

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**JULIANA CORDEIRO NUNES**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA AGITAÇÃO E MISTURA NO PROCESSO DE  
PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE GIRASSOL, VIA TRANSESTERIFICAÇÃO  
ETÍLICA**

**Maceió**

**2013**

**JULIANA CORDEIRO NUNES**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA AGITAÇÃO E MISTURA NO PROCESSO DE  
PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE GIRASSOL, VIA TRANSESTERIFICAÇÃO  
ETÍLICA**

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

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sandra Helena Vieira de Carvalho

**Co-orientador:** Prof. Dr. João Inácio Soletti

**Maceió**

**2013**

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
**Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos**

N972a Nunes, Juliana Cordeiro.  
Avaliação do efeito da agitação e mistura no processo de produção do biodiesel de girassol, via transesterificação etílica / Juliana Cordeiro Nunes. – 2013.  
66 f. : il.

Orientador: Sandra Helena Vieira de Carvalho.  
Co-orientador: João Inácio Soletti.  
Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2013.

Bibliografia: f. 62-66.

1. Girassol – Biodiesel. 2. Produção de biodiesel. 3. Velocidade de agitação. 4. Impelidor. 5. Chicana. I. Título.

CDU: 662.7

**JULIANA CORDEIRO NUNES**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA AGITAÇÃO E MISTURA NO PROCESSO DE  
PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE GIRASSOL, VIA TRANSESTERIFICAÇÃO  
ETÍLICA**

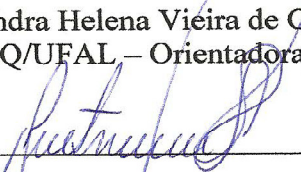
Dissertação apresentada à Universidade  
Federal de Alagoas, como requisito para  
a obtenção do Título de Mestre em  
Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 19 de fevereiro de 2013.

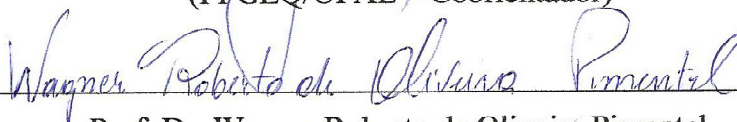
**BANCA EXAMINADORA:**



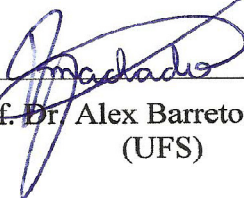
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sandra Helena Vieira de Carvalho  
(PPGEQ/UFAL – Orientadora)



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



Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel  
(PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Alex Barreto Machado  
(UFS)



Aos meus pais, Lúcia Cordeiro dos Santos e José César Rodrigues Nunes, por me ajudarem e confiarem no meu potencial.

## AGRADECIMENTOS

À Profª Drª. Sandra Helena Vieira de Carvalho, pela dedicação e orientação recebida para elaboração da dissertação.

Ao Prof. Dr. João Inácio Soletti, pela disponibilidade de todas as horas.

Ao Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel, pela colaboração e auxílio.

Ao Prof. Dr. Alex Machado, pela cooperação e participação na banca de defesa desta dissertação.

A todos os demais professores por terem contribuído para a minha formação acadêmica.

Aos amigos de sala, João Correia, Carla Viviane, Alexsandro Andrade e, principalmente, Amanda Santana, por enfrentarmos juntos e sempre auxiliando uns aos outros durante essa jornada acadêmica.

Ao meu noivo Rodrigo Saraiva por me apoiar e estar comigo durante esses anos.

À minha irmã Joanna de Ângelis por ser amiga e me incentivar sempre.

Aos sobrinhos queridos, Tarcísio Neto e João Arthur, por, de alguma forma, me incentivarem.

À minha avó Risalva pelo incentivo.

A todos os meus tios e primos pelo apoio.

À Deus por sempre me dá forças.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Em especial:

Aos pais queridos – Lúcia e César – por sempre me incentivarem e me nortearem.

## RESUMO

Os combustíveis derivados do petróleo são não-renováveis, são fontes finitas e sua combustão emite muitos poluentes para a atmosfera. Com isso, têm aumentado as pesquisas por fontes alternativas de energia. Os óleos vegetais parecem ser uma ótima alternativa para obtenção de biodiesel - um combustível renovável, não-tóxico e que libera menos poluentes. O girassol é uma oleaginosa com potencial utilização para produção de biodiesel, podendo ser plantada no Nordeste brasileiro no período chuvoso. O biodiesel pode ser obtido através da transesterificação: reação entre gordura vegetal e/ou animal com álcool de cadeia curta, na presença de catalisador. O objetivo do presente trabalho é estudar o efeito da variável de processo na produção do biodiesel – velocidade de agitação - e ainda configuração do equipamento, como: característica do impelidor e presença ou não de chicana no reator. Para isso, foi realizado um planejamento fatorial completo  $2^3$ , resultando em 8 experimentos. O biodiesel foi produzido por reação de transesterificação a partir de óleo de girassol refinado e etanol anidro, tendo-se hidróxido de sódio P.A. como catalisador. Foram utilizadas as seguintes condições operacionais: temperatura de reação de 70 °C; relação entre a massa de catalisador e a massa do óleo de 1,5%; relação entre número de mols óleo/álcool etílico de 1:10; e, tempo total de reação de 30 min. Previamente à reação, foi realizada a caracterização do óleo, bem como, a caracterização do biodiesel obtido após a reação. Foi observado que a presença de chicana contribuiu para a obtenção de menores rendimentos durante toda a reação. Ao ser utilizado o impelidor 2 (impelidor tipo turbina com dimensões maiores que aquelas citadas na literatura) foram obtidos rendimentos mais elevados no início da reação. A velocidade de agitação de 350 rpm contribuiu para que fossem obtidos maiores rendimentos no início da reação.

Palavras-chave: Biodiesel. Girassol. Impelidor. Chicana. Velocidade de agitação.

## ABSTRACT

The petroleum fuels are nonrenewable, are finite resources and its combustion produces many pollutants into the atmosphere. So, researches aiming alternative sources of energy have been increased. Vegetable oils seem to be a great alternative to produce biodiesel - a renewable fuel, non-toxic and releases fewer pollutants. The sunflower is a great oilseed for biodiesel production, because it can be planted in northeastern of Brazil during the rainy season. Biodiesel can be obtained by transesterification: reaction between vegetable and/or animal fat with short chain alcohol in presence of catalyst. The aim of this work is to study the effect of the process variable in the production of biodiesel – agitation speed - and even equipment configuration, as characteristic impeller and presence or absence of chicanery in the reactor. For this, full factorial design  $2^3$  was performed resulting in eight experiments. The biodiesel was produced by the transesterification reaction from refined sunflower oil and anhydrous ethanol, and sodium hydroxide P.A. as catalyst. The following operating conditions were used: temperature of the thermostatic bath maintained at 70 °C; weight of catalyst of 1.5% by weight of oil; ratio between number of moles of oil and ethanol of 1:10; and reaction time of 30 min. Prior to reaction, was performed to characterize the oil, as well as the characterization of biodiesel obtained after the reaction. It was observed that the presence of baffle contributed to obtain lower yields throughout the reaction. When used impeller 2 (turbine impeller with dimensions greater than those reported in the literature), higher yields were obtained at the beginning of the reaction. The stirring speed of 350 rpm contributed to higher yields were obtained at the beginning of the reaction.

Keywords: Biodiesel. Sunflower. Impeller. Baffle. Agitation speed.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção e consumo mundial de óleo de girassol.....	18
Figura 2 - Reação global de transesterificação de triacilglicerídeos .....	21
Figura 3 - Reações consecutivas e reversíveis que ocorrem na transesterificação de triacilglicerídeos.....	21
Figura 4 - Tipos de impelidores: a) naval; b) pás; c) turbina. ....	27
Figura 5 - (a) Escoamento axial e (b) Escoamento radial.....	28
Figura 6 - (a) Banho termostático; (b)Viscosímetro.....	33
Figura 7 - Equipamento Karl Fisher .....	35
Figura 8 - Impelidores utilizados.....	37
Figura 9 - Unidade experimental para produção de biodiesel.....	39
Figura 10 - Cromatograma típico obtido no início da reação de transesterificação do óleo de girassol.....	41
Figura 11 - Cromatograma típico obtido no final da reação de transesterificação do óleo de girassol.....	42
Figura 12 - Cromatograma dos ácidos graxos do óleo de girassol.....	46
Figura 13 - Rendimento reacional em função do tempo de reação.....	48
Figura 14 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 1 e 2.....	49
Figura 15 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 3 e 4.....	50
Figura 16 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 5 e 6.....	50
Figura 17 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 7 e 8.....	51
Figura 18 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 1 e 3.....	52
Figura 19 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 2 e 4.....	52
Figura 20 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 5 e 7.....	53
Figura 21 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 6 e 8.....	53
Figura 22 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 1 e 5.....	54
Figura 23 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 2 e 6.....	54
Figura 24 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 3 e 7.....	55
Figura 25 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 4 e 8.....	55
Figura 26 - Efeitos principais ao longo do tempo .....	56
Figura 27 - Efeito principal da chicana e efeitos de interação entre chicana e o impelidor e entre a chicana e a velocidade de agitação, ao longo do tempo de reação .....	57

Figura 28 - Efeito principal do impelidor e efeitos de interação entre o impelidor e a chicana e entre o impelidor e a velocidade de agitação ao longo do tempo.....	58
Figura 29 - Efeito principal da velocidade de agitação e efeitos de interação entre a chicana e a velocidade de agitação e entre o impelidor e a velocidade de agitação ao longo do tempo .....	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relações geométricas típicas de impelidores .....	27
Tabela 2 - Reagentes e suas respectivas características físico-químicas.....	31
Tabela 3 - Características dos impelidores utilizados .....	37
Tabela 4 - Variáveis selecionadas para o estudo do efeito dos impelidores, da velocidade de agitação e da chicana na produção de biodiesel de girassol .....	38
Tabela 5 - Matriz de planejamento fatorial completo $2^3$ .....	38
Tabela 6 - Características físico-químicas do óleo de girassol.....	44
Tabela 7 - Composição de ácidos graxos presentes no óleo de girassol .....	45
Tabela 8 - Características físico-químicas do biodiesel de girassol .....	47
Tabela 9 - Rendimentos médios em biodiesel obtidos a partir da matriz de planejamento fatorial completo $2^3$ .....	48

## LISTA DE SÍMBOLOS

$D$	diâmetro do impelidor
$w$	largura da pá
$L$	comprimento da pá
$\nu$	viscosidade cinemática
$\bar{t}$	média aritmética dos tempos
$K$	constante do viscosímetro de nº 200
$I.S.$	Índice de Saponificação
$f$	fator
$V_B$	volume gasto na titulação do branco
$V_A$	volume gasto na titulação da amostra
$m$	massa da amostra
$I.A.$	índice de acidez
$V$	volume da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação
$M$	molaridade da solução de NaOH
$d$	diâmetro do disco
$X_1$	uso ou não de chicana
$X_2$	impelidor utilizado
$X_3$	velocidade de agitação
$n$	número de moles
$PM$	peso molecular
$t$	tempo
$m_p$	massa do padrão interno
$A_b$	soma das áreas dos picos referentes ao biodiesel
$A_p$	área do pico do padrão interno
$m_b$	massa do biodiesel

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>16</b>
<b>3.1</b>	<b>Óleo de girassol</b> .....	<b>18</b>
<b>3.2</b>	<b>Biodiesel</b> .....	<b>19</b>
<b>3.3</b>	<b>Variáveis que afetam a produção de biodiesel</b> .....	<b>23</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	<b>31</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização do óleo de girassol</b> .....	<b>32</b>
4.1.1	Viscosidade.....	32
4.1.2	Ponto de Congelamento.....	33
4.1.3	Densidade relativa .....	34
4.1.4	Índice de saponificação .....	34
4.1.5	Índice de Acidez .....	35
4.1.6	Umidade .....	35
4.1.7	Composição de Ácidos Graxos .....	36
<b>4.2</b>	<b>Estudo dos parâmetros: agitação, características do impelidor e presença ou não de chicana no rendimento da reação de transesterificação</b> .....	<b>36</b>
4.2.1	Planejamento Experimental.....	36
4.2.2	Produção de Biodiesel de Girassol .....	38
<b>4.3</b>	<b>Caracterização do biodiesel de girassol</b> .....	<b>43</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>44</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização do óleo de girassol</b> .....	<b>44</b>
<b>5.2</b>	<b>Caracterização do biodiesel de girassol</b> .....	<b>47</b>

<b>5.3</b>	<b>Estudo dos parâmetros: agitação, características do impelidor e presença ou não de chicana no rendimento da reação de transesterificação.....</b>	<b>47</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>60</b>
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>61</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>62</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O grande uso de energia no mundo, as crescentes preocupações ambientais, a escassez das reservas de petróleo e o seu elevado custo têm incentivado o desenvolvimento de pesquisas em busca de fontes alternativas de energia (ANTOLÍN et al., 2002). Os combustíveis alternativos devem estar disponíveis em grandes quantidades, devem ser ambientalmente aceitáveis e competitivos economicamente (MEHER, DHARMAGADDA, NAIK, 2006).

O biodiesel é um combustível alternativo que pode substituir o óleo diesel e, conseqüentemente, reduzir o consumo do petróleo. Esse biocombustível apresenta algumas vantagens quando comparado ao diesel, pois é biodegradável, não tóxico, não contém enxofre e contribui menos para o efeito estufa. O biodiesel é obtido através de gordura vegetal ou animal (FONSECA, VIDAL-VIEIRA, RAVAGNANI, 2010).

O girassol é uma oleaginosa com potencial utilização para produção de biodiesel, pois apresenta um ciclo curto de produção e pode ser plantada no Nordeste brasileiro durante o período de chuva.

A transesterificação (ou alcoólise) é o método mais empregado para produção de biodiesel e consiste em transformar os triacilglicerídeos presentes na gordura vegetal ou animal em ésteres alquílicos de ácidos graxos, mais conhecidos como biodiesel. Normalmente, utiliza-se catalisador a fim de acelerar a reação (FONSECA, VIDAL-VIEIRA, RAVAGNANI, 2010).

A reação de transesterificação é afetada por diversos fatores, como por exemplo, intensidade da agitação, tipos e características de impelidores e presença ou não de chicana. A agitação promove uma dispersão de uma fase na outra, facilitando, assim, um melhor contato entre os reagentes (LAKSHMI et al., 2011).

Quando se deseja determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre outra(s), é necessário que se faça um planejamento experimental. Em um planejamento fatorial completo  $2^k$  devem ser realizados  $2^k$  experimentos, logo, o número de experimentos aumenta rapidamente com  $k$ , o número de fatores (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2007).

Neste trabalho, inicialmente foram apresentados os objetivos. Em seguida, foi apresentada uma revisão acerca dos combustíveis fósseis, do biodiesel, dos óleos utilizados para obtenção deste biocombustível e das variáveis que podem influenciar o processo de produção do biodiesel.

Foram apresentadas as metodologias e os fundamentos teóricos utilizados na caracterização do óleo de girassol e do biodiesel de girassol. Foi utilizado o planejamento fatorial completo  $2^3$  a fim de avaliar o efeito da velocidade de agitação, das características dos impelidores tipo turbina e da presença ou não de chicana na produção do biodiesel etílico de girassol. Em seguida, foram apresentados os resultados obtidos, bem como as conclusões, sugestões para trabalhos futuros e referências utilizadas.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Este estudo visa à otimização de alguns parâmetros no processo de produção do biodiesel de girassol, via transesterificação etílica, com catálise alcalina.

### **2.2 Objetivos específicos**

Os objetivos do presente trabalho são:

- Realizar a caracterização do óleo de girassol utilizado nas reações de transesterificação, bem como a caracterização do biodiesel produzido;
- Estudar o efeito da variável, velocidade de agitação, no processo de produção do biodiesel de girassol, além do desempenho da reação em função das seguintes variáveis de projeto: características de impelidor utilizado no reator; presença ou não de chicana no reator. Os intervalos estudados para as variáveis foram: 150 rpm e 350 rpm para a velocidade de agitação; dois impelidores tipo turbina, porém com dimensões diferentes; uso ou não de chicana no reator. Para isso, foi realizado um planejamento fatorial completo  $2^3$ , resultando em oito experimentos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU) há grandes possibilidades que a temperatura média do planeta aumente entre 1,8 e 4°C até o ano de 2100. Esse aumento provavelmente irá acelerar o derretimento das geleiras, provocar grandes furacões, aumentar o nível dos oceanos, alterar o balanço hídrico do planeta e também o índice pluviométrico de muitas regiões. Esse aumento na temperatura média do planeta é provocado, em grande escala, pelo efeito estufa. A principal causa do lançamento, na atmosfera, de gases causadores do efeito estufa é a queima de combustíveis fósseis (CORDEIRO et al., 2011).

No mundo, a maior parte da energia consumida é oriunda de fontes fósseis esgotáveis, tais como o carvão, gás natural e petróleo (DEMIRBAS, 2005).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 2010 o consumo brasileiro dos derivados do petróleo obteve a maior expansão da década, devido ao crescimento de 8,4%, o que levou a atingir 117,9 bilhões de litros de derivados do petróleo. O óleo diesel foi um dos derivados de petróleo mais consumidos em 2010. A expansão do querosene de aviação alcançou 15,1%, sendo consumidos 6,25 bilhões de litros; o consumo da gasolina de aviação cresceu 11,3% e atingiu 70 milhões de litros; o óleo diesel aumentou em 11,2% e atingiu 49,2 bilhões de litros (PORTAL BRASIL, 2011).

Os combustíveis não renováveis emitem na atmosfera muitos poluentes, como, por exemplo, óxidos de enxofre, monóxido e dióxido de carbono, entre outros (SHARMA, SINGH, UPADHYAY, 2008).

É cada vez maior a preocupação com o meio ambiente. Além disso, as reservas de petróleo estão diminuindo, tornando-se, dessa forma, indispensável a busca por fontes alternativas de energia, tais como hídrica, solar, eólica, nuclear, hidrogênio e biomassa (DEMIRBAS, 2005). Nesse contexto, os óleos vegetais surgem como uma alternativa para obtenção de combustível.

O inventor do motor do ciclo diesel, Rudolf Diesel, utilizou em 1900 o óleo vegetal de amendoim em motor de combustão interna para demonstrar seu invento em Paris (DANTAS, 2006).

O óleo vegetal é atraente por ser um recurso renovável e por ser ambientalmente amigável. É uma fonte de energia inesgotável e possui um conteúdo energético similar ao óleo diesel. Na forma de combustível, os óleos vegetais não eram muito aceitos no mercado porque eram mais caros que os combustíveis oriundos do petróleo. Porém, o preço do petróleo e dos seus derivados tem aumentado e a disponibilidade desses combustíveis tem se tornado cada

vez mais incerta. Com isso, tem aumentado o interesse de utilizar os combustíveis de óleos vegetais em motores do ciclo diesel (DEMIRBAS, 2005).

Existem muitas oleaginosas que podem ser utilizadas como matéria-prima para produção de ésteres de ácidos graxos, entre elas: girassol, soja, canola, algodão, amendoim, dentre outras, mas não são todos os óleos vegetais que devem ser utilizados para produção de biodiesel, visto que alguns óleos vegetais apresentam alta viscosidade ou alto índice de iodo, que são propriedades não ideais. Quando estas propriedades são transferidas para o biocombustível, este se torna inadequado para uso direto em motores do ciclo diesel (MACHADO, 2010). O óleo de mamona apresenta as vantagens de possuir boa lubricidade e alto teor de cetano, porém como esse óleo é viscoso utilizam-se blends a fim de reduzir a viscosidade.

As moléculas do óleo vegetal são diferentes das moléculas do óleo diesel e é principalmente por isso que esses compostos possuem propriedades tão distintas. O diesel é um hidrocarboneto; o óleo vegetal é um triéster de glicerina. Outra importante diferença é o peso molecular: o do óleo vegetal é três vezes maior que o peso molecular do diesel (DANTAS, 2006).

Podem ocorrer problemas ao utilizar óleo vegetal *in natura* diretamente nos motores dos automóveis. A alta viscosidade desse óleo (até cerca de 17 vezes maior que a viscosidade do óleo diesel) e a sua baixa volatilidade contribuem para que o óleo não seja completamente queimado e, dessa forma, formem depósitos nos motores. Existem diversas maneiras de reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, como por exemplo: diluição do óleo vegetal no óleo diesel; decomposição térmica, produzindo compostos aromáticos, alcenos, alcanos e ácido carboxílico; craqueamento catalítico, formando alcanos, cicloalcanos e alquilbenzenos; transesterificação com álcool de cadeia curta, principalmente metanol ou etanol.

A diluição do óleo reduz a viscosidade do óleo vegetal, porém propicia a formação de depósitos.

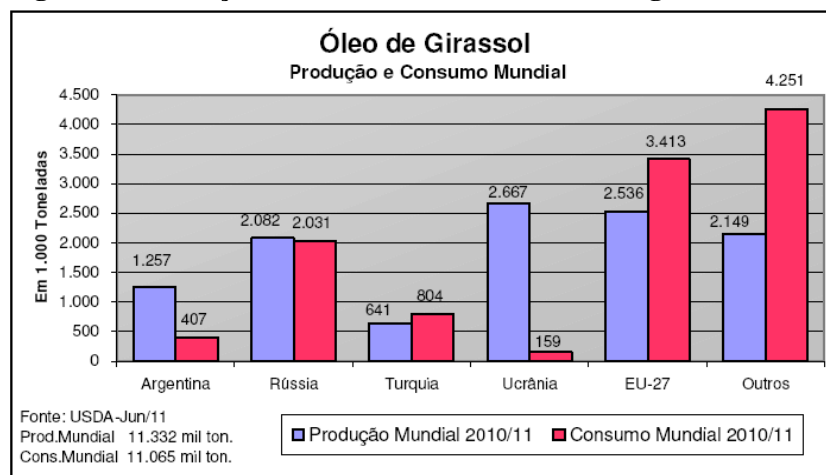
Dentre as alternativas citadas, a transesterificação é a mais utilizada para redução da viscosidade do óleo vegetal, pois as características físico-químicas dos ésteres de ácidos graxos produzidos (largamente conhecidos como biodiesel) são parecidas com as características do óleo diesel, sem contar com a simplicidade do processo (DEMIRBAS, 2005).

### 3.1 Óleo de girassol

O girassol é cientificamente denominado *Helianthus annus L.* (Asteraceae) (PAES, 2005). Para alguns autores, o girassol foi originado no Peru; para outros, foi originado na região entre o norte do México e os Estados Unidos. As primeiras referências sobre essa oleaginosa no Brasil são de 1924 (EMBRAPA, 2004).

Dentre as oleaginosas, o girassol é uma das que possuem maior produção no mundo (SOUZA, FERRARI, 2007). Os países com maior produtividade são Argentina, Rússia, Ucrânia, Estados Unidos, e Turquia (CONAB, 2011). No Brasil, essa oleaginosa vem ganhando cada vez mais espaço no mercado (PEREIRA, 2007). A Figura 1 apresenta o consumo e a produção mundial do óleo de girassol entre 2010 e 2011.

**Figura 1 - Produção e consumo mundial de óleo de girassol.**



Fonte: CONAB, 2011.

Destaca-se como matéria-prima para produção de biodiesel, pois apresenta um ciclo curto de produção e pode ser plantado no Nordeste brasileiro durante o período de chuva. O óleo dessa oleaginosa possui ótimas características físico-químicas, apresentando excelente viabilidade técnico-ambiental para ser utilizada na produção de biocombustíveis (SOUZA, FERRARI, 2007).

O rendimento em óleo extraído dessa semente varia de 48 a 52% (PEREIRA, 2007). Segundo a ANVISA, o ácido graxo que se encontra presente em maior quantidade é o linoléico - 55-75% do total de ácidos graxos (BRASIL, 1999).

### 3.2 Biodiesel

O biodiesel é produzido a partir de matérias-primas de origem animal ou vegetal. Os sebos bovino, suíno e de aves dão origem às matérias-primas de origem animal, enquanto as de origem vegetal são provenientes de sementes oleaginosas como: dendê, soja, mamona, canola, girassol, pinhão-manso, entre outros. Os óleos utilizados em fritura (cocção) também são exemplos de matérias-primas.

O biodiesel pode ser adicionado ao óleo diesel e também pode ser utilizado integralmente em motores à combustão. Também é utilizado nos motores que geram energia elétrica.

Esse combustível é considerado um biocombustível por ser originado de biomassa, renovável e menos poluente (SEBRAE, 2008).

A Lei nº 11.097 de 13 de setembro de 2005 apresenta a seguinte definição para biodiesel:

Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005).

As características físico-químicas e o peso molecular do biodiesel são muito próximos aos do petrodiesel, o que torna o biodiesel melhor substituto do diesel que o óleo vegetal *in natura* (DANTAS, 2006). Os ésteres alquílicos de ácidos graxos se adaptam aos motores do ciclo-diesel, facilitando ainda mais o seu uso como combustível em motores dessa linha.

O biodiesel apresenta vantagens quando comparado aos combustíveis provenientes do petróleo, são elas:

- ✓ Biodegradável, não-tóxico;
- ✓ Obtido de fontes renováveis;
- ✓ Menor emissão de monóxido de carbono (CO);
- ✓ Ótimo lubrificante, o que contribui para que o motor tenha um maior tempo de vida;
- ✓ Apresenta menor participação no impacto do efeito estufa, pois grande parte do gás carbônico liberado (CO<sub>2</sub> – agente principal do efeito estufa) é captada pelas oleaginosas durante o seu plantio (ZHANG et al., 2003);
- ✓ Não é inflamável e nem explosivo (possui ponto de fulgor de 423 K, enquanto o do diesel é de 337 K);

✓ Não contém compostos de enxofre (principal causador da chuva ácida) (DEMIRBAS, 2005);

✓ Menor dependência dos combustíveis derivados do petróleo;

✓ Existem muitas oleaginosas que podem ser plantadas no Brasil, devido ao seu grande ecossistema, o que facilita para que a produção de biodiesel seja realizada em grande escala.

A International Energy Agency (IEA) – Agência Internacional de Energia – prevê, para o ano de 2020, aumentos de substituição dos combustíveis fósseis pelos combustíveis renováveis originados da biomassa, dentre eles o etanol e o biodiesel. O etanol é usado principalmente em automóveis; enquanto que o biodiesel, em transportes marítimos, caminhões, ônibus, tratores e em motores estacionários com o objetivo de produzir energia elétrica.

A produção de biodiesel no mundo tornou-se mais significativa a partir de 2005, quando legislações apresentaram-se favoráveis pela inserção desse biocombustível na matriz energética, visando, dessa forma, a melhor qualidade do ar e a redução do aquecimento global (SEBRAE, 2008).

Com a aprovação da Lei nº 11.097/05, pelo Congresso Nacional, o Brasil inseriu o biodiesel na matriz energética a fim de acompanhar o movimento mundial no combate ao efeito estufa.

Segundo a Lei nº 11.097/05, a partir de 2008 tornou-se obrigatória a adição mínima de 2%, em volume, de biodiesel ao diesel comercializado, em todo o território nacional (BRASIL, 2005). Porém, a partir de 1º de janeiro de 2010, o percentual obrigatório foi de 5%, em volume (BRASIL, 2008).

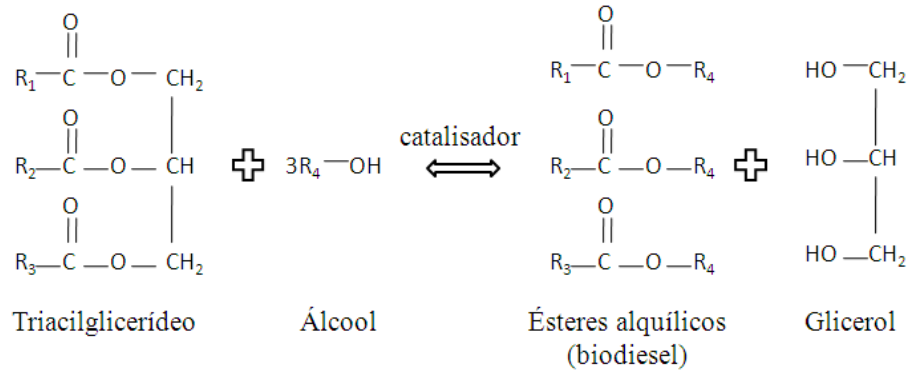
O prazo para adicionar 2% de biodiesel ao óleo diesel foi antecipado, pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), para o início de 2006. Porém essa obrigatoriedade só foi restringida ao volume produzido pelas empresas que possuem o Selo Combustível Social (SEBRAE, 2008).

A mistura do biodiesel ao diesel convencional tem sido classificada como *mistura BXX*, onde *XX* representa a percentagem de biodiesel (%v/v) na mistura. A mistura B2, por exemplo, refere-se a 2% v/v de biodiesel (MONTEIRO et al., 2008).

O biodiesel pode ser obtido por craqueamento, esterificação ou transesterificação (QUINTELA et al., 2007). Porém, o método mais utilizado para a obtenção de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) é a transesterificação de óleos com alcoóis simples (FREEDMAN, BUTTERFIELD, PRYDE, 1986).

Na transesterificação, o triacilglicerídeo presente na gordura vegetal ou animal reage com álcool em presença de catalisador (SUAREZ, MENEGHETTI, 2007), obtendo-se como produto final uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol, como mostra a reação global de transesterificação, apresentada na Figura 2.

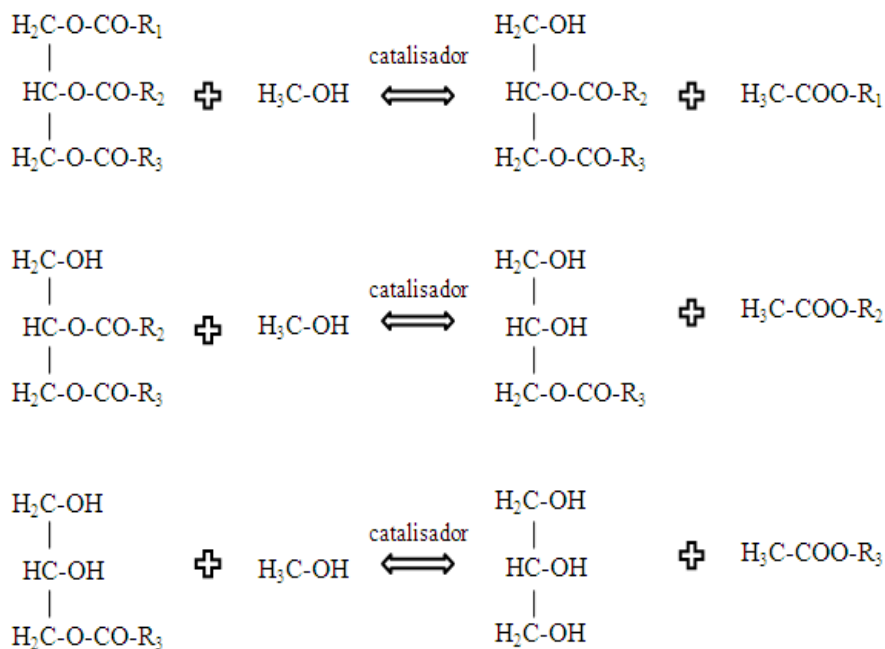
**Figura 2 - Reação global de transesterificação de triacilglicerídeos**



Fonte: Autora, 2012.

A reação de transesterificação é uma reação geral que engloba três reações consecutivas e reversíveis, durante as quais são formados mono e diacilglicerídeos como intermediários (NOUREDDINI, ZHU, 1997). A Figura 3 apresenta estes intermediários formados e a sequência das três reações que ocorrem no processo de formação do biodiesel.

**Figura 3 - Reações consecutivas e reversíveis que ocorrem na transesterificação de triacilglicerídeos.**



Fonte: Autora, 2012.

A catálise utilizada na transesterificação pode ser básica, ácida ou, ainda, enzimática (PAOLA et al., 2009).

Para produção de biodiesel predomina, em grande escala, a catálise alcalina em meio homogêneo (ARZAMENDI et al., 2006). Dentre essa classe de catalisadores, os mais utilizados são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) devido a sua rapidez e por proporcionarem maiores rendimentos (LOPES, 2008). Entretanto, o óleo utilizado deve conter baixo teor de ácidos graxos livres, pois quando esses ácidos graxos entram em contato com o meio alcalino provocam formação de sabão (reação de saponificação), o que dificulta a produção do biodiesel e a separação entre o biodiesel e o glicerol formados durante o processo (GUAN et al., 2009). O óleo também deve conter baixo teor de umidade, o álcool deve ser anidro e o catalisador deve estar livre de umidade, pois a água pode provocar hidrólise dos ésteres alquílicos sintetizados a ácidos graxos livres; similarmente, o triacilglicerídeo pode reagir com a água formando ácidos graxos livres (KNOTHE et al., 2006).

Podem também serem utilizados catalisadores ácidos, de preferência ácido sulfúrico, porém o tempo reacional deve ser elevado (ALCANTARA et al., 2000). A catálise básica torna o processo de formação de biodiesel mais rápido que a catálise ácida (FREEDMAN, PRYDE, MOUNTS, 1984). Porém, se no óleo utilizado estiver presente grande quantidade de água ou ácidos graxos livres, o catalisador mais indicado é o ácido (MACEDO, MACEDO, 2004).

Os catalisadores enzimáticos têm sido utilizados nas reações de transesterificação e algumas de suas vantagens são a simplicidade do processo de purificação e o fato de evitarem a formação de sabão, o que tornam esses catalisadores bem atrativos. Porém, apresentam desvantagens, como, por exemplo, necessitam de longo de tempo de reação e possuem elevado custo (LEUNG, WU, LEUNG, 2010).

A atividade da reação de transesterificação diminui à medida que se aumenta a cadeia do álcool utilizado, de forma que o sistema fica pouco ativo ou até inativo ao utilizar-se álcool com mais de três átomos de carbono. Dessa forma, os alcoóis mais utilizados são o metanol e o etanol (LOPES, 2008). No Brasil, o uso do etanol como substrato para a produção de biodiesel possui a vantagem de ser obtido de um recurso renovável, cana-de-açúcar.

De acordo com a estequiometria da reação de transesterificação é necessário utilizar uma proporção molar 3:1 de álcool para triacilglicerídeo (MA, HANNA, 1999). Porém, como a reação é reversível, deve-se utilizar excesso do reagente transesterificante (ou seja, álcool) para deslocar o equilíbrio da reação no sentido de formação do produto, ou seja, o biodiesel,



que é o produto desejado (FUKUDA, KONDO, NODA, 2001).

Após a produção do biodiesel, muitas impurezas ficam presentes no meio reacional, tais como catalisador, álcool e óleo que não reagiram. Essas impurezas devem ser removidas do produto final e, para isso, é realizada a purificação da mistura reacional a fim de atender as especificações regulamentadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (LOPES, 2008).

A estabilidade do biodiesel em relação ao armazenamento e à oxidação é afetada pelo teor de ácidos graxos presentes no óleo vegetal. Redução na temperatura ocasiona aumento da viscosidade e cristalização dos ésteres saturados, podendo provocar entupimento nos filtros de óleo. Em geral, biodiesel metílico se oxida após curto período de estocagem.

A oxidação e o envelhecimento do biodiesel ocasionam o surgimento de depósitos. A oxidação é a reação do oxigênio com as duplas ligações dos ésteres insaturados, de forma que quanto mais insaturações tiver o éster, maior será a reatividade. Dessa forma, a estabilidade de determinado óleo em relação à oxidação está relacionada com a sua composição de ácidos graxos, que é determinada através de métodos cromatográficos de análise (MACHADO, 2010).

Nunes et al. (2009) estudaram a produção do biodiesel etílico de girassol, utilizando KOH como catalisador, tendo obtido um rendimento em biodiesel próximo a 100%, para as seguintes condições operacionais: 30 °C; razão molar óleo:álcool de 1:10 e quantidade de catalisador igual 0,5% da massa do óleo.

### **3.3 Variáveis que afetam a produção de biodiesel**

Muitos fatores têm influência sobre as reações de transesterificação, dependendo das condições operacionais ou ainda configuração do equipamento, como: tipo e características de impelidor; presença ou não de chicana no reator e velocidade de agitação.

A operação industrial mais utilizada em toda a indústria química e petrolífera é a mistura líquido-líquido em vasos contendo agitação mecânica. Esse tipo de operação é largamente utilizado na produção de biodiesel a fim de promover uma maior mistura entre os reagentes (LAKSHMI et al., 2011).

Rashid, Anwar e Knothe (2009) produziram biodiesel de algodão através da transesterificação com metanol. Foram realizados vários experimentos com o objetivo de avaliar os efeitos de algumas variáveis, tais como: relação entre o número de moles metanol/óleo; tipo e concentração de catalisador; temperatura de reação e intensidade de

agitação. Em todos os experimentos, o tempo de reação foi mantido constante em 120 minutos e a massa do óleo utilizada foi de 500 g.

As relações entre o número de moles metanol/óleo estudadas por Rashid, Anwar e Knothe (2009) foram 3:1, 6:1, 9:1, 12:1 e 15:1. Os catalisadores utilizados foram hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio e metóxido de potássio, porém o metóxido de sódio mostrou-se o catalisador mais eficaz e suas concentrações foram variadas em 0, 0,25, 0,50, 0,75, 1,0, 1,25 e 1,50% da massa do óleo. As temperaturas analisadas foram de 25, 50 e 65 °C. As velocidades de agitação variaram em 180, 360, 600 e 720 rpm.

A reação de transesterificação foi realizada em um balão de 1 L, utilizando-se agitador mecânico, termostato e sistema de condensação. O óleo foi aquecido à temperatura desejada (25, 50 ou 65 °C) e foi adicionada uma quantidade fixa da mistura metanol/catalisador, sendo considerado esse momento como o início da reação. Em intervalos de tempo foram retiradas amostras de 2 cm<sup>3</sup> para análise cromatográfica.

Os estudos de Rashid, Anwar e Knothe (2009) mostraram que o maior rendimento (96,9%) em éster metílico de óleo de algodão foi obtido utilizando-se a relação molar metanol/óleo de 6:1, 0,75% da concentração de metóxido de sódio, temperatura de reação de 65 °C, velocidade de agitação de 600 rpm e 90 minutos de reação.

Segundo Rashid, Anwar e Knothe (2009), a intensidade de mistura aumenta a área de reação entre as fases do óleo e do metanol, o que facilita o início da reação. Dessa forma, a intensidade de mistura é importante para a reação de transesterificação. A reação ficou incompleta ao se utilizar a velocidade de 180 rpm. Com as velocidades de 360 e 600 rpm foram obtidos rendimentos de 90 e 96,9%, respectivamente, após 120 minutos de reação. A velocidade de 600 rpm foi a mais favorável na obtenção de maiores rendimentos em ésteres metílicos de óleo de algodão. Ao se utilizar a velocidade e 720 rpm não foi obtido aumento considerável no rendimento, houve uma diminuição na conversão.

Zheng et al. (2009) estudaram a transesterificação do óleo de soja e metanol para produção de biodiesel, utilizando-se lípase Novozym 435 como catalisador. Foram analisados os efeitos dos diferentes meios reacionais, da temperatura de reação, da velocidade de agitação, da razão molar do substrato, da dosagem da lípase, do conteúdo de água na conversão total.

Para o estudo dos efeitos dos diferentes meios reacionais, Zheng et al. (2009) analisaram quatro diferentes solventes: acetona, terc-butanol, álcool terc-amílico, e n-hexano. Tanto a estabilidade quanto a atividade da lípase são preservadas em álcool terc-amílico. Não houve perda evidente na atividade da lípase, mesmo após ter sido reutilizada por 150 corridas

no presente meio de reação. Assim, álcool terc-amílico foi utilizado como meio reacional para a produção de biodiesel através da transesterificação de óleo de soja e metanol catalisada por lipase. O efeito da quantidade de álcool terc-amílico foi avaliado utilizando-se os seguintes volumes deste solvente: 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mL. A temperatura foi avaliada na faixa de 30 a 60 °C. A faixa da velocidade de agitação utilizada foi entre 90 e 180 rpm. As relações entre o número de moles metanol/óleo estudadas foram 3:1, 4:1, 5:1 e 6:1. As dosagens de lipase Novozym 435 utilizadas foram: 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5% da massa do óleo. Os teores de água utilizados foram: 1, 2, 3, 4, 5 e 6% da massa do óleo.

Segundo Zheng et al. (2009), as reações de transesterificação foram realizadas utilizando-se 1,78 g de óleo de soja. Primeiramente, o metanol foi misturado com o óleo e o álcool terc-amílico sendo, em seguida, adicionada lipase a fim de evitar o contato direto do metanol com a lipase. Nos tempos pré determinados, amostras de 20 µL foram centrifugadas e 5 µL da camada superior foram dissolvidos em álcool terc-amílico para análise em cromatografia gasosa.

O maior rendimento em ésteres metílicos (97%) foi obtido utilizando-se 6 mL de álcool terc-amílico, temperatura de 40 °C, velocidade de agitação de 150 rpm, relação entre o número de moles metanol/óleo de 3:1, 2% de lipase Novozym 435 com base na massa de óleo de soja, umidade de 2% baseada na massa do óleo de soja e tempo de reação de 15 h.

Ao elevar a velocidade de agitação de 90 para 150 rpm, o rendimento aumentou de 59 para 97%, porém quando a velocidade foi elevada de 150 para 180 rpm, o rendimento caiu para 69%. Dessa forma, a velocidade ótima foi tida como 150 rpm e utilizada em todos os experimentos. Assim, verifica-se que a velocidade de agitação é significativa na metanólise do óleo de soja catalisada por lipase.

Berrios et al. (2009) produziram biodiesel de banha de porco utilizando hidróxido de potássio como catalisador. Foi realizado um planejamento fatorial completo  $3^2$  (2 fatores e cada fator contendo 3 níveis) a fim de estudar a influência das condições operacionais no processo de transesterificação. Os fatores estudados foram: velocidade de agitação e concentração de catalisador. A resposta foi a concentração em ésteres metílicos.

Os níveis estudados para a velocidade de agitação foram: 400, 600 e 800 rpm. Os níveis da concentração de catalisador foram: 0,6, 0,9 e 1,2% da massa da banha de porco. Em todos os experimentos foi utilizada a temperatura de 60 °C, pressão atmosférica e a razão molar metanol/banha de 6:1. O tempo de reação foi de 1 h com o objetivo de observar quando a concentração em ésteres metílicos se tornaria aproximadamente constante. Os experimentos foram realizados em duplicata.

Foi utilizado um reator tanque agitado com capacidade de 2 L e agitação mecânica. Foi adicionada banha de porco ao reator, sendo este aquecido a temperatura fixa. O catalisador foi solubilizado no metanol e a mistura resultante foi adicionada ao reator. A concentração em ésteres metílicos foi determinada por cromatografia gasosa.

Berrios et al. (2009) observaram que a concentração de catalisador e a velocidade de agitação têm influência positiva sobre a concentração em ésteres metílicos, sendo a concentração de catalisador o fator mais importante. O efeito de interação entre a velocidade de agitação e a concentração de catalisador foi negativo, porém não foi tão significativo. Logo, ao se elevar os níveis dos fatores, a concentração em ésteres metílicos também aumenta. Porém, a partir de 0,9% de KOH e 600 rpm, a melhoria na concentração em ésteres metílicos não justifica o uso de maior quantidade de catalisador e consumo de mais energia. Dessa forma, as condições mais adequadas para o processo foram: 0,9% de KOH, 600 rpm, 60 °C e razão molar metanol/banha de 6:1. A concentração em ésteres metílicos foi aproximadamente constante em torno de 20 min.

Stamenkovic et al. (2007) estudaram a metanólise do óleo de girassol catalisada por hidróxido de potássio a diferentes velocidades de agitação. O grau de conversão foi uma das medidas que demonstraram o efeito da velocidade de agitação na metanólise.

As massas de óleo utilizadas nos experimentos foram de 600 e 300 g. As velocidades de agitação estudadas foram: 60, 90, 120, 150 e 200 rpm. As condições fixas utilizadas por Stamenkovic et al. (2007) foram: relação molar de metanol/óleo de 6:1; temperatura de 20 °C; pressão atmosférica; quantidade de catalisador de 1% da massa de óleo.

O óleo de girassol (600 ou 300 g) foi colocado no reator de vidro com capacidade de 1 L. Hidróxido de potássio (6 ou 3 g) foi dissolvido no metanol (132 ou 66 g) e a solução resultante foi adicionada ao reator quando, então, foi iniciada a agitação. Durante o progresso da reação, foram retiradas amostras de 5 mL, sendo imediatamente neutralizadas pela adição de 1 gota da solução de ácido clorídrico (1:4) e centrifugadas. A camada superior foi dissolvida em 2-propanol/n-hexano, desidratada pela adição de sulfato de sódio anidro e filtrada. O filtrado foi analisado em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Stamenkovic et al. (2007) observaram que a velocidade de agitação e o volume de reação têm influência sobre a formação de ésteres metílicos de girassol. Independente da velocidade de agitação, as curvas de conversão têm formato sigmoidal, o que indica que a reação começa com uma taxa baixa, em seguida corre mais rapidamente, diminui e alcança o equilíbrio. O conteúdo final de ésteres metílicos obtido foi de 80 a 90%.

Segundo Stamenkovic et al. (2007), independentemente do volume de mistura utilizado,

para velocidades de agitação de 120 rpm ou superiores, a formação de ésteres metílicos é finalizada em torno de 15 a 20 minutos. Ao se utilizar menor velocidade de agitação (60 e 90 rpm para 300 g de óleo de girassol e 90 rpm para 600 g de óleo de girassol), o período de latência é maior. Foi observado que se utilizando 600 g de óleo e velocidade de 60 rpm, a reação de metanólise não ocorre.

A energia necessária para que ocorra a mistura de fluidos é, normalmente, produzida através da rotação de impelidores (MICHELAN, 2006).

Três impelidores muito utilizados para produzir movimento de fluidos são: tipo naval; tipo turbina e tipo pás.

A Tabela 1 apresenta algumas relações geométricas típicas utilizadas por diferentes impelidores, onde:  $D$  representa o diâmetro do impelidor;  $w$ , a largura da pá e  $L$ , comprimento da pá (JOAQUIM JUNIOR et al., 2007).

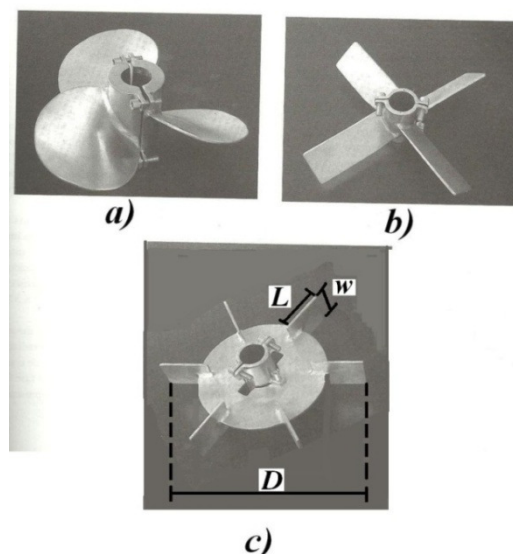
**Tabela 1 - Relações geométricas típicas de impelidores**

<b>Tipo de Impelidor</b>	<b>Relações Geométricas</b>
Pás	$w = 1/5 \times D$
Turbina (Rushton)	$L = 1/4 \times D$ $w = 1/5 \times D$ Diâmetro do disco = $2/3 \times D$

Fonte: JOAQUIM JUNIOR et al., 2007.

A Figura 4 mostra os impelidores tipo naval, pás e turbina e algumas dimensões.

**Figura 4 - Tipos de impelidores: a) naval; b) pás; c) turbina.**



Fonte: Adaptada de JOAQUIM JUNIOR et al., 2007.

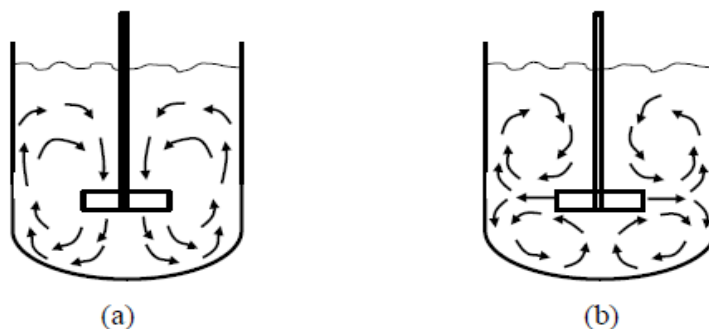
O principal fator que deve ser observado na escolha do impelidor é a viscosidade do fluido. Três dos impelidores que podem ser utilizados para fluidos que possuem viscosidade inferior a  $1 \times 10^6$  cP são:

- ✓ Hélices;
- ✓ Turbinas;
- ✓ Pás (BATTAGLINI, 1998).

No estudo do comportamento de um impelidor, deve-se levar em conta todo o ambiente em que o sistema é operado, uma vez que, a potência fornecida é função do tipo de impelidor, da velocidade de rotação, da forma do reator, das características do fluido, da chicana, suporte e serpentina (MICHELAN, 2006).

A classificação dos impelidores normalmente é dada de acordo com os padrões de fluxo. De modo geral, existem dois padrões de fluxos principais: fluxo radial e fluxo axial (SOSSA, 2012). O impelidor tipo turbina produz um escoamento radial. Outros impelidores, porém, apresentam um escoamento axial. O fluxo axial apresenta uma circulação do fluido em todo o volume do reator, ou seja, a mistura se dá em apenas um estágio. O fluxo radial promove a mistura do fluido em dois estágios: uma circulação abaixo do impelidor e outra circulação acima. Apesar de o fluxo radial apresentar dois estágios, a mistura ocorre entre ambos os estágios, porém com menor intensidade que aquela apresentada em um único estágio (JOAQUIM JUNIOR et al., 2007; SOSSA, 2012). A Figura 5 mostra os padrões de fluxo axial e radial.

**Figura 5 - (a) Escoamento axial e (b) Escoamento radial.**



Fonte: SOSSA, 2012.

Buscando informações sobre o fluxo de mistura que ocorre em tanques agitados com impelidores de entrada lateral, Sossa (2012) estudou o fluxo gerado por três diferentes impelidores em vasos contendo glicerina e soluções carbopol. Os impelidores utilizados são de fluxo axial e contém três pás. Foram utilizados dois tanques de formas cilíndrica e

retangular, com volumes semelhantes. Foi observado que o impelidor com menor taxa de passo (comprimento da rotação do impelidor) requer menor energia e capacidade de bombeamento quando comparado com impelidores que possuem maiores razões de passo.

Em condições de fluxo turbulento, a eficiência da mistura é afetada pelo uso de placas retangulares chamadas de *chicanas* (HASHIMOTO, NATAMI, INOUE, 2011).

Chicanas são placas colocadas dentro do reator a fim de mudar a direção do fluxo ou provocar distúrbios. As mais utilizadas são aquelas cuja largura representa uma fração do diâmetro do tanque, geralmente de 1/2 a 1/10 do diâmetro (JOAQUIM JUNIOR et al., 2007). A necessidade do uso da chicana diminui com o aumento da viscosidade do fluido, de modo que em viscosidades elevadas, a largura da chicana pode alcançar valor de 1/20 do diâmetro do tanque. Ao se utilizar líquido viscoso, a distância entre a chicana e a parede do vaso pode ser igual à largura da chicana, possibilitando a existência de fluxo de líquido na borda do tanque, evitando regiões mortas. Pode-se também utilizar chicana com ângulo favorável ao fluxo, reduzindo a resistência ao movimento.

O uso de chicanas evita a formação de vórtice central. Este é formado pela rotação do fluido, reduzindo o nível de mistura. Uma das desvantagens da presença do vórtice é a entrada de ar para o sistema de mistura. Se o vórtice for grande o suficiente para atingir a superfície inferior do impelidor, podem ocorrer vibrações no eixo (MARTINI, 2010).

Martini (2010) realizou testes a fim de estudar as características dos impelidores, a velocidade de rotação e a presença de chicana para quatro linhas de produtos: linhas de emulsão, linha B, dispersão de sílica e linha base. O objetivo principal foi determinar o tempo mínimo de homogeneização, o qual indicava o melhor impelidor dos envolvidos no estudo.

A linha base representa os produtos de acabamento usados como veículos de tingimento; linhas de emulsão são basicamente as emulsões óleo/água; a dispersão de sílica é realizada na composição da linha base; linha B é detergente para uso em processos de ribeira. Em todas essas linhas foram analisadas a presença e ausência de chicana. Para a linha B os impelidores utilizados foram: hélice naval, disco Cawles, turbina Rushton, alta eficiência, impelidor com 4 pás de 45° e com 2 pás de 10°. Para as demais linhas foram utilizados os mesmo impelidores, com exceção do impelidor que possui 2 pás de 10°. As velocidades de rotação utilizadas não foram as mesmas para todas as linhas.

Para a linha B o impelidor que apresentou menor tempo de homogeneização foi o impelidor de alta eficiência. Em todos os experimentos a presença de chicana aumentou o tempo de mistura a uma velocidade de rotação constante. Para a dispersão de sílica o uso de chicanas tem efeito positivo na dispersão e negativo na molhagem. Dentre os impelidores

utilizados, o Disco Cawles é a melhor opção, pois produz a melhor dispersão e não tem o tempo de dispersão tão afetado pela ausência de chicanas. Para as emulsões foi obtido menor tempo de mistura ao se utilizar chicana e maior velocidade de rotação. O impelidor Disco Cawles e o turbina Rushton apresentaram menor tempo de processo; os tempos de mistura obtidos com esses dois impelidores foram muito próximos. Para a linha base foram obtidos menores tempos de mistura utilizando-se a chicana, velocidade de rotação de 2000 rpm e impelidor tipo turbina Rushton.



#### 4 METODOLOGIA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Os reagentes utilizados e algumas de suas características físico-químicas estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 - Reagentes e suas respectivas características físico-químicas**

<i>Reagentes</i>	<i>Fabricante</i>	<i>Massa molar</i> <i>g/mol</i>	<i>Densidade (20°C)</i> <i>g/cm<sup>3</sup></i>	<i>Pureza</i> <i>%</i>
Óleo de girassol	Salada	-	-	-
Hidróxido de sódio micropérola P.A.	Synth	40	-	≥99
Álcool etílico absoluto P.A.	Synth	46,07	-	≥99,5
Ácido sulfúrico P.A.	Vetec	98,08	1,84	95 - 99
Sulfato de magnésio seco P.A.	Dinâmica	120,37	-	≥98
Hidróxido de potássio	Synth	56,11	-	≥85
Fenolftaleína P.A.	Vetec	318,33	-	-
Ácido clorídrico P.A.	Vetec	36,46	1,19	≥37
Éter etílico P.A.	Fmaia	74,12	-	≥98

Fonte: Autora, 2012.

Inicialmente foi realizada a caracterização do óleo de girassol refinado, da marca SALADA, tendo sido realizadas as seguintes análises: viscosidade, ponto de congelamento, densidade relativa, índice de saponificação, índice de acidez, umidade e composição de ácidos graxos.

Um dos motivos pelos quais o óleo é transformado em biodiesel é a redução da viscosidade dos óleos (DEMIRBAS, 2005), a qual é considerada como o atrito entre as moléculas de um fluido (RIBEIRO, 2010).

A importância do ponto de congelamento é verificar qual a menor temperatura na qual o óleo pode ser utilizado no processo de formação do biodiesel sem apresentar a formação dos primeiros cristais oriundos da solidificação.

A densidade relativa equivale a razão mássica da amostra pela da água, por unidade de volume a 25°C (LUTZ, 2008).

Saponificação é a interação entre ácidos graxos existentes em óleos e gorduras com uma base forte. O índice de saponificação é a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio suficiente para que ocorra a saponificação de um grama de óleo ou gordura (LUTZ, 2008).

O índice de acidez representa a quantidade, em miligramas, de hidróxido de potássio que neutraliza um grama da amostra. Este índice representa uma importante avaliação da conservação do óleo. O aquecimento e a luz aceleram a decomposição dos acilglicerídeos, que apresenta-se acompanhada, geralmente, pela formação de ácidos graxos livres. Estes ácidos quase sempre são expressos na forma de índice de acidez, podendo ser, também, em gramas do componente ácido principal, que geralmente é o ácido oléico (LUTZ, 2008).

A umidade equivale a diferença de massa quando o produto é aquecido nas condições em que a água é removida (LUTZ, 2008).

Através da determinação da composição de ácidos graxos, ocorre a separação e identificação dos ésteres alquílicos, que são quantificados por cromatografia gasosa. Este método se aplica na determinação de ésteres alquílicos de ácidos graxos que contém entre 4 e 24 átomos de carbono, sendo estes ésteres obtidos a partir de ácidos graxos de gorduras e óleos (LUTZ, 2008).

Para realização deste trabalho foi utilizado um planejamento fatorial completo  $2^3$ , o que resultou em 8 corridas experimentais. Foram estudadas três variáveis: características do impelidor, presença ou não de chicanas e velocidade de agitação.

Os experimentos foram realizados em reator piloto, sendo o biodiesel formado, separado, purificado e analisado, conforme descrito na seção 4.2.

Nesta seção serão apresentadas as metodologias para: caracterização do óleo de girassol; estudo dos parâmetros: agitação, características do impelidor e presença ou não de chicana, no rendimento da reação de transesterificação e caracterização do biodiesel de girassol.

#### **4.1 Caracterização do óleo de girassol**

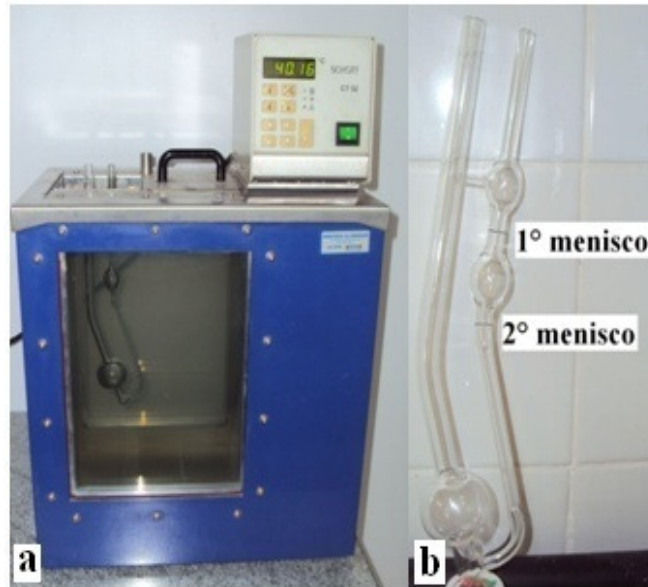
Foram determinadas as seguintes características físico-químicas do óleo de girassol, marca comercial SALADA.

##### **4.1.1 Viscosidade**

A determinação da viscosidade cinemática foi baseada na ASTM D 445 (2006). Foram adicionados 7 mL de óleo de girassol no viscosímetro de Ostwald com constante de 200, a temperatura de 40 °C. Foi cronometrado o tempo, em segundos, necessário ao escoamento do

óleo entre o 1º e o 2º menisco. A Figura 6 apresenta uma vista do equipamento utilizado para esta análise.

**Figura 6 - (a) Banho termostático; (b)Viscosímetro**



Fonte: Autora, 2012.

Foi utilizado o viscosímetro, cuja constante fornecida pelo fabricante é  $0,1125 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ .

Os experimentos foram realizados em triplicata. A viscosidade do óleo foi determinada a partir da Equação 1.

$$v = \bar{t} \times K \quad (1)$$

Onde,  $v$  = viscosidade cinemática ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

$\bar{t}$  = média aritmética dos tempos (s);

$K$  = constante do viscosímetro de nº 200 ( $0,1125 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ ).

#### 4.1.2 Ponto de Congelamento

A determinação do ponto de congelamento foi realizada baseando-se nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, (LUTZ, 2008). Segundo esta norma, o óleo é acondicionado em um tubo de ensaio e mantido sob refrigeração a fim de se obter a temperatura na qual aparecem os primeiros cristais da solidificação.

#### 4.1.3 Densidade relativa

A densidade relativa foi determinada de acordo com a ASTM D 4052 (2011). Para este ensaio, uma pequena quantidade do óleo foi acondicionada em um tubo de ensaio e mantida em banho-termostático a temperatura de 25 °C. Após estabilização da temperatura, a densidade relativa do óleo de girassol foi obtida utilizando o Densímetro Anton Paar DMA 35N. Este procedimento foi realizado em triplicata, utilizando-se a média aritméticas dos valores obtidos. O mesmo procedimento foi feito para a temperatura de 20 °C, a fim de comparar com os valores disponíveis na ANVISA (BRASIL, 1999).

#### 4.1.4 Índice de saponificação

A reação para determinação do índice de saponificação foi realizada baseando-se nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (LUTZ, 2008). Foram utilizados de 4 a 5 g do óleo de girassol. Em seguida, foram inseridos 50 mL de uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 4%.

Foi preparado um branco (sem óleo) e realizado o procedimento simultaneamente com o da amostra. Cada erlenmeyer (o da amostra e o do branco) foi conectado a um condensador, colocado em banho-termostático sobre uma chapa aquecedora e mantido em um sistema de agitação durante aproximadamente 2 h. Decorrido esse tempo, os erlenmeyers foram desconectados dos condensadores e resfriados. Em cada, foi adicionado 1 mL de uma solução de fenolftaleína e realizada a titulação com a solução padronizada de ácido clorídrico 0,5 mol/L 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 2.

$$I.S. = \frac{28,05 \times f_{HCl} \times (V_B - V_A)}{m} \quad (2)$$

Onde: *I.S.* = Índice de Saponificação;

*f<sub>HCl</sub>* = fator da solução de HCl 0,5 mol/L;

*V<sub>B</sub>* = volume gasto na titulação do branco (mL);

*V<sub>A</sub>* = volume gasto na titulação da amostra (mL);

*m* = massa da amostra (g).

#### 4.1.5 Índice de Acidez

A determinação do índice de acidez foi realizada baseando-se nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (LUTZ, 2008). Para isto, 2 g de óleo de girassol foram misturados com 25 mL de solução de éter etílico P.A. - álcool etílico P.A. (2:1) e 2 gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se com a solução padronizada de hidróxido de sódio 0,01 mol/L até aparecer a coloração rósea, que persistiu por 30 segundos.

O índice de acidez foi obtido através da Equação 3 (LUTZ, 2008).

$$I.A. = \frac{V \times f_{NaOH} \times M \times 28,2}{m} \quad (3)$$

Onde: *I.A.* = índice de acidez (%);

*V* = volume da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação (mL);

*f<sub>NaOH</sub>* = fator da solução de hidróxido de sódio;

*M* = molaridade da solução de NaOH;

*m* = massa da amostra (g).

#### 4.1.6 Umidade

A umidade da amostra foi determinada utilizando o equipamento Karl Fisher, segundo a ASTM D 6304 (2007). O ensaio foi realizado em triplicata, utilizando aproximadamente 1 g de óleo.

A Figura 7 mostra o equipamento Karl Fisher.

**Figura 7 - Equipamento Karl Fisher**



Fonte: Autora, 2012.

#### 4.1.7 Composição de Ácidos Graxos

Foi realizada a derivatização, utilizando-se o método de transesterificação com ácido sulfúrico, para a obtenção de composição de ácidos graxos presentes no óleo. Este método consiste em fazer reagir a gordura vegetal ou animal com álcool em presença de catalisador (nesse caso, ácido sulfúrico), obtendo-se, dessa forma, os ésteres correspondentes.

O produto obtido desta reação foi analisado em cromatografia gasosa utilizando-se uma coluna polar. As condições e a aparelhagem utilizadas foram as seguintes: cromatógrafo 3400 CX da VARIAN; coluna cromatográfica capilar Stabilwax da VARIAN (comprimento de 30 m, diâmetro de 0,25 mm e 0,25 µm de espessura); e temperaturas de 240 °C e 250 °C para o injetor e para o detector, respectivamente. A temperatura do forno aumentou de 160 a 225 °C com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min e, em seguida, de 225 a 245 °C a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. O tempo de análise foi de 11 minutos e o gás de arraste utilizado foi o hidrogênio a um fluxo de 3 mL/min. O procedimento foi realizado por normalização. O volume de amostra injetado foi de 0,5 µL e a análise foi realizada em duplicata.

#### **4.2 Estudo dos parâmetros: agitação, características do impelidor e presença ou não de chicana no rendimento da reação de transesterificação**

As reações de transesterificação para produção do biodiesel de girassol foram realizadas em unidade piloto, sendo utilizados como reagentes: álcool etílico absoluto P.A., hidróxido de sódio P.A. e óleo de girassol refinado, marca SALADA.

##### 4.2.1 Planejamento Experimental

O planejamento fatorial é um método eficiente de analisar a influência de um ou mais fatores sobre uma ou mais respostas. Entende-se por fatores as variáveis qualitativas ou quantitativas que o pesquisador pode manipular (PAOLA et al., 2009). A realização do planejamento fatorial depende de prévia escolha dos níveis de cada fator: valores, se quantitativos; ou classes, caso os fatores sejam qualitativos.

Planejamento fatorial completo é aquele em que são realizados experimentos em todas as combinações dos níveis dos fatores. Em um planejamento fatorial completo  $2^k$  é necessário realizar  $2^k$  experimentos, onde  $k$  é o número de fatores e cada fator possui 2 níveis (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2007).

Para o estudo do efeito das variáveis de processo foi desenvolvido um planejamento fatorial completo  $2^3$ , tendo sido consideradas 3 variáveis (características do impelidor, presença ou não de chicanas e velocidade de agitação) canalizadas em dois níveis extremos, resultando em 8 experimentos.

Os intervalos estudados para as variáveis foram: 150 e 350 rpm para a velocidade de agitação; uso ou não de chicana; dois impelidores, ambos tipo turbina, para a agitação do meio reacional.

As dimensões do impelidor 1 encontram-se especificadas na literatura (JOAQUIM JÚNIOR et al., 2007), enquanto que as dimensões do impelidor 2 foram definidas no Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos (LASSOP) para este estudo.

A Tabela 3 apresenta as características dos impelidores utilizados, onde  $D$  representa o diâmetro do impelidor;  $w$ , a largura da pá;  $L$ , o comprimento da pá; e  $d$ , o diâmetro do disco.

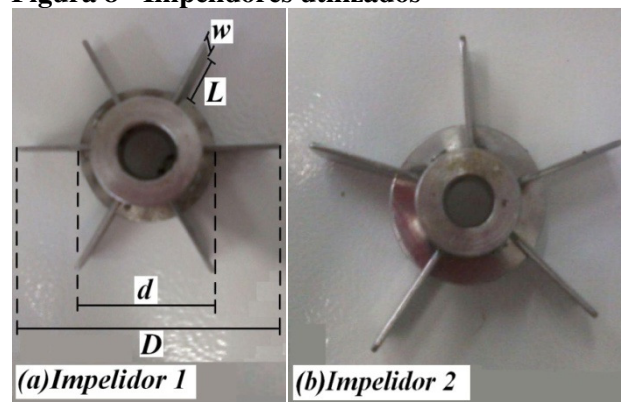
**Tabela 3 - Características dos impelidores utilizados**

	<i>Impelidor 1</i>	<i>Impelidor 2</i>
<i>Número de pás</i>	6	5
<i>D (cm)</i>	5	7,2
<i>w</i>	$1/5 \times D$ (1 cm)	$1/6 \times D$ (1,2 cm)
<i>L</i>	$1/4 \times D$ (1,2 cm)	$1/4 \times D$ (1,8 cm)
<i>d</i>	$2/3 \times D$ (3,3 cm)	$5/11 \times D$ (3,3 cm)

Fonte: Autora, 2012.

A Figura 8 apresenta os impelidores 1 e 2 e as dimensões.

**Figura 8 - Impelidores utilizados**



Fonte: Autora, 2012.

A Tabela 4 apresenta as variáveis estudadas, com seus respectivos intervalos, onde o nível -1 representa o limite inferior e o nível +1 representa o limite superior. Além disso,  $X_i$

representa o uso ou não de chicana;  $X_2$ , refere-se ao impelidor utilizado; e,  $X_3$ , a velocidade de agitação.

**Tabela 4 - Variáveis selecionadas para o estudo do efeito dos impelidores, da velocidade de agitação e da chicana na produção de biodiesel de girassol**

$X_1$ (Chicana)	$X_2$ (Impelidor)	$X_3$ (Velocidade de Agitação)
-1 = Sem	-1 = Impelidor 1	-1 = 150 rpm
+1 = Com	+1 = Impelidor 2	+1 = 350 rpm

Fonte: Autora, 2012.

A matriz de experimentos é mostrada na Tabela 5.

**Tabela 5 - Matriz de planejamento fatorial completo  $2^3$**

<i>Nº do experimento</i>	<i>Chicana</i>	<i>Impelidor</i>	<i>Velocidade de Agitação</i>
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1

Fonte: Autora, 2012.

Os experimentos foram realizados de forma aleatória para minimizar as tendências de erros experimentais (BERRIOS et al., 2009), assim sendo, a numeração dos experimentos não indica a ordem em que eles foram realizados (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2007).

#### 4.2.2 Produção de Biodiesel de Girassol

A unidade piloto utilizada na realização dos experimentos foi composta pelo reator de vidro com capacidade de 2 L, munido com camisa de circulação de água e agitação mecânica. A temperatura do reator foi mantida através de um banho termostático (Modelo TE-184) e monitorada utilizando um multímetro digital (Modelo ET-14000), Figura 9.



**Figura 9 - Unidade experimental para produção de biodiesel**



Fonte: Autora, 2012.

Para produção do biodiesel de girassol foram utilizados os seguintes parâmetros para a reação de transesterificação: massa de óleo de girassol refinado 800 g; temperatura do banho termostático mantida em 70 °C; massa de catalisador de 1,5% da massa do óleo; relação entre o número de moles óleo/álcool etílico de 1:10; e, tempo total de reação de 30 min. A escolha desses parâmetros foi baseada em estudos anteriores (NUNES, CARVALHO, SOLETTI, 2010), tendo-se observado que essas condições proporcionaram rendimentos elevados em biodiesel etílico de girassol.

O cálculo da massa de álcool etílico (razão molar óleo/álcool de 1:10) e de hidróxido de sódio (1,5% da massa do óleo) é apresentado abaixo.

- Massa de álcool

O número de moles do óleo foi dado por:

$$n_{\text{óleo}} = \frac{m_{\text{óleo}}}{PM_{\text{óleo}}} = \frac{800}{758,52} = 1,0547 \text{ moles óleo}$$

onde  $n$  é o n° de moles;  $m$ , a massa (gramas) e  $PM$ , o peso molecular.

Considerando a relação molar óleo/álcool etílico de 1:10, tem-se:

$$n_{\text{etanol}} = 10 \times n_{\text{óleo}} = 10,547 \text{ mols de etanol}$$

Portanto, a massa de álcool utilizada foi:

$$m_{\text{etanol}} = n_{\text{etanol}} \times PM_{\text{etanol}} = 485,90 \text{ g de etanol}$$

sendo 46,07 o peso molecular médio do etanol.

- A massa de catalisador foi determinada como sendo 1,5% da massa do óleo

$$m = 1,5\% \times m_{\text{óleo}} = 12 \text{ g de NaOH}$$

Portanto, foram utilizados 800 g de óleo de girassol refinado, 485,9 g de álcool etílico e 12 g de NaOH.

As variáveis (velocidade de agitação, características do impelidor e presença ou não de chicana) utilizadas nas corridas experimentais foram baseadas na matriz experimental apresentada na Tabela 5. O tempo inicial ( $t_0$ ) da reação foi considerado no momento da adição da mistura álcool/catalisador no óleo já aquecido a temperatura de 70 °C. Para cada reação de transesterificação foram retiradas amostras nos tempos:  $t_1$ , 0,08 minutos (5 segundos);  $t_2$ , 0,5 minutos (30 segundos);  $t_3$ , 1 minuto;  $t_4$ , 1,5 minutos;  $t_5$ , 2 minutos;  $t_6$ , 3 minutos;  $t_7$ , 4 minutos;  $t_8$ , 5 minutos;  $t_9$ , 10 minutos;  $t_{10}$ , 20 minutos e  $t_{11}$ =30 minutos.

O biodiesel obtido foi separado por centrifugação em cada tempo, sendo posteriormente determinado o rendimento em biodiesel da reação.

A purificação foi realizada a fim de retirar a glicerina, água e restos de catalisador. A retirada do catalisador é monitorada pelo pH do meio, inicialmente entre 10 e 11 até atingir o pH entre 5 e 7.

A purificação foi realizada da seguinte maneira:

- 1) Imediato acondicionamento das amostras de biodiesel com 2,5 mL de ácido sulfúrico diluído 1:1000 (pH 2), garantindo o término da reação;
- 2) Centrifugação do produto da reação e separação da fase inferior;
- 3) Determinação do pH. Acima de pH 7, era realizada a lavagem com água destilada (pH 5), utilizando a metade do volume de ácido sulfúrico diluído utilizado anteriormente, ou

seja, aproximadamente 1,25 mL de água destilada. Lavagens sucessivas foram realizadas com água destilada até obtenção de pH na faixa entre 5 e 7.

O ácido sulfúrico diluído foi utilizado apenas na 1ª lavagem. As lavagens seguintes foram realizadas com água destilada. Após as lavagens, foi utilizado sulfato de magnésio como agente dessecante a fim de retirar a umidade do biodiesel.

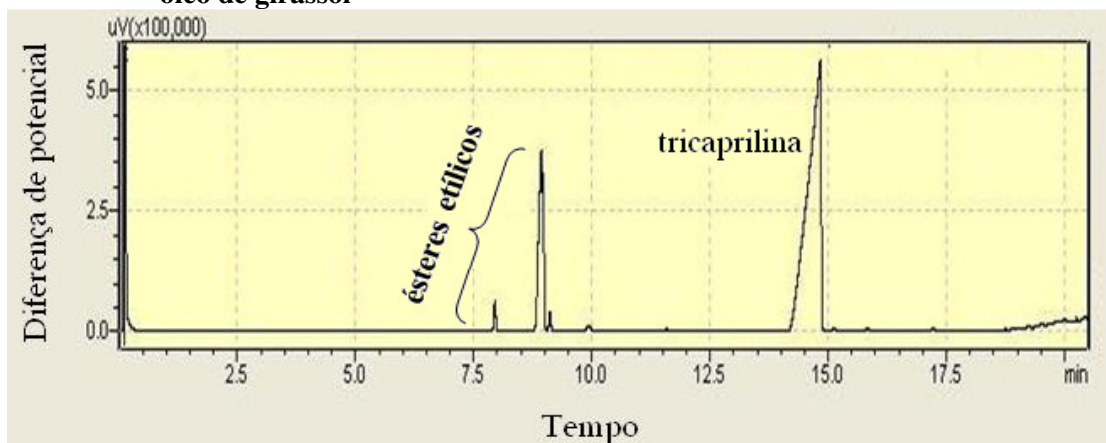
Foi utilizada a centrífuga ProTest, modelo 6-15H. Quando se coloca o biodiesel na centrífuga, há a separação das fases. A fase menos densa (superior) é formada por ésteres etílicos (biodiesel), traços de álcool e catalisador. A fase mais densa é composta por glicerina, sabão, excesso de álcool e catalisador que não reagiu.

O rendimento em biodiesel foi determinado por cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo VARIAN, modelo CP-3800 com detector FID (Flame Ionization Detection); coluna capilar apolar VF-1ms (Factor Four) de 2,3 m de comprimento; e, 0,25 mm de diâmetro interno. A rampa de aquecimento foi programada de forma que a temperatura do forno aumentasse de 150 a 260 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo a temperatura do detector de ionização de chama de 250 °C, e a do injetor de 240 °C. Foi utilizada uma solução de tricaprilina como padrão interno e como gás de arraste, o hidrogênio de alta pureza (99,95%). Importante ressaltar que a margem de erro do cromatógrafo é de 5%.

A amostra foi preparada pela mistura de 0,15 g do biodiesel de girassol purificado e 1 mL de solução padrão (tricaprilina mais hexano em dessecador). Para análise foi injetado no cromatógrafo uma alíquota de 1 µL da amostra.

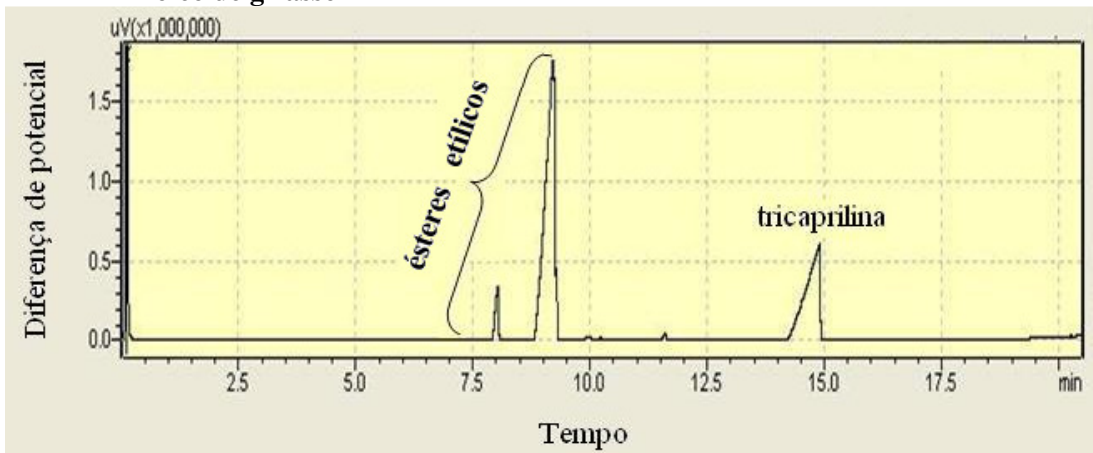
As Figuras 10 e 11 apresentam cromatogramas típicos utilizados na determinação dos rendimentos inicial e final, respectivamente, da reação de transesterificação do óleo de girassol.

**Figura 10 - Cromatograma típico obtido no início da reação de transesterificação do óleo de girassol**



Fonte: Autora, 2012.

**Figura 11 - Cromatograma típico obtido no final da reação de transesterificação do óleo de girassol**



Fonte: Autora, 2012.

Nas Figuras 10 e 11, o último pico representa o padrão interno (tricaprilina), enquanto os dois primeiros picos representam os ésteres alquílicos que possuem os ácidos graxos presentes em maiores quantidades no óleo que originou o biodiesel. Assim, o primeiro pico representa os ésteres alquílicos que possuem os ácidos graxos com 16 átomos de carbono (palmítico e palmitoléico); o segundo pico, os ésteres alquílicos que possuem os ácidos graxos com 18 átomos de carbono (esteárico, oléico, linoléico e linolênico).

Os rendimentos obtidos no início são menores que aqueles obtidos no final da reação.

O rendimento em biodiesel foi determinado pela Equação 4, em função da massa do padrão interno (tricaprilina), da massa de biodiesel e das áreas sob os picos do padrão interno e do biodiesel.

$$\text{Rendimento (\%)} = \left( \frac{m_p \times A_b}{A_p \times m_b} \right) \times f \times 100 \quad (4)$$

Onde:  $m_p$  = massa do padrão interno (0,08 g);

$A_b$  = soma das áreas dos picos referentes ao biodiesel;

$A_p$  = área do pico do padrão interno;

$m_b$  = massa do biodiesel (0,15 g);

$f$  = fator de correção (0,8).

As análises foram realizadas com réplica, sendo determinado o rendimento médio de cada alíquota retirada ao longo da reação, considerando os diferentes tempos de reação, para cada um dos experimentos estudados.

### **4.3 Caracterização do biodiesel de girassol**

Foram determinadas as seguintes características físico-químicas: viscosidade, densidade a 20°C, índice de acidez e umidade, conforme procedimentos descritos no item 4.1, referente a caracterização do óleo de girassol.

## 5 RESULTADOS

Este capítulo está subdividido nas seguintes seções: caracterização do óleo de girassol, caracterização do biodiesel de girassol e estudo dos parâmetros: agitação, características do impelidor e presença ou não de chicana no rendimento da reação de transesterificação.

### 5.1 Caracterização do óleo de girassol

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos na determinação das características físico-químicas do óleo de girassol e apresenta, também, os valores encontrados na literatura.

**Tabela 6 - Características físico-químicas do óleo de girassol**

<i>Características físico-químicas</i>	<i>Valores determinados experimentalmente*</i>	<i>Valores encontrados na literatura</i>
Viscosidade (cst)	40,72	37,1**
Ponto de Congelamento (°C)	< -5	-
Densidade Relativa	0,918 (20 °C) 0,916 (25 °C)	0,918 – 0,923 (20 °C)*** 0,915 – 0,920 (25 °C)***
Índice de saponificação	183	188 – 194***
Acidez (g de ácido oléico/100g)	0,17	Máximo 0,3***
Umidade (%)	0,07	0,05****

Fonte: \*Autora, 2012; \*\* KNOTHE et al. (2006); \*\*\*ANVISA (BRASIL, 1999);\*\*\*\* TEIXEIRA (2005).

As características físico-químicas determinadas para o óleo de girassol estão de acordo, ou muito próximas, com os valores encontrados na literatura.

A viscosidade do óleo de girassol determinada experimentalmente é muito maior que a viscosidade do óleo diesel, 2,5 – 5,5 cSt (BUENO, 2007). A alta viscosidade do óleo é a principal razão para que seja transformado em biodiesel, visto que este possui viscosidade mais próxima a do diesel de petróleo.

O óleo de girassol foi mantido sob refrigeração a temperatura de 7 °C negativos e apesar da baixa temperatura não foi observada a formação dos cristais provenientes da solidificação. Assim, foi observado que o ponto de congelamento do óleo de girassol é baixo, o que garante o uso do óleo em condições ambientes, em todo o território brasileiro, para produção de biodiesel sem que ocorra a solidificação do óleo.

A quantidade de ácidos graxos livres (0,17 g de ácido oléico / 100g) está dentro dos limites encontrados nas especificações da ANVISA (BRASIL, 1999). O catalisador alcalino reage com os ácidos graxos livres presentes no óleo, levando a formação de sabão e água. O

baixo índice de acidez reduz as reações de saponificação elevando o rendimento em biodiesel da reação de transesterificação.

É importante que o óleo apresente baixo teor de umidade, visto que a água pode favorecer o processo de hidrólise dos ésteres alquílicos formados (biodiesel) e do óleo levando a formação de ácidos graxos livres, levando ao aumento da acidez, a formação de emulsões e o baixo rendimento em biodiesel.

Os valores da viscosidade, índice de saponificação e umidade determinados experimentalmente ficaram próximos aos valores encontrados na literatura. Uma possível explicação para a pequena diferença entre esses valores é o fato de o óleo comercial utilizado nos ensaios possuir pureza diferente do óleo utilizado na literatura; além disso, as metodologias utilizadas também podem não ser iguais. Os ensaios foram realizados em duplicata para elaboração desta dissertação.

A Tabela 7 apresenta a composição de ácidos graxos do óleo de girassol utilizado neste trabalho, bem como a composição encontrada na ANVISA (BRASIL, 1999).

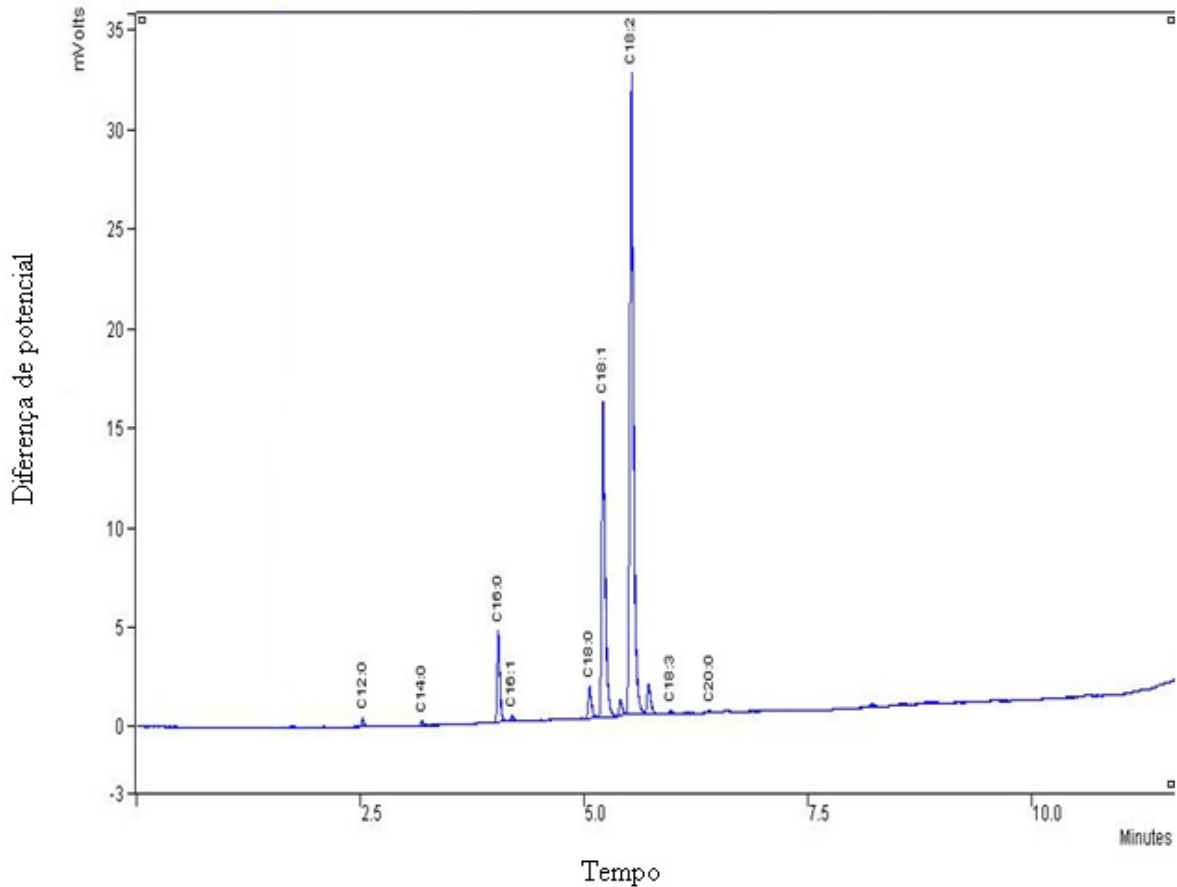
**Tabela 7 - Composição de ácidos graxos presentes no óleo de girassol**

Ácido graxo	Nomenclatura	Determinação experimental (g/100 g)*	Literatura (g/100 g)**
C<14	-	0,44	< 0,4
C 14:0	Ácido Mirístico	0,24	< 0,5
C 16:0	Ácido Palmítico	6,18	3,0 - 10,0
C 16:1	Ácido Palmitoléico	0,43	< 1,0
C 18:0	Ácido Esteárico	2,56	1,0 - 10,0
C 18:1	Ácido Oléico	28,32	14,0 - 35,0
C 18:2	Ácido Linoléico	61,53	55,0 - 75,0
C 18:3	Ácido Linolênico	0,29	< 0,3
C 20:0	Ácido Araquídico	0,12	< 1,5
C 20:1	Ácido Eicosenóico	Não detectado	< 0,5
C 22:0	Ácido Behênico	Não detectado	< 1,0
C 22:1	Ácido Erúcico	Não detectado	< 0,5
C 24:0	Ácido Lignocérico	Não detectado	< 0,5
C 24:1	Ácido Tetracosenóico	Não detectado	< 0,5
Total	-	100	-

Fonte: \*Autora, 2012; \*\*ANVISA (BRASIL, 1999).

A Figura 12 apresenta um cromatograma padrão utilizado na determinação da composição de ácidos graxos presentes no óleo de girassol. O procedimento foi realizado de acordo com a metodologia descrita no item 4.1.7.

**Figura 12 - Cromatograma dos ácidos graxos do óleo de girassol**



Fonte: Autora, 2012.

O óleo de girassol apresenta o maior percentual (cerca de 60%) do ácido linoléico, seguida por 28% do ácido oléico, 6% do ácido palmítico e 2,56% do ácido esteárico. Os demais ácidos apresentam composição inferior a 1%.

O ponto de fusão dos óleos é afetado pela quantidade de insaturações, bem como pelo tamanho da cadeia, de forma que um maior número de insaturações reduz o ponto de fusão e uma maior massa molar eleva o ponto de fusão.

Dessa forma, os óleos que possuem muitas insaturações em sua cadeia apresentam-se na forma líquida a temperatura ambiente (20 °C); enquanto que moléculas que não possuem ou possuem poucas insaturações apresentam ponto de fusão mais elevado, encontrando-se na forma sólida a temperatura ambiente (ALVES, 2010).

Quanto maior o grau de saturação e o tamanho da cadeia do éster graxo, maior é a viscosidade (MACHADO, 2010). Portanto, como há uma predominância (cerca de 90%) dos ácidos insaturados com 18 átomos de carbono, o óleo de girassol apresenta menor viscosidade quando comparado com aqueles que apresentam maior quantidade de ácidos de cadeia saturada.



Como contém altos índices de ésteres com insaturações, o biodiesel de girassol é muito susceptível a oxidação. Os ácidos oléico e linoléico apresentam uma e duas duplas ligações, respectivamente, que reagem com o oxigênio.

Os ácidos graxos C 20:1 e os de maiores cadeias carbônicas não foram detectados experimentalmente.

Segundo a ANVISA (BRASIL, 1999), o óleo de girassol apresenta um teor inferior a 0,4 g/100 g de óleo de ácidos graxos com cadeia carbônica inferior a 14 átomos de carbono. A determinação do óleo de girassol utilizado obteve o valor superior ao especificado (0,43009g/100 g).

Os demais ácidos graxos estão presentes na faixa encontrada na ANVISA (BRASIL, 1999).

## 5.2 Caracterização do biodiesel de girassol

A Tabela 8 apresenta os resultados das características físico-químicas do biodiesel de girassol determinadas experimentalmente, bem como os valores encontrados na literatura.

**Tabela 8 - Características físico-químicas do biodiesel de girassol**

<i>Características físico-químicas</i>	<i>Valores determinados experimentalmente*</i>	<i>Valores encontrados na literatura**</i>
Viscosidade a 40°C (cst)	5,4	3,0-6,0
Densidade a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	0,8759	0,85-0,90
Acidez (mg KOH/g)	3,28	<0,50
Umidade (%)	0,098	0,05

Fonte: \*Autora, 2012; \*\* ANP (BRASIL, 2008).

Observa-se que o índice de acidez obtido experimentalmente foi maior que o encontrado na literatura. O processo de purificação pode ter contribuído com tal resultado, visto a dificuldade de manter o pH na faixa de 5 a 7.

## 5.3 Estudo dos parâmetros: agitação, características do impelidor e presença ou não de chicana no rendimento da reação de transesterificação

A Tabela 9 e a Figura 13 apresentam os resultados dos rendimentos em biodiesel (Equação 4) obtidos nas corridas experimentais, a partir da matriz de planejamento fatorial

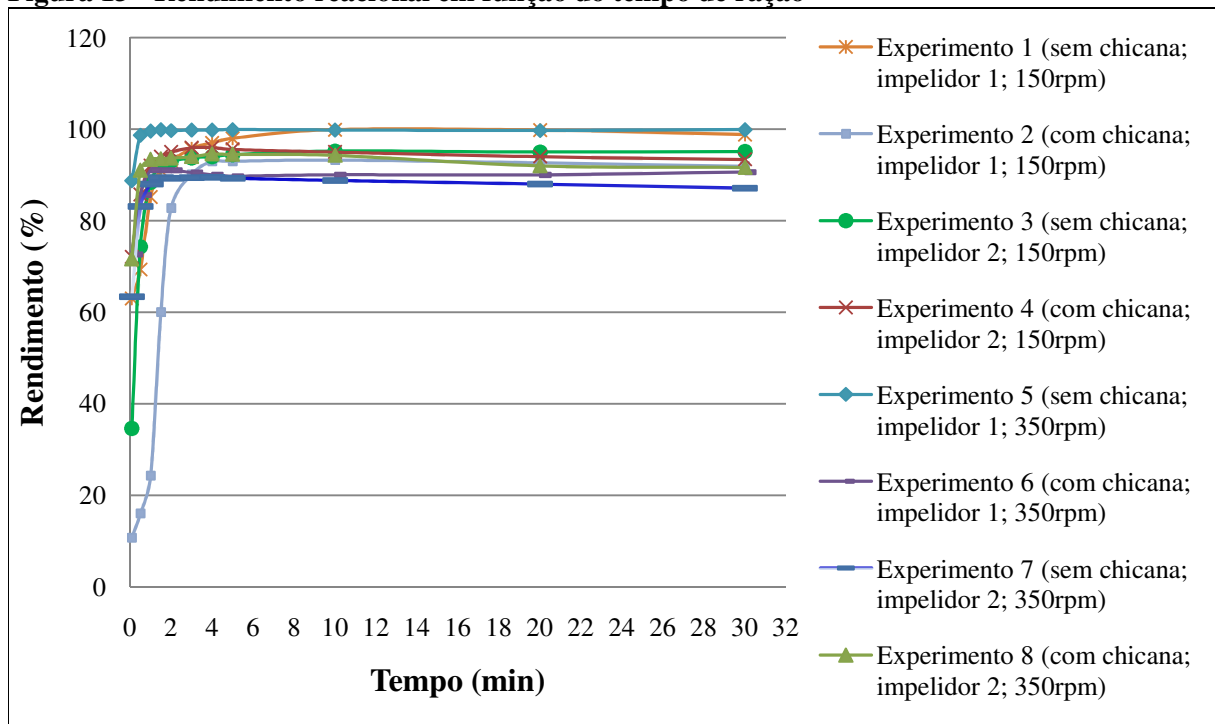
completo  $2^3$  (Tabela 4) em função do tempo de reação ( $t$ ), em minutos.

**Tabela 9 - Rendimentos médios em biodiesel obtidos a partir da matriz de planejamento fatorial completo  $2^3$**

Número do Experimento	$t_1$ 0,08	$t_2$ 0,5	$t_3$ 1	$t_4$ 1,5	$t_5$ 2	$t_6$ 3	$t_7$ 4	$t_8$ 5	$t_9$ 10	$t_{10}$ 20	$t_{11}$ 30
1	63,0	69,4	85,2	91,0	93,0	95,8	97,0	98,0	99,9	99,8	98,8
2	10,7	16,0	24,3	60,0	82,8	90,1	93,0	93,0	93,2	92,7	91,9
3	34,6	74,3	88,4	92,0	93,0	93,7	94,0	94,4	95,2	95,0	95,1
4	72,1	85,7	92,0	94,0	95,0	96,0	96,0	95,6	95,0	94,0	93,4
5	88,7	98,7	99,6	99,9	99,7	99,8	99,8	99,9	99,8	99,7	99,9
6	72,6	85,6	91,0	91,0	91,0	90,5	90,0	89,7	90,0	90,0	90,6
7	63,4	83,1	88,0	89,4	89,3	89,4	89,5	89,3	88,8	88,0	87,1
8	71,6	91,0	93,4	93,5	93,7	94,0	94,6	94,5	94,3	92,0	91,6

Fonte: Autora, 2012.

**Figura 13 - Rendimento reacional em função do tempo de reação**



Fonte: Autora, 2012.

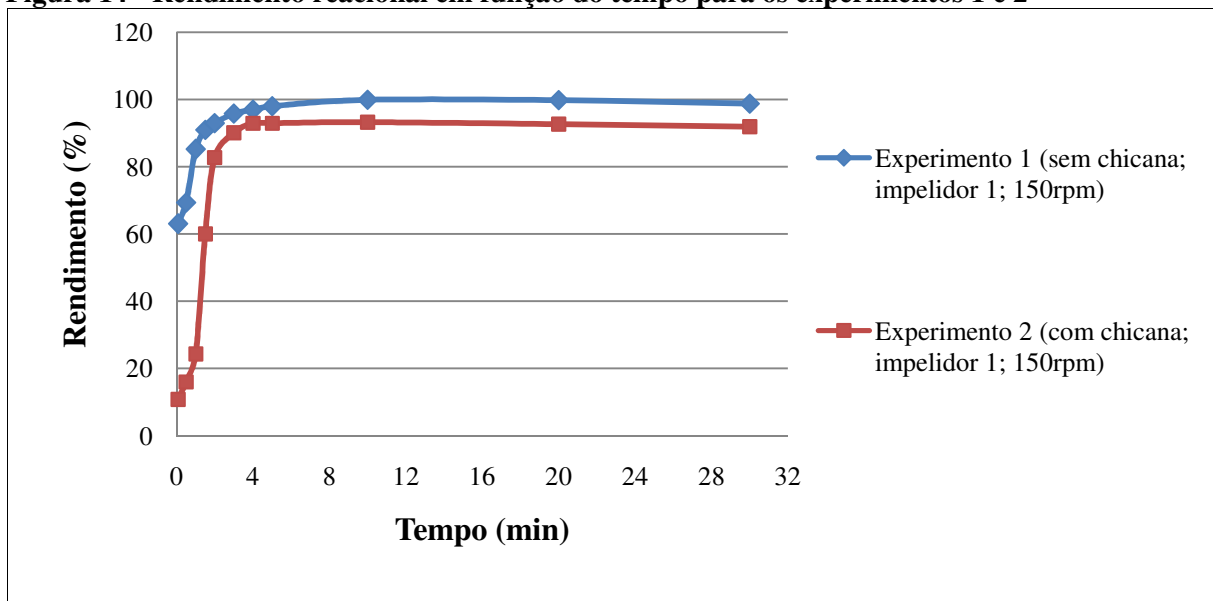
Em  $t_4$  (Figura 13 e Tabela 9), 1,5 minutos (90 segundos), praticamente todas as reações apresentaram rendimento em biodiesel superior a 90%, com exceção do experimento 2 que obteve rendimento de 90% com 3 minutos e o experimento 7 que não obteve tal rendimento no tempo estudado (30 min de reação).

Pode-se observar, na Tabela 9, que após 10 minutos de reação houve uma redução do rendimento em biodiesel, ou ainda os rendimentos se mantiveram aproximadamente constante em praticamente todos os experimentos.

Portanto, considerando-se o tempo de 10 minutos de reação ( $t_9$ ), os experimentos 1 e 5 apresentaram o mesmo rendimento em biodiesel (em torno de 99,9%). Porém, o experimento 5 (velocidade de agitação de 350 rpm, impelidor 1 e sem uso de chicana) apresentou tal rendimento a partir de 1,5 minutos de reação ( $t_4$ ), enquanto que o experimento 1 (velocidade de agitação de 150 rpm, impelidor 1 e sem uso de chicana) apresentou tal rendimento a partir de 10 minutos de reação. Apenas nestes dois experimentos foram obtidos valores de rendimentos em biodiesel que se encontram dentro do limite estabelecido na Resolução ANP Nº 7 de 2008, ou seja, valor mínimo de 96,5% (BRASIL, 2008).

As Figuras 14, 15, 16 e 17 apresentam os gráficos comparativos da presença e ausência de chicana, para os experimentos: 1 e 2; 3 e 4; 5 e 6; e, 7 e 8, respectivamente.

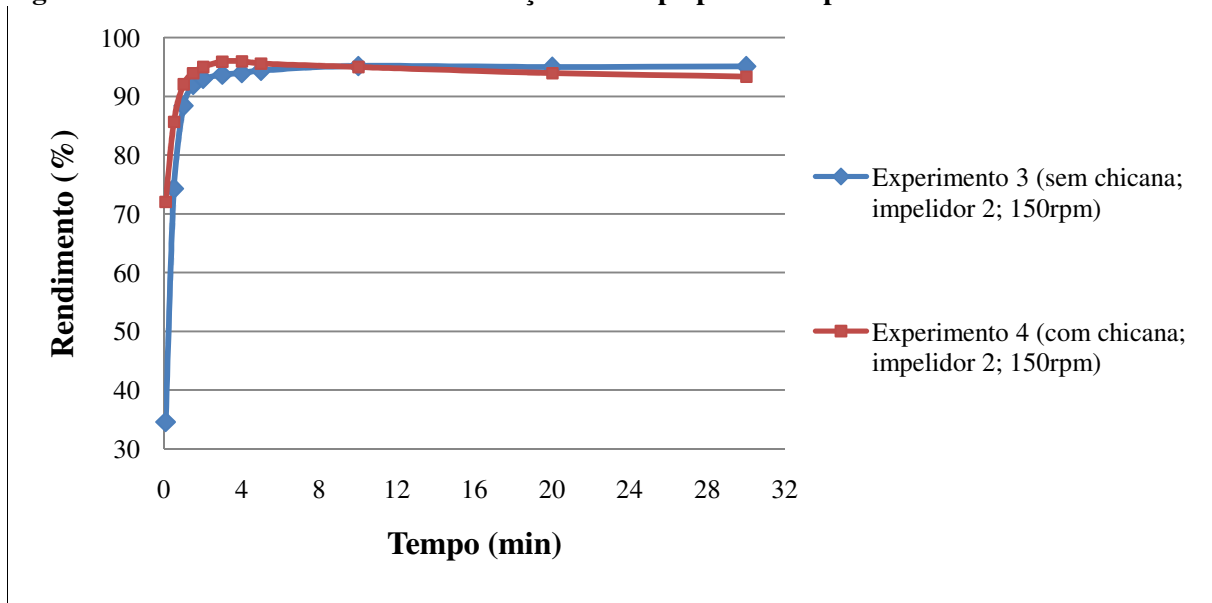
**Figura 14 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 1 e 2**



Fonte: Autora, 2012.

Analisando o efeito da chicana para o impelidor 1 e para a velocidade de 150 rpm (Figura 14), foram obtidos maiores rendimentos em biodiesel de girassol sem utilizar chicana. Esta diferença foi mais acentuada nos 90 segundos iniciais da reação.

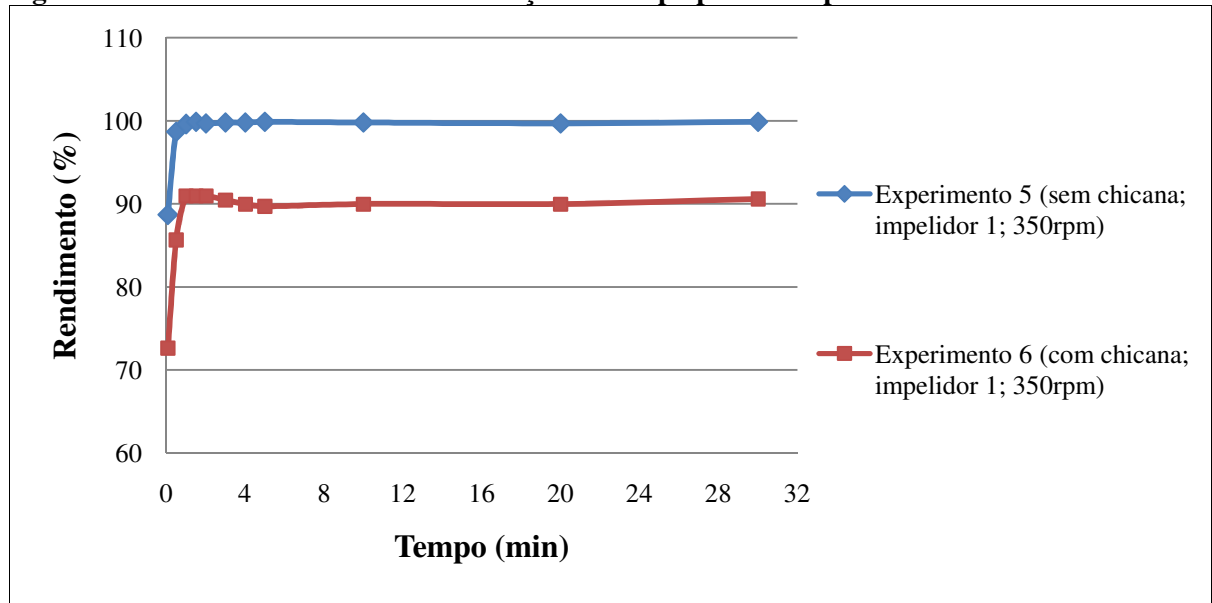
**Figura 15 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 3 e 4**



Fonte: Autora, 2012.

A Figura 15 mostra que utilizando-se o impelidor 2 e velocidade de 150 rpm, a partir de 1 minuto de reação os rendimentos obtidos utilizando-se chicana são muito próximos àqueles obtidos sem sua utilização. Porém, nos 5 segundos iniciais da reação, os rendimentos obtidos com chicana (72,1%) são muito superiores àqueles obtidos sem chicana (34,6%).

**Figura 16 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 5 e 6**

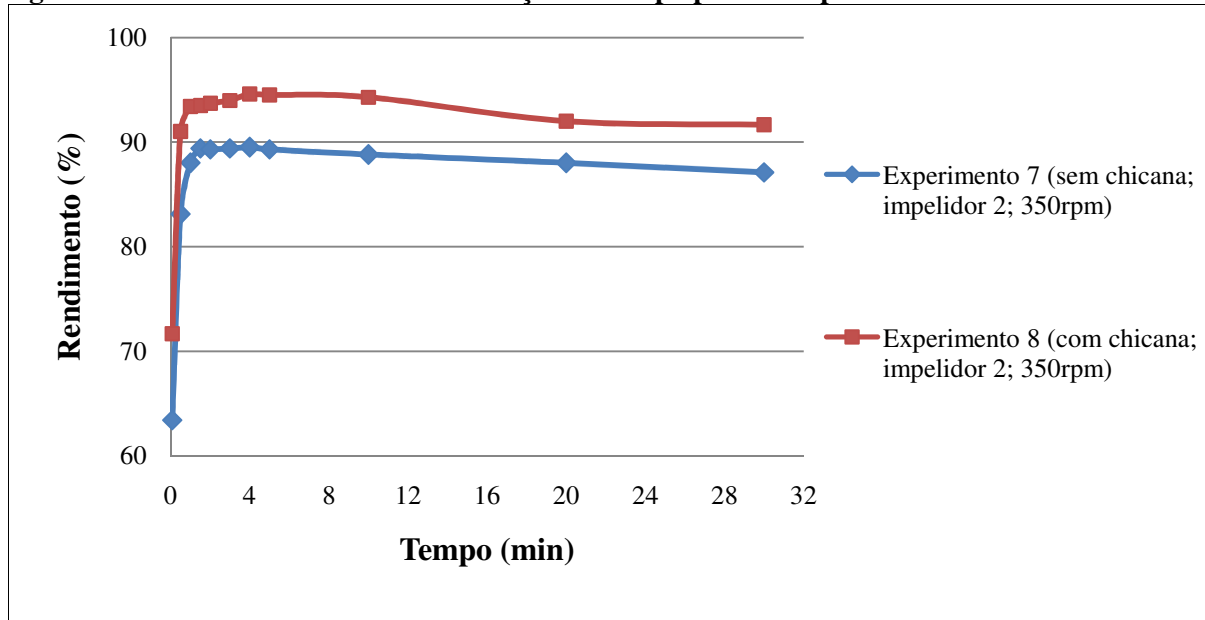


Fonte: Autora, 2012.

De acordo com a Figura 16, utilizando-se o impelidor 1 e velocidade de 350 rpm os rendimentos em biodiesel obtidos com a presença de chicana são, em média, 10% inferiores

que os obtidos sem chicana. Independente do uso ou não da chicana, a partir de 1 minuto de reação os rendimentos obtidos são aproximadamente constantes.

**Figura 17 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 7 e 8**



Fonte: Autora, 2012.

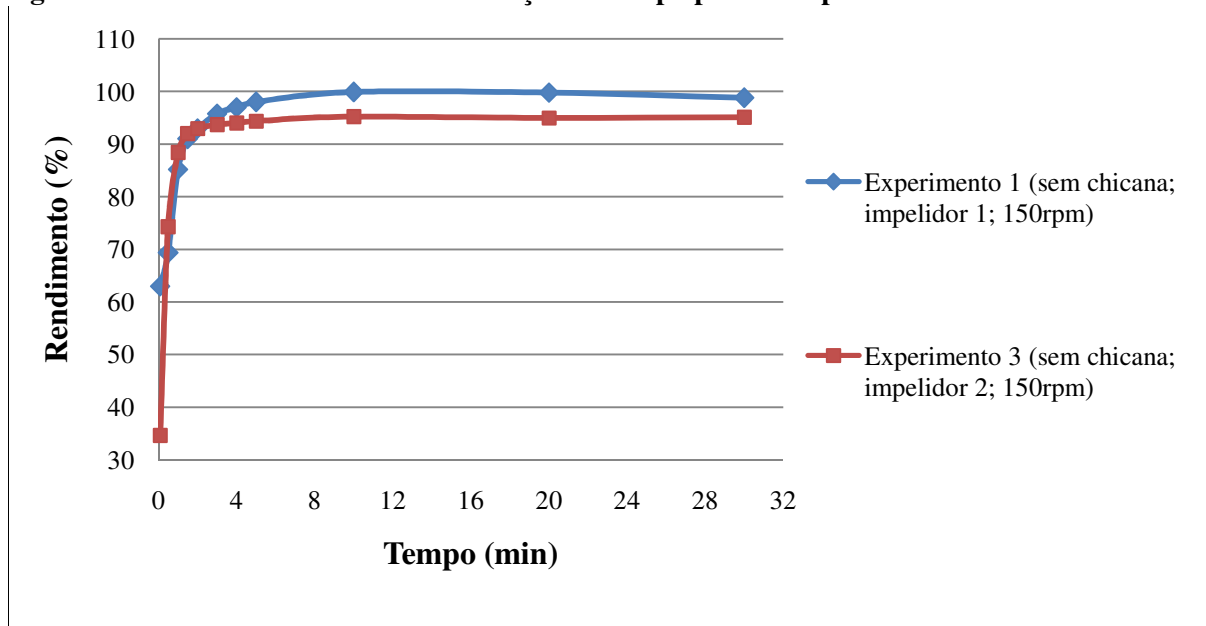
De acordo com a Figura 17, ao utilizar-se o impelidor 2 e velocidade de 350 rpm a presença da chicana favoreceu a obtenção de rendimentos, em média 5% maiores, durante toda a reação. Também se pode observar que após certo tempo o rendimento da reação diminui independente do uso ou não da chicana.

As Figuras 14 e 16 mostram que, ao longo de toda a reação, utilizando-se o impelidor 1 obtém-se maiores rendimentos se não for utilizada a chicana. De outro modo, as Figuras 15 e 17 mostram que ao utilizar-se o impelidor 2 obtém-se maiores rendimentos utilizando-se a chicana. Vale ressaltar que, na Figura 15, a presença de chicana associada ao impelidor 2 favorece a obtenção de maiores rendimentos apenas no início da reação, visto que a partir de aproximadamente 1 minuto, os rendimentos obtidos com chicana e sem chicana são muito próximos.

De acordo com as Figuras 14, 15, 16 e 17, com exceção do experimento 2 (Figura 14), a presença de chicana favoreceu a obtenção de rendimentos superiores a 70% nos primeiros 5 segundos de reação.

As Figuras 18, 19, 20 e 21 apresentam os gráficos comparativos em função das características do impelidor, para os experimentos: 1 e 3; 2 e 4; 5 e 7; e, 6 e 8, respectivamente.

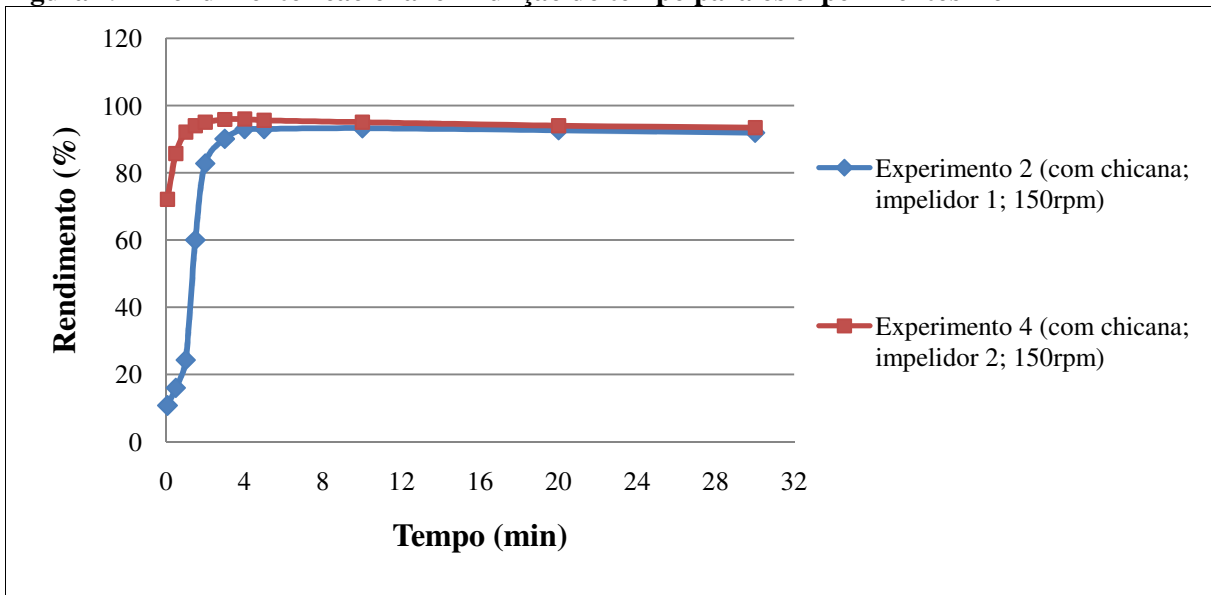
**Figura 18 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 1 e 3**



Fonte: Autora, 2012.

Sem utilizar chicana e utilizando uma velocidade de 150 rpm, Figura 18, o impelidor 1 favoreceu a obtenção de rendimento, em média, 30% superiores nos 5 segundos iniciais de reação.

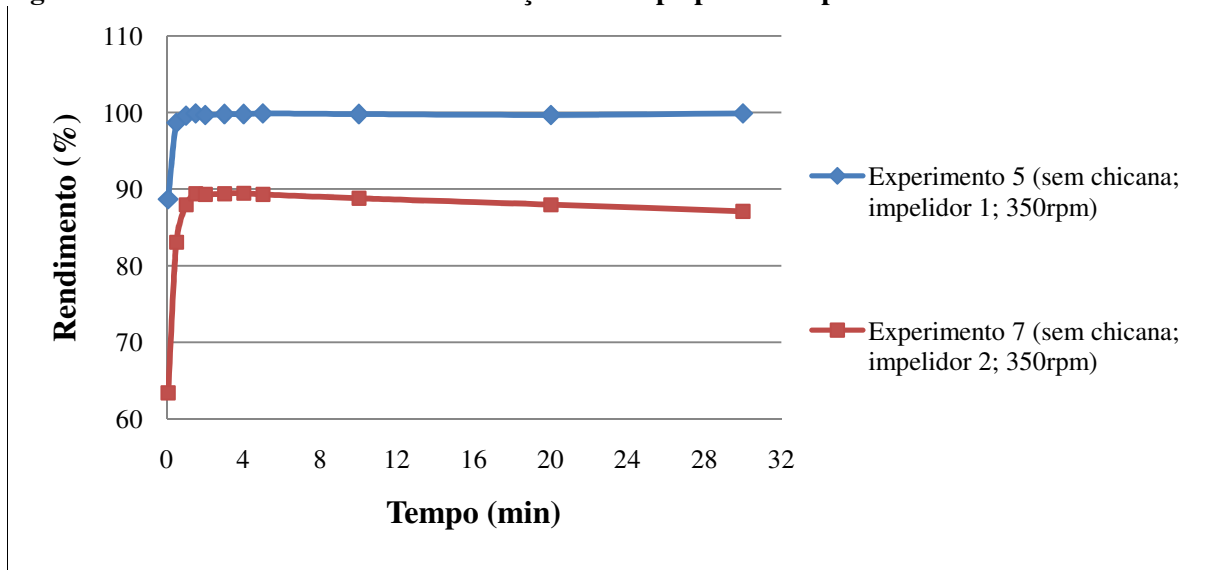
**Figura 19 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 2 e 4**



Fonte: Autora, 2012.

Ao utilizar chicana e velocidade de 150 rpm (Figura 19), o uso do impelidor 2 implica em maior rendimento reacional nos primeiros 10 minutos ( $t_9$ ), a partir do qual os rendimentos obtidos são muito semelhantes àqueles obtidos com o impelidor 1.

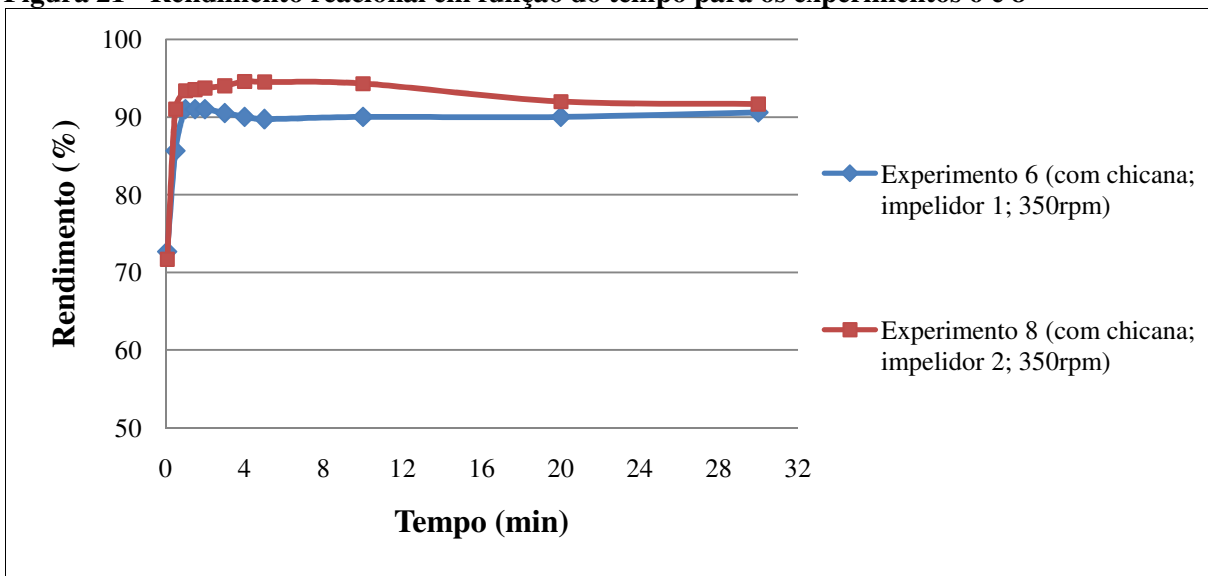
**Figura 20 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 5 e 7**



Fonte: Autora, 2012.

Considerando a velocidade de agitação de 350 rpm e a ausência de chicanas no reator, Figura 20, o impelidor 1 apresentou rendimento superior a 99% a partir do primeiro minuto de reação. Nestas condições, o impelidor 2 apresentou rendimento inferior a 90% durante o experimento.

**Figura 21 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 6 e 8**

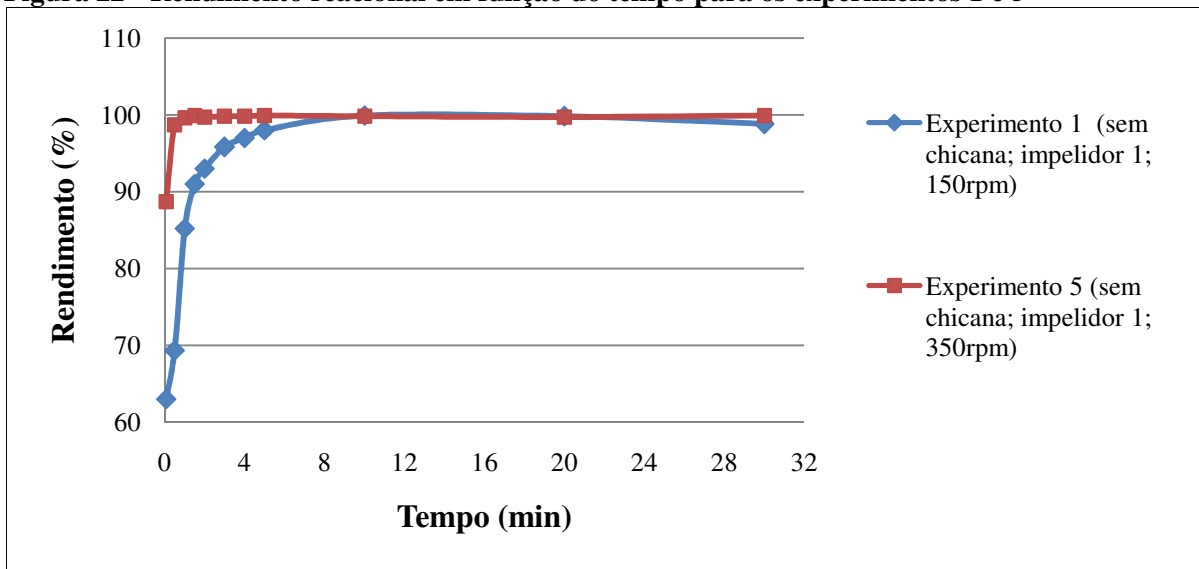


Fonte: Autora, 2012.

Com o uso da chicana e da velocidade de 350 rpm (Figura 21), o rendimento obtido em 0,08 minutos (5 segundos) utilizando-se o impelidor 1 (72,6%) é muito semelhante àquele obtido utilizando-se o impelidor 2 (71,6%).

As Figuras 22, 23, 24 e 25 mostram os gráficos comparativos da velocidade de agitação (150 e 350 rpm) para os seguintes experimentos: 1 e 5; 2 e 6; 3 e 7; e, 4 e 8, respectivamente.

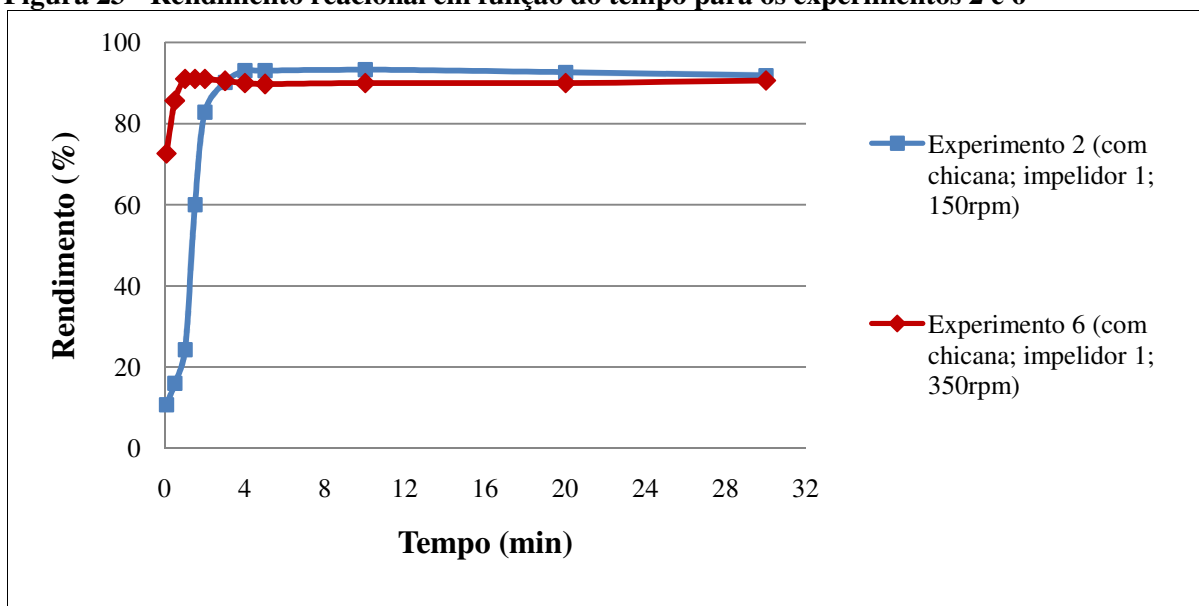
**Figura 22 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 1 e 5**



Fonte: Autora, 2012.

A velocidade de agitação de 350 rpm favoreceu maiores rendimentos até aproximadamente 8 minutos de reação, considerando a ausência de chicana e o impelidor 1, Figura 22. A partir desse momento, os rendimentos obtidos com a velocidade de 350 rpm são muito próximos àqueles obtidos com a velocidade de 150 rpm.

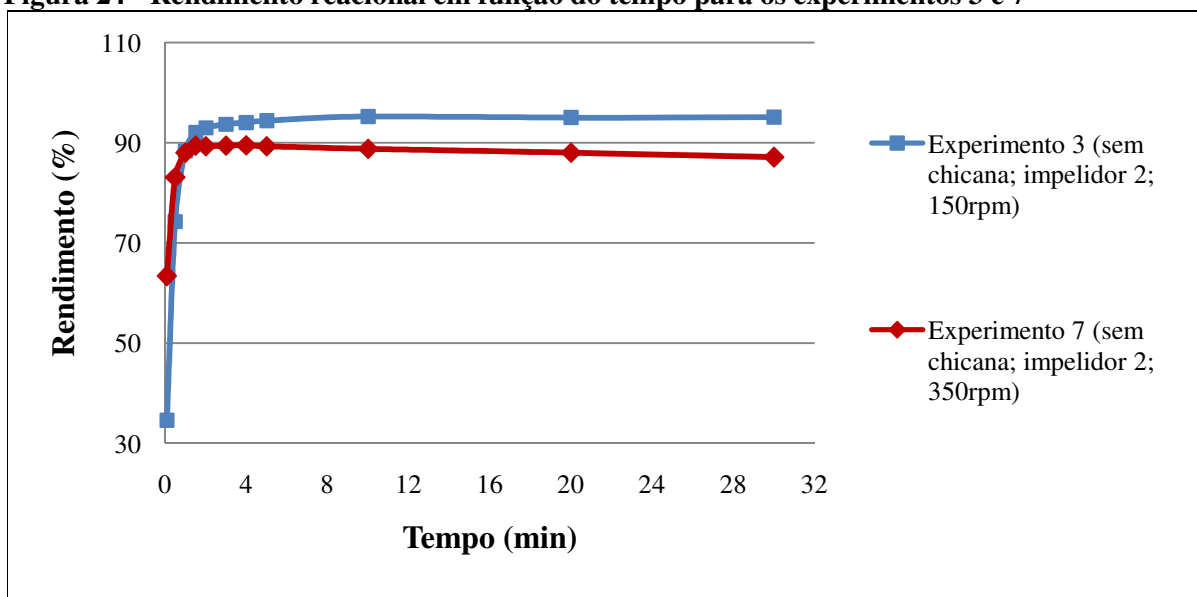
**Figura 23 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 2 e 6**



Fonte: Autora, 2012.

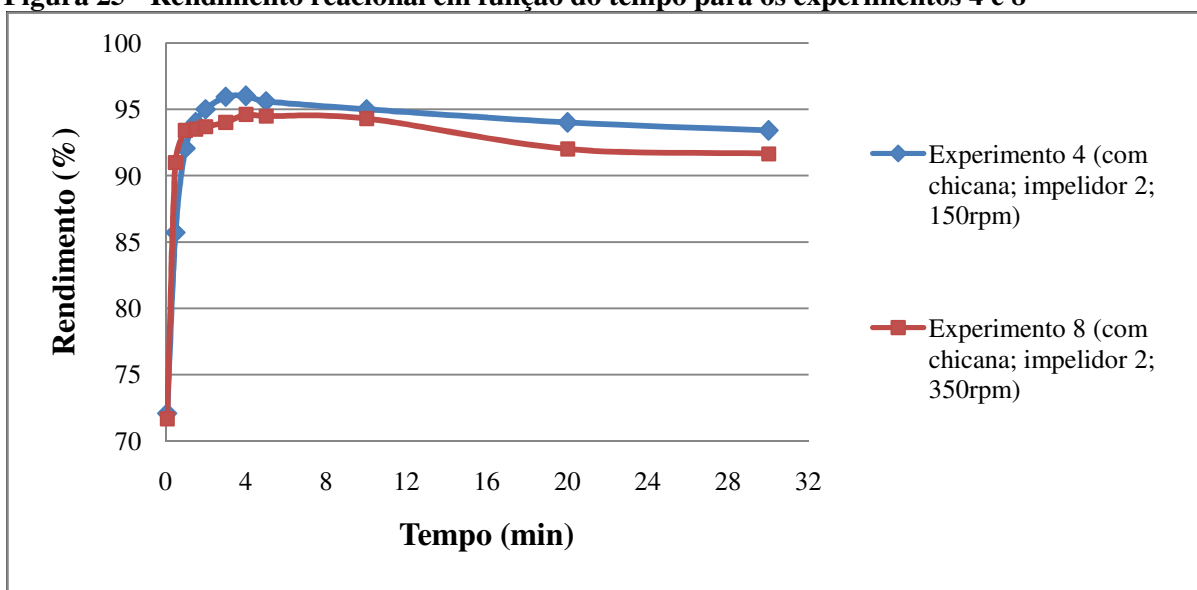


**Figura 24 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 3 e 7**



Fonte: Autora, 2012.

**Figura 25 - Rendimento reacional em função do tempo para os experimentos 4 e 8**



Fonte: Autora, 2012.

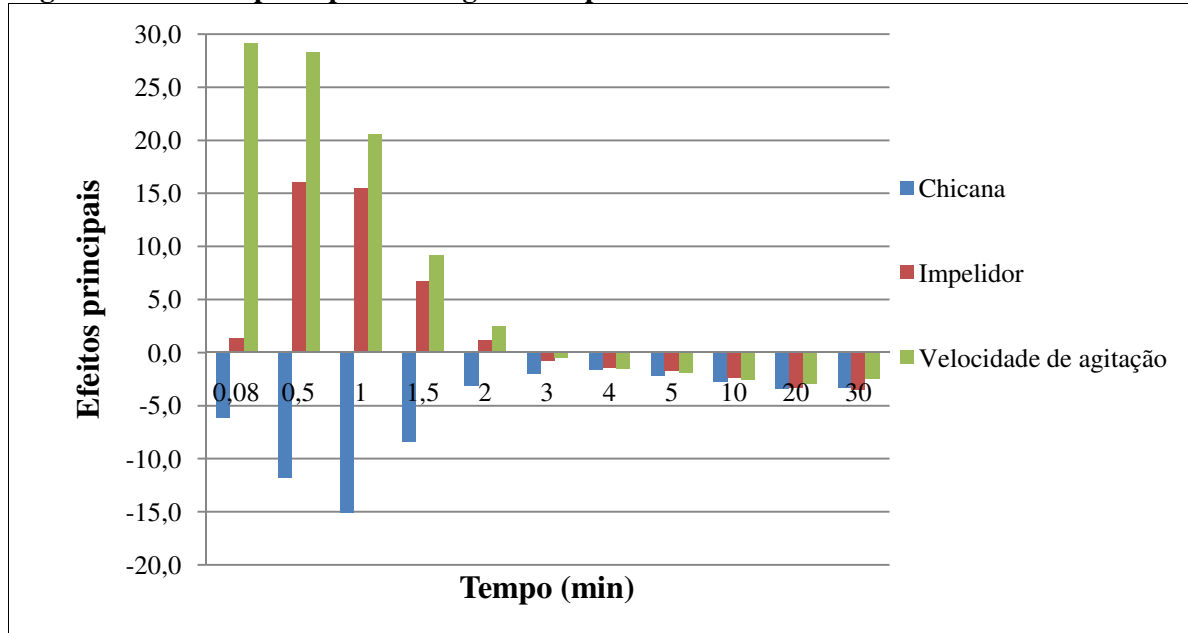
Em todos os casos estudados, no início da reação a maior velocidade de agitação (350 rpm) favoreceu rendimentos superiores ou semelhantes aos obtidos com velocidade de agitação de 150 rpm.

Foi utilizado o *software* STATISTICA 9.0, com 95% de confiança, para avaliação dos resultados obtidos a partir do planejamento experimental  $2^3$ , apresentado na Tabela 5, objetivando identificar os efeitos principais (presença ou não de chicana; características do

impelidor e velocidade de agitação) e os efeitos de interação de duas variáveis sobre os rendimentos em biodiesel.

A Figura 26 apresenta os efeitos principais das variáveis ao longo do tempo.

**Figura 26 - Efeitos principais ao longo do tempo**



Fonte: Autora, 2012.

Os efeitos principais da chicana, bem como da velocidade de agitação foram identificados como mais expressivos até 1 minuto e meio de reação, ao passo que o efeito do impelidor, no planejamento estatístico realizado, apresentou maior predominância no intervalo de meio a um minuto e meio (30 a 90 segundos) de reação.

A presença da chicana, nível superior da variável  $X_1$  do planejamento, reduziu o rendimento em biodiesel da reação de transesterificação. Esta redução foi mais expressiva até 1 minuto e meio após o início da reação, sendo a queda do rendimento, em média, de 6%, 12%, 15% e 8% nos tempos de 0,08 minutos (5 segundos), 0,5 minutos (30 segundos), 1 minuto e 1,5 minutos, respectivamente.

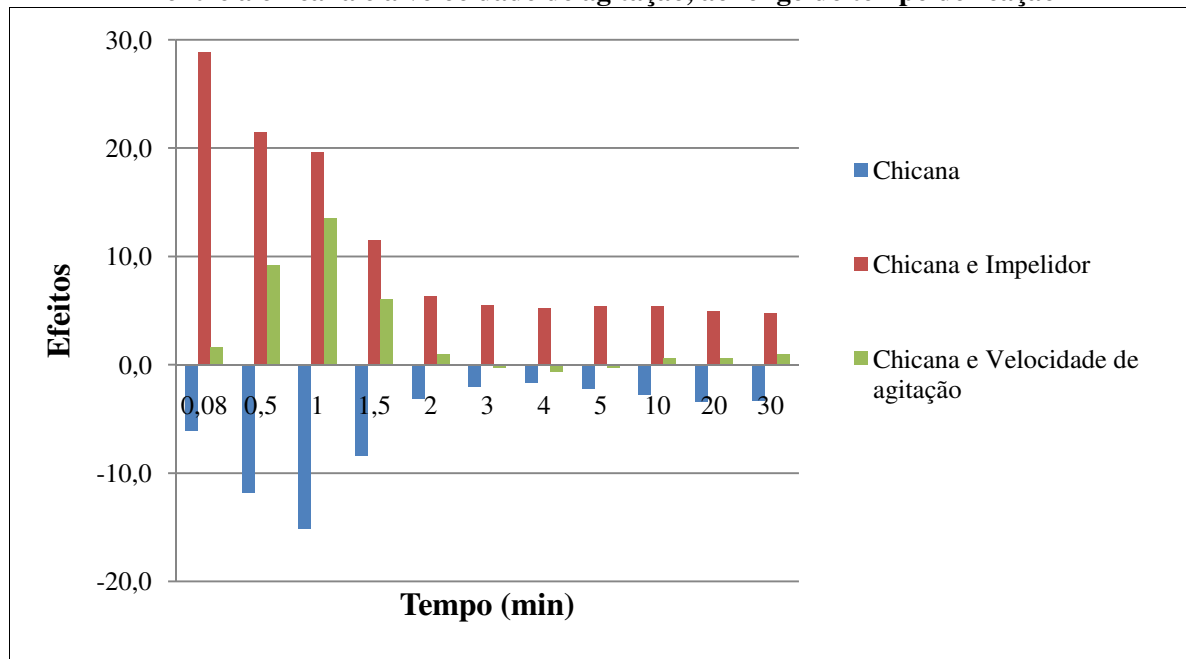
A passagem da variável  $X_2$  do seu nível inferior (impelidor 1) para o seu nível superior (impelidor 2) aumentou o rendimento reacional, em média, 1%, 16%, 15%, 7% e 1% apenas nos tempos 0,08 minutos (5 segundos), 0,5 minutos (30 segundos), 1 minuto, 1,5 minutos e 2 minutos, respectivamente. Nos primeiros minutos de reação, o impelidor 2 ocasionou rendimentos maiores que o impelidor 1, provavelmente por promover uma maior mistura, uma vez que o impelidor 2 possui dimensões maiores que o impelidor 1.

Até 2 minutos de reação, ao passar a variável  $X_3$  (velocidade de agitação) do seu nível inferior (150rpm) para o seu nível superior (350rpm), o rendimento reacional aumenta, sendo este aumento, em média, de 29%, 28%, 20%, 9% e 2% nos tempos 0,08 min (5 segundos), 0,5 minutos (30 segundos), 1 minuto, 1,5 minutos e 2 minutos, respectivamente.

No início da reação, uma maior agitação promove uma maior dispersão das fases, melhorando o contato entre o óleo e o álcool, promovendo o aumento do rendimento da reação. Porém, a continuidade da agitação por um maior tempo poderá promover a reversibilidade da reação de transesterificação, reduzindo o rendimento em biodiesel da reação.

A Figura 27 apresenta: o efeito principal da chicana, o efeito de interação da chicana com o impelidor e o efeito de interação da chicana com a velocidade de agitação, em função do tempo de reação.

**Figura 27 - Efeito principal da chicana e efeitos de interação entre chicana e o impelidor e entre a chicana e a velocidade de agitação, ao longo do tempo de reação**



Fonte: Autora, 2012.

O efeito principal da chicana e o efeito de interação entre a chicana e o impelidor são mais expressivos até 1,5 minutos de reação, enquanto que o efeito de interação entre a chicana e a velocidade de agitação é mais expressivo entre 0,5 minutos e 1,5 minutos de reação.

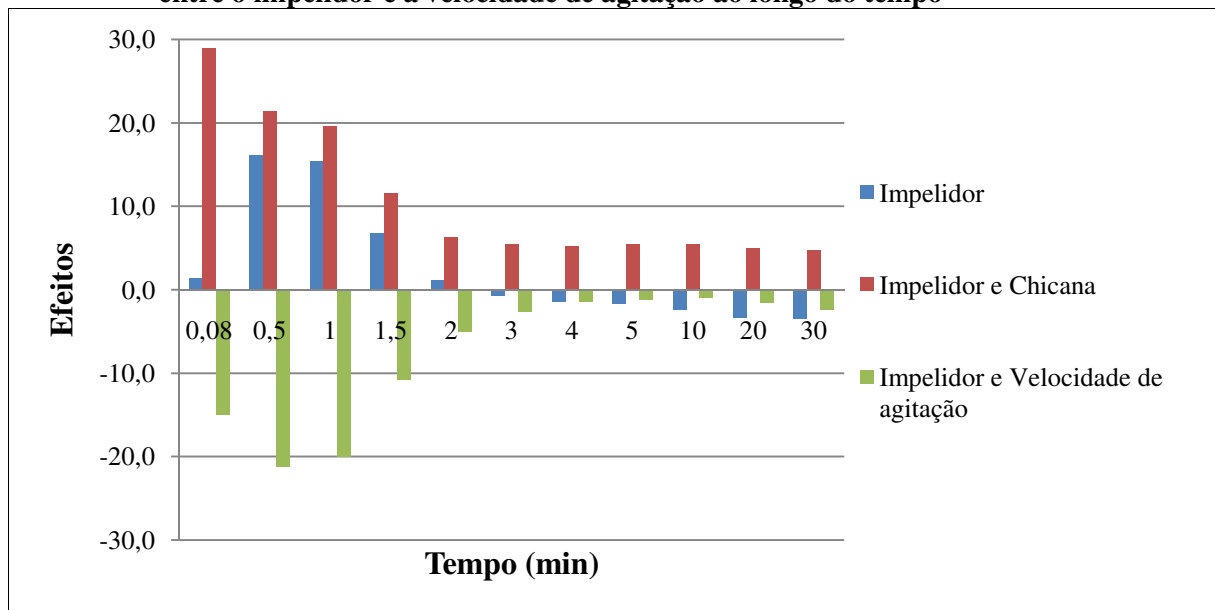
O efeito principal da chicana é negativo durante toda a reação, o que mostra que a presença de chicana contribuiu para a obtenção de menores rendimentos ao longo de todo o experimento (30 minutos).

Porém, o efeito de interação da chicana com o impelidor é positivo durante toda a reação, ou seja, ao passar a variável  $X_1$  do seu nível inferior (sem chicana) para o seu nível superior (com chicana) e ao passar a variável  $X_2$  do seu nível inferior (impelidor 1) para o seu nível superior (impelidor 2), o rendimento reacional aumenta em todos os tempos estudados.

Ao passar a variável  $X_1$  do seu nível inferior (sem chicana) para o seu nível superior (com chicana) e ao passar a variável  $X_3$  do seu nível inferior (150 rpm) para o seu nível superior (350 rpm), o rendimento reacional aumenta mais expressivamente entre 0,5 minutos e 1,5 minutos de reação.

A Figura 28 apresenta o efeito principal do impelidor e os efeitos de interação entre o impelidor e a chicana e entre o impelidor e a velocidade de agitação.

**Figura 28 - Efeito principal do impelidor e efeitos de interação entre o impelidor e a chicana e entre o impelidor e a velocidade de agitação ao longo do tempo**



Fonte: Autora, 2012.

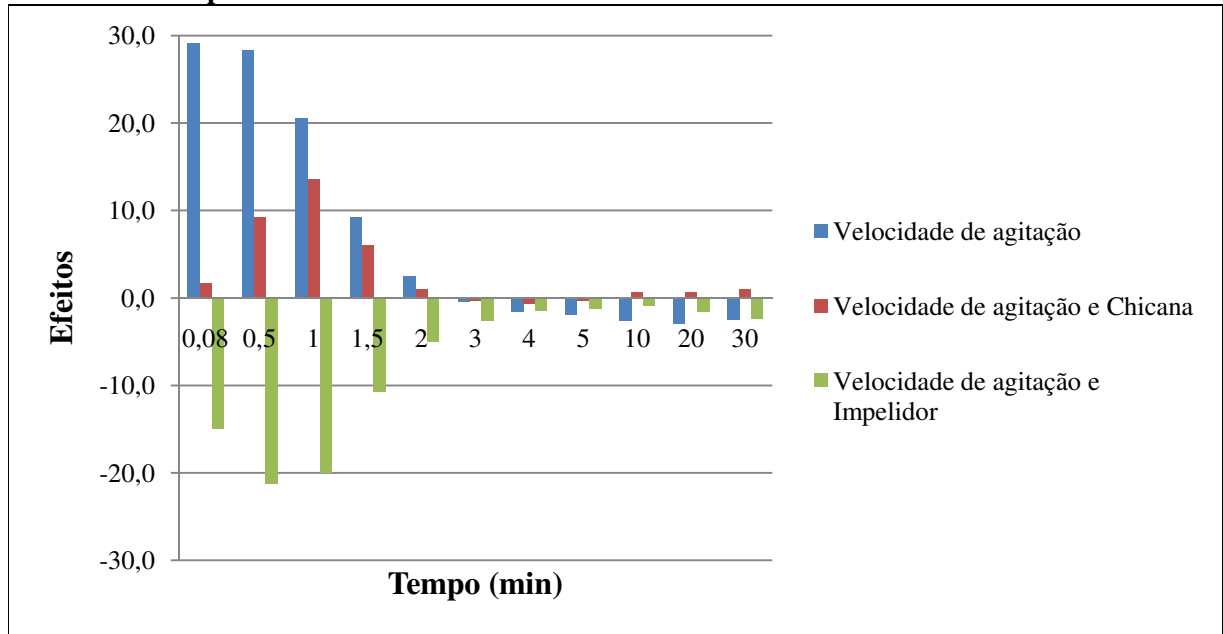
O efeito principal do impelidor foi mais expressivo entre 0,5 minutos e 1,5 minutos, ao passo que os efeitos de interação entre o impelidor e a chicana e entre o impelidor e a velocidade de agitação foram mais expressivos desde 0,08 minutos (5 segundos) até 1,5 minutos.

Ao se analisar o efeito de interação entre o impelidor e a velocidade de agitação observa-se que há uma queda no rendimento durante toda a reação. Esta redução no rendimento se torna mais pronunciada ao se utilizar o impelidor 2 e uma maior velocidade de agitação (350 rpm).

O efeito do impelidor, que já era positivo, foi potencializado pela presença de chicana.

A Figura 29 mostra o efeito principal da velocidade de agitação e os efeitos de interação entre a chicana e a velocidade de agitação e entre o impelidor e a velocidade de agitação.

**Figura 29 - Efeito principal da velocidade de agitação e efeitos de interação entre a chicana e a velocidade de agitação e entre o impelidor e a velocidade de agitação ao longo do tempo**



Fonte: Autora, 2012.

O efeito principal da velocidade de agitação e o efeito de interação entre a velocidade de agitação e o impelidor foram mais expressivos até 1,5 minutos de reação, enquanto que o efeito de interação entre a velocidade de agitação e a chicana foi mais expressivo entre 0,5 minutos (30 segundos) e 1,5 minutos.

A interação entre a velocidade de agitação e o impelidor foi mais expressiva que a interação entre a velocidade de agitação e a chicana.

## 6 CONCLUSÃO

Foram realizados os ensaios físico-químicos de: viscosidade, densidade relativa, ponto de congelamento, índice de acidez, índice de saponificação, umidade e composição de ácidos graxos, visando verificar a qualidade do óleo. Os resultados obtidos foram comparados com os apresentados na literatura.

Foram avaliadas a presença e ausência da chicana, a velocidade de agitação e as características do impelidor tipo turbina ao longo do tempo, sendo obtidos efeitos mais expressivos no início das reações.

Com 10 minutos de reação ( $t_9$ ), os experimentos 1 e 5 apresentaram rendimentos em torno de 99,9%. Porém, o experimento 5 (velocidade de agitação de 350 rpm, impelidor 1 e sem uso de chicana) apresentou tal rendimento a partir de 1,5 minutos de reação ( $t_4$ ), enquanto que o experimento 1 (velocidade de agitação de 150 rpm, impelidor 1 e sem uso de chicana) apresentou tal rendimento a partir de 10 minutos de reação. Esses rendimentos em biodiesel de girassol foram obtidos sem o uso das chicanas e utilizando o impelidor tipo turbina com dimensões 1: 6 pás,  $L = 1/4 D$ ,  $w = 1/5 D$  e  $d = 2/3 D$ , onde  $D$  representa o diâmetro do impelidor;  $w$ , a largura da pá;  $L$ , o comprimento da pá; e  $d$ , o diâmetro do disco.

Apenas nos experimentos 1 e 5 foram obtidos valores de rendimentos em biodiesel que se encontram dentro do limite estabelecido na Resolução ANP N° 7 de 2008, ou seja, valor mínimo de 96,5% (BRASIL, 2008).

A presença de chicana contribuiu para a obtenção de menores rendimentos durante toda a reação. Ao utilizar o impelidor 2, foram obtidos rendimentos mais elevados no início da reação. Da mesma forma, a velocidade de agitação de 350 rpm contribuiu para que fossem obtidos maiores rendimentos no início da reação.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Estudo do efeito da agitação e mistura com relação a outras variáveis de processo como, por exemplo, menor quantidade de álcool, de catalisador e menor temperatura na produção do biodiesel de girassol via transesterificação alcalina. A utilização de menores quantidades de reagentes, bem como o uso de uma menor temperatura, apresenta a vantagem de reduzir o custo do processo.

## REFERÊNCIAS

ALCANTARA, R.; AMORES, J.; CANOIRA, L.; FIDALGO, E.; FRANCO, M. J.; NAVARRO, A. Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. **Biomass and Bioenergy**, v. 18, p. 515-527, 2000.

ALVES, G. C. S. **Utilização dos óleos de fritura para a produção do biodiesel**. Araçatuba, 2010, 62f. Trabalho de Conclusão de Curso - Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, Faculdade de Tecnologia De Araçatuba.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 445**: Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity), 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4052**: Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 6304**: Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration, 2007.

ANTOLÍN, G.; TINAUT, F. V.; BRICEÑO, Y.; CASTAÑO, V.; PÉREZ, C.; RAMÍREZ, A. I. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 111-114, 2002.

ARZAMENDI, G.; ARGUIÑARENA, E.; CAMPO, I.; GANDÍA, L. M. Monitoring of biodiesel production: Simultaneous analysis of the transesterification products using size-exclusion chromatography. **Chemical Engineering Journal**, v. 122, p. 31–40, 2006.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 3. ed. São Paulo: Editora UNICAMP, 2007. 480 p.

BATTAGLINI, N. M. P. **Avaliação do comportamento de impelidores especiais em mistura de fluidos**, Botucatu, 1998, 133 f., Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Faculdade de Ciências Agrônômicas, São Paulo.

BERRIOS, M.; GUTIÉRREZ, M. C.; MARTÍN, M. A.; MARTÍN, A. Application of the factorial design of experiments to biodiesel production from lard. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1447–1451, 2009.

BRASIL. Congresso. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm)>. Acesso em: 7 abril 2012.

BRASIL. Resolução ANP Nº 7, de 19.3.2008 – **D.O.U. 20.3.2008**. Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)>. Acesso em: 20 março 2012.



BRASIL. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. **Diário Oficial da União** nº196-E, 13 de outubro de 1999. Seção 1, pág. 82-87. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482\\_99.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm)>. Acesso em: 22 março 2012.

BUENO, L. S. R. **Estudo da influência da composição do óleo vegetal sobre algumas propriedades do biodiesel**, Curitiba, 2007. 103f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Católica do Paraná.

CONAB, 2011. **Girassol**. Disponível em: <[www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11\\_08\\_05\\_12\\_24\\_50\\_girassoljulho2011.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_08_05_12_24_50_girassoljulho2011.pdf)>. Acesso em: 10 março 2012.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, jan. 2011.

DANTAS, H. J. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*)**. João Pessoa, 2006. 122 f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in energy and combustion science**, v. 31, p. 466-487, set. 2005.

EMBRAPA, 2004. **A vez do girassol**. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2001/artigo.2004-12-07.2556958776/>>. Acesso em: 17 abril 2012.

FONSECA, F. A. S.; VIDAL-VIEIRA, J. A.; RAVAGNANI, S. P. Transesterification of vegetable oils: Simulating the replacement of batch reactors with continuous reactors. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 8151-8157, 2010.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E. H. Transesterification Kinetics of Soybean Oil. **Journal of the American oil Chemists's Society**, v. 63, n. 10, p. 1375-1380, Oct. 1986.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American oil Chemists's Society**, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, Oct. 1984.

FUKUDA, H.; KONDO, A. e NODA, H. "Biodiesel fuel production by transesterification of oils". **Journal of Bioscience and Bioengineering**. v. 92, n.5, p.405-416, 2001.

GUAN, G.; KUSAKABE, K.; SAKURAI, N.; MORIYAMA, K. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether. **Fuel**, v 88, p. 81-86, 2009.

HASHIMOTO, S.; NATAMI, K.; INOUE, Y. Mechanism of mixing enhancement with baffles in impeller-agitated vessel, part I: A case study based on cross-sections of streak sheet. **Chemical Engineering Science**, v. 66, p. 4690–4701, 2011.

JOAQUIM JUNIOR, C. F.; CEKINSKI, E.; NUNHEZ, J. R.; URENHA, L. C. **Agitação e Mistura na Indústria**. Editora LTC, 2007, p. 3-11.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 340 p.

LAKSHMI, C. V.; VISWANATH, K.; VENKATESHWAR, S.; SATYAVATHI, B. Mixing characteristics of the oil–methanol system in the production of biodiesel using edible and non-edible oils. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1411-1417, 2011.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, p. 1083–1095, 2010.

LOPES, A. C. O. **Estudo das variáveis de processo na produção e na purificação do biodiesel de soja via rota etílica**, Maceió, 2008. 57f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas.

LUTZ, I. A. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. Métodos físico-químicos para análise de alimentos, 4. ed., 1. ed. digital, São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.ial.sp.gov.br/>>. Acesso em 25 de fevereiro de 2012.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, feb. 1999.

MACEDO, G. A.; MACEDO, J. A. Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. **Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**, n. 32, p. 38-46, 2004.

MACHADO, A. B. **Caracterização de sistemas envolvidos nos processos de purificação de biodiesel**, Campinas, 2010, 180 f., Tese (Doutorado) – Departamento de processos químicos da Universidade estadual de Campinas.

MARTINI, T. L. **Influência dos impelidores e condições de mistura na produção de insumos químicos para o setor coureiro**, Porto Alegre, 2010, 39 f., Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1392-1397, 2006.

MICHELAN, R. **Avaliação do comportamento de impelidores especiais em mistura de fluidos**, São Carlos, 2006, 211 f., Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Carlos.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, v. 77, p. 593-605. 2008.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. **Journal of the American oil Chemists's Society**, v. 74, n° 11, p. 1457-1463, 1997.

NUNES, J. C.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I. **Estudo das variáveis de processo na produção do biodiesel de girassol**. Maceió, 2010. 11f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal de Alagoas.

NUNES, J. C.; SMITH, J. P.; ANDRADE, A. G.; JUNIOR, A. M. O.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I. Estudo do Processo de Produção para o Biodiesel de Girassol, Utilizando KOH como Catalisador. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 3., 2009, Brasília. **Anais...** Brasília, 2009. v. 3, p. 729 e 730.

PAES, J. M. V. Utilização do girassol em sistemas de cultivo. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 26, n. 229, p. 34-41, 2005.

PAOLA, M. G.; RICCA, E.; CALABRÒ, V.; CURCIO, S.; LORIO, G. Factor analysis of transesterification reaction of waste oil for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5126–5131, 2009.

PEREIRA, A. F. C. **Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria nir, calibração multivariada e seleção de variáveis**, João Pessoa, 2007, 75 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba.

PORTAL BRASIL, 2011. **Consumo de derivados do petróleo bate recorde em 2010, diz ANP**. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/noticias/arquivos/2011/02/15/brasil-consumiu-117-9-bilhoes-de-litros-de-derivados-de-petroleo-em-2010>>. Acesso em: 07 abril 2012.

QUINTELA, P. H. L.; LOPES, A. C. O.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I. Estudo de Variáveis Operacionais no Processo de Produção de Ésteres Etílico (Biodiesel), Obtidos a partir do Óleo de Soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS – ENEMP, 33. 2007.

RASHID, U.; ANWAR, F.; KNOTHE, G. Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1157–1163, 2009.

RIBEIRO, L. M. O. **Estudo do processo de produção de biodiesel de óleo de coco catalisado enzimicamente**, Maceió, 2010. 70f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas.

SEBRAE: Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Biodiesel**. Disponível em <[http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/BDS.nsf/D170D324C7521915832572B200470F63/\\$File/NT00035116.pdf](http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/BDS.nsf/D170D324C7521915832572B200470F63/$File/NT00035116.pdf)>. Acesso em: 18 de março de 2012.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 87, p. 2355–2373, 2008.

SOSSA, J. A. **Experimental and computational study of mixing behavior in stirred tanks equipped with side-entry impellers**, Vancouver, 2012. 82f. Thesis (Degree of Master) – Applied Science In The Faculty Of Graduate Studies (Chemical And Biological Engineering), The University Of British Columbia.

SOUZA, W. L.; FERRARI, R. A. Comparação físico-química de biodiesel de óleo de girassol lavado e destilado. **Série em Ciência e Tecnologia de Alimentos: Desenvolvimento em Tecnologia de Alimentos**, v. 1, p. 24-29, 2007.

STAMENKOVIC, O. S.; LAZIC, M. L.; TODOROVIC, Z. B.; VELJKOVIC, V. B.; SKALA, D. U.; The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2688-2699, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, p. 2068-2071, 2007.

TEIXEIRA, L. C. Produção de biodiesel. **Informe agropecuário**, Belo Horizonte, v.26, n.229, p.79-86, 2005.

ZHANG, Y., DUBÉ, M. A., MCLEAN, D. D., KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p.1-16, 2003.

ZHENG, Y.; QUAN, J.; NING, X.; ZHU, L.-M.; JIANG, B.; HE, Z.-Y. Lipase-catalyzed transesterification of soybean oil for biodiesel production in tert-amyl alcohol. **World J Microbiol Biotechnol**, v. 25, p. 41–46, 2009.