beta_{347} x_3 x_4 x_7, \quad (8)$$

sendo x_i , as variáveis codificadas; e, $\beta_0, \beta_1, \beta_3, \beta_4, \beta_5, \beta_{13}, \beta_{14}, \beta_{15}, \beta_{27}, \beta_{34}, \beta_{35}, \beta_{36}, \beta_{37}, \beta_{235}, \beta_{237}, \beta_{345}$ e β_{347} , os parâmetros do modelo de regressão, que podem ser estimados pelo método dos mínimos quadrados.

Neste presente trabalho são considerados apenas os níveis superior e inferior. Dessa forma x_i assume valores -1 e +1.

Segundo Barros, Scarminio e Bruns (2003), para fins práticos a estimativa de β_0 é a média geral das respostas e as estimativas dos outros parâmetros podem ser determinadas pela Equação 9.

$$\beta = (X^t X)^{-1} X^t Y \quad (9)$$

Sendo:

X é a matriz do planejamento

Y é a matriz coluna contendo as respostas do planejamento.

O modelo estatístico para determinação do rendimento em biodiesel de mamona é representado na Equação 10.

$$y = 91,54 - 1,68 x_1 + 1,23 x_3 + 1,20 x_4 - 2,71 x_5 + 1,37 x_1 x_3 + 0,64 x_1 x_4 - 0,75 x_1 x_5 + 0,70 x_2 x_7 - 0,93 x_3 x_4 + 0,70 x_3 x_5 - 0,82 x_3 x_6 - 1,12 x_3 x_7 - 0,74 x_2 x_3 x_5 + 1,37 x_2 x_3 x_7 - 1,54 x_3 x_4 x_5 - 1,34 x_3 x_4 x_7 \quad (10)$$

Os parâmetros de regressão -168, +1,23, -2,71, +1,37, +0,64, -0,75, +0,70, -0,93, +0,70, -0,82, - 1,12, -0,74, + 1,37, - 1,54, - 1,34 são obtidos através da Equação 9, sendo o parâmetro 91,54 a média de todas as respostas obtidas nos experimentos, y é a estimativa da resposta rendimento em biodiesel e x_i é a variável codificada pertencente ao intervalo $-1 \leq k \leq +1$.

5 Conclusões

Este trabalho teve por objetivo estudar o efeito da agitação e mistura no processo de produção de biodiesel de mamona, via transesterificação metílica e catálise alcalina. O planejamento experimental fracionário 2^{7-2} , com as seguintes variáveis, nas respectivas faixas: velocidade de agitação (300 e 500 rpm); razão molar óleo/álcool (1:5 e 1:7); tempo de reação (15 e 30 minutos); temperatura de reação (25 e 50°C); tipo de agitador (pá ou turbina); presença ou ausência de chicanas; e, catalisador (NaOH e KOH), proporcionou uma avaliação dos efeitos principais e de interação na produção de biodiesel de mamona.

Analisando as variáveis e forma isolada, nas faixas utilizadas, o catalisador hidróxido de sódio levou melhores rendimentos, apresentando o maior efeito significativo no planejamento experimental. Quanto ao impelidor, o tipo turbina apresentou maior rendimento que o impelidor tipo pás inclinadas. Para a velocidade de agitação, os melhores resultados ocorreram com 500 rpm em relação a 300 rpm, uma explicação para esse fato, é que maiores velocidades de agitação provocam maior contato dos reagentes. A presença de chicana obteve melhores resultados quando do uso do impelidor pás inclinadas, enquanto que o uso do impelidor tipo turbina obteve melhores resultados nas reações sem chicanas. A razão molar óleo/álcool 1:7 apresentou melhores rendimentos em comparação com a razão molar 1:5. Os melhores resultados para a variável temperatura ocorreram a 50°C, e o melhor rendimento em biodiesel foi obtido para um tempo de reação de 30 minutos.

No planejamento experimental utilizado, as variáveis que apresentaram efeitos significativos foram: velocidade de agitação, tipo de impelidor, tipo de catalisador e razão molar óleo/álcool. As demais variáveis não apresentaram influência significativa no processo de produção de biodiesel de mamona. Considerando essas variáveis nas faixas estudadas, a melhor condição para a produção de biodiesel metílico de mamona via transesterificação alcalina, ocorreu nas seguintes condições: impelidor turbina; sem chicanas; velocidade de agitação 500 rpm, razão molar de óleo/álcool 1:7, catalisador NaOH, tempo e reação de 30 minutos e temperatura de 50°C.

6 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão para trabalhos futuros tem-se:

- Elevação do impelidor em relação à base do reator, atendendo aos dados da literatura que é cerca de 1/3 da altura do reator;

- Realização do estudo utilizando etanol como álcool reagente para avaliação do rendimento em biodiesel O etanol é uma realidade brasileira, derivado de fonte de energia renovável, facilmente obtido em várias regiões, menos poluente e não tóxico;

- Utilização de outros tipos de impelidores;

- Utilização de outros catalisadores.

REFERÊNCIAS

- ALVES, C. T. et. al. **Produção do biodiesel de mamona em escala semi-industrial na planta piloto da universidade federal da Bahia**. 2010. Disponível em: <http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/publicacoes/trabalhos_cbm2/003.pdf> Acesso em 10 mar 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D 4052: **Density and relative density of liquids by digital density meter**, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D 6304: **Test method for determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric karl fisher titration**, 2007.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D 445: **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)**, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D 664: **Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration**, 2013.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº 14, de 11.05.2012**. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 10/11/2013.
- AZEVEDO, D. M. P.; LIMA, E. F. **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília, Embrapa, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2001.
- AZEVEDO, D. M. P.; LIMA, E. F. **O Agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília, 2004.
- CANDEIA, R. A. et al. **Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel diesel blends**. *Fuel (Guildford)* 88: 738-743, 2009.
- CANGEMI, J. M. et al. **A Revolução Verde da Mamona**. Quim. Nova. Vol. 32, Nº 1, fevereiro, 2010.
- CESAR, A.S.; BATALHA, M. O. **Biodiesel production from castor oil in Brazil: a difficult reality**. *Energy Policy* 38, 4031–4039. 2010.
- CHIERICE, G. O.; CLARO NETO, S. *Aplicação industrial do óleo*. In: AZEVEDO, D.M.P. e LIMA, E.F. (orgs.). **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa. p. 89-120. 2001.
- COSTA, T. L. **Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de Mamona**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, UFPB. Campina grande – Paraíba, 2006.
- DEMIRBAS, A. **Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods**. *Progress in energy and combustion science*, Elsevier; Science direct, p. 466-487, set. 2008.

FAGUNDES, F. P. et al. **Avaliação das propriedades do óleo de mamona na produção de biocombustível**. UFRN. 2006.

FERELLA, F. et al. **Optimization of the transesterification reaction in biodiesel production**. Fuel 89, p. 36 - 42, 2010.

FREIRE, E. C.; LIMA, E. F.; ANDRADE, F. P. **Melhoramento Genético**. In: AZEVEDO, D. M. P. de; LIMA, E. F. (Ed.). O agronegócio da mamona no Brasil. Campina Grande: Embrapa Algodão, Brasília: Embrapa. Informação Tecnológica, p. 229-256. 2001.

YEONG, G, PARK, D. **Optimization of biodiesel production from castor oil using response surface methodology**. Applied Biochemistry and Biotechnology 156 431–441. 2009.

HOLANDA, A.; **Biodiesel e Inclusão Social**, Câmara dos Deputados Federais: Brasília, 2004.

<http://www.chemineer.com/main.php> - Acesso em 22/12/13.

HUTCHINGS, B. J.; PATEL, B. R.; WEETMAN, R. J. **Computational of flow fields in mixing tanks with experimental verification**, ASME Annual Winter Meeting, San Francisco, (1989).

JOAQUIM JUNIOR C.F. et al. **Agitação e Mistura na Indústria**. Rio de Janeiro: LTC, 2007, 222 p.

KULKARNI, M. G.; SAWANT, S. B. Eur. J. **Some physical properties of castor oil esters and hydrogenated castor oil esters**. Lipid Sci. Technol. 105, 214-218. 2003.

LEUNG, D. Y. C; GUO, Y. **Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production**. Fuel Processing Technology 87 (2006) 883–890.

MACHADO, E. L. **Genotipagem, Teor de Óleo, Otimização do Método Gravimétrico e Desenvolvimento de Marcadores Microsatélite Em *Ricinus communis* L**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Bahia – UFBA. 2011.

MDA. Ministério do Desenvolvimento Agrário. **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel**. Disponível em <<http://www.mda.gov.br/portal/saf/programas/biodiesel/2286217>> Acesso em 06 abr 2013.

NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**: Campinas: Editora Unicamp, 2003.

NUNES, J. C. **Avaliação do efeito da agitação e mistura no processo de produção de biodiesel de girassol, via transesterificação etílica**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Alagoas – UFAL. Maceió – AL, 2013.

NUNHEZ, J. R. **Mini Curso: Agitação e mistura com suspensão de sólidos**. XXXVI ENEMP – Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. Maceió – AL, 2013.

OLINO, A. L. M. **Otimização do impelidor KPC utilizando Fluidodinâmica Computacional (CFD)**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp. Campinas – São Paulo. 2010.

PEITER, A. S. **Avaliação do efeito de diferentes impelidores, da presença de chicana e da velocidade de agitação na produção de biodiesel de soja via transesterificação etílica**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Alagoas – UFAL. Maceió – AL, 2013.

PUTUN, E. et al. **Optimization of biodiesel production from castor oil using factorial design**. Fuel Processing Technology 111 105–110. 2013.

SALVADOR, A. A. et al. **Biodiesel: Aspectos Gerais e Produção Enzimática**. Departamento de Engenharia de Alimentos e Engenharia Química. Engenharia Bioquímica. Centro Tecnológico. Universidade Federal de Santa Catarina – SC. 2009.

SANTOS, R. F. et al. **Análise Econômica**. In: AZEVEDO, D.M.P. de.; LIMA, E.F. (eds.). **O agronegócio da mamona no Brasil**: EMBRAPA - SPI, p.17-35. 2001.

SCHETTINO, L. F.; PEZZOPANE, J. E. M. **Seminário. Biodiesel: inclusão social e desenvolvimento**. VITÓRIA: MCT/FCAA, UFES, 2005.

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

SHAY, E. G. **Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities**. Biomass and Bioenergy, v. 4, n. 4, pp. 227-242. 1993.

SILVA, N. L. et al. **Biodiesel Production from Castor Oil: Optimization of Alkaline Ethanolysis**. Energy Fuels 2009, 23, 5636–5642. DOI:10.1021/ef900403j.

SILVA, N. L. et al. **Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil**. chemical engineering research and design. 88 (2010) 626–632.

SILVA. A. S. **Avaliação da secagem do bagaço de cajá usando planejamento fatorial central**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – RN. 2008.

SOUZA, N. C et al. **Produtividade da mamona irrigada com esgoto doméstico tratado**. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande v.14, n.5, p.478–484, 2010.

SPOGIS, N. **Metodologia para determinação de curvas de potência e fluxos característicos para impelidores axiais, radiais e tangenciais utilizando a fluidodinâmica computacional**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp. Campinas – São Paulo. 2002.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R., (2000). **Triglycerides - based diesel fuels**. Renew Sust. Energ. Rev., 4 (2), 111-133.

VIEIRA. J. A. V. et al. 2006. **Oligomerização do biodiesel de mamona durante o processo produtivo**. Disponível em:

<<http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/publicacoes/cbm3/trabalhos/BIODIESEL/BD%2006.pdf>> Acesso em 15 mar 2013.

WERKEMA. M. C. C; AGUIAR S. **Planejamento e análise de experimentos: como identificar as principais variáveis influentes em um processo**. Belo Horizonte. Fundação Christiano Ottoni. v.8. (1996).

ZANETTE A. F. **Estudo da Transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Paraná – PR, 2010.